

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR
MENTION SPECTROCHIMIE

PAR
GUY LIGI



**Le revêtement des toles magnetiques
a grains orientes:
Caracterisation et optimisation**

SOUTENUE LE 9 JUILLET 1987 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM J.M LEROY

PRESIDENT

J.C BAVAY

RAPPORTEURS

P.VAST

J.C CHARBONNIER

EXAMINATEURS

GENGEMBRE

Le travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre la Société USINOR CHATILLON et le Laboratoire de physico-chimie du solide de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.M. LEROY, qui a dirigé ce travail, de me faire l'honneur de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur J.P. THEVENIN, Directeur Technique de la Société USINOR CHATILLON, et Monsieur C. PORREYE, Directeur d'Usine, qui m'ont accueilli dans le Centre de Recherches de l'Usine d'Isbergues.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur P. BOURGAIN, Ingénieur en Chef du Service Recherche, Contrôle et Développement, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur J.C. BAVAY, Ingénieur Principal du Service Contrôle et Recherche, pour l'expérience scientifique et l'aide constante qu'il m'a apportées au cours de cette étude.

Monsieur P. VAUGEOIS, Ingénieur responsable des recherches sur les tôles magnétiques, m'a particulièrement aidé tout au long de mes travaux. Qu'il en soit remercié.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. CHARBONNIER, Chef du Département Surface à l'IRSID St Germain, pour avoir mis les moyens techniques de son service à ma disposition et pour sa présence dans le jury.

Je remercie vivement Messieurs VAST et GENGEMBRE pour leur présence dans le jury.

J'exprime ma profonde sympathie à tout le personnel du Centre de Recherches pour l'aide amicale qu'il m'a apportée, ainsi qu'à Madame L. FOCQUEUR pour la qualité de la dactylographie.

SOMMAIRE

	PAGE
<u>INTRODUCTION</u>	
LES TOLES MAGNETIQUES	1
LE PROCEDE INDUSTRIEL	2
LE REVETEMENT DES TOLES A GRAINS ORIENTES	3
<u>CHAPITRE I : LE REVETEMENT PHOSPHATE FINAL</u>	
I.1 - ROLE ET MODE OPERATOIRE	5
I.2 - CAS DU G.O. CONVENTIONNEL - LE REVETEMENT CARLITE	6
I.2.1 - Contrôles à effectuer sur le bain	6
I.2.1.1 - Contrôles titrimétriques	6
I.2.1.2 - Contrôle de la densité	7
I.2.1.3 - Réalisation d'une abaque	7
I.2.2 - Caractérisation du revêtement	7
I.2.3 - Mécanisme de formation du revêtement carlite	9
I.2.4 - Les défauts et leur interprétation	11
I.2.4.1 - Le phénomène de Poisse	11
I.2.4.2 - Les autres défauts	12
I.3 - CAS DU HiB : LE REVETEMENT S2	13
I.3.1 - Généralités	13
I.3.2 - Caractérisation du revêtement	13
I.4 - CONCLUSIONS	14

CHAPITRE II : LE FILM DE FORSTERITE OU "GLASS FILM"

II.1 - GENERALITES	15
II.2 - LES MOYENS D'INVESTIGATIONS	16
II.3 - LA MAGNESIE ET SES ADDITIFS	17
II.3.1 - Les additifs	17
II.3.2 - Les caractéristiques physiques de la magnésie	17
II.4 - LE CYCLE OPERATOIRE INDUSTRIEL	19
II.5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	19
II.5.1 - Le mode opératoire	19
II.5.2 - Différentes étapes de formation du Glass-film	20
II.5.2.1 - Cas du Go Conventionnel	20
II.5.2.2 - Cas du HiB	21
II.5.3 - Influence du "lait" utilisé	22
II.5.3.1 - Influence des caractéristiques physiques de la magnésie	22
II.5.3.2 - Influence des additifs	23
II.6 - DISCUSSION	25

CHAPITRE III : LE TRAITEMENT DE DECARBURATION

III.1 - INTRODUCTION	26
III.2 - LES MECANISMES DE DECARBURATION - OXYDATION	26
III.2.1 - Généralités	26
III.2.2 - Cas de l'oxydation du métal	27
III.2.3 - Cas de la décarburation	27
III.3 - APPLICATIONS AUX TOLES C.G.O. et HiB	28
III.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX	30
III.4.1 - Le montage expérimental	30
III.4.2 - Le mode opératoire	31
III.5 - LES COURBES DE DECARBURATION	31
III.6 - CARACTERISATION DE LA COUCHE OXYDEE	32
III.6.1 - Aspect morphologique	32
III.6.2 - Aspect analytique	33
III.6.3 - Caractérisation de la couche externe - Etude X.P.S	34
III.7 - DISCUSSION	36
III.8 - TENTATIVE DE MODELISATION DU PROCESSUS DE DECARBURATION	37
III.9 - LES LIMITES DU MODELE PROPOSE	40

CHAPITRE IV : DISCUSSION - CONCLUSION

IV.1 - LA DECARBURATION	41
IV.2 - LE RECUIT SOUS CLOCHE	42
IV.3 - LA PHOSPHATATION	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
BIBLIOGRAPHIE	45
ANNEXE	46

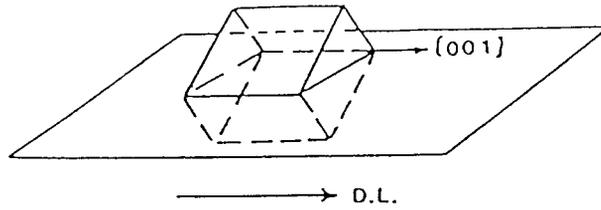


FIGURE 1 : CUBE ELEMENTAIRE PRESENTANT L'ORIENTATION
DITE "DE GOSS".

INTRODUCTION

LES TOLES MAGNETIQUES - GENERALITES

Le développement du courant alternatif dans la production, la transmission et l'utilisation de l'énergie électrique a posé, entre autres problèmes, celui lié aux dissipations d'énergie dans les circuits magnétiques.

L'importance des courants de Foucault dans les circuits massifs a imposé le feuilletage de ces derniers. Les tôles qui servent à les fabriquer, dites "tôles magnétiques" à cause de leur application, ont deux critères essentiels de qualité :

- la perméabilité qui caractérise l'aptitude du matériau à être aimanté et qui est le rapport de l'induction à la force magnétisante correspondante.
- les pertes totales spécifiques qui représentent la quantité d'énergie transformée en chaleur dans certaines conditions d'utilisation dans les machines à courant alternatif.

Les tôles classiques à 4 % de silicium furent délaissées au profit de tôles anisotropes, c'est-à-dire à grains orientés, dont le procédé de fabrication fut mis au point par N. GOSS vers 1934. <1>

La texture particulière des tôles à grains orientés correspond à la notation de Miller (110)[001] (fig.1), c'est-à-dire que le cube élémentaire a une arête disposée dans le plan de la tôle et sensiblement parallèle à l'axe de laminage (désorientation moyenne inférieure à 7°), les faces correspondant à cette arête faisant un angle d'environ 45° avec le plan de la tôle. La direction de laminage correspond alors à l'axe de facile aimantation.

L'apparition des tôles à grains orientés à perméabilité améliorée, appelées fréquemment tôles HiB (Hight Permeability) ou tôles orientées de seconde génération, a permis d'obtenir, grâce à un alignement plus rigoureux des cristaux de Goss (désorientation inférieure à 3 degrés), une perméabilité bien plus importante que celle des tôles à grains orientés conventionnelles, ou C.GO.

NUANCE	Si %	C %	Mn %	S %	Al %	N %	Cu %	Sn %
C.G.O.	3,00 à 3,5	0,02 à 0,15	0,02 à 0,25	0,01 à 0,1	-	-	-	-
HiB I	3,00 à 3,5	0,02 à 0,15	0,02 à 0,25	0,01 à 0,1	0,01 à 0,15	0,002 à 0,05	-	-
HiBII	3,00 à 3,5	0,02 à 0,15	0,02 à 0,25	0,01 à 0,1	0,01 à 0,15	0,002 à 0,05	0,01 à 0,25	0,01 à 0,25

TABLEAU 1 : COMPOSITIONS APPROXIMATIVES DES NUANCES ETUDIEES

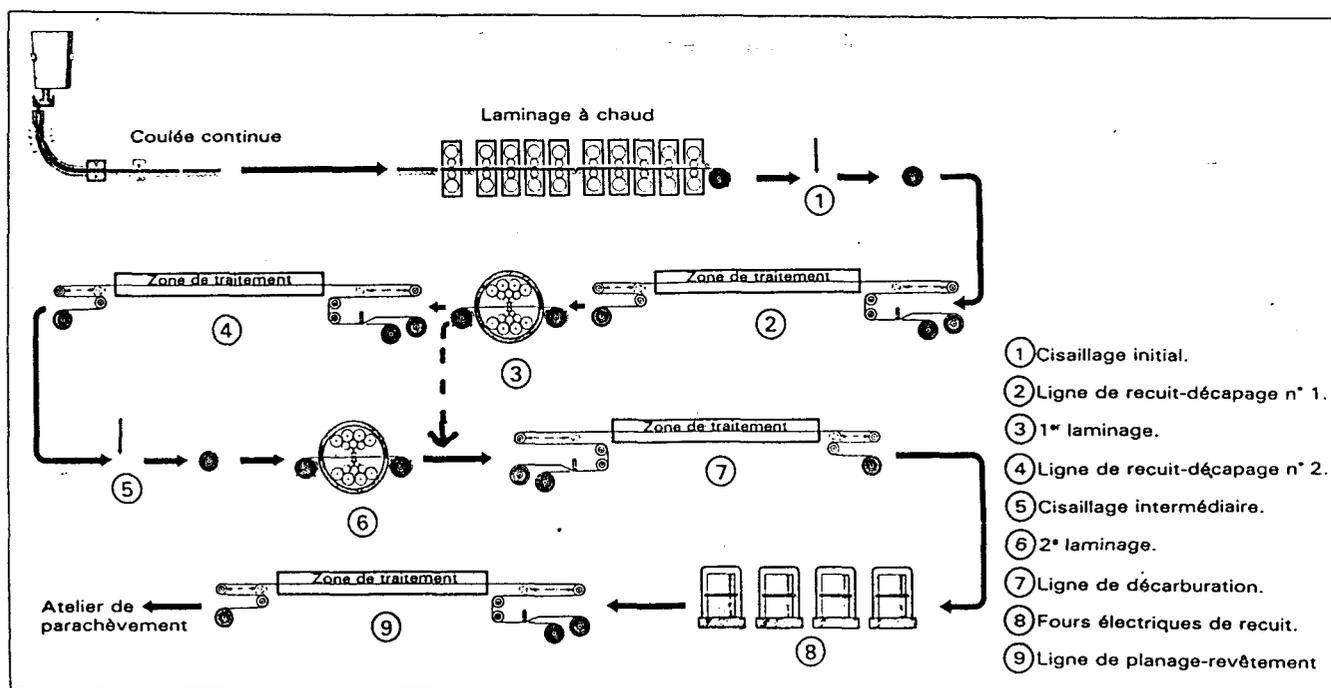


FIGURE 2 : SCHEMA DU CYCLE DE FABRICATION

LE PROCEDE INDUSTRIEL

La fabrication industrielle part d'un alliage fer-silicium contenant environ 3% de ce dernier élément. Le métal est d'abord laminé à chaud puis subit une succession de recuits et de laminages à froid avant d'être soumis à un recuit final à haute température (fig.2). Le but métallurgique de ce processus de fabrication compliqué est d'arriver à produire suffisamment de grains possédant l'orientation désirée pour ensuite obtenir leur croissance sélective au détriment des autres.

Cette croissance sélective des grains est obtenue par l'action d'inhibiteurs convenables. Après laminage à froid, la tôle subit un traitement de décarburation consistant en un recuit de courte durée sous atmosphère humide. Un réglage judicieux de cette atmosphère provoque l'oxydation sélective du carbone. Simultanément se produit une première recristallisation donnant une structure à grains fins, mais sans apparition de texture privilégiée.

Après cette décarburation, la tôle subit un recuit final à haute température (1200°C) sous hydrogène sec au cours duquel se forme la texture de Goss. Un phénomène de recristallisation secondaire intervient à partir de 950°C - 1000°C et les grains possédant l'orientation désirée se mettent à grossir pour finalement englober tous les autres.

Cette recristallisation secondaire ne peut se produire dans de bonnes conditions que si les grains primaires sont restés de taille modérée, d'où la nécessité d'inhibiteurs empêchant un grossissement excessif du grain pendant la première partie du recuit.

Les inhibiteurs les plus communément utilisés dans la fabrication des tôles à grains orientés sont le sulfure de manganèse (MnS) pour le G.O. standard et le nitrure d'aluminium (AlN) pour le HiB. Certaines nuances font également appel au sulfure de cuivre ou à l'étain. Le tableau 1 résume les compositions approximatives des différentes nuances étudiées.

LE REVETEMENT DES TOLES A GRAINS ORIENTES

Rôle du revêtement

=====

La composition chimique des tôles magnétiques à grains orientés les rend très sensibles aux phénomènes d'oxydation. De plus, un bon isolement électrique superficiel s'impose pour limiter au maximum les pertes magnétiques par courants de Foucault.

Le revêtement des tôles à grains orientés est produit progressivement au cours de la fabrication dont il est partie intégrante, à l'inverse de celui des tôles isotropes, où il est simplement appliqué sur le produit fini.

La nature et les caractéristiques de ce revêtement peuvent avoir une influence non négligeable sur les propriétés magnétiques du produit. Ce phénomène est décrit en annexe.

Mode de formation

=====

Nous avons vu que l'orientation désirée apparaissait au cours d'un recuit à haute température et de longue durée, effectué sur les bobines en vase clos. Afin d'éviter le collage des spires, un séparateur inerte est indispensable. Le séparateur le plus communément utilisé est la magnésie MgO . Au cours du recuit, celle-ci va se combiner à la couche d'oxydes riche en silice, formée lors du traitement de décarburation, pour donner un revêtement mince et très adhérent, composé essentiellement de forstérite Mg_2SiO_4 . Ce revêtement est souvent appelé film vitrifié -ou glass film- appellation d'ailleurs impropre puisqu'il est entièrement cristallin. Pour des raisons de commodité, nous conserverons néanmoins cette appellation.

L'isolation apportée par ce film de forstérite n'est pas négligeable puisqu'elle suffit pour certains types de transformateurs de distribution.

Pour l'utilisation dans les circuits empilés plans, la tôle doit encore être planée pour la débarrasser de son cambrage résiduel. Cette opération est faite à chaud et combinée avec la cuisson de la couche d'isolation finale à base de phosphates qui est appliquée sur le Glass-Film et s'associe à lui par le jeu des réactions chimiques qui se produisent au cours du traitement thermique.

But de l'étude

=====

Depuis le dépôt des premiers brevets au début des années 30, les tôles magnétiques à grains orientés ont fait l'objet de nombreux travaux, surtout après la dernière guerre, et des progrès substantiels ont été réalisés au niveau de la qualité du revêtement.

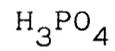
Pourtant, la plupart de ces progrès ont été obtenus grâce à l'expérimentation systématique et il n'a pas encore été proposé d'explication complète sur le mode de formation du film protecteur ni sur l'origine des défauts qui le pénalisent parfois.

Ces défauts peuvent être classés en deux catégories essentielles :

- Défauts d'aspect (Bande rouge - Bande Noire...)
- Défauts physiques (Manque de Glass - Isolement insuffisant - Bande collante...)

Le présent travail a donc pour but de caractériser et d'expliquer le mode de formation du revêtement des tôles magnétiques, puis, à l'aide des résultats obtenus, de dominer l'influence des paramètres de fabrication afin d'optimiser la qualité du produit fini.

SOLUTION CARLITE : MgO



SOLUTION S2 : Monophosphate acide d'aluminium (M.A.P.)

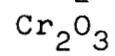
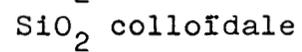
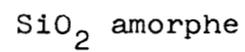


TABLEAU 2 : ELEMENTS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES DEUX
SOLUTIONS PHOSPHATANTES ETUDIEES

CHAPITRE I : LE REVETEMENT PHOSPHATE FINAL

I.1 - ROLE ET MODE OPERATOIRE

Née industriellement avec le siècle, la phosphatation des métaux a pris un essor sans cesse grandissant dans le domaine de la protection anticorrosion <2>. Cependant, l'utilisation des phosphates comme isolant électrique semble à ce jour limitée à la seule métallurgie des tôles magnétiques.

Ce dernier procédé se distingue des autres par une température de "séchage" beaucoup plus élevée (> 700°C) que celle des procédés classiques où elle excède rarement 400°C.

Nous avons vu précédemment que cette opération sert à la fois de traitement de revêtement final et de planage à chaud. La tôle, qui vient de subir un recuit sous cloche à haute température, se présente à l'entrée de la ligne revêtue de son "glass-film" de forstérite. Après brossage et décapage léger, elle est enduite de solution phosphatée par un passage entre deux rouleaux d'hypalon qui trempent dans le bain. Cette solution peut être de deux types :

- * type carlite pour les tôles à grains orientés conventionnelles
- * type S2 pour les tôles à haute perméabilité

(La composition de ces deux solutions est rapportée dans le tableau 2)

La tôle est ensuite traitée pendant environ soixante secondes vers 800°C. Durant cette opération, le phosphate se combine avec les additifs d'une part et avec le film de forstérite d'autre part.

Le mécanisme de cette transformation ainsi que la structure physico-chimique du revêtement obtenu ont été peu étudiés.

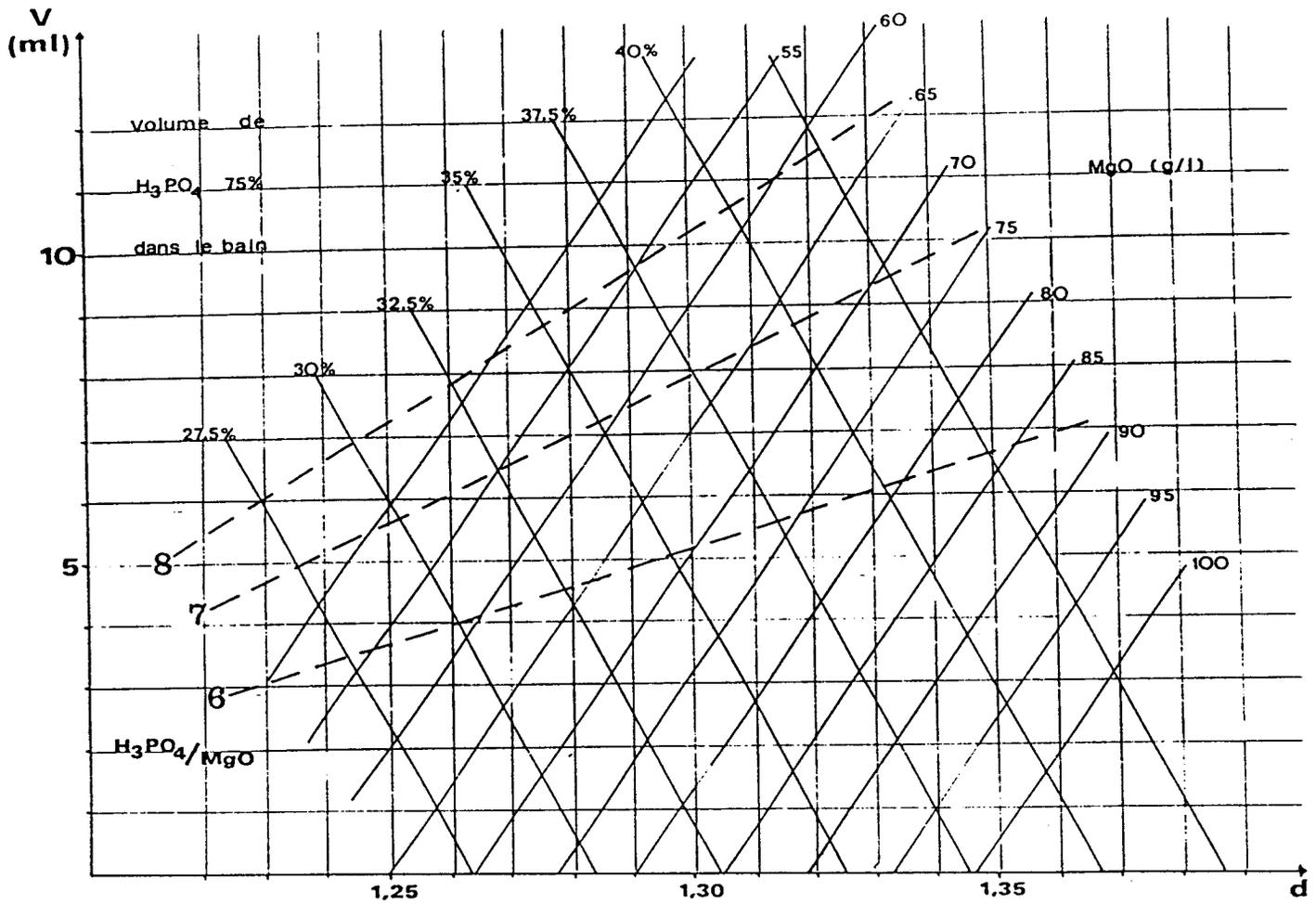


FIGURE 3 : ABAQUE DE COMPOSITION

V : Volume de soude 2,04 N nécessaire pour neutraliser 10 cc de solution

d : Densité de la solution

I.2 - CAS DU G.O. CONVENTIONNEL - LE REVETEMENT CARLITE

I.2.1 - Contrôles à effectuer sur le bain

Un bain phosphatant est caractérisé par les concentrations en g/l de son ion métallique (ici Mg++) et de P₂O₅ <2>.

Un excellent moyen de connaître la composition d'un tel bain consiste donc en le dosage de ses éléments constitutifs. Cette méthode, fort appréciée des laboratoires de recherches, est cependant délicate à appliquer au stade industriel et on lui préfère généralement les méthodes décrites ci-après.

I.2.1.1 - Contrôles titrimétriques

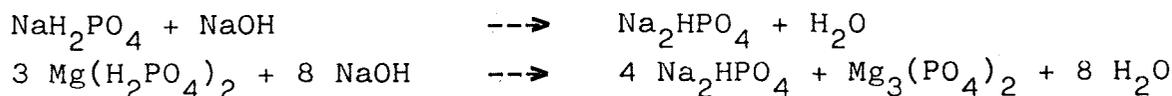
Le bain phosphatant étant nettement acide, il est de coutume de doser les acidités libre et totale.

L'acidité libre correspond à la quantité de soude nécessaire pour transformer l'acide phosphorique libre, contenu dans le prélèvement, en phosphate monosodique.



En pratique, il s'agit de mesurer le volume de soude normalisée nécessaire pour amener la solution au pH de première neutralisation de l'acide phosphorique, soit pH = 3,8

Par convention, l'acidité totale représente la quantité de soude normalisée nécessaire pour amener la solution phosphatante au pH de seconde neutralisation de l'acide phosphorique, soit pH = 8,2. Deux réactions simultanées interviennent : l'une correspondant à la seconde neutralisation de l'acide libre, l'autre à une décomposition du phosphate primaire.



Mesurer l'acidité libre d'un bain, c'est donc connaître, en valeur relative, la concentration en acide phosphorique libre responsable des phénomènes d'attaque du support à phosphater. L'acidité totale correspond, quant à elle, à la concentration du bain en espèce phosphatante active.

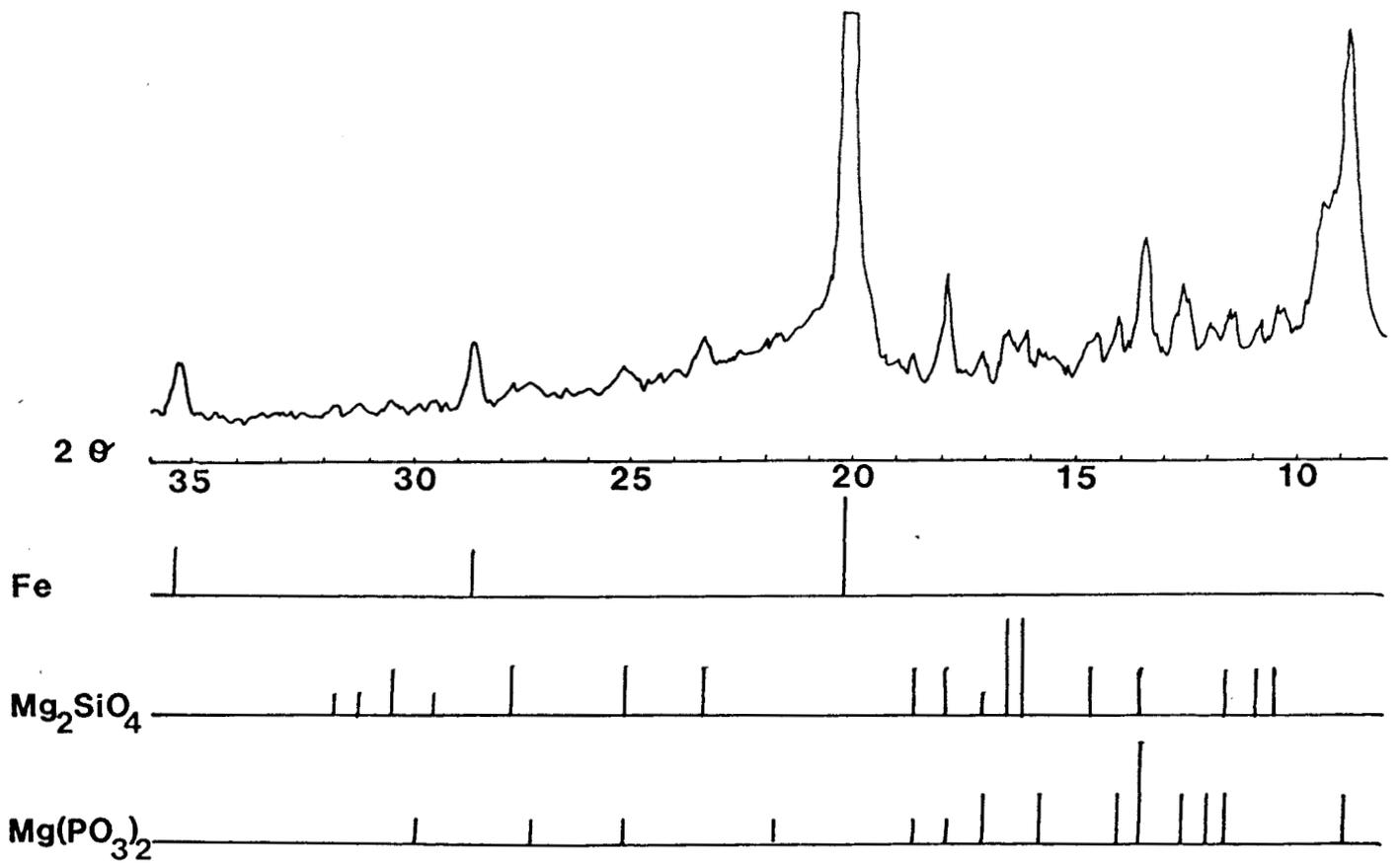


FIGURE 4 : DIFFRACTION X SUR TOLE REVETUE CARLITE

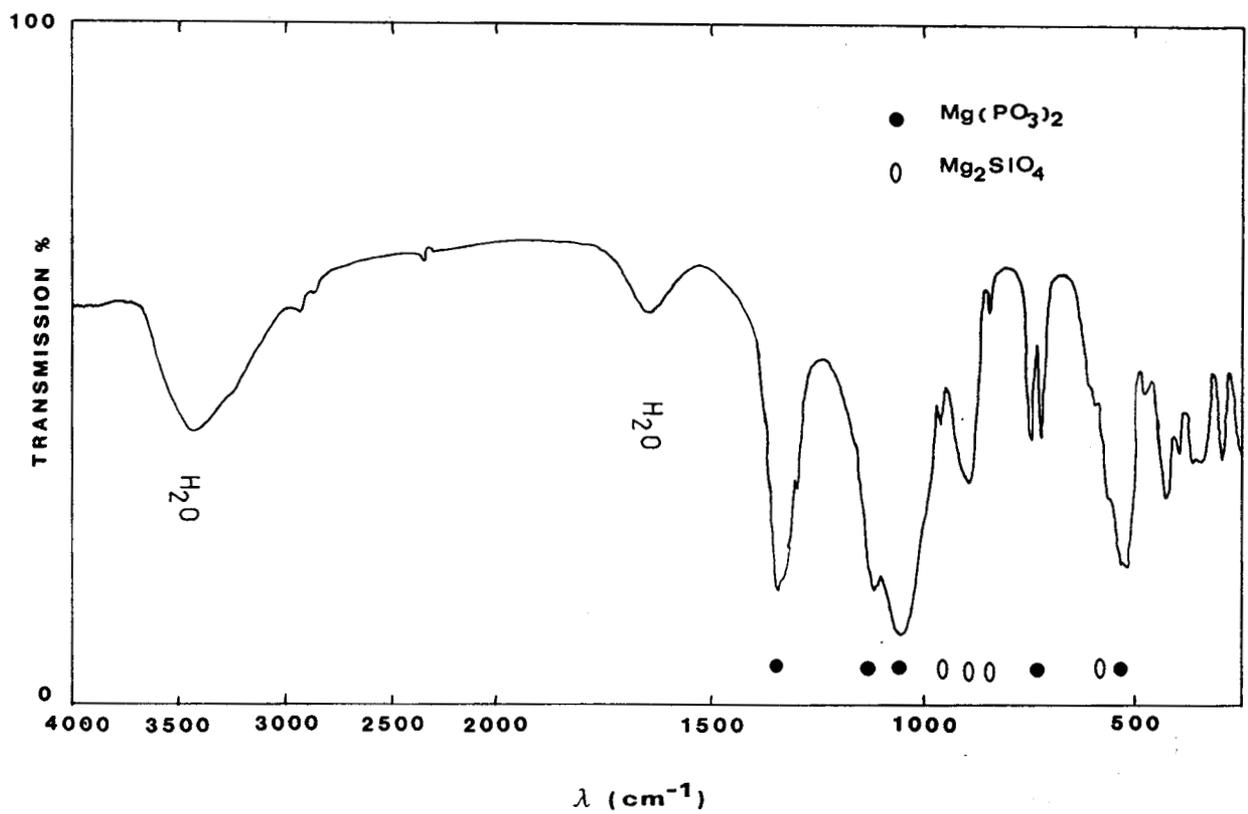


FIGURE 5 : SPECTRE INFRAROUGE SUR TOLE REVETUE CARLITE

I.2.1.2 - Contrôle de la densité

Il a été remarqué que la densité de la solution phosphatante dépendait étroitement de la composition de cette dernière et que sa mesure pouvait, dans certains cas, se substituer à celle de l'acidité totale. Ceci n'est cependant valable que dans le cas des mélanges simples ne comportant qu'un seul type d'oxyde (MgO dans le cas de la solution carlite).

I.2.1.3 - Réalisation d'une abaque

Nous avons utilisé les méthodes de dosage décrites plus haut pour réaliser l'abaque de la figure 3. Cette abaque permet d'obtenir rapidement les teneurs du bain en MgO et H_3PO_4 .

I.2.2 - Caractérisation du revêtement

L'analyse par diffraction X de la tôle revêtue (fig.4) confirme la présence de forstérite et révèle en outre l'existence d'un composé cristallisé du type métaphosphate de magnésium $Mg(PO_3)_2$.

Une étude complémentaire par spectrométrie Infra-rouge en transmission (méthode de la pastille de KBr) conduit à des conclusions identiques (fig. 5).

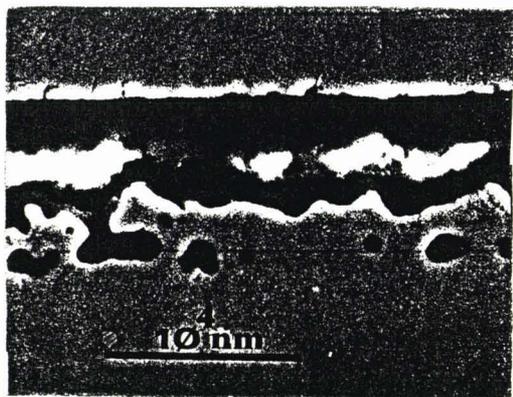
Le métaphosphate de magnésium est connu pour être un composé insoluble, hydrophobe et très stable pour des températures n'excédant pas $500^\circ C$. Son caractère d'isolant électrique est également reconnu. Il répond donc parfaitement aux exigences industrielles pour un bon revêtement final.

La stoechiométrie de ce composé phosphaté nous amène à nous interroger sur son mode de formation. En effet, le rapport molaire Mg/P, de 0,5 pour le métaphosphate de magnésium, n'est que de 0,37 dans la solution carlite.

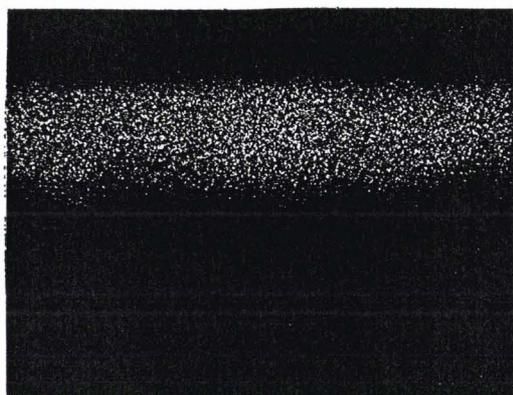
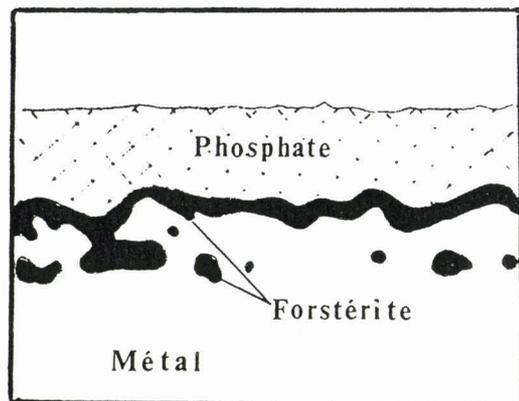
Il faut donc admettre, comme le fait Eadie <3>, que l'acide phosphorique excédentaire du bain phosphatant attaque le film de forstérite qui protège déjà la tôle. La forstérite, en se décomposant, fournit un surplus de magnésie et libère de la silice amorphe. Eadie affirme d'ailleurs avoir mis cette silice amorphe en évidence par spectrométrie Infra-rouge.

PLANCHE 1

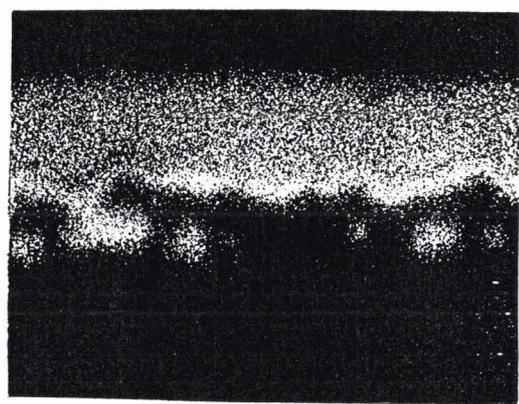
TOLE G.O. REVETUE CARLITE (COUPE)



E.S.



P



Mg



Si



O

Pour mieux comprendre les phénomènes d'interactions entre le revêtement phosphaté et le "glass-film" de forstérite, nous avons établi une carte de distribution des éléments au sein des couches superficielles. La planche 1, relative à la microanalyse d'une coupe micrographique par sonde électronique CAMEBAX, rassemble l'image en électrons secondaires de la couche superficielle et les images X de distribution des éléments dans cette couche.

Les principales observations sont les suivantes :

- * L'épaisseur moyenne du revêtement total (phosphate + forstérite) varie entre 3 et 8 microns.
- * Une partie du silicium du "glass-film" semble avoir migré dans la couche phosphatée. Ceci confirme bien les résultats de Eadie décrits précédemment.
- * Le "glass-film" lui même se compose de deux parties distinctes :

Une partie superficielle correspondant à un film uniforme d'environ 1 micron d'épaisseur et une partie interne qui apparaît comme une zone nodulaire.

Ces nodules, situés à quelques microns sous le film uniforme, semblent avoir une composition chimique proche de celle de ce dernier.

Le mode de formation de ce film et son influence sur la qualité du revêtement et les propriétés magnétiques du produit fini seront étudiés plus loin.

L'analyse du revêtement phosphaté par spectroscopie à décharge lumineuse (S.D.L. ou G.D.S) confirme les résultats obtenus à la microsonde électronique (fig.6).

La caractéristique principale de cette méthode est l'arrachement, couche par couche, des atomes du métal à analyser par bombardement d'ions Ar+. Les électrons externes des atomes sont alors excités et, lors du retour à leur niveau fondamental, les raies spectrales caractéristiques de l'élément sont émises.

Ces rayonnements sont analysés dans un spectromètre multicanal, amplifiés puis restitués sur une table traçante sous forme de profils de concentration.

La cassure observée sur la courbe d'évolution du magnésium pour un temps d'érosion d'environ 3 minutes peut être attribuée à l'interface film phosphaté-film de forstérite.

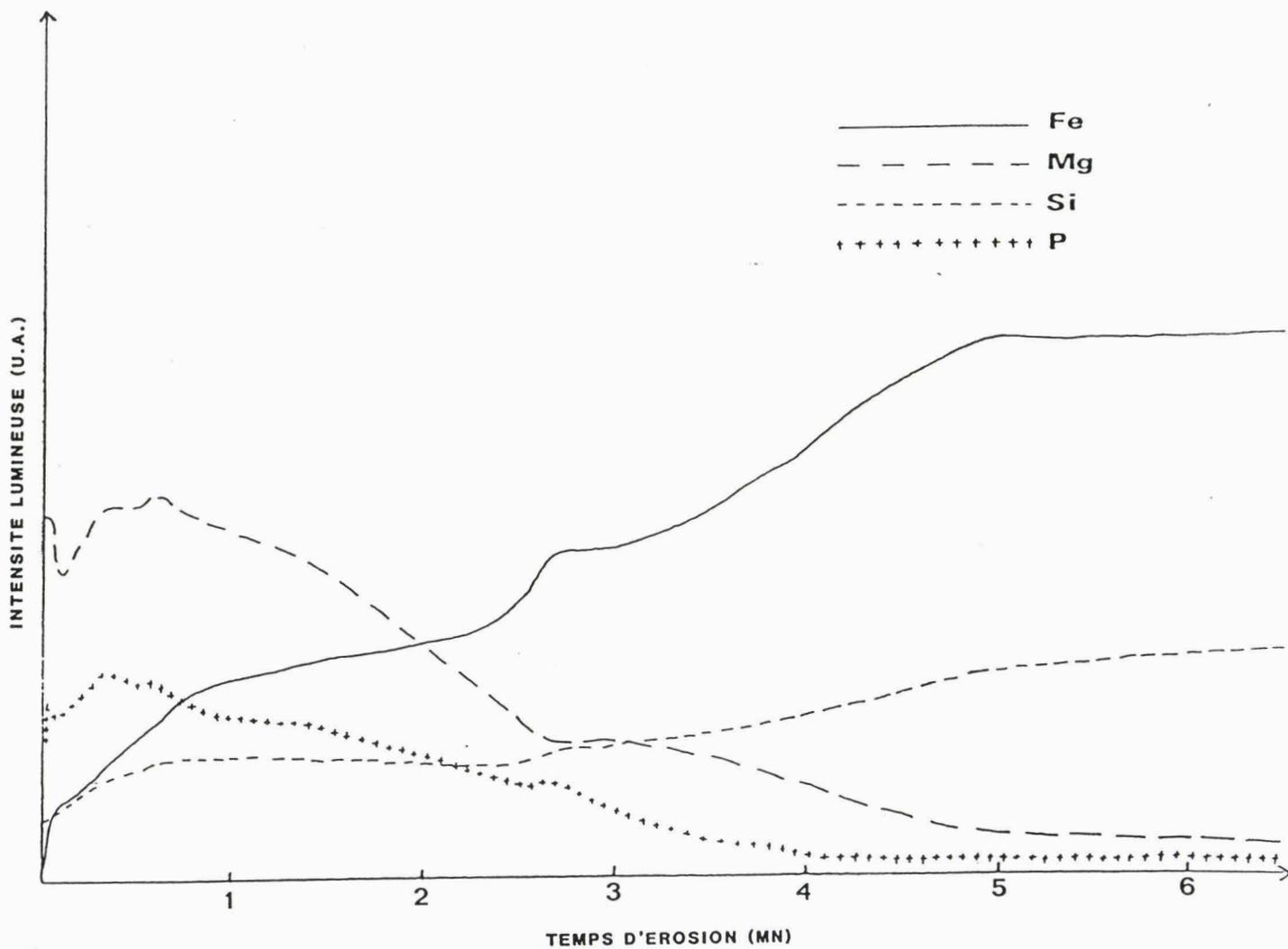


FIGURE 6 : PROFIL SDL DE TOLE G.O, REVETUE CARLITE

La S.D.L. nous révèle en outre la présence d'une quantité non négligeable de fer dans les couches superficielles.

Ce fer peut provenir :

- des nodules métalliques, oxydés ou non, emprisonnés dans la forstérite ou plus ou moins combinés avec celle-ci.
- d'irrégularités d'épaisseurs, voire d'absence locale, du "glass-film".

Dans un cas comme dans l'autre, le fer superficiel sera soumis à l'action corrosive de l'acide phosphorique de la solution carlite et se combinera avec ce dernier. La présence d'un tel phosphate de fer risque de se révéler des plus préjudiciable sur le plan de la résistance électrique du revêtement.

I.2.3 - Mécanisme de formation du revêtement carlite

Ce chapitre n'a pas pour prétention d'expliquer dans le détail les réactions qui conduisent à la formation du métaphosphate de magnésium observé sur le produit industriel. La chimie de l'acide phosphorique est en effet des plus complexes et met en jeu de nombreux composés souvent mal connus.

Il nous est cependant apparu indispensable d'élaborer un modèle simplifié afin de mieux comprendre la nature des différents défauts observés. Dans ce but, une analyse thermique différentielle (A.T.D.) est réalisée sur un prélèvement de solution carlite (figure 7).

Les pics endothermiques de cette courbe s'interprètent assez aisément comme suit :

- . 100°C : Départ de l'eau libre
- . 195°C : Déshydratation de l'acide orthophosphorique
- . 340°C : Déshydratation de l'hydroxyde de magnésium

La faible amplitude de ce dernier pic suggère que seule une fraction minoritaire ($\sim 10\%$) de la magnésie se présente sous forme hydratée. Le reste se compose vraisemblablement de phosphate primaire du type $MgHPO_4$.

Pour compléter ces résultats et comprendre l'origine des pics exothermiques, différents échantillons de solution carlite ont subi des recuits de dix minutes sous balayage d'azote à des températures comprises entre 500 et 850°C.

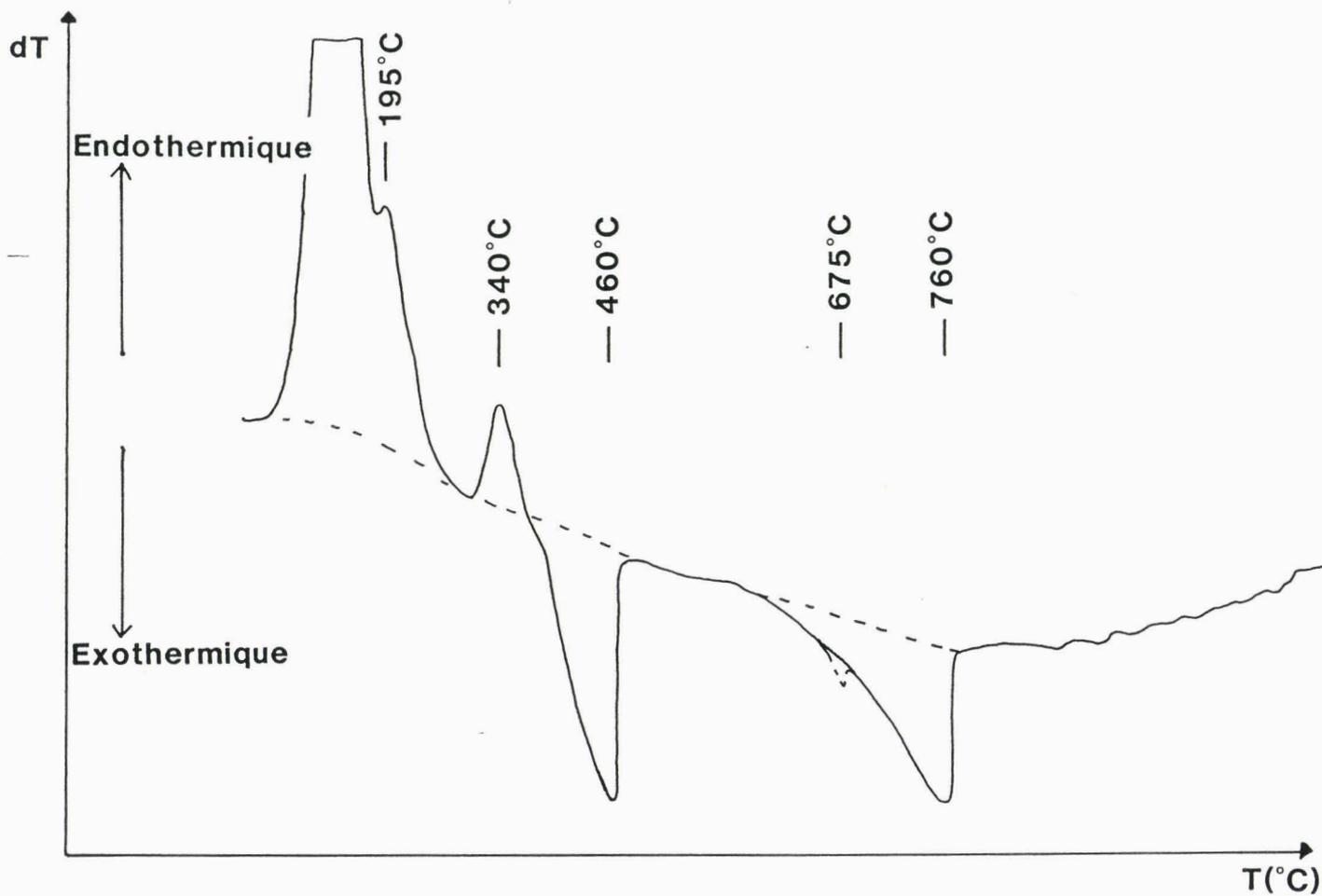


FIGURE 7 : COURBE A.T.D. SUR SOLUTION CARLITE

Ces essais montrent que :

- tous les échantillons traités à une température inférieure à 740°C sont fortement hydrophiles. Un séjour de quelques minutes en atmosphère humide les rend pâteux et collants.
- tous les échantillons traités à une température supérieure à 810°C restent parfaitement secs, même après un séjour de plusieurs heures en atmosphère humide.

Par ailleurs, l'analyse des composés par diffraction X montre que :

- les échantillons traités à moins de 710°C ne présentent aucune raie caractéristique. Un important bruit de fond est cependant observé.
- les raies caractéristiques de Mg(PO₃) apparaissent sur les échantillons traités à 710°C et au-delà. Elles atteignent leur intensité maximale pour les échantillons traités à 760°C et n'évoluent plus ensuite.
- la caractérisation des produits par spectrométrie Infrarouge confirme point par point les observations ci-dessus. Elle n'apporte cependant aucun renseignement complémentaire.

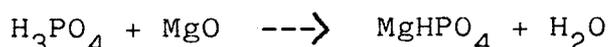
Au vu des résultats ci-dessus, nous pouvons admettre que la formation du métaphosphate de magnésium cristallisé ne s'effectue que vers 740°C. L'entité intermédiaire, qui apparaît à 460°C, est amorphe (pas de raies en RX ni de bande en I.R.) et présente une nature très hydrophile. Il s'agit probablement d'un gel phosphaté dont la composition chimique reste à déterminer.

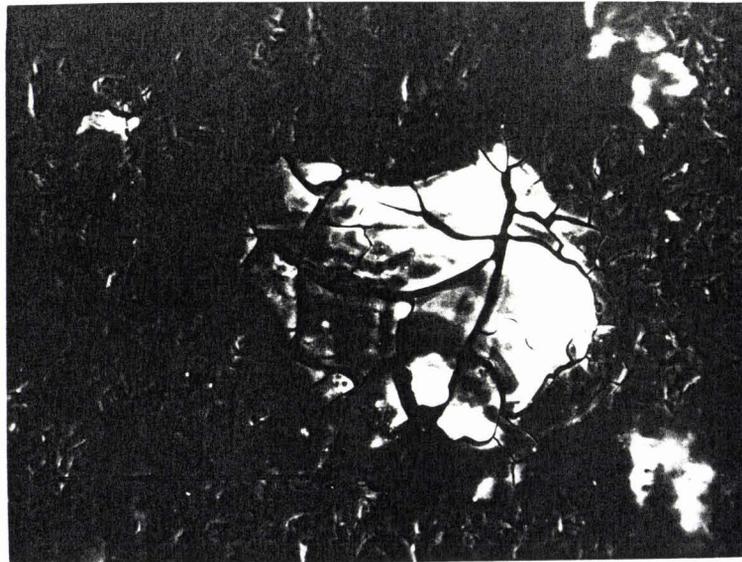
Le pic exothermique à 675°C n'est pas toujours observé sur les courbes d'A.T.D. Les causes de cette apparition intermittente restent actuellement sans explications et à fortiori l'attribution.

En résumé, il est possible de schématiser le mode d'action de la solution phosphatante de carlite de la manière suivante :

* Etape 1 : Complexation de la magnésie.

Cette étape intervient immédiatement lors de la préparation de la solution. La magnésie non hydratée va se combiner à l'acide phosphorique pour former un phosphate de magnésium primaire qui correspond à l'espèce phosphatante active de la solution.





10^5 nm

FIGURE 8 : IMAGE EN ELECTRONS SECONDAIRES DE LA SURFACE
D'UNE TOLE C.G.O. PRESENTANT LE DEFAUT "POISSE"

* Etape 2 : Attaque du "Glass-film"

L'attaque du film de forstérite débute à froid mais ne devient réellement importante qu'au delà de 100°C. Elle permet de fournir le surplus de magnésie indispensable à la formation d'un bon revêtement.



* Etape 3 : Deshydratation

Suite à la deshydratation de l'acide phosphorique puis de l'hydroxyde de magnésium, on assiste à la formation sur la tôle d'un "gel phosphaté" amorphe et très hydrophile (pic à 460°C).

* Etape 4 : Formation du métaphosphate de magnésium

Le gel phosphaté évolue pour former le métaphosphate de magnésium cristallisé qui protège et isole le métal (pic à 760°C)

I.2.4 - LES DEFANTS ET LEUR INTERPRETATION

I.2.4.1 - Le phénomène de Poisse

Ce défaut se manifeste par la présence sur la tôle de zones collantes, où le revêtement est manifestement très hydrophile. Le phénomène rend très délicat la mise en oeuvre de ces tôles lors du montage des noyaux de transformateurs.

Divers essais de simulation du traitement de phosphatation permettent de vérifier qu'une bande poisseuse ayant subi un recuit de trente secondes à une température au moins égale à 800°C redevient systématiquement correcte.

L'observation microscopique du revêtement poisseux montre la présence de craquelures survenues lors de la poussée d'une entité qui a gonflé sous la surface pour ensuite se répandre sur la tôle (figure 8).

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que le défaut trouve son origine dans une température de recuit trop faible. La présence d'hétérogénéités dans le film de forstérite, matériau bien connu pour ses propriétés réfractaires, est à l'origine d'importants gradients de température à la surface du métal. Lorsque les zones les plus froides n'atteignent pas la température de 760°C pendant un laps de temps suffisant (environ 30 secondes), le métaphosphate de magnésium ne se forme pas totalement. Le gel phosphaté hydrophile reste alors présent en quantité plus ou moins importante, gonfle en présence d'humidité et se répand alors sur la tôle.

Le remède à apporter à ce type de défaut consiste donc en une augmentation des temps et température de traitement de façon à parachever la formation du métaphosphate de magnésium.

I.2.4.2 - Les autres défauts

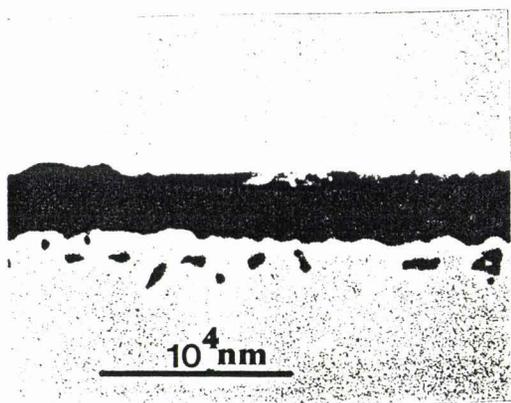
Outre le défaut "bande poisseuse" décrit ci-dessus, il existe d'autres défauts pouvant pénaliser la qualité finale du revêtement des tôles magnétiques à grains orientés classiques C.G.O.

Les principaux sont :

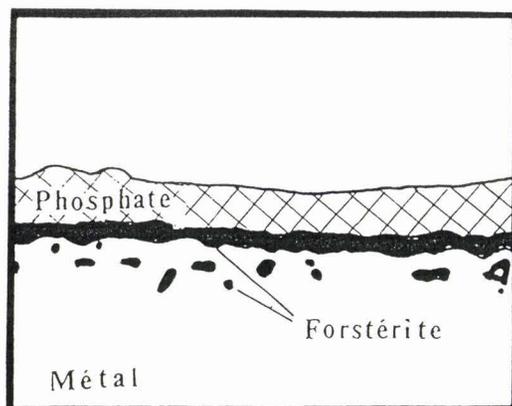
- une absence partielle au totale de forstérite. Le grain du métal est alors apparent et le revêtement phosphaté attaque directement la tôle.
- une suroxydation du film de forstérite. Ce dernier prend alors une coloration rouge ou noire due à la présence de nodules d'oxyde de fer (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) à la surface du métal.
- un manque d'adhérence du revêtement. Ce défaut est particulièrement gênant pour la fabrication de circuits roulés.
- un faible isolement électrique. Ce défaut est probablement lié aux précédents, l'absence d'isolement pouvant être due soit un film de forstérite trop mince soit à une présence trop importante de fer dans ce dernier.

Il apparaît clairement que tous ces défauts trouvent leur origine en amont du traitement de phosphatation. Toute interprétation, et à fortiori toute suggestion de remède, est donc pour l'instant prématurée.

TOLE HIB REVETUE S2 (COUPE)



— E.S.



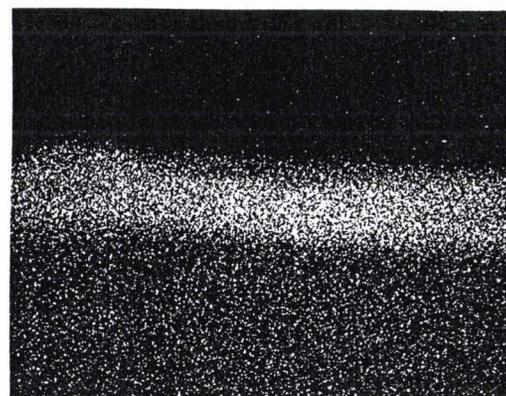
Mg



Al



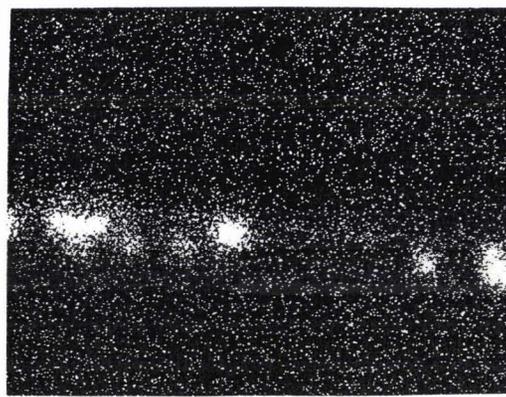
P



Si



Cr



Ti

I.3 - CAS DU HiB : LE REVETEMENT S2

I.3.1 - Généralités

Le revêtement "S2" offre, par rapport à la carlite classique, la particularité de mettre le métal en traction, diminuant ainsi l'importance des pertes à vide. (cf annexe). Cet effet est particulièrement sensible dans le cas des tôles à haute perméabilité pour lesquelles son utilisation, ou celle d'un revêtement équivalent, est de nos jours systématique.

Le revêtement "S2" ne présente pas le défaut "poisse" observé sur le revêtement carlite. Le phosphate obtenu reste sec et hydrophobe, même pour des températures de recuit inférieures à 400°C. Les conditions opératoires du recuit sont adaptées aux problèmes de planage à chaud et de résorption des tensions internes du métal.

Les défauts de revêtement observés sur les tôles à haute perméabilité HiB sont semblables à ceux décrits dans le cas des tôles conventionnelles. Une fois encore, l'origine du problème doit être recherchée dans les étapes antérieures de la fabrication. Nous nous sommes donc contentés d'effectuer une rapide caractérisation du revêtement "S2" sans essayer d'approfondir son mode de formation.

I.3.2 - Caractérisation du revêtement

Contrairement au revêtement "Carlite" dont l'état cristallin a été mis en évidence, le revêtement "S2" s'avère parfaitement amorphe, il ne diffracte pas les rayons X et ne présente aucune bande d'absorption en Infrarouge.

Cet état amorphe, et donc très isolant, rend d'ailleurs délicate, voire impossible, toute caractérisation par spectrométrie à décharge lumineuse. L'arc électrique a en effet beaucoup de mal à s'amorcer et les courbes obtenues sont généralement inexploitable.

Nous avons donc complété la carte de distribution des éléments présentée sur la planche 2 par des profils qualitatifs de concentration réalisés sur microsonde électronique CAMEBAX (fig.9). Ces profils permettent de bien séparer les différentes sous couches du revêtement. Néanmoins, la surface concernée par l'analyse est faible (de l'ordre du micron carré) et ne représente pas forcément l'intégralité du revêtement. Toute comparaison de ces courbes avec celles obtenues par S.D.L. reste donc sujette à caution.

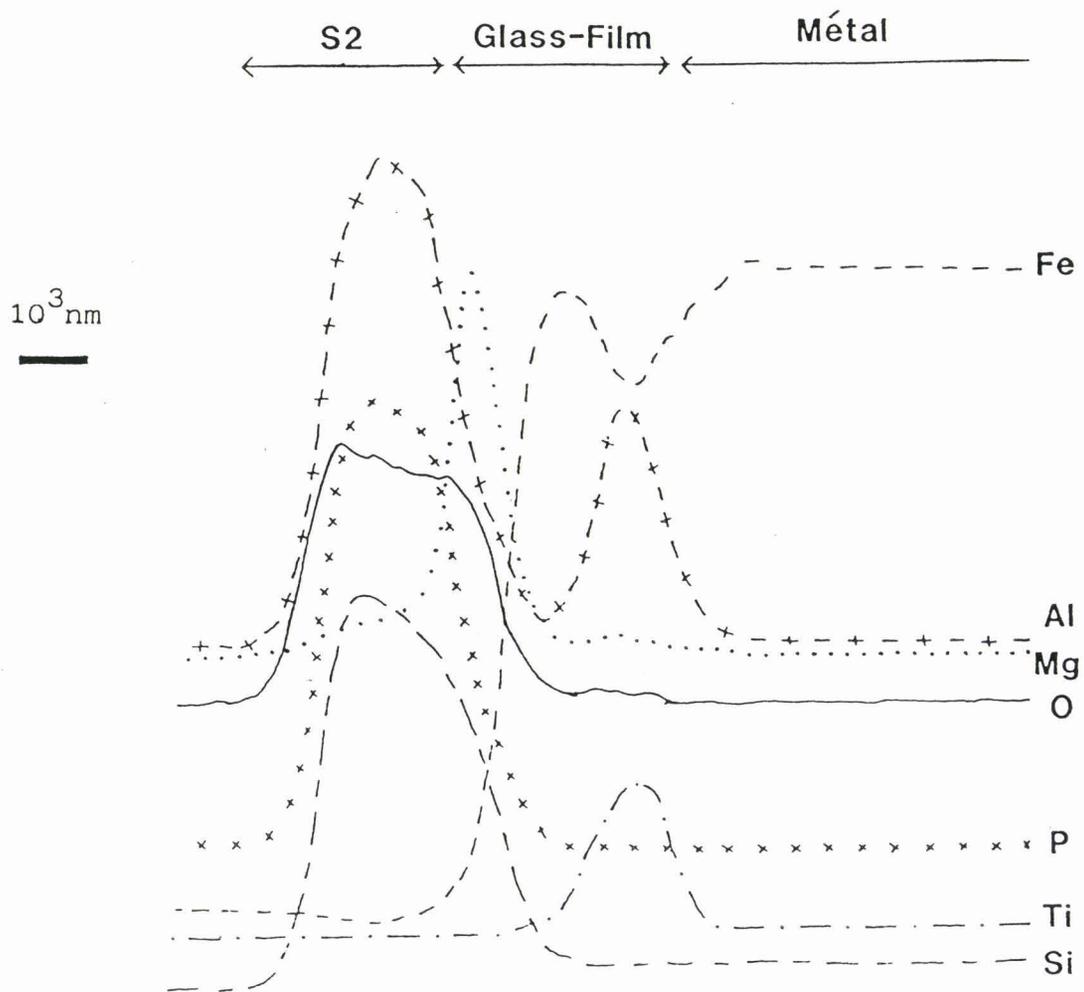


FIGURE 9 : PROFILS QUALITATIFS DE CONCENTRATION DES ELEMENTS A LA SURFACE D'UNE TOLE HiB REVETUE "S2" PAR MICROANALYSE X.

Comme c'est le cas pour les tôles conventionnelles, le "glass-film" se divise en deux parties, l'une nodulaire interne et l'autre superficielle sur laquelle le phosphate s'est accroché. L'image X de répartition du magnésium montre que celui-ci est également présent dans le revêtement "S2", ce qui prouve qu'un phénomène d'attaque, identique à celui observé dans le cas du revêtement "carlite", est intervenu lors du recuit après enduction.

La présence de titane et d'aluminium dans le revêtement est antérieure au traitement de phosphatation : l'oxyde de titane est utilisé comme additif à la magnésie lors du recuit en bobine tandis que l'aluminium provient de la décomposition des nitrures d'aluminium utilisés comme inhibiteurs.

Le mécanisme de formation de ce "glass-film" sera décrit au chapitre II.

I.4 - CONCLUSIONS

La phosphatation, étape finale de la préparation des tôles magnétiques à grains orientés C.G.O. et HiB, confère à ces dernières les propriétés superficielles indispensables à leur utilisation industrielle. Il apparaît néanmoins qu'elle ne constitue généralement que le "révélateur" d'un état superficiel antérieur performant ou défectueux.

Deux des paramètres de ce traitement semblent cependant pouvoir être optimisés : la cuisson d'une part, spécialement dans le cas du revêtement "carlite", et l'encre du phosphate sur le film de forstérite d'autre part.

Les prolongements industriels de cette étude vont donc consister à mettre au point un cycle thermique idéal et à déterminer les additifs au bain phosphatant susceptibles de permettre un bon accrochage sur le film de forstérite sans risquer d'attaquer le métal de base.

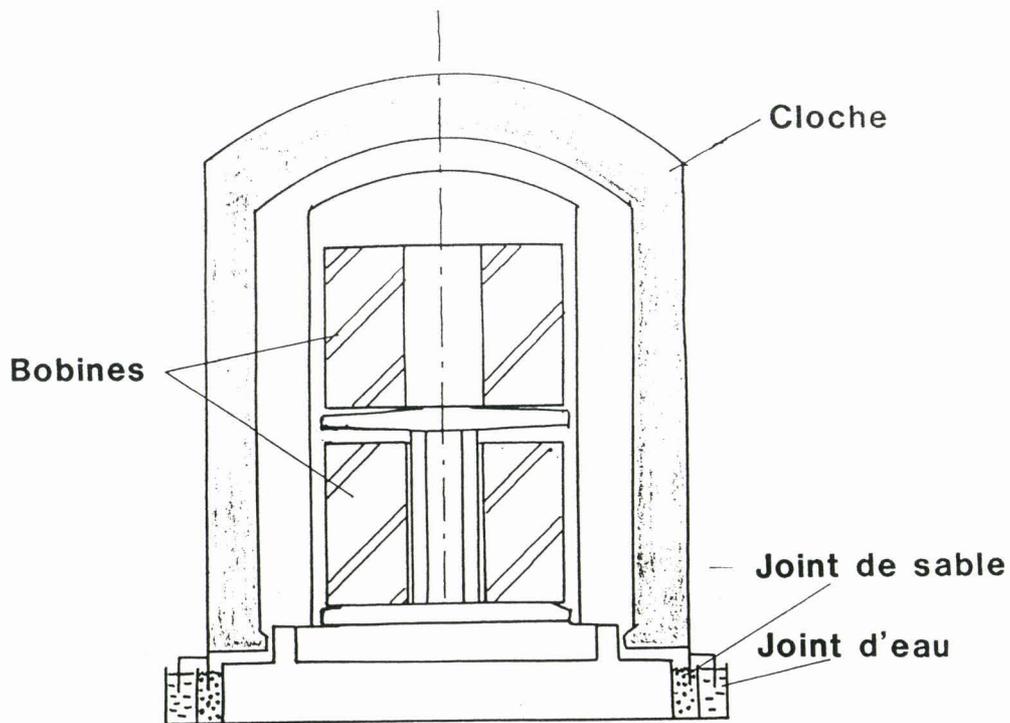


FIGURE 10 : SCHEMA D'UN FOUR INDUSTRIEL

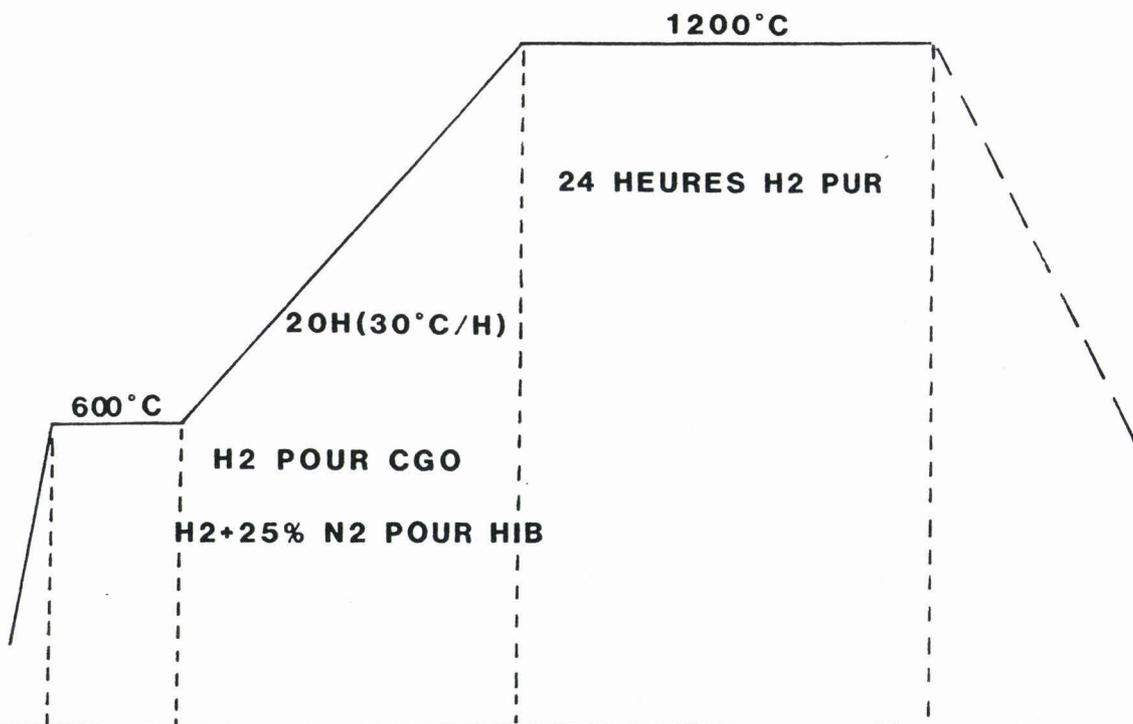


FIGURE 11 : CYCLE THERMIQUE DU RECUIIT SOUS CLOCHE

CHAPITRE II : LE FILM DE FORSTERITE OU "GLASS FILM"

II.1 - GENERALITES

Dans la fabrication d'acier au silicium à grains orientés, il est classique de revêtir les tôles décarburées d'une suspension aqueuse de magnésie, ou "lait de magnésie", puis de les sécher à faible température (400°C). Le matériau est ensuite soumis à un recuit sous cloche aux environs de 1200°C sous atmosphère d'hydrogène sec (fig. 10 & 11). L'action de la magnésie est triple : séparateur de recuit, elle empêche les spires de la bobine d'acier de se souder les unes aux autres : elle favorise l'élimination d'éléments résiduels tels que le soufre et enfin, elle se combine partiellement à la couche d'oxyde formée lors du traitement de décarburation. (par convention, nous noterons "couche d'oxyde" au singulier, bien que dans la plupart des cas, diverses variétés d'oxydes puissent y exister). Cette couche d'oxyde, d'une épaisseur de quelques microns, est composée majoritairement de silice amorphe SiO_2 . Magnésie et silice vont donc réagir à haute température pour former de la forstérite, olivine bien connue :



A cette réaction principale, il faut ajouter celles faisant intervenir d'une part les additifs à la magnésie (TiO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$...) et d'autre part, les constituants minoritaires de la couche d'oxydes (Al_2O_3 , MnO , FeO , Fe_2O_3 ...)

Le mécanisme chimique de formation du "Glass-Film" apparaît donc des plus complexes.

La plupart des entités chimiques susceptibles d'apparaître lors du recuit ont des points de fusion supérieurs à 1200°C (tableau 3), température maximale atteinte pour ce traitement. Les réactions conduisant à la formation du "Glass Film" sont donc du type Solide-Solide, faisant intervenir les phénomènes de diffusion.

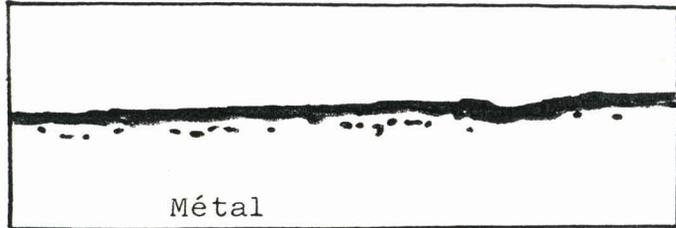
Une optimisation des qualités physiques et magnétiques du produit fini passe par l'obtention d'un film de forstérite mince et homogène. L'interface métal-revêtement ne doit être ni trop lisse (problèmes d'adhérence), ni comporter trop d'anfractuosités (détérioration des propriétés magnétiques) <4>. Industriellement, trois familles principales de "Glass-Film" sont observées (fig. 12) <5> :

SiO ₂	1713 °C /
FeO	1369 °C
Al ₂ O ₃	2072 °C
TiO ₂	1825 °C
MgO	2852 °C
Fe ₂ SiO ₄	1503 °C (?)
Mg ₂ SiO ₄	1910 °C
MgTiO ₃	1645 °C
MgAl ₂ O ₄	2135 °C
FeSiO ₃	1146 °C

TABLEAU 3 : TEMPERATURES DE FUSION DES PRINCIPAUX OXYDES
POUVANT INTERVENIR DANS LA FORMATION DU "GLASS-FILM"

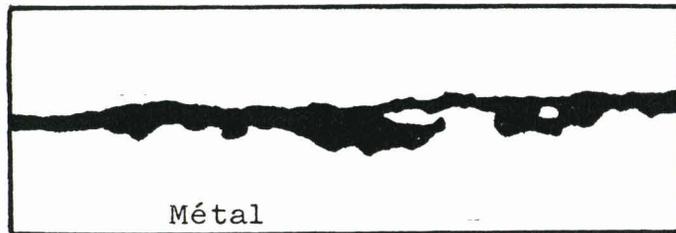
10^4 nm

A



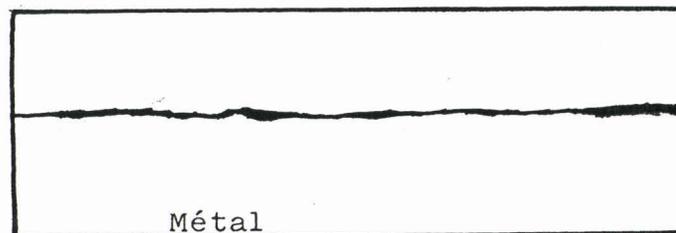
Film correct

B



Film suroxyd

C



Film pauvre

FIGURE 12 : MICROGRAPHIES EN COUPE DES DIVERSES FAMILLES INDUSTRIELLES DE "GLASS-FILM".

- Famille A

Le film est régulier, l'interface métal-oxyde relativement lisse et de nombreux nodules apparaissent sous le revêtement superficiel. Cette famille donne généralement les meilleurs résultats.

- Famille B

Le film est épais, l'interface contient de nombreuses anfractuosités et les nodules ont été "digérés" par le revêtement superficiel. Ce type de "Glass-Film" présente souvent une coloration noire ou rouge due à la présence d'inclusions d'oxyde de fer dans la forstérite. Un tel état de surface dégrade les qualités magnétiques du produit.

- Famille C

Le film est mince, inexistant par endroit. Il y a peu ou pas de nodules sous le revêtement superficiel. La couche phosphatée finale est dans ce cas peu adhérente et l'isolement électrique obtenu reste des plus insuffisants.

Pour parvenir à un état de surface correct, les principaux paramètres à contrôler sont la composition de la couche d'oxyde, la nature de la magnésie utilisée et les conditions opératoires du recuit final. Le premier point cité est lui même fonction de la nature du métal et des conditions opératoires de la ligne de décarburation. Une étude détaillée sera consacrée plus loin à la couche d'oxyde et à son mode de formation.

II-2 - LES MOYENS D'INVESTIGATION

Parmi les diverses méthodes de caractérisation possibles, la microscopie électronique à balayage, sur coupe polie, est la plus adaptée à ce type de problème.

Elle permet en effet une quotation assez précise de la rugosité de l'interface métal-revêtement, du nombre et de la taille des nodules ainsi que de l'épaisseur du film superficiel. Elle demande cependant à être complétée par une technique macroscopique, simple à mettre en oeuvre, et fournissant des résultats quantitatifs directement exploitables.

La méthode dite "Dosage du magnésium combiné" correspond bien à ces critères. Il s'agit, après un décapage léger visant à éliminer la magnésie résiduelle, de doser le magnésium du revêtement par fluorescence X. Cette technique, étalonnée à partir de dosages chimiques, donne d'assez bons résultats et servira à déterminer la quantité de forstérite formée sur la tôle par unité de surface.

II.3 - LA MAGNÉSIE ET SES ADDITIFS

La magnésie utilisée joue un rôle prépondérant sur la qualité du revêtement final, non seulement par sa composition chimique (polluants et additifs éventuels), mais aussi par ses caractéristiques physiques intrinsèques.

II.3.1 - Les additifs

Il serait fastidieux, et de peu d'intérêt, de rapporter ici la liste complète des additifs à la magnésie qui ont été expérimentés dans les laboratoires métallurgiques depuis la naissance des tôles magnétiques à grains orientés. Le lecteur intéressé pourra se reporter à l'abondante bibliographie qui traite de ce sujet.

Les additifs utilisés peuvent avoir diverses influences sur la qualité du produit. Certains ont pour rôle d'augmenter la viscosité du "lait" de façon à améliorer l'adhérence et l'uniformité du dépôt de magnésie, d'autres favorisent la formation de la forstérite, d'autres enfin aident à la dénitruration ou à la désulfuration du métal.

Nous nous contenterons ici d'étudier les additifs les plus couramment utilisés au niveau industriel, c'est-à-dire l'oxyde de chrome et l'oxyde de titane d'une part et le tétraborate de sodium d'autre part. Les premiers ont une action sur la qualité du revêtement soit par un apport oxydant, soit en suppléant à un défaut de silice tandis que le second régule la dénitruration, favorisant par là, la recristallisation secondaire des tôles à haute perméabilité (HiB).

II.3.2 - Les caractéristiques physiques de la magnésie

Les caractéristiques physiques de la magnésie peuvent fortement varier selon son origine, marine ou terrestre, et selon son mode de préparation (température et temps de "grillage", conditionnement etc...)

En pratique, les contrôles suivants sont effectués :

* Dosage chimique des résiduels

Les polluants les plus fréquemment observés sont Na_2O , CaO ainsi que divers chlorures. Ils peuvent perturber la formation de la forstérite en se combinant avec la silice pour donner des composés parasites (Na_2SiO_3 , Ca_2SiO_4 ...)

MAGNESIE	% Na	% Ca	% Cl	PF (%)	Act (sec)	REPARTITION GRANULOMETRIQUE (μm)						
						> 40	20-40	10-20	5-10	1-5	< 1	
I	0,0003	0,408	0,019	1,25	76	6,5	2	3,5	5,5	37,5	45,5	
II	0,005	0,36	0,010	1,60	31	2,5	5,5	7,5	30,5	35,5	18,5	
III	0,009	0,48	0,019	2,70	30	6	5	6	21,5	40,5	21	

TABLEAU 4 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CIMIQUES
DES MAGNESIES EXPERIMENTEES

PF : Perte au feu

Act : Activité citrique

* Perte au feu de la poudre de magnésie

Il s'agit de mesurer la perte en poids que subit un prélèvement de magnésie après un séjour de 15 mn à 900°C. Cette valeur est donc directement proportionnelle au pourcentage de magnésie hydratée.

L'hydroxyde de magnésium, que le "séchage" en ligne, de trop courte durée, n'a pu décomposer, libère son eau au cours du recuit final. Cette eau est alors en mesure d'oxyder superficiellement le métal, voire d'entraîner une importante suroxydation locale. Il est donc préférable d'utiliser, dans la mesure du possible, des magnésies dites "Basse perte au feu".

* Activité citrique

Pour caractériser la réactivité de la magnésie, il est d'usage de mesurer le temps nécessaire à un prélèvement donné de magnésie pour neutraliser un volume fixé d'acide citrique. Suivant la magnésie utilisée, ce temps peut varier de 5 à plus de 400 secondes.

Il est important de noter que plus une magnésie est active, plus sa perte au feu a tendance à être élevée.

Les magnésies actives sont généralement préférées pour leur aptitude à augmenter la viscosité du lait. Certaines études visant à instaurer l'emploi de magnésies inactives ont cependant été entreprises <6>.

* Granulométrie

La taille des particules de magnésie influe sur la qualité de l'enduction de la tôle ainsi que sur la cinétique de formation de la forstérite.

La répartition granulométrique moyenne des magnésies utilisées se situe généralement entre 1 et 10 microns.

Le tableau 4 rassemble les caractéristiques physico-chimiques des trois magnésies que nous avons expérimentées. Il est important de noter que, sur ces trois magnésies, seule la magnésie I est actuellement exploitée industriellement.

II.4 - LE CYCLE OPERATOIRE INDUSTRIEL

Le cycle industriel, représenté à la figure 11, conçu pour permettre une bonne recristallisation secondaire de la matrice métallique et pour purifier le métal en éliminant au maximum les résiduels (C, N, S..) n'est pas optimal pour l'obtention d'un bon revêtement.

La recristallisation secondaire s'effectue au cours de la montée en température (950°C en C.GO, 1020°C en HiB) tandis que le maintien à 1200°C assure la décomposition puis le retrait de l'inhibiteur. La présence de précipités dans la tôle finale serait, en effet, préjudiciable aux caractéristiques magnétiques des tôles. <7>

L'influence des conditions opératoires sur les pertes à vide et sur la perméabilité du produit fini a été largement étudiée par ailleurs. Nous nous limiterons, pour cette étude, à l'observation de l'évolution du film de forstérite.

II.5 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.5.1 - Le mode opératoire

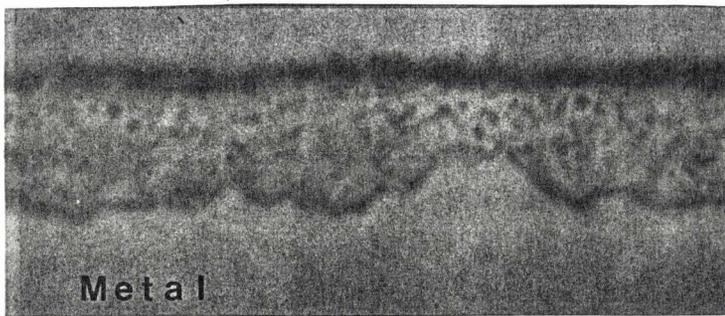
Les simulations du cycle de recuit sous cloche sont effectuées dans un four tubulaire horizontal de type Adamel. Le matériau de base est constitué de métal industriel prélevé à la sortie des lignes de décarburation et découpé en plaquettes de 60 x 25 mm. Ces plaquettes sont enduites de magnésie, séchées en étuve et montées en bride pour simuler le serrage des spires de la bobine.

Deux séries d'essais sont alors entreprises.

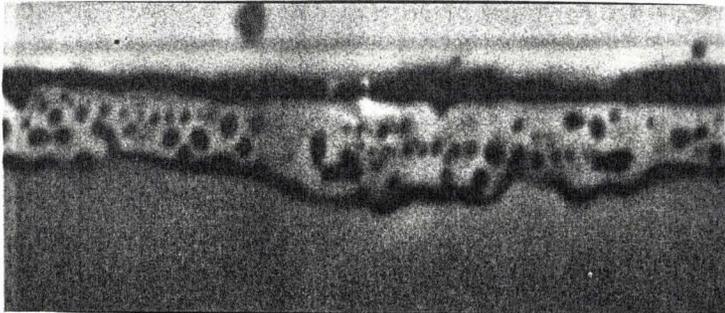
La première série, qui vise à comprendre les différentes étapes de formation du "glass-film", est réalisée avec des suspensions aqueuses de magnésie identiques à celles utilisées industriellement. Le traitement de recuit est interrompu à différents stades et le revêtement observé par M.E.B., fluorescence X et éventuellement S.D.L.

La seconde série a pour but d'étudier l'influence du type de "lait" utilisé. Pour cette série, tous les échantillons subissent le cycle complet de recuit, soit dans le four tubulaire, soit dans un four industriel. Les observations ne sont réalisées que sur le "glass-film" dans son état final.

Produit
Décarbure



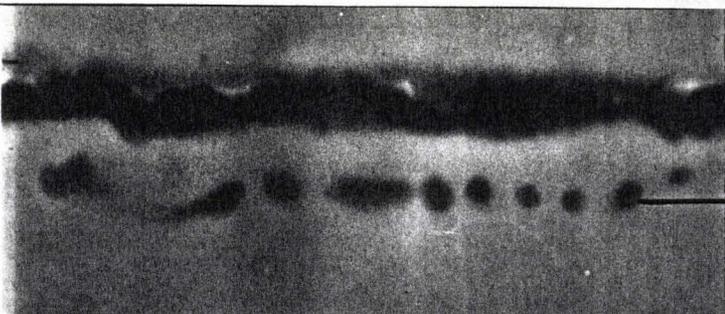
Recuit
900°C



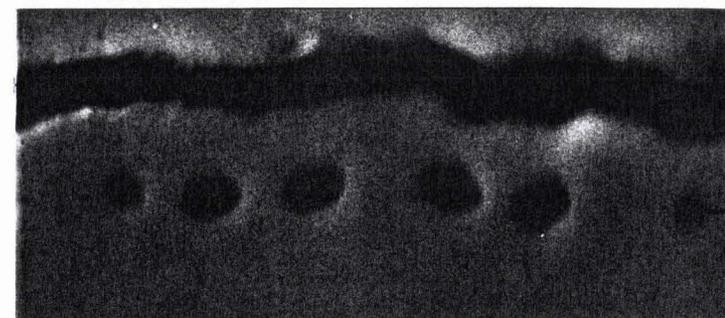
Recuit
1100°C



Recuit
1120°C



Recuit
1200°C



10^4 nm

FIGURE 13 : IMAGES EN ELECTRONS SECONDAIRES MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COUCHE SUPERFICIELLE DU C.G.O. LORS DU RECUIT SOUS CLOCHE.

II.5.2 - Différentes étapes de formation du "Glass-Film"

II.5.2.1 - Cas du GO conventionnel

Le mécanisme de formation du "glass-film" est plus facilement modélisable dans le cas du G.O. conventionnel que dans celui du HiB. Le matériau ne contient pas d'aluminium et le seul additif à la magnésie utilisé à l'usine d'Isbergues est Cr_2O_3 qui se décompose vers 600°C pour fournir un apport oxydant. <5>. Le chrome métallique rediffuse alors dans la matrice et n'intervient plus dans la formation du film superficiel.

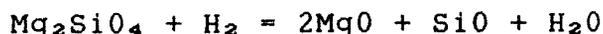
Nous avons vérifié, par une analyse chimique du "Glass-Film" obtenu industriellement, que la composition de ce dernier était pratiquement celle de la forstérite pure.

La formation du "Glass-Film" des tôles G.O. conventionnelles, ou C G.O., s'effectue en trois principales étapes (fig. 13).

- Les microprécipités d'oxydes observés dans la couche superficielle du produit décarburé coalescent vers 900°C pour former des nodules riches en silice. Cette coalescence s'observe également à l'interface métal-oxyde. A cette même température, la magnésie se combine avec la silice d'extrême surface. Le film de forstérite ainsi formé n'excède cependant pas quelques dixièmes de microns.
- Entre 900 et 1100°C , la diffusion de SiO_2 et de MgO dans la couche superficielle permet la formation d'un véritable revêtement de forstérite. La silice, présente initialement sous forme d'un film à l'interface métal-oxyde, a acquis un aspect nodulaire. Ces nodules, ou racines, sont encore exempts de magnésie.
- Les premières traces de magnésium apparaissent dans les nodules profonds à partir de 1120°C . C'est aussi à cette température que, suite à la décomposition des sulfures de manganèse dans le métal, le film superficiel se charge en soufre et en manganèse. L'essentiel de ce soufre est éliminé sous forme de H_2S lors du maintien à 1200°C .

La formation de la forstérite se poursuit jusqu'à 1200°C , température pour laquelle la quantité de magnésium combiné atteint son maximum (fig 14). Les racines de silice ne sont donc totalement "digérés" que sur la fin du cycle de chauffe.

La lente décroissance de la quantité de magnésium combinée lors du maintien à 1200°C (fig. 14) semble due à la décomposition de la forstérite selon :



En effet, les conditions du traitement sont suffisamment réductrices à cette température pour permettre une telle décomposition.

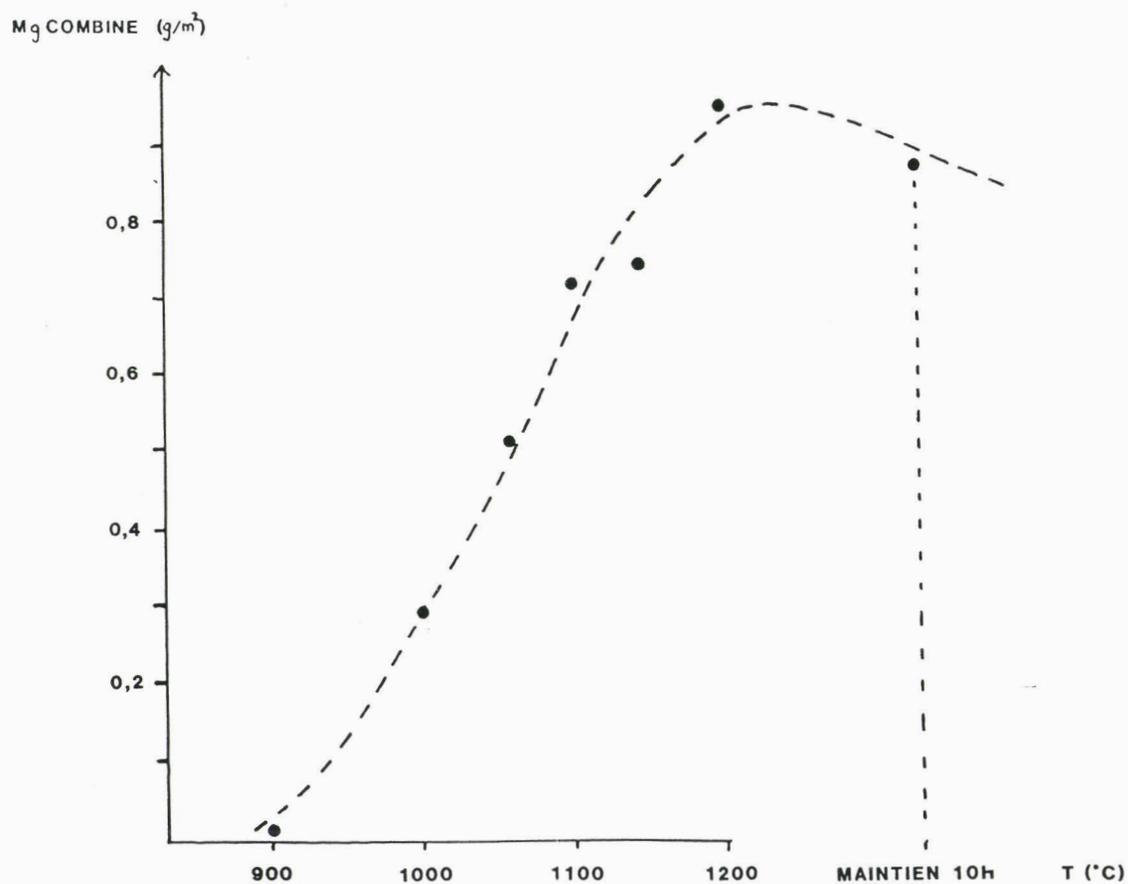
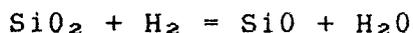


FIGURE 14 : EVOLUTION DE LA TENEUR EN MAGNESIUM
 COMBINE AU COURS DU RECUIIT SOUS CLOCHE
 (CAS DE LA NUANCE C.G.O.)

Cette réaction paraît avoir une importance minime, cependant si la silice présente à la surface du métal n'est pas totalement stabilisée sous forme de forstérite (faible réactivité de MgO - chauffage trop rapide...), sa réduction par l'hydrogène risque d'atteindre à 1200°C une cinétique non négligeable.



H.F.Ramstad et F.D.Richardson <8> ont pu montrer que sous une atmosphère d'hydrogène suffisamment sec ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 1\text{mm Hg}$), la pression partielle de SiO pouvait atteindre des valeurs de l'ordre de 1 mm de mercure pour des températures voisines de 1250°C. Le taux de réduction de SiO₂ sera alors d'autant plus important que le flux gazeux sera élevé.

La possibilité d'une telle réduction dans les conditions industrielles est confirmée par un essai simple. Un échantillon de métal décarburé, recouvert de sa couche d'oxydes mais non enduit de magnésie, est soumis à un cycle industriel de recuit sous cloche. La surface du matériau examinée par microscopie optique et microanalyse X, s'avère alors parfaitement lisse et débarrassée de toute trace d'oxyde ; le métal est à nu et les joints de grains sont d'ailleurs parfaitement visibles.

Il apparaît donc qu'un maintien trop long ou qu'une surchauffe du matériau puisse entraîner une importante dégradation, voire une totale disparition du "Glass-Film", particulièrement dans les zones où le flux gazeux est le plus important.

II.5.2.2 - Cas du HiB

Le mécanisme de formation du glass-film décrit dans le chapitre précédent est, dans une très large part, valable aussi bien dans le cas du GO conventionnel que dans le cas du métal HiB. Cependant, la présence dans ce dernier matériau de précipités de nitrure d'aluminium ainsi que l'utilisation d'oxyde de Titane comme additif à la magnésie favorise la formation dans le "Glass-Film" de composés à structure spinelle de nature chimique très variable.

Les chercheurs de Nippon Steel Corporation ont montré que les nitrures d'aluminium se décomposaient, lors d'un cycle de recuit sous cloche, à partir de 1000°C <9>. L'aluminium, en solution solide dans le métal, diffuse vers la surface où il réagit avec les nodules internes de silice non encore combinés à la magnésie.



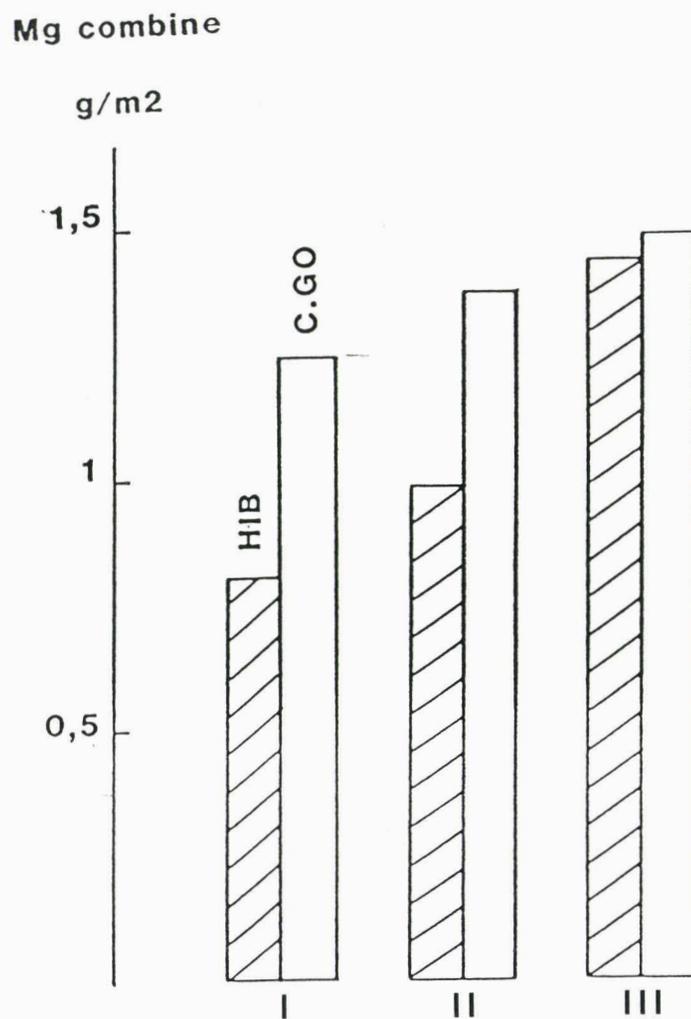


FIGURE 15 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE MAGNESIUM COMBINE EN FONCTION DE LA MAGNESIE UTILISEE

Le silicium métallique libéré peut alors rediffuser dans le métal. Le rôle exact de TiO_2 n'a pu être totalement déterminé. L'élément titane, probablement toujours sous forme de TiO_2 se trouve, à la fin du traitement, dans la partie interne du "Glass-Film" et fréquemment dans les nodules les plus riches en alumine. (Planche 2)

Le "Glass-Film" acquiert ainsi au cours du traitement une structure complexe : forstérite orthorombique en surface et oxydes à structure probablement Spinelles formés par $MgO-SiO_2-TiO_2-Al_2O_3$ dans la partie profonde. Des décohésions sont alors possibles entre les divers systèmes cristallins et le glass-film devient très sensible aux problèmes d'adhérence.

Le cuivre et l'étain, présents dans la nuance HiB II (tableau 1) semblent gêner la formation d'un "Glass-Film" de bonne qualité. Ce résultat d'observations industrielles n'a cependant pu être expliqué, de plus, la présence de cuivre et d'étain n'a jamais été décelée à la surface du matériau.

II.5.3. Influence du "lait" utilisé

II.5.3.1. Influence des caractéristiques physiques de la ----- magnésie -----

Trois magnésies d'origines différentes ont été expérimentées (tableau 4) :

- magnésie I, à basse activité et basse perte au feu,
- magnésie II, à haute activité et basse perte au feu,
- magnésie III, à haute activité et haute perte au feu.

Les "Glass-Films" obtenus présentent des caractéristiques notablement différentes (fig. 15)

La magnésie I ne permet pas la formation d'un revêtement suffisamment épais, spécialement pour le métal HiB. L'interface métal-revêtement est moyennement rugueuse et le film superficiel d'épaisseur régulière. La faible activité de cette magnésie n'autorise la formation de la forstérite qu'à assez haute température. De ce fait, une réduction non négligeable de la silice superficielle peut se produire avant que cette dernière ne soit stabilisée sous forme de silicate de magnésium.

Le "Glass-Film" obtenu avec la magnésie II est des plus irréguliers : très correct par endroit, il est presque totalement absent ailleurs. Ce phénomène est dû à la trop faible viscosité du "lait" qui ne permet pas une répartition uniforme de la magnésie à la surface du métal. Cette magnésie, bien qu'active, ne donne, en effet, qu'un "lait" très peu visqueux.

Comme cela était probable du fait de sa perte au feu élevée, la magnésie III cause une importante suroxydation à la surface du métal ("Glass-Film" de type B). La quantité de magnésium combiné est très importante mais l'interface métal-revêtement présente de nombreuses anfractuosités. Il faut alors s'attendre à une forte dégradation des pertes à vide.

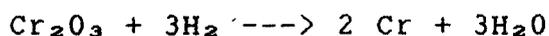
Aucune des trois magnésies utilisées ne donne des résultats pleinement satisfaisants. Cependant, des additifs judicieusement choisis permettent une optimisation de la qualité du "Glass-Film", soit en augmentant la viscosité du lait de magnésie II, soit en abaissant la température de formation de la forstérite pour la magnésie I.

II.5.3.2 - Influence des additifs

Pour étudier l'influence des additifs, il a été jugé préférable de n'utiliser qu'un seul type de magnésie. La magnésie I est choisie car elle est la plus utilisée industriellement. De même, nous avons opté pour le métal HiB, généralement beaucoup plus sensible aux principaux défauts de revêtement.

* Cr₂O₃

Comme cela a déjà été signalé (chapitre III.5.2.1), l'oxyde de chrome a pour rôle de fournir un complément d'oxygène visant à limiter la réduction du revêtement. Dans les conditions industrielles, la réaction de réduction



est en effet possible dès la température de 600°C. L'eau libérée par cette réaction permet alors de maintenir le potentiel oxydant à la surface du métal à des valeurs admissibles. <5>

Des réserves peuvent cependant être émises sur l'efficacité réelle de cet additif car la réaction de réduction de la silice, qu'il est sensé tempérer, ne débute qu'à des températures supérieures à 1000°C.

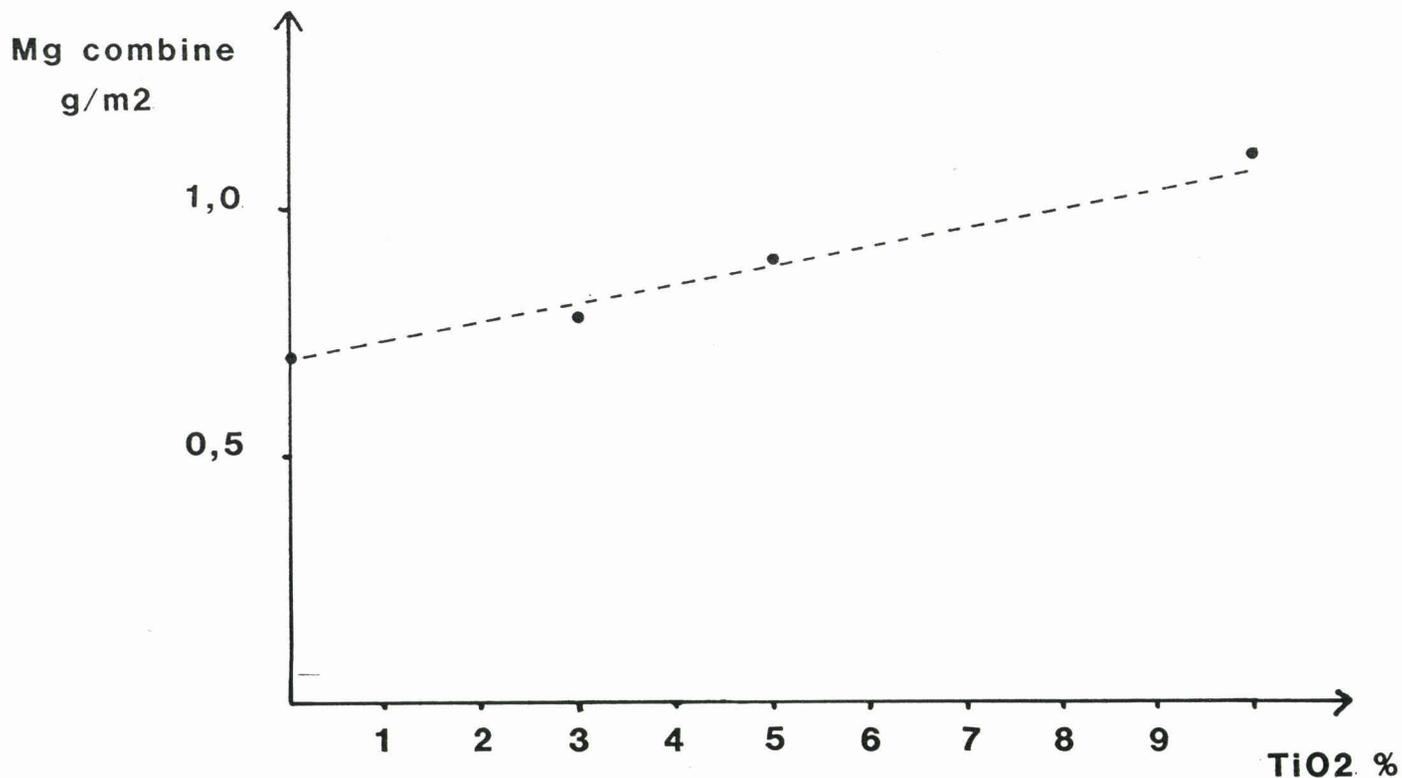


FIGURE 16 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE MAGNESIUM COMBINE EN FONCTION DE LA TENEUR MASSIQUE EN TiO_2 DE LA MAGNESIE.

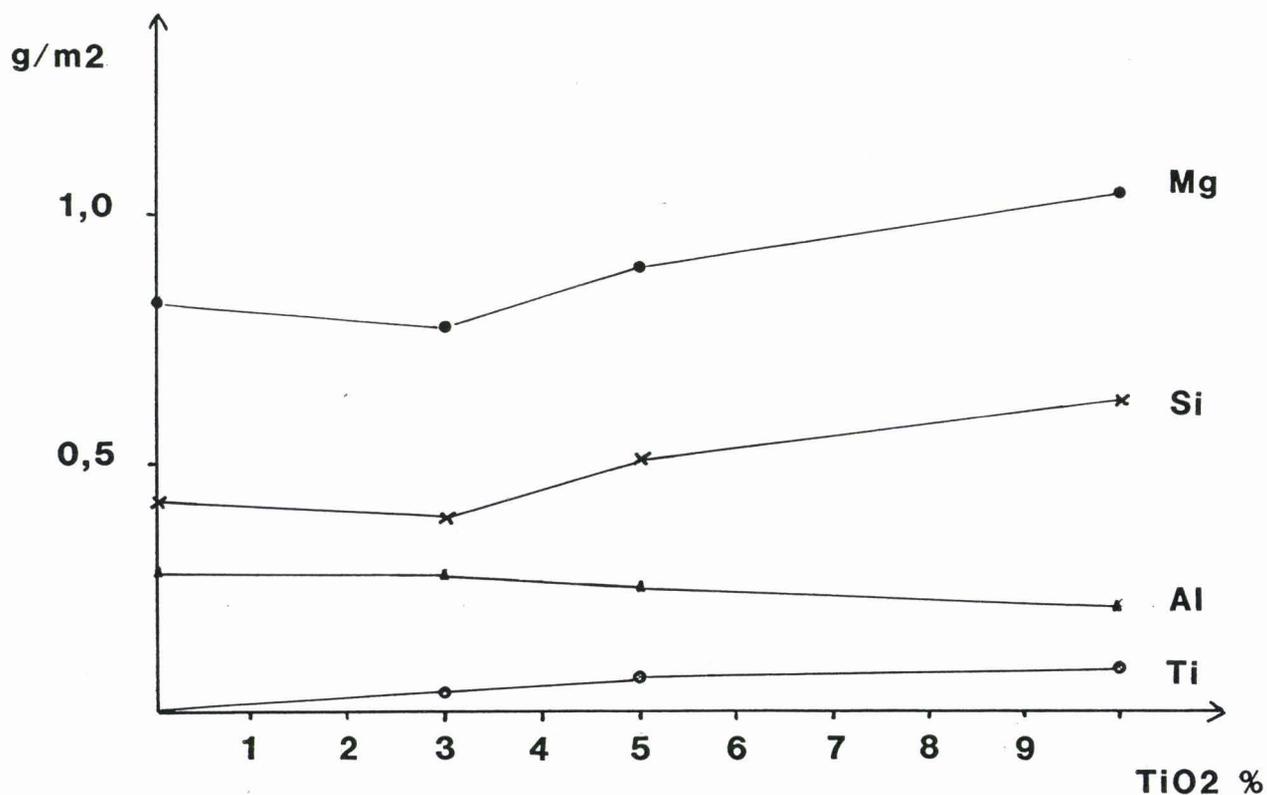


FIGURE 17 : EVOLUTION DE LA COMPOSITION DU "GLASS-FILM" EN FONCTION DE LA TENEUR MASSIQUE EN TiO_2 DE LA MAGNESIE. (Dosage par spectromètre I.C.P.)

* TiO₂

Utilisé surtout pour le revêtement du métal HiB, l'oxyde de titane a pour rôle essentiel de neutraliser l'effet néfaste de l'aluminium sur l'adhérence du "Glass-Film" <10>. La quantité de magnésium combiné, mesurée par fluorescence X, croît avec la teneur en TiO₂ de la magnésie (fig. 16). Cette augmentation peut s'expliquer de deux façons :

- TiO₂ se combine à la magnésie et s'intègre au "Glass-Film" (composé du type MgTiO₃ ?),
- TiO₂ active la formation de la forstérite.

Pour trancher entre ces deux hypothèses et pour comprendre l'action de l'oxyde de titane sur l'aluminium, une seconde série d'essais est entreprise. Sur les échantillons obtenus, nous effectuons une analyse globale du Glass-Film par spectromètre à plasma, après une dissolution totale de la matrice par une solution de brome-méthanol.

Les résultats de ces analyses apparaissent cohérents avec ceux obtenus par fluorescence X (fig. 17). Seul l'échantillon exempt de TiO₂ présente un écart notable par rapport à l'essai précédent.

Mg et Si évoluent de façon parfaitement symétrique, le rapport molaire Mg/Si reste constant et voisin de 2. Il faut donc admettre que la quasi-totalité du magnésium se présente bien sous forme de forstérite Mg₂ SiO₄.

Al et Ti présentent des évolutions diamétralement opposées : la teneur en Ti croît, tandis que celle de Al connaît une baisse sensible.

TiO₂ semble donc favoriser une meilleure formation de la forstérite et sa présence dans le "Glass-Film" empêche l'enrichissement de ce dernier en aluminium. Pour déterminer la teneur idéale à adopter industriellement, il sera nécessaire de vérifier l'influence de TiO₂ sur l'adhérence du revêtement et les propriétés magnétiques du produit fini.

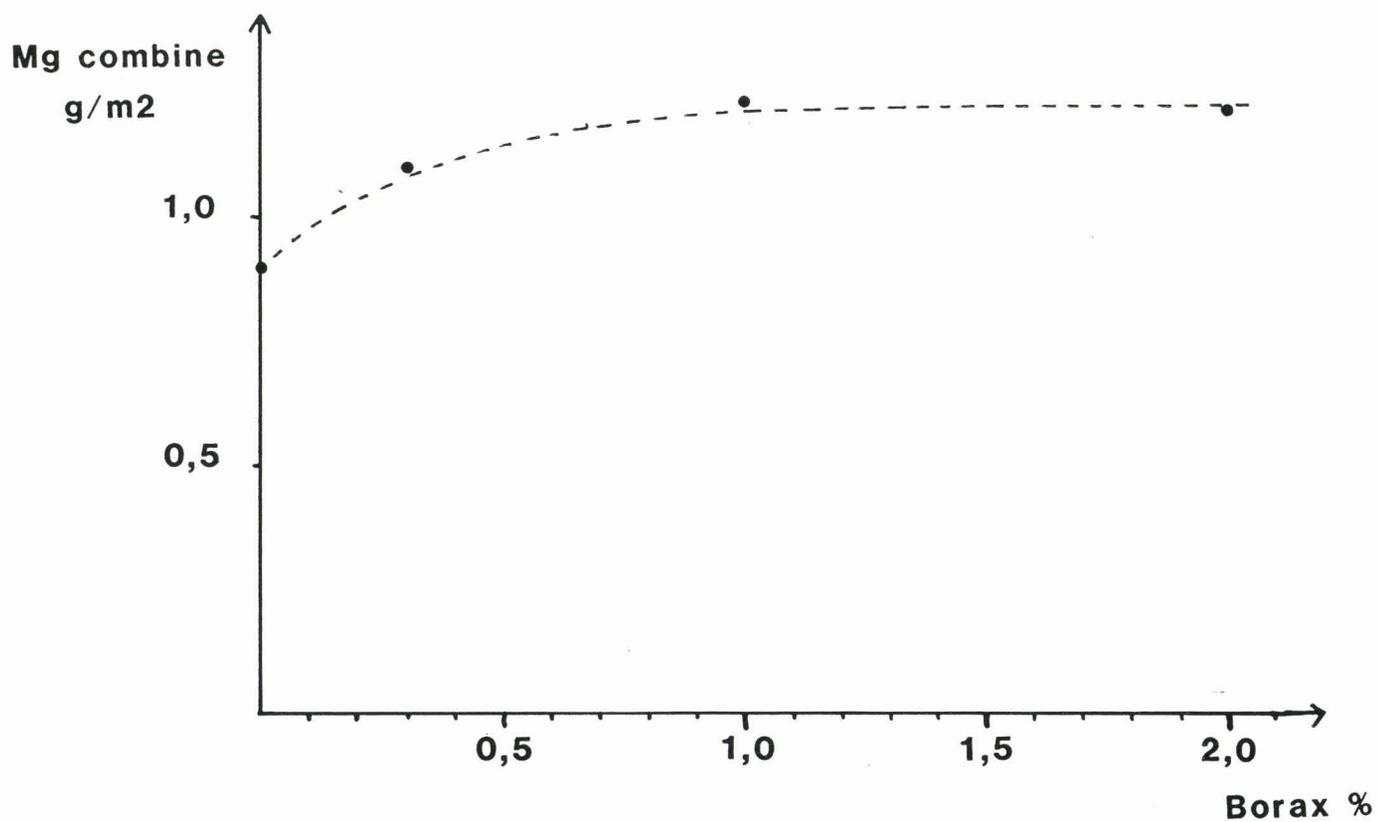


FIGURE 18 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE MAGNESIUM COMBINE EN FONCTION DE LA TENEUR MASSIQUE EN BORAX D'UN MELANGE MgO + 5% TiO₂.

Degradation de l'adhérence

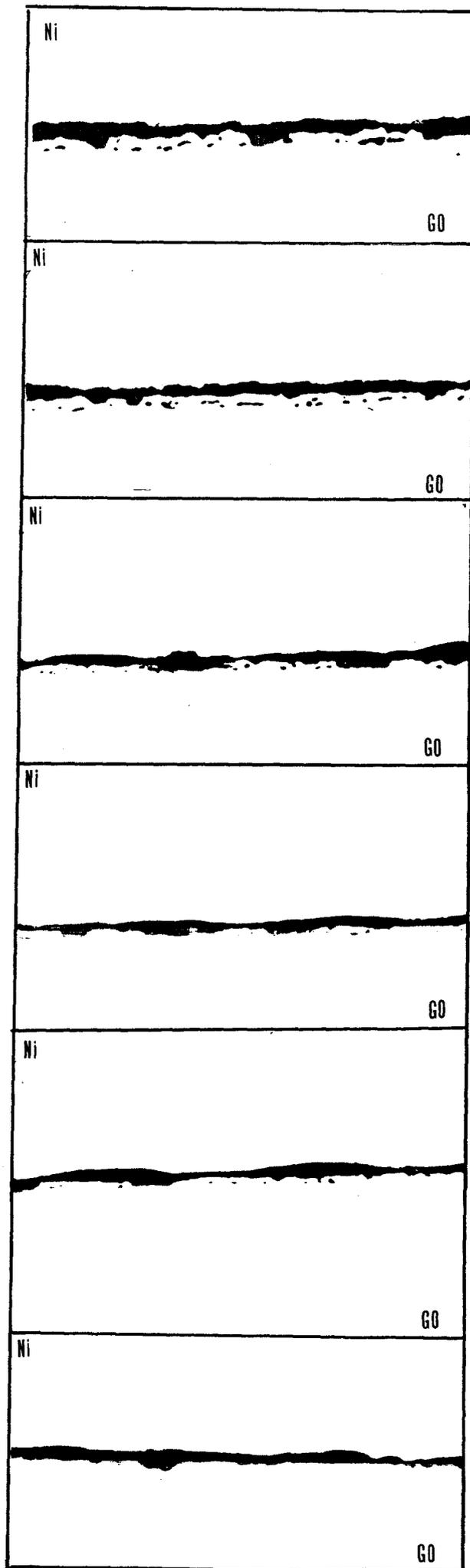


FIGURE 19 : MICROGRAPHIES OPTIQUES SUR TRANCHE DE REVETEMENTS AYANT DES CARACTERISTIQUES D'ADHERENCE VARIABLES.

* Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$)

L'influence du borax est étudiée sur un "lait" de base de composition magnésienne type I + 5 % TiO_2 . Un faible ajout de borax (environ 0,5 %) entraîne une importante augmentation de la quantité de magnésium combiné (fig. 18). Des additions supplémentaires n'ont qu'une influence des plus limitées.

Le rôle essentiel du borax est de réguler la dénitruration du métal HiB en formant à sa surface des composés de type BN <9>. Cet effet semble se doubler d'une capacité à abaisser la température de formation du "Glass-Film". La silice, qui se trouve ainsi plus rapidement combinée à la magnésienne, est alors plus résistante à la réduction et le "Glass-Film" en est d'autant plus épais.

II.6 - Discussion

L'étude du mécanisme de formation du "Glass-Film" permet de comprendre la nature précise de certains des défauts qui pénalisent le revêtement des tôles magnétiques C.G.O et HiB.

L'absence de forstérite peut être expliquée par une réduction partielle ou totale de la silice de la couche oxydée par H_2 lors du traitement de recuit sous cloche. La magnésienne ne trouve alors plus d'oxyde avec lequel se combiner. Ce phénomène intervient en cas d'une mauvaise adhérence et d'une trop faible réactivité de la magnésienne (température de formation du "Glass-Film" supérieure à la température de réduction de la silice) et/ou d'un cycle de chauffage trop rapide en atmosphère trop réductrice (compétition cinétique). Un choix judicieux d'additifs et une meilleure régulation du cycle thermique semblent pouvoir apporter un remède acceptable.

La suroxydation locale du revêtement trouve son origine soit dans un apport excessif d'eau lors du recuit sous cloche (magnésienne trop hydratée), soit dans une quantité trop importante d'additif oxydant (type Cr_2O_3). La sensibilité à l'oxydation du métal décarburé constitue également un paramètre essentiel.

L'influence néfaste de l'aluminium sur l'adhérence du "Glass-Film" du métal HiB a été clairement mise en évidence. Le rôle bénéfique de TiO_2 reste à étudier. Le cas du métal C.G.O. semble, à cet égard, plus délicat à expliquer. Nous avons pu montrer (fig. 19) que l'adhérence du "Glass-Film" du métal C.G.O. est d'autant plus mauvaise que les nodules de forstérite sont rares et que l'interface métal revêtement est lisse. Ceci peut être dû à une absence de silice dans la partie de la couche d'oxydes du métal décarburé.

La parfaite compréhension de ces phénomènes d'adhérence et d'oxydation superficielle passe donc par l'étude du traitement de décarburation.

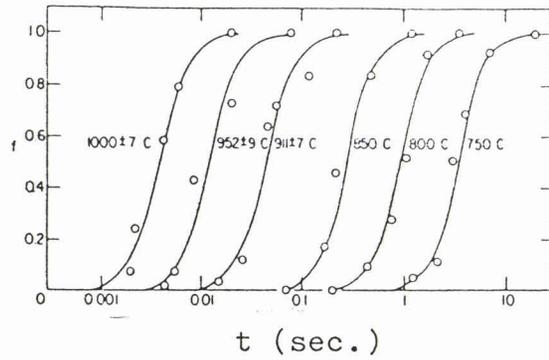


FIGURE 20 : CINETIQUE DE RECRISTALLISATION D'UN ACIER A 3% DE SILICIUM LAMINE A FROID AVEC UN TAUX DE REDUCTION DE 60%

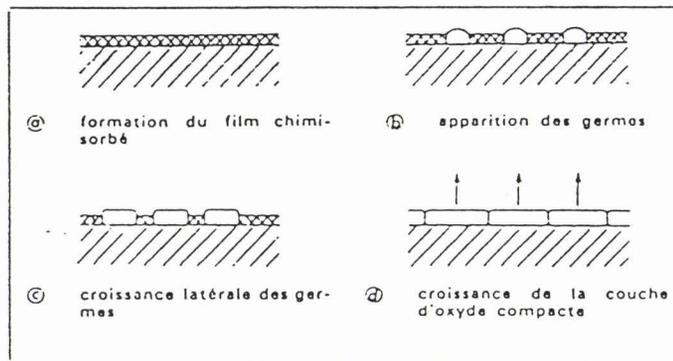


FIGURE 21 : STADES DE FORMATION DE L'OXYDE (15)

CHAPITRE III : LE TRAITEMENT DE DECARBURATION

III.1 - INTRODUCTION

Au vu des résultats déjà obtenus, il apparaît clairement que le traitement de décarburation constitue l'une des étapes clef, sinon la principale, de la formation d'un revêtement performant. C'est elle, en effet, qui va conditionner l'épaisseur et la qualité de la couche oxydée et donc en grande partie l'adhérence et la résistivité du "Glass-Film".

Outre l'oxydation superficielle, ce traitement favorise l'épuration (Carbone < 30 ppm) et la recristallisation primaire de la matrice ferritique.

Ces trois points sont étroitement liés car les vitesses de diffusion des divers ions interagissant varient fortement avec l'orientation cristalline du métal et la densité de défaut. De plus, la nature physico-chimique de la couche oxydée joue un rôle non négligeable dans le mécanisme de décarburation. Une étude rigoureuse devrait donc combiner la triple observation du carbone résiduel, de la couche oxydée et de l'état de recristallisation.

Cependant, il apparaît que la cinétique de recristallisation primaire est très rapide (fig. 20). Nous nous limiterons donc à l'étude des seuls phénomènes d'oxydation et de décarburation en faisant l'hypothèse, dans un premier temps, qu'ils débutent après la totale recristallisation primaire de la matrice.

III.2 - LES MECANISMES DE DECARBURATION - OXYDATION

III.2.1 - Généralités

=====

Sur une surface métallique nue, exposée à l'oxygène, la réaction s'amorce par une adsorption de gaz à la surface, suivie immédiatement par une phase dite de germination au cours de laquelle les produits de la réaction apparaissent en des points particuliers (fig. 21). Par la suite, ces germes grossissent, se rejoignent et constituent une couche continue plus ou moins poreuse à la surface du métal <11>.

La porosité de la couche peut être déterminée grâce au critère P de PILLING-BEDWORTH <12><13> :

avec $P = V_{\text{ox}} / V_{\text{m}} = \frac{\text{Volume molaire de l'oxyde}}{\text{Volume molaire du métal}}$

Pour $P > 1$, la couche est compacte

Pour $P < 1$, la couche est poreuse

Dans le cas où la couche formée est compacte, l'oxydation ne peut se poursuivre que si l'un des partenaires de la réaction (gaz ou métal) peut diffuser à travers cette couche pour venir réagir sur l'autre. Cette diffusion est rendue possible par l'existence de défauts de réseau qui peuvent être :

- des défauts ponctuels (lacunes ou intersticiels)
- des défauts étendus (dislocations ou joints de grains)

III.2.2 - Cas de l'oxydation du métal

Les éléments constitutifs d'un alliage possèdent en général des affinités inégales pour l'oxygène. Dans le cas simple d'un alliage binaire AB, si les cations A⁺ et B⁺ ne diffusent pas à la même vitesse dans la pellicule d'oxyde superficielle, il faut s'attendre à des ségrégations plus ou moins prononcées de l'un ou l'autre de ces cations à des niveaux déterminés de l'alliage ou dans la pellicule <14>.

En admettant que, dans les débuts de la réaction, les métaux A et B s'oxydent simultanément et se retrouvent dans le film superficiel, les deux oxydes peuvent interagir soit pour donner une solution solide, soit pour former un composé défini. <11>. La multiplication des éléments d'addition favorisera bien évidemment celle des oxydes, simples ou composés, pouvant coexister dans le film superficiel.

Si la diffusion du métal moins noble A, dissous dans le métal plus noble B, est relativement lente vis à vis de la diffusion de l'oxydant dans l'alliage lui-même, un phénomène d'oxydation interne peut alors intervenir <15>. Il en résultera une précipitation de nodules d'oxyde AO dans une matrice constituée de B métallique.

III.2.3 - Cas de la décarburation

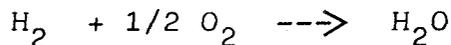
La décarburation constitue un cas particulier d'oxydation où l'un des produits de corrosion (CO) est gazeux. Les processus élémentaires sont alors les suivants : <15>

- . diffusion de l'oxygène en phase gazeuse et dans les pores,
- . adsorption de l'oxygène sur la couche compacte,
- . diffusion de l'oxygène dans la couche compacte,
- . diffusion du carbone du métal vers la surface,
- . réaction chimique $C + O \rightarrow CO$
- . désorption de CO
- . diffusion en phase gazeuse de CO en contre courant de l'oxygène

Si l'on admet que le gaz agissant est suffisamment renouvelé, la décarburation, de même que l'oxydation de la matrice, seront régies par les lois de la thermodynamique d'une part et de diffusion dans le métal et la couche compacte d'autre part.

III.3 - APPLICATIONS AUX TOLES C.G.O. ET HIB

La décarburation des tôles magnétiques à grains orientés CGO et HiB s'effectue sous atmosphère d'hydrogène humide. Ce type d'atmosphère, très utilisé dans le cas de traitement d'oxydation contrôlée, facilite l'ajustement de la pression partielle d'oxygène. En effet, à chaque mélange H_2O/H_2 correspond une pression d'oxygène régie par la valeur de la constante de l'équilibre :



avec :

$$K(T) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{0.5}}$$

soit :

$$\text{Log}(P_{O_2}) = 2 \cdot \text{Log}\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) - 2 \cdot \text{Log}(K(T))$$

Pour un tel mélange gazeux, les réactions élémentaires à la surface du métal sont donc : <16> <17>



Oxyde	P
SiO ₂	2,28
FeO	3,94
Fe ₃ O ₄	2,14
Fe ₂ O ₃	2,09
MnO	1,70
Al ₂ O ₃	1,28

TABLEAU 5 : VALEUR DU RAPPORT DE PILLING-BEDWORTH DES OXYDES METALLIQUES SUSCEPTIBLES D'APPARAITRE

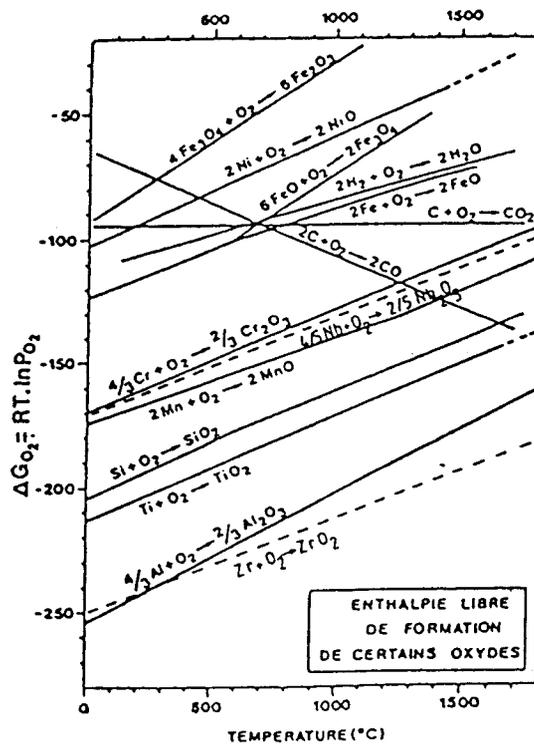
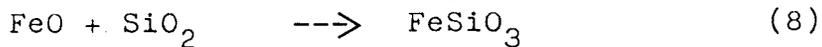
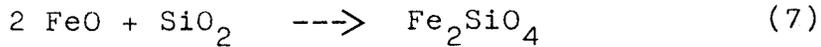
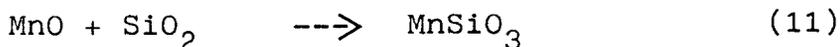
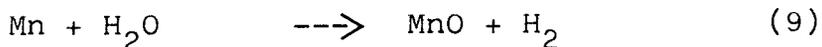


FIGURE 22 : DIAGRAMME DONNANT L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION DE CERTAINS OXYDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (14)

De plus, wüstite et silice peuvent se combiner selon les réactions :



Enfin, pour compléter cette liste des réactions possibles, il faut signaler celles faisant intervenir les éléments en faible teneur mais à forte affinité pour l'oxygène soit :



Le tableau 5, qui rassemble les valeurs du rapport de Pilling-Bedworth des oxydes simples cités ici, nous montre que ce rapport est toujours supérieur à 1.

La couche superficielle formée est donc parfaitement compacte et ce sont les phénomènes de diffusion qui conditionnent l'oxydation de ce matériau.

Parmi les divers constituants des tôles magnétiques à grains orientés, aluminium et silicium sont ceux qui ont la plus forte affinité pour l'oxygène (fig.22). Cependant, l'aluminium, totalement absent du métal G.O. conventionnel, est stabilisé dans les tôles HiB sous forme de nitrure et ne peut que faiblement intervenir dans l'oxydation superficielle. Le constituant principal de la couche d'oxyde est donc la silice.

C'est bien ce qu'observe J. Bernard <14> qui affirme que, dans le cas d'un alliage fer-silicium, la couche d'oxyde est constituée d'une partie externe, plus ou moins épaisse selon les conditions opératoires, où silice et oxydes de fer coexistent ou se combinent pour donner de la fayalite, et d'une partie interne où la silice précipite dans une matrice de fer métallique. Selon la concentration de la matrice en silicium, ces précipités peuvent être finement dispersés ou former un film continu et protecteur à l'interface métal-oxyde.

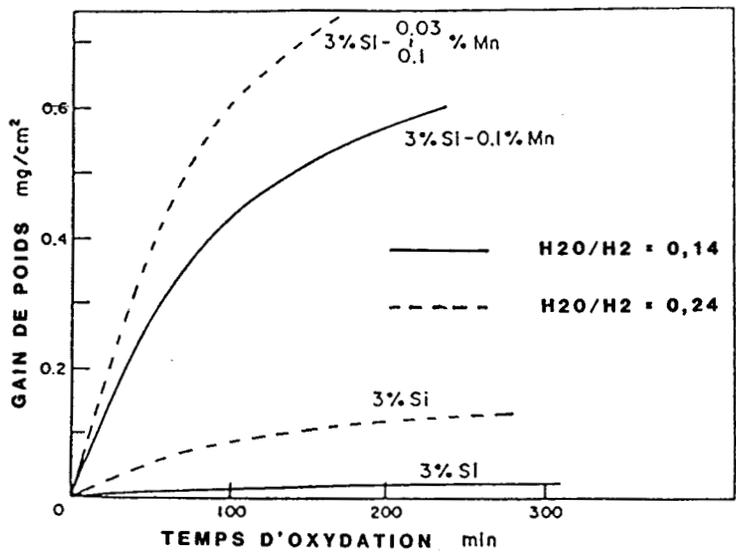


FIGURE 23 : INFLUENCE DU MANGANESE SUR L'OXYDATION A 850°C D'UN ALLIAGE Fe + 3% Si (18)

Yamazaki <16> a montré que ce film de silice perturbe fortement le processus de décarburation en créant une barrière de diffusion à la surface du métal. Cette barrière devient légèrement perméable lorsque la silice se combine à un autre oxyde pour former un silicate. L'influence du manganèse est, à cet égard, des plus importantes <18> et un alliage Fe + 3%Si contenant de faibles teneurs en manganèse s'oxyde plus rapidement qu'un alliage Fe+3% Si simple (fig.23). La présence de manganèse permet la formation, dans la couche oxydée, de composés du type $(Fe,Mn)_2 SiO_4$ et $(Fe,Mn)SiO_3$ qui, contrairement à la silice amorphe, ne sont pas totalement imperméables à l'oxygène et au carbone.

III.4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.4.1 - Le montage expérimental

=====
L'installation réalisée (fig. 24) permet de simuler le cycle de décarburation avec le maximum de fiabilité et une parfaite maîtrise des paramètres expérimentaux. Les principaux éléments qui la composent sont :

- un four type ADAMEL dont la température maximale d'utilisation est de 1200°C offrant dans une zone de 10 cm de long une stabilité thermique de +/- 2°C,
- un saturateur thermostaté et calorifugé
- un régulateur de point de rosée

Il s'agit en fait d'un thermostat à circulation d'huile dont le rôle est de maintenir la température du saturateur constante à +/- 0,02°C.

- un enregistreur multivoies qui permet de suivre en continu la valeur du point de rosée à l'entrée du four ainsi que la température de la zone de traitement.

Par ailleurs, il est important de signaler les points suivants :

- le gaz utilisé est un mélange 75%H₂ + 25% N₂. L'azote joue un simple rôle de diluant et n'intervient pas dans les réactions d'oxydation superficielle.
- tous les circuits de gaz situés en aval du saturateur sont portés à une température voisine de 90°C grâce à un système de cordons chauffants, afin d'éviter toute condensation.
- un électro-aimant permet de déplacer l'échantillon dans le four sans avoir à ouvrir ce dernier.
- à la fin du cycle, il est possible de refroidir l'échantillon sous atmosphère d'argon pur grâce à un circuit de purge rapide.

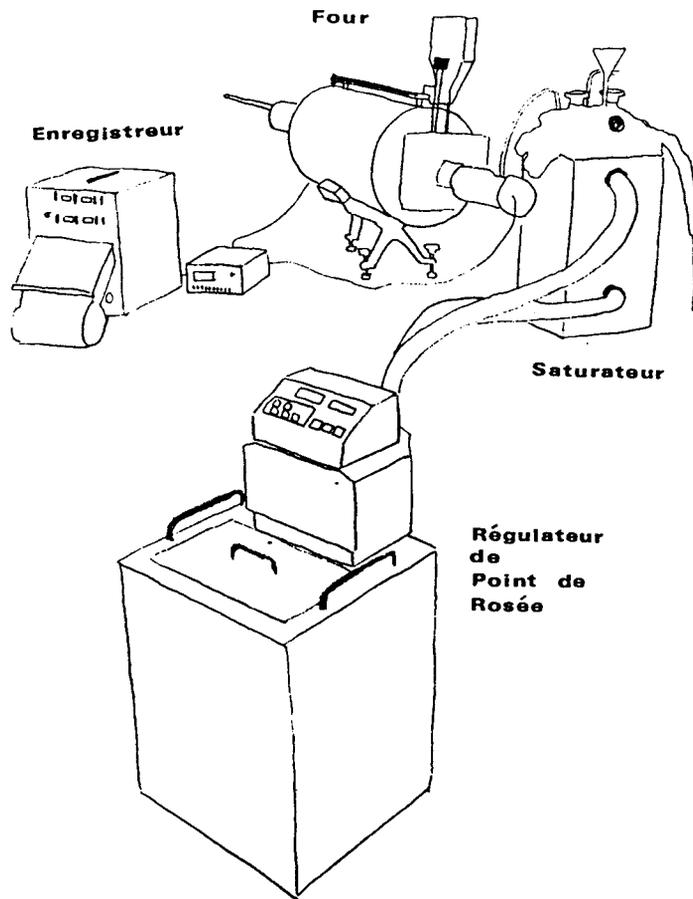


FIGURE 24 : MONTAGE EXPERIMENTAL DE SIMULATION DU CYCLE DE DECARBURATION

III.4.2 - Le mode opératoire

=====

Le matériau de base est prélevé à l'entrée de la ligne industrielle de décarburation. Après élimination de son huile protectrice, il est découpé en plaquettes de 25 x 70 mm. Ces plaquettes sont conservées en dessiccateur avant de subir le traitement de décarburation.

Après introduction de l'échantillon dans la zone froide du four, atmosphère et température sont ajustées dans le tube de travail. Lorsque les conditions sont stabilisées, l'échantillon est amené dans la zone de traitement grâce au système d'électro-aimant. La capacité thermique du four et la faible taille de l'échantillon permettent à ce dernier d'atteindre la température visée en 45 à 60 secondes. A la fin du traitement, l'échantillon est ramené en zone froide, soumis à un balayage d'argon puis conservé en dessiccateur.

Le carbone résiduel est dosé sur un appareil I.R.12 Leco type 762 500. La précision théorique de la mesure est de +/- 2ppm et des essais répétitifs montrent que la fiabilité du résultat (simulation de cycle + mesure) est de +/- 4 ppm.

Diverses méthodes d'investigation sont retenues pour juger de la qualité de la couche d'oxyde : la microscopie électronique à balayage sur coupe polie pour une appréciation morphologique, la spectrométrie à décharge lumineuse pour la répartition en profondeur des produits d'oxydation et la spectrométrie de photoélectrons induits par rayonnement X (X.P.S) pour une meilleure connaissance du film d'extrême surface.

Une méthode de caractérisation électrochimique a également été expérimentée mais, bien que les courbes obtenues représentent une "empreinte" caractéristique de la couche oxydée, l'interprétation des résultats reste encore des plus incertaines.

III.5 - LES COURBES DE DECARBURATION

Les évolutions du carbone résiduel au cours du traitement, en fonction du temps total de maintien de l'échantillon dans le four, sont présentées sur les figures 25 et 26 pour diverses valeurs de températures et de rapports H_2O/H_2 . Seuls les matériaux CGO et HiB II ont été parfaitement étudiés, par contre la nuance HiB I a fait l'objet de quelques mesures qui semblent indiquer sa bonne aptitude à la décarburation.

FIGURE 26 : DECARBURATION DU H1B II D'ÉPAISSEUR 0,30 mm

Carbone initial = 525 ppm

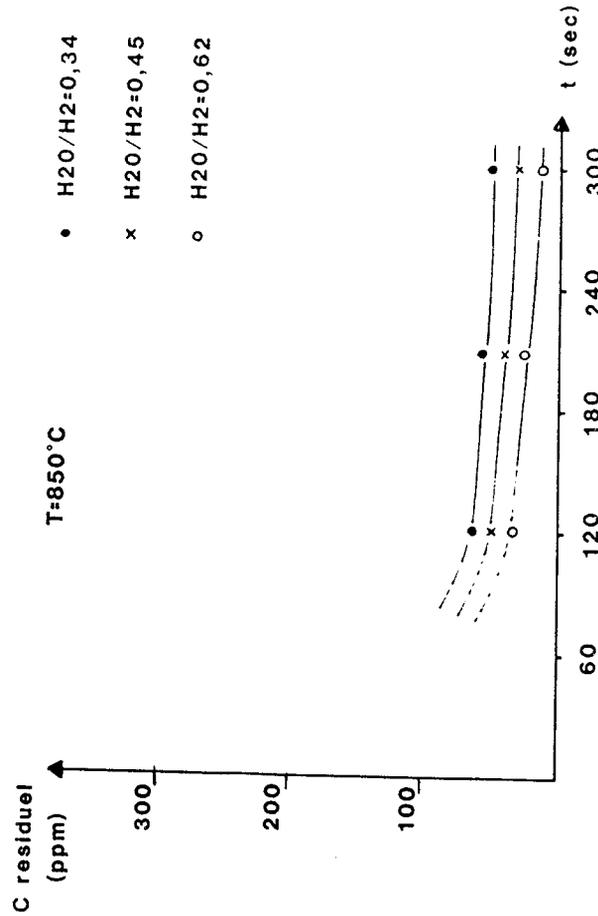
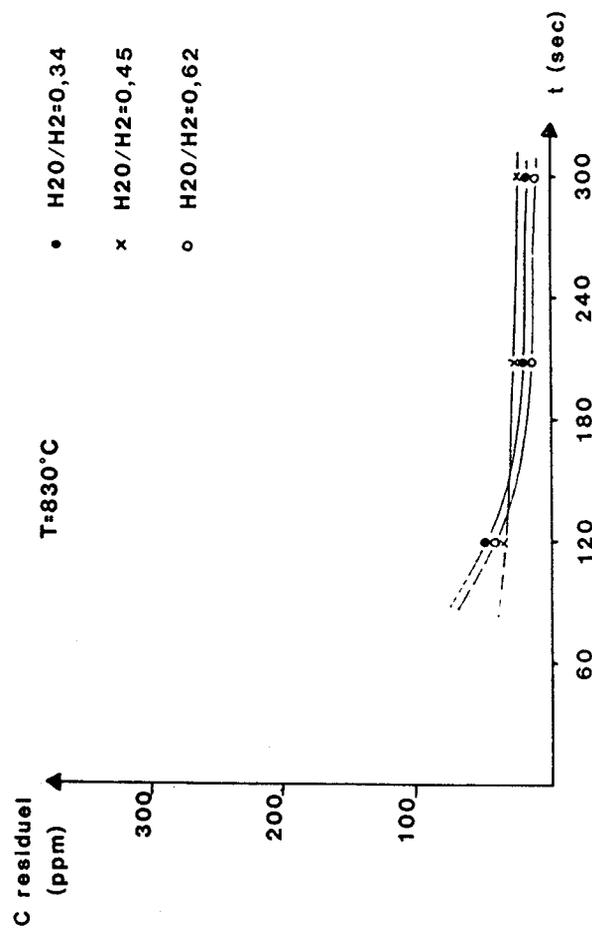
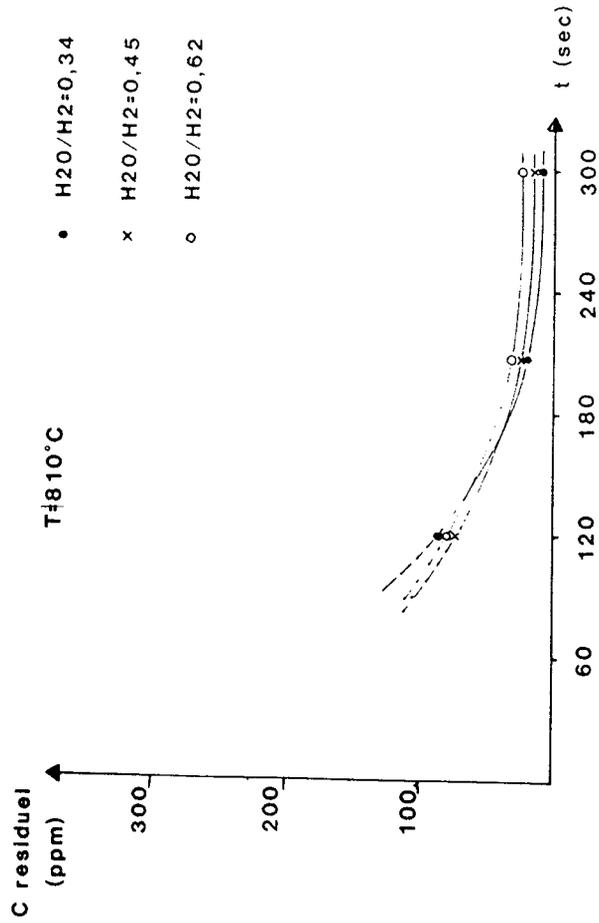
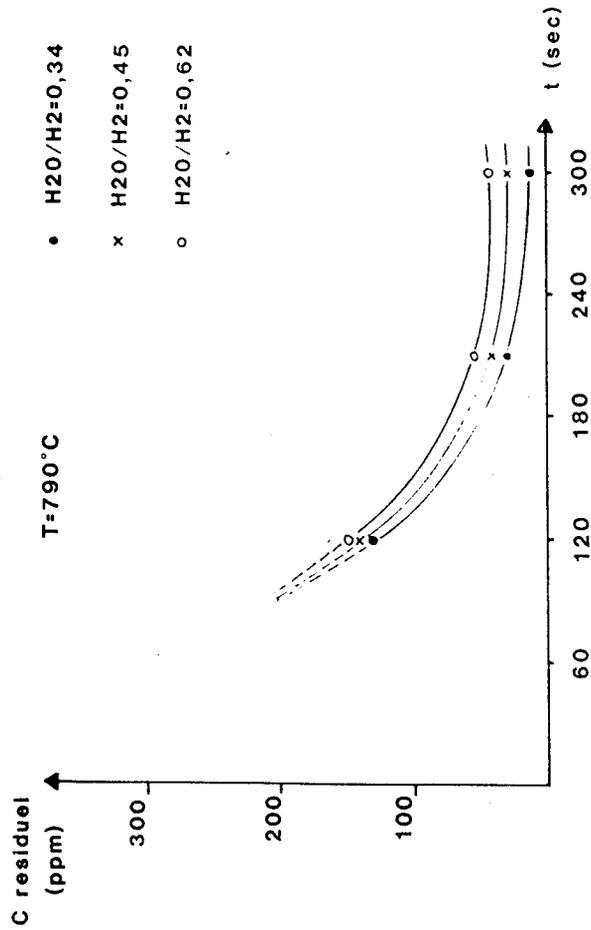
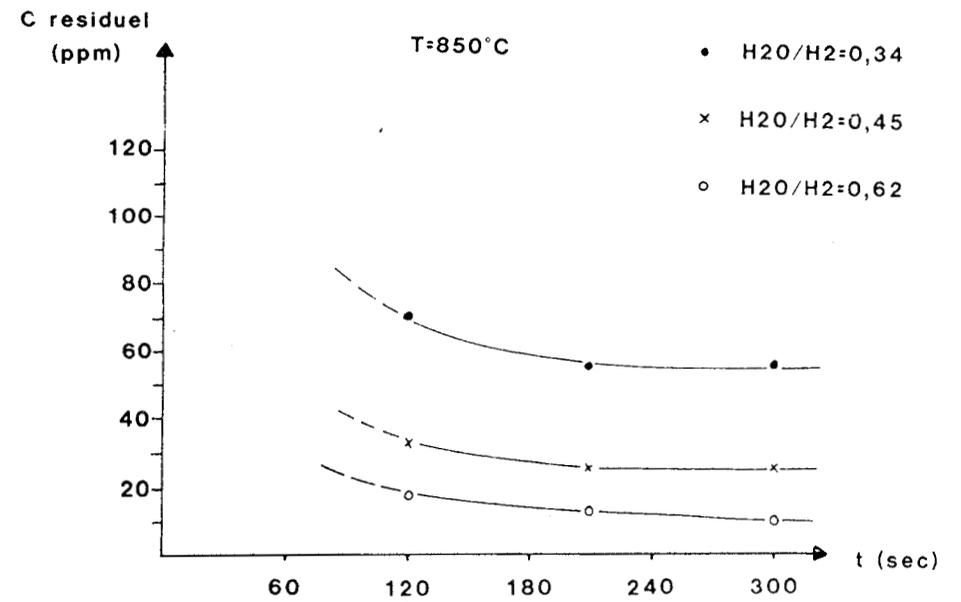
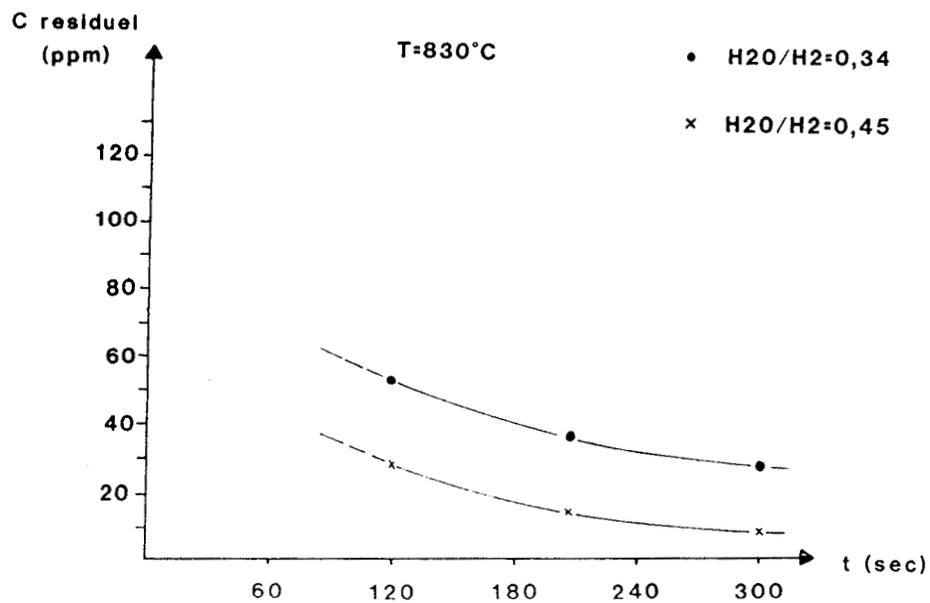
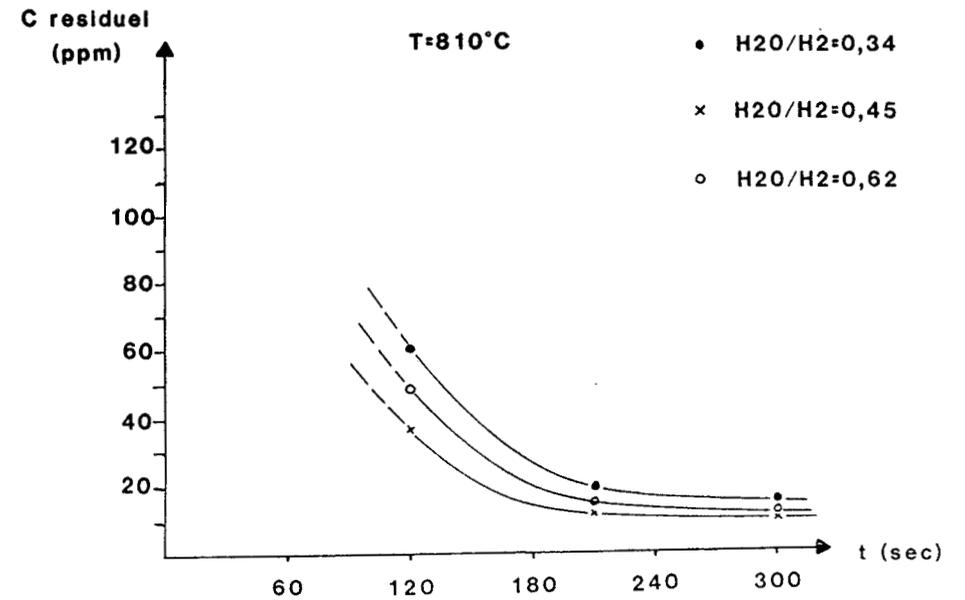
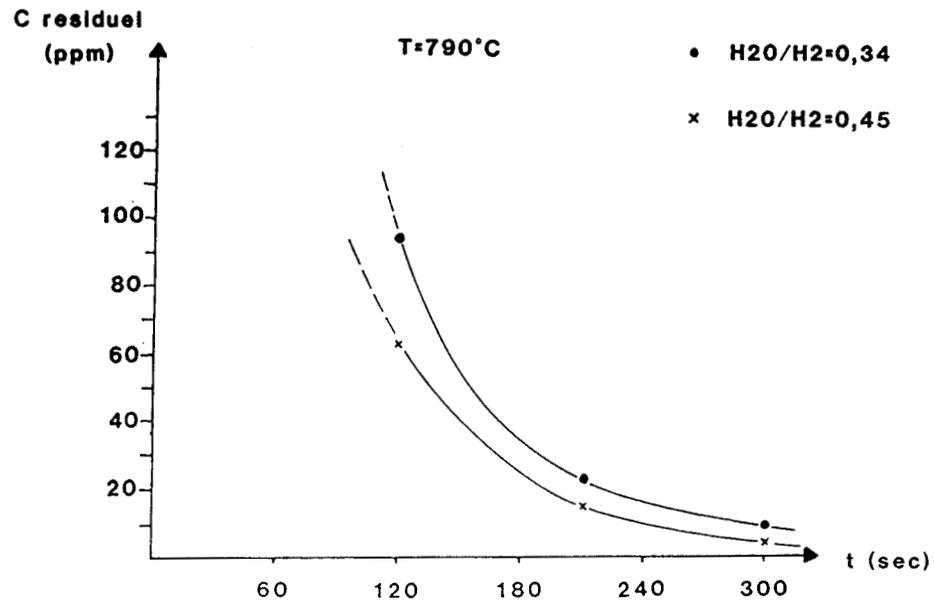


FIGURE 25 : DECARBURATION DU C.GO D'EPAISSEUR 0,30 mm

Carbone initial = 375 ppm



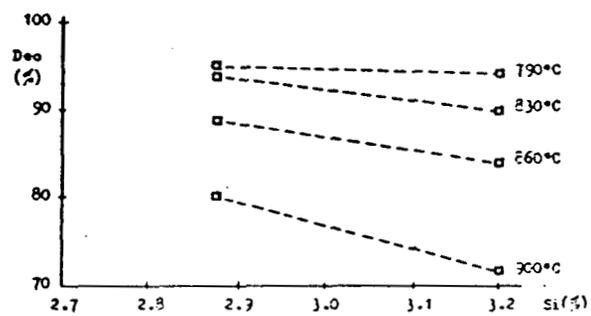


FIGURE 27 : INFLUENCE DE LA TENEUR EN SILICIUM DU MATERIAU
SUR LA DECARBURATION (19)

$H_2O/H_2 = 0,245$

$t = 240 \text{ sec.}$

Epaiss. = 0,30 mm

PLANCHE 3 : COUCHES D'OXYDE DE METAL C.G.O DECARBURE
H₂O/H₂ = 0,33

104 nm

T=790 C t=120 s



T=790 C t=210 s



T=790 C t=300 s

T=810 C t=120 s

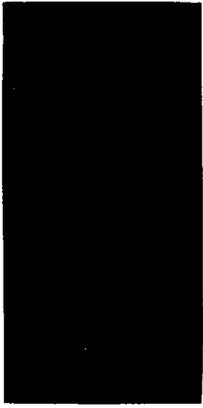


T=810 C t=210 s



T=810 C t=300 s

T=830 C t=120 s



T=830 C t=210 s

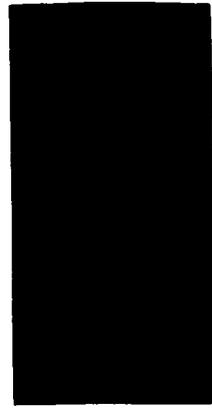


T=830 C t=300 s

T=850 C t=120 s



T=850 C t=210 s



T=850 C t=300 s

PLANCHE 4 : COUCHES D'OXYDE DE METAL C.G.O DECARBURE
H₂O/H₂ = 0,43

10⁴ nm



T=790 C t=120 s



T=810 C t=120 s



T=830 C t=120 s



T=850 C t=120 s



T=790 C t=210 s



T=810 C t=210 s



T=830 C t=210 s



T=850 C t=210 s



T=790 C t=300 s



T=810 C t=300 s



T=830 C t=300 s



T=850 C t=300 s

De manière générale, la teneur en carbone résiduel décroît de manière exponentielle avec le temps de maintien. Cependant, les courbes semblent tendre vers une asymptote horizontale, correspondant au carbone dit "de blocage" CB, dont la teneur n'est jamais inférieure à 5 ppm. Cette valeur CB varie fortement avec les paramètres expérimentaux, elle apparaît en effet d'autant plus élevée que la température de traitement croît pour les faibles rapport H_2O/H_2 et inversement que la température de traitement décroît pour le rapport H_2O/H_2 le plus important (spécialement dans le cas de la nuance HiB II)

Marini et Abbruzzeze <19> suggèrent que ce phénomène est lié à celui de l'oxydation du silicium en surface et montrent qu'un accroissement de la teneur en silicium du matériau gêne fortement la décarburation, spécialement à la température élevée (fig.27).

Quel que soit le matériau traité, les meilleurs résultats (carbone le plus bas pour un maintien aussi court que possible) semblent devoir être obtenus soit par une température de traitement comprise entre 810°C et 830°C et un rapport H_2O/H_2 voisin de 0,45, soit pour une température de traitement de 850°C et un rapport H_2O/H_2 supérieur à 0,6.

III.6 - CARACTERISATION DE LA COUCHE OXYDEE

III.6.1 - Aspect morphologique

L'examen des images en électrons secondaires de la couche superficielle permet de remarquer la présence de particules sombres, sphéroïdales ou filamenteuses, dans ce qui semble être la zone oxydée. Cette zone est limitée, dans sa partie inférieure par un liseré noir sous lequel le métal paraît non affecté.

Block et Jayaraman <20> ont montré que l'épaisseur de la couche oxydée des tôles C.G.O. décarburée augmentait avec le rapport H_2O/H_2 utilisé lors du traitement. Cette observation est vérifiée et confirmée, y compris dans le cas du métal HiB (fig.28).

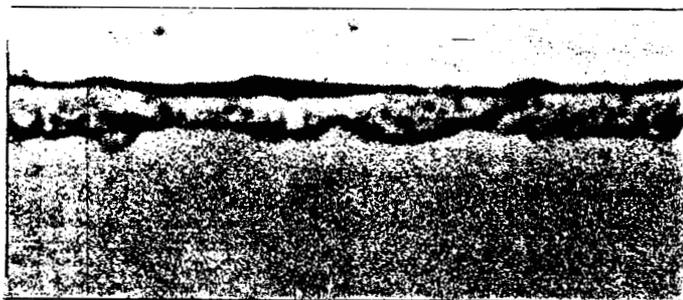
L'influence de la température semble moins nette, tout au moins dans la gamme étudiée (790 à 900°C). Les planches 3 et 4 montrent cependant qu'un accroissement de la température de traitement favorise l'apparition des nodules sombres et renforce le liseré situé à l'interface métal-oxyde.

L'épaisseur de la couche oxydée semble, pour sa part, peu affectée par ce dernier paramètre.

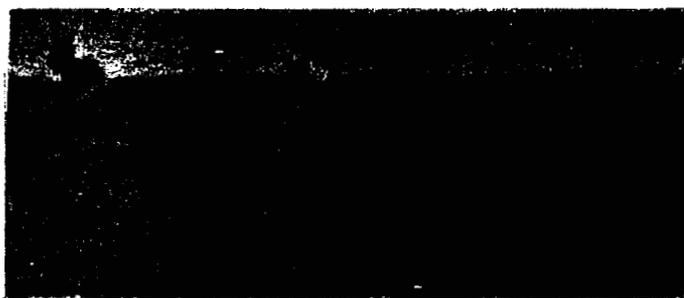
FIGURE 28 : INFLUENCE DU RAPPORT H₂O/H₂ SUR L'ÉPAISSEUR
TOTALE DE LA COUCHE OXYDÉE.

Température de traitement = 900 °C

10⁴ nm



H₂O/H₂ = 0,11



H₂O/H₂ = 0.34



H₂O/H₂ = 0,62

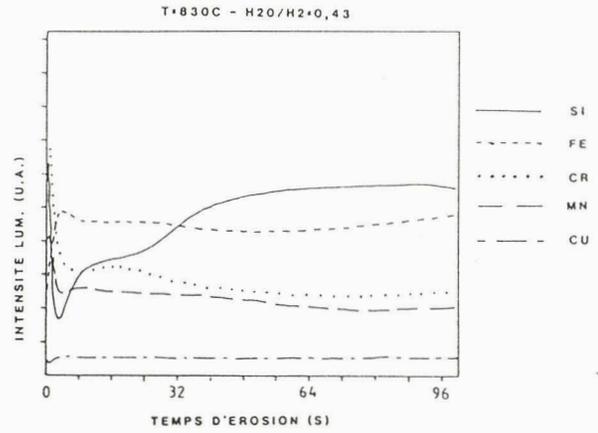
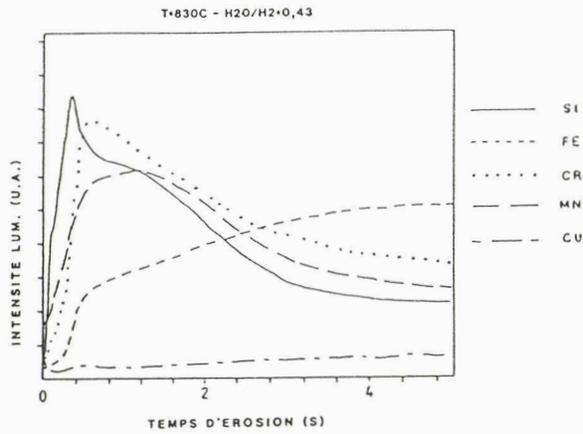


FIGURE 29 : ASPECT GENERAL DES COURBES S.D.L. DU METAL
C.GO DECARBURE.

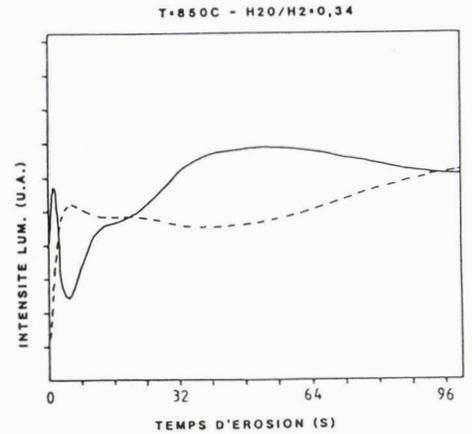
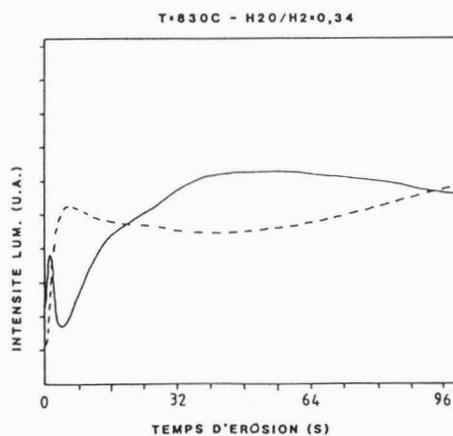
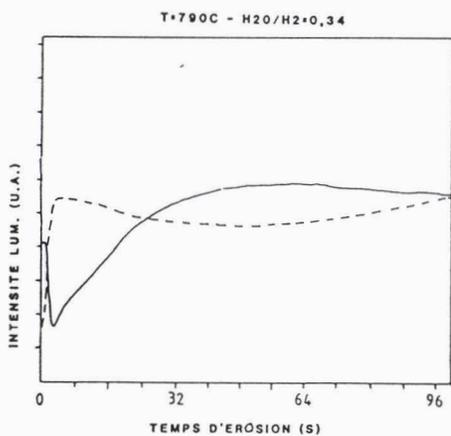


FIGURE 30 : EVOLUTION DE L'ASPECT DES COURBES S.D.L. EN
FONCTION DE LA TEMPERATURE DE TRAITEMENT
(Métal C.GO)

III.6.2 - Aspect analytique

=====
L'analyse morphologique de la couche oxydée, par spectroscopie à décharge lumineuse, révèle que celle-ci se compose de 4 sous-couches d'épaisseurs variables (fig.29). La répartition des éléments dans ces sous-couches est la suivante :

. Couche externe

Couche riche en silicium et manganèse, dont l'épaisseur n'excède pas quelques nanomètres (soit environ 4 secondes d'érosion S.D.L.). Dans le cas des nuances HiB, cette couche contient également de l'aluminium.

. Première couche intermédiaire

Guère plus épaisse que la précédente, cette couche contient presque exclusivement du fer, probablement à divers états d'oxydation.

. Seconde couche intermédiaire

L'épaisseur peut ici varier de quelques nanomètres à près de 500 nm selon les conditions de traitements. Les courbes S.D.L. de répartition du fer et du silicium présentent un palier, ce qui suggère l'existence d'un oxyde composé défini qui peut être soit de la fayalite Fe_2SiO_4 <16> soit de la clinoferrosilite $FeSiO_3$ <18>.

. Couche interne

Observée sur les courbes S.D.L. pour un temps d'érosion compris entre 30 et 100 secondes, cette partie est fortement enrichie en silicium. Il s'agit probablement d'une bande d'oxydation interne dans laquelle des nodules de silice SiO_2 ont précipité dans une matrice de fer métal métallique (cf chapitre IV-22).

Ces nodules correspondraient alors aux particules sombres observées sur les images en électrons secondaires.

Une observation par microanalyse X montre que la couche interne est limitée, dans sa partie inférieure, par un film de silice presque pure (bande noire sur les images en E.S.). Ce film protège le métal de base de toute oxydation ultérieure.

Pour parfaire notre connaissance de la couche oxydée et identifier la nature cristallographique des composés présents, une série de clichés de diffraction X sur métal décarburé est réalisée. Par ailleurs, les nodules oxydés sont caractérisés, après dissolution de la matrice par une solution de brome-méthanol, selon la méthode de Debye-Scherrer.

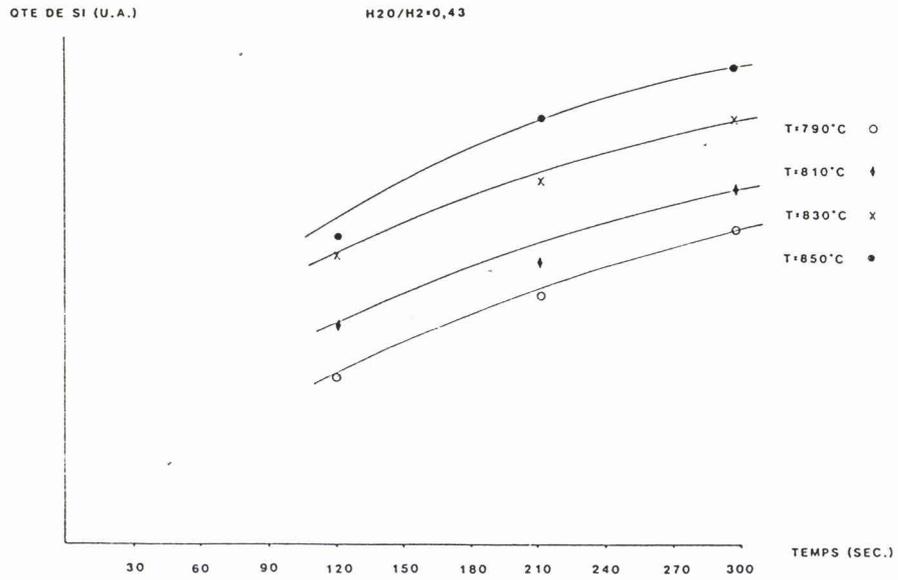
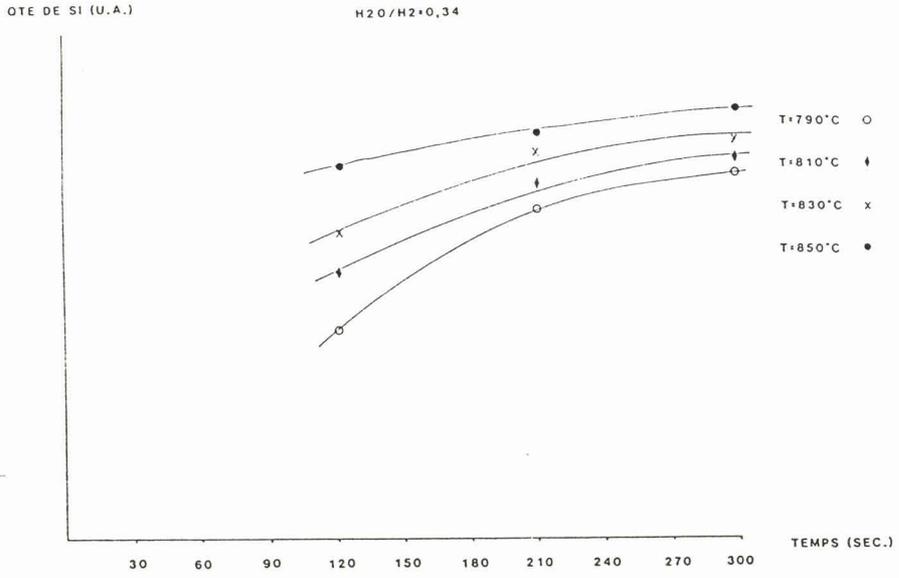


FIGURE 31 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE SILICIUM PRESENT
 DANS LA COUCHE D'OXYDE DE LA NUANCE C.GO
 (Mesure semi-quantitative par S.D.L.)

Aucune raie caractéristique (autre que celles du fer alpha) n'apparaît ni dans un cas ni dans l'autre, bien qu'un fond continu important soit détecté. Ce résultat indique que les oxydes sont soit sous forme amorphe (SiO_2), soit en quantité trop faible pour être identifiés (Fe_2SiO_4 , FeSiO_3 , etc...)

Les courbes S.D.L. obtenues pour différents traitements (fig.30) montrent qu'à rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et temps de séjour constant, la seconde couche intermédiaire devient d'autant plus importante que la température s'élève. Une évolution identique, bien que moins nettement marquée, intervient lorsque le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ augmente à température et temps constants.

L'observation des courbes brutes ne permet pas de remarquer d'évolution significative dans la partie interne de la couche oxydée. Il a donc été décidé d'effectuer une exploitation semi quantitative, par la mesure de l'aire couverte, des courbes S.D.L. de répartition du silicium (fig. 31).

Les faits suivants apparaissent alors nettement :

- La teneur en silicium de la couche interne croît avec la température,
- Pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ donné, cette teneur semble tendre vers une même valeur limite et ce, pour toutes les températures de traitement expérimentées. Cette particularité a déjà été observée par Marini et Abbruzzeze <19>.
- Une augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ entraîne une baisse de la vitesse de croissance de la teneur en silicium. Il apparaît cependant que la valeur limite devient alors plus élevée et que l'équilibre est atteint plus tardivement.

III.6.3 - Caractérisation de la couche externe - Etude X.P.S.

=====
La faible épaisseur de la partie externe de la couche oxydée (environ 5 nanomètres) rend son étude par S.D.L. ou microanalyseur X quasiment impossible. La nature physico-chimique de cette bande superficielle jouant un rôle essentiel dans les premières étapes de formation du "Glass-film", il nous est apparu nécessaire de trouver une méthode qui en permette une bonne caractérisation. La spectroscopie de photoélectron X, (X.P.S.), s'avère parfaitement adaptée à ce problème. La profondeur analysée n'excède pas quelques nanomètres et l'X.P.S. offre, de plus, l'avantage d'apporter d'intéressants renseignements sur l'état chimique des éléments observés. <21> <22>

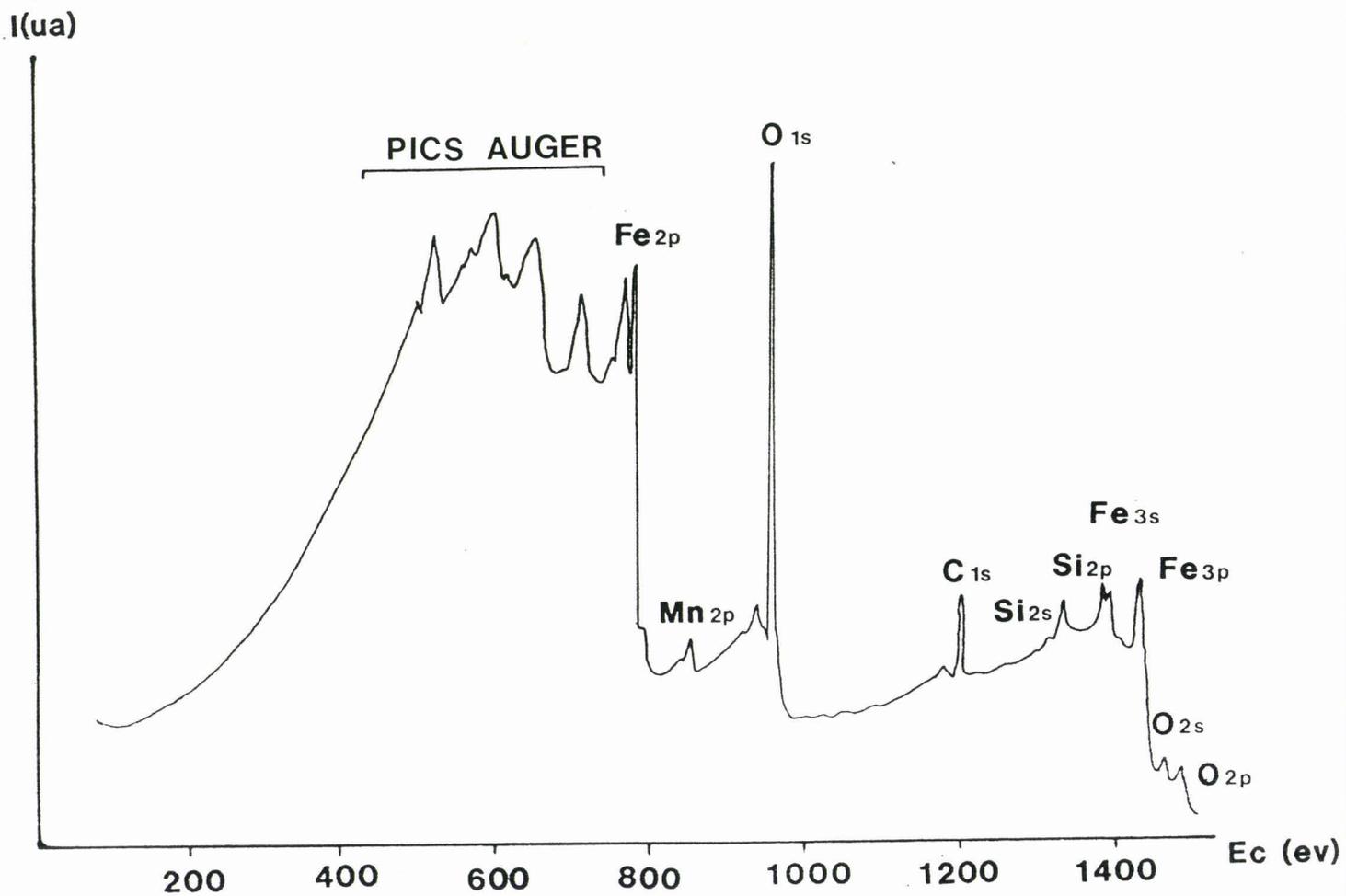


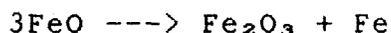
FIGURE 32 : SPECTRE X.P.S. GLOBAL D'UN ECHANTILLON DE METAL C.G.O. DECARBURE.
 (Excitation Al K α : Ec=1486,6 eV)

La nuance étudiée est du type CGO, d'épaisseur 0,30mm. Les échantillons subissent un cycle de décarburation en continu dans un four pilote. Cinq conditions opératoires sont expérimentées :

- | | | |
|---|--|-----------|
| 1 | H ₂ O/H ₂ = 0,26 | T = 810°C |
| 2 | H ₂ O/H ₂ = 0,34 | T = 810°C |
| 3 | H ₂ O/H ₂ = 0,43 | T = 810°C |
| 4 | H ₂ O/H ₂ = 0,34 | T = 810°C |
| 5 | H ₂ O/H ₂ = 0,34 | T = 810°C |

Le traitement complet, montée en température et refroidissement compris, dure environ 120 secondes. L'atmosphère de la zone de refroidissement est composée d'un mélange sec 75% H₂ + 25%N₂. Ce gaz, du type de celui utilisé industriellement, permet une réduction partielle de la couche superficielle.

La figure 32, relative à un spectre type d'une tôle CGO décarburee, confirme la présence en surface des trois éléments principaux qui constituent la nuance (Fe, Si, Mn). Le fer se présente soit sous forme métallique, soit sous forme d'hématite mais aucune trace de wüstite n'est détectée. Cette observation ne permet cependant pas d'affirmer que la wüstite ne s'est pas formée au cours du traitement. Il faut en effet s'attendre à une réaction de décomposition du type :



soit lors du stockage de l'échantillon, soit pendant l'analyse. Néanmoins, il paraît moins hasardeux de conclure à l'absence de fayalite Fe₂SiO₄, la stabilité de cette olivine étant bien supérieure à celle de la seule wüstite.

Les spectres X.P.S. ne donnant que peu de résultats directement utilisables, une exploitation semi-quantitative est entreprise. L'expression simplifiée du taux de comptage des photoélectrons reçus par le détecteur d'un spectromètre, issus d'une couche électronique z d'un élément i, dont la concentration est C_i (en % atomique), se met sous la forme du rapport des taux de comptage N_{iz} et N_{jz} de deux éléments i et j, où j représente l'élément de référence (soit ici le fer). <23>

$$\frac{N_{iz}}{N_{jz}} = \frac{C_i}{C_j} \cdot \frac{\tau_{iz}}{\tau_{jz}} \cdot \left(\frac{E_{iz}}{E_{jz}} \right)^{1,7}$$

τ_{iz} est la fraction du coefficient d'absorption μ_i , relatif à l'élément i seul, qui correspond à l'absorption du rayonnement par effet photoélectrique dans la couche z de l'élément i.

Conditions de traitement		Fe	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO
T°C	H ₂ O/H ₂	%	%	%	%
810	0,26	10	53	33	4
810	0,34	6	70	20	4
810	0,43	0	90	7	3
790	0,34	3	72	21	4
850	0,34	5	70	21	4

TABLEAU 6 : POURCENTAGE MASSIQUE DES COMPOSES EN SURFACE
EN FONCTION DES CONDITIONS DE TRAITEMENT.
(Mesure par X.P.S.)

Eiz est l'énergie cinétique du photoélectron provenant de la couche électronique z de l'élément i.

Des notations identiques sont utilisées par l'élément j.

Les résultats obtenus, exprimés en pourcentage massique de l'entité chimique, sont rassemblés au tableau 6. La reproductibilité des mesures est de 5 à 10 %.

La forte influence du rapport H_2O/H_2 est mise en évidence, tout spécialement sur les teneurs en SiO_2 et Fe_2O_3 . Il semble par contre que la température de traitement modifie peu la composition de la couche superficielle, tout au moins dans la gamme étudiée.

III.7 - DISCUSSION

Les chapitres précédents montrent bien la concomitance des phénomènes de décarburation et d'oxydation de surface. Il apparaît également que les conditions opératoires optimales sont très différentes selon que l'on veut privilégier l'un ou l'autre phénomène. La formation d'une couche oxydée riche en silice nécessite en effet un rapport H_2O/H_2 faible et une température de traitement élevée (fig. 33). Cependant, de tels paramètres entraîneront l'apparition d'un film trop mince et presque totalement imperméable aussi bien à la diffusion de l'oxygène qu'à celle du carbone.

Le cycle de traitement idéal nécessite donc des conditions différentes en début et en fin de four.

Début de four

Il faut ici adapter les paramètres à la décarburation du métal, ce qui signifie que le rapport H_2O/H_2 doit être suffisamment élevé ($> 0,4$) et la température correctement choisie ($810^\circ C$ à $830^\circ C$ selon les nuances). Une température trop faible ne permet pas une cinétique de décarburation suffisante tandis qu'une température trop élevée risque d'entraîner un blocage prématuré du phénomène.

Un traitement de 150 à 200 secondes dans de telles conditions permet d'abaisser la teneur en carbone du métal à moins de 30 ppm et de former une couche superficielle suffisamment épaisse bien que pauvre en silice et contenant trop d'oxydes de fer.

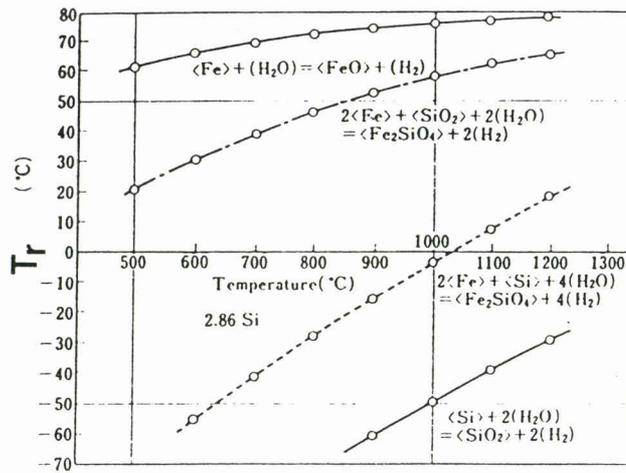


FIGURE 33 : RELATION ENTRE PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE
 (POINT DE ROSEE) ET TEMPERATURE
 (16)

Fin de four

Lorsque la décarburation proprement dite est achevée, il importe d'optimiser la qualité de la couche superficielle en effectuant une oxydation sélective du silicium, tout en réduisant une partie des oxydes de fer formés. Il est alors nécessaire de travailler avec un rapport H_2O/H_2 compris entre 0,05 et 0,3 et une température d'au moins $850^\circ C$. De telles conditions favorisent l'enrichissement en silice de l'interface métal-oxyde d'une part et de l'extrême surface du matériau d'autre part. De plus, la réduction superficielle de Fe_2O_3 augmente la rugosité et la porosité de la surface métallique, optimisant ainsi l'adhérence et la surface de contact, donc la réactivité de la magnésie déposée.

Ce type de traitement en deux stades, élaboré à partir de la théorie, n'a cependant pu être expérimenté sur le matériel existant. D'autres essais seront souhaitables pour confirmer son efficacité.

III.8 - TENTATIVE DE MODELISATION DU PROCESSUS DE DECARBURATION

Dans le but d'optimiser l'efficacité du cycle de décarburation, il apparaît des plus profitables d'élaborer un modèle mathématique qui permette de déterminer, avec une précision suffisante, la teneur en carbone résiduel d'une nuance donnée pour des conditions opératoires et une durée de traitement connues.

De nombreux travaux ont déjà été réalisés dans ce sens, les plus complets à ce jour étant probablement ceux de Marini et Abbruzzeze <19>, mais la complexité des formules obtenues et l'utilisation de paramètres fondamentaux difficilement quantifiables les rendent peu exploitables au niveau industriel.

Nous avons donc entrepris d'établir une relation semi-empirique permettant d'étudier la cinétique de décarburation des nuances CGO et HiB II dans des conditions industriellement envisageables, c'est à dire pour une température comprise entre 790 et $850^\circ C$, un rapport H_2O/H_2 compris entre 0,3 et 0,6 et une durée de traitement n'excédant pas quelques minutes.

La cinétique de la décarburation étant régie par les seuls phénomènes de diffusion, il est ici possible d'appliquer la seconde loi de Fick <24>

Soient :

a : Epaisseur de la tôle

x : Distance d'un point P de la tôle à une des faces

x = 0 sur une face - x = a sur l'autre face

C_0 : Teneur en carbone de la tôle d'origine

C : Teneur en carbone d'un point P (x,y,z) à l'instant t

D : Coefficient de diffusion du carbone dans la matrice à la température étudiée.

Il vient :

$$D\left(\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2}\right) = \frac{dC}{dt}$$

Dans le cas d'une tôle mince, le problème peut être ramené à une seule dimension, soit :

$$D \frac{d^2C}{dx^2} = \frac{dC}{dt}$$

Ce type d'équation différentielle est connu pour admettre des solutions de la forme :

$$f(x,t) = e^{-\omega Dt} (A \sin \omega x + B \cos \omega x) + cst \quad (1)$$

Dans notre cas de décarburation, et en faisant l'hypothèse qu'à la surface du matériau la teneur en carbone est proche de zéro, les conditions aux limites peuvent s'écrire :

$C(0,t) = 0$	donc	$B = 0$ et $Cst = 0$
$C(a,t) = 0$	donc	$\omega = n \frac{\pi}{a}$ (n entier)
$C(x,0) = C_0$	donc	$A = \frac{4}{\pi} C_0$

L'équation (1) devient alors :

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \cdot \left(e^{-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + \dots + e^{-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{a^2}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \right)$$

Lorsque t devient suffisamment grand ($t > 60$ sec.), les termes de degré n supérieur ou égal à 2 deviennent petits devant le terme de degré 1. Il est alors possible d'écrire l'équation (1) de manière simplifiée.

$$C(x,t) = \frac{4C_0}{\pi} \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \quad (2)$$

La teneur moyenne en carbone du matériau est donc donnée par :

$$C_m(t) = \frac{8 C_0}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}} \quad (3)$$

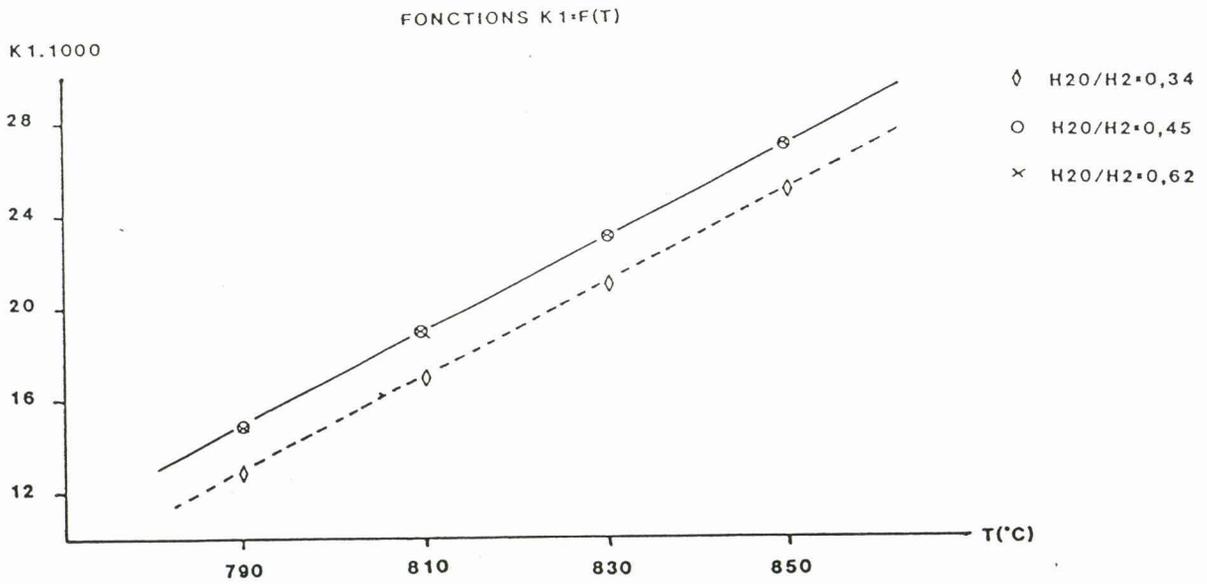


FIGURE 34 : EVOLUTION DE K_1 EN FONCTION DES PARAMETRES OPERATOIRES

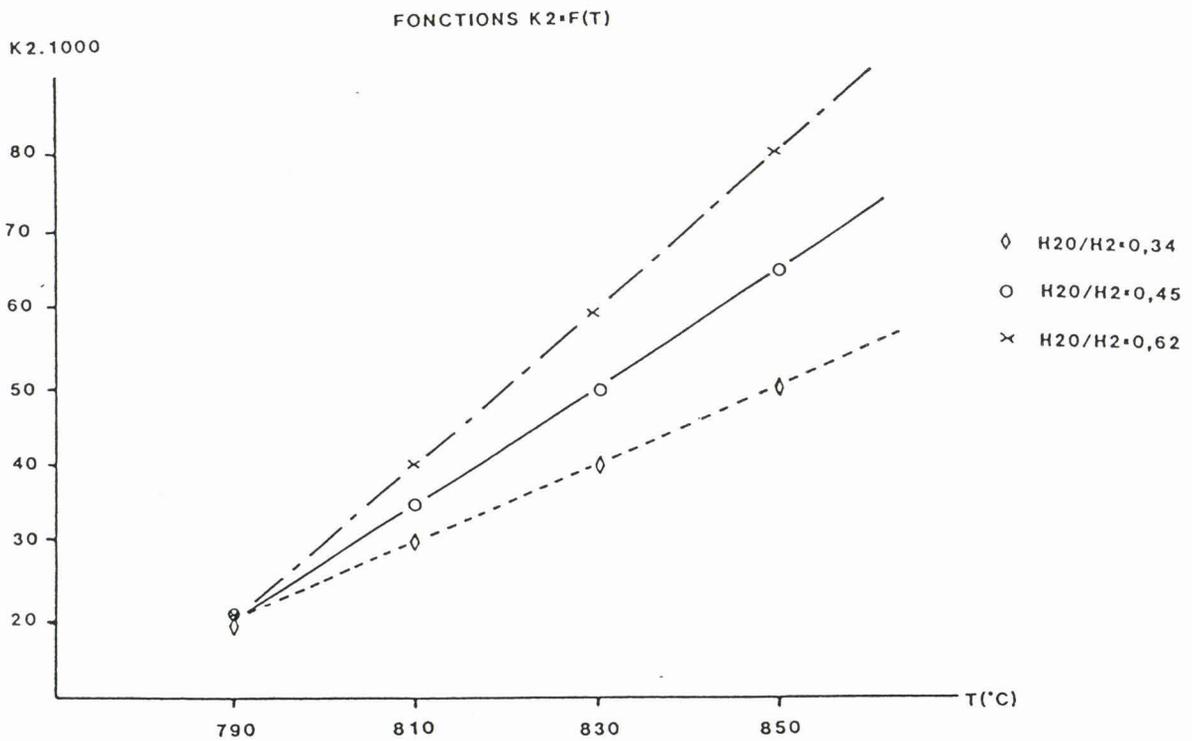


FIGURE 35 : EVOLUTION DE K_2 EN FONCTION DES PARAMETRES OPERATOIRES

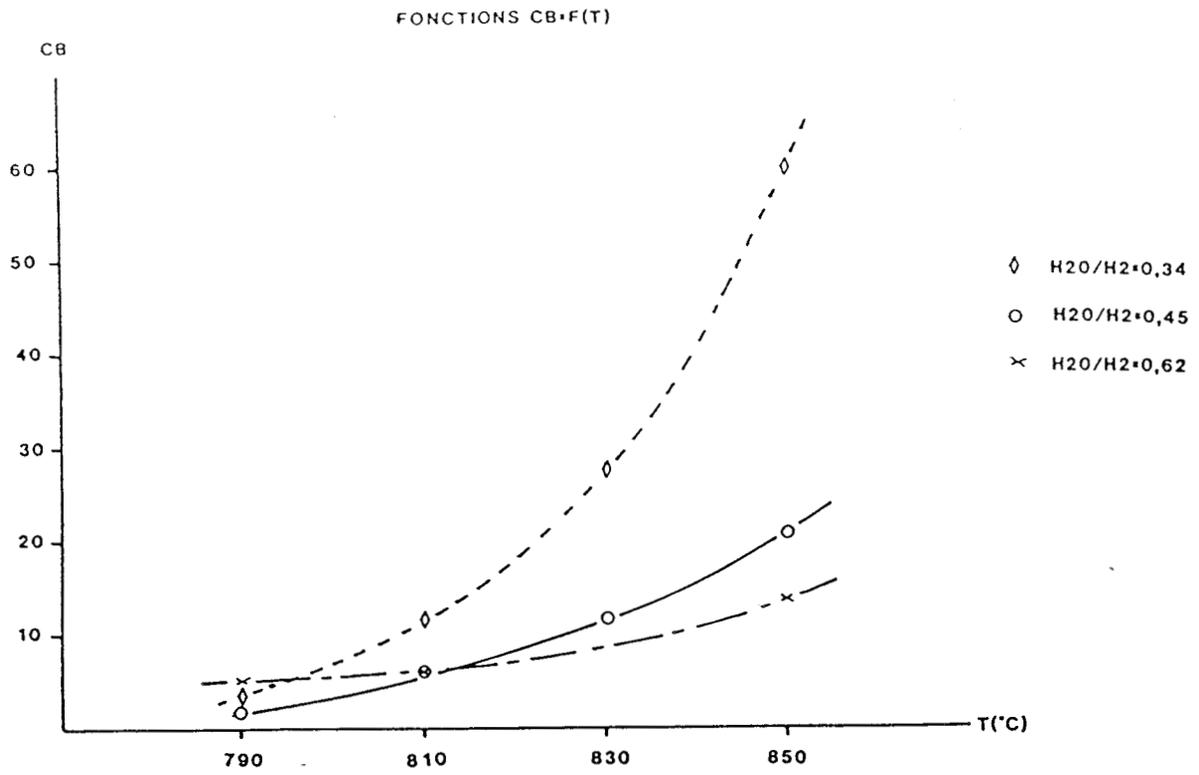


FIGURE 36 : EVOLUTION DE CB EN FONCTION DES PARAMETRES OPERATOIRES (Nuance C.G.O)

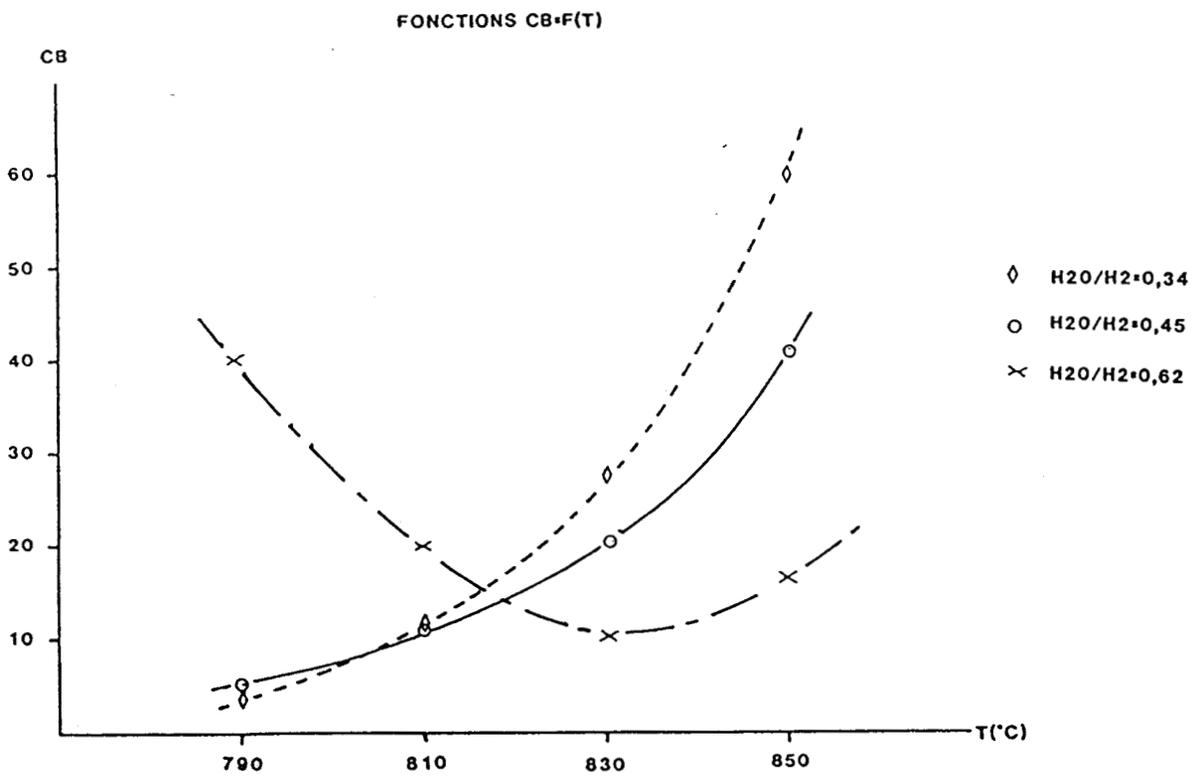


FIGURE 37 : EVOLUTION DE CB EN FONCTION DES PARAMETRES OPERATOIRES (Nuance HiB II)

L'équation (3) nous donne le moyen de prévoir l'évolution de la teneur en carbone dans le cas d'une diffusion libre de cet élément. Elle ne prend cependant pas en compte l'effet de blocage induit par la présence de silice à la surface du matériau. Une façon simple d'appréhender ce phénomène est de considérer qu'à chaque instant du traitement, une quantité C_x de carbone est retenue dans le métal du fait de la présence de la couche d'oxyde. C_x est fonction de la quantité de silice contenue dans la couche oxydée et obéira donc à une loi du type

$$C_x = A \cdot e^{-B/t} + Cst$$

En considérant que C_x est nul au début du traitement (pas de couches d'oxyde) et tend vers une valeur CB pour un temps infini, il vient :

$$C_x = CB e^{-B/t} \quad (4)$$

L'équation globale de décarburation sera donc de la forme :

$$C(t) = \frac{8Co}{2} \cdot e^{-K_1/t} + CB \cdot e^{-1/K_2 t} \quad (5)$$

Les figures 34 à 38 représentent l'évolution des trois paramètres K_1 , K_2 et CB en fonction des conditions opératoires. Ces courbes ont été obtenues à partir de la formule (5) et des résultats expérimentaux décrits au chapitre III.5.

K_1 représente la vitesse de "décarburation libre" du matériau. L'étude réalisée montre qu'il est égal à $(\pi^2/a^2) \cdot D$ et donc, qu'il est inversement proportionnel au carré de l'épaisseur de la tôle et évolue exponentiellement avec la température de traitement ($D = Ae^{B/T}$). Cependant, dans la gamme de température étudiée, l'approximation linéaire semble tout à fait acceptable et est retenue par souci de simplification.

L'écart observé sur K_1 entre $H_2O/H_2 = 0,34$ et $H_2O/H_2 = 0,45$ semble indiquer que, pour les faibles rapports H_2O/H_2 , l'hypothèse selon laquelle la décarburation est régie par les seuls phénomènes de diffusion n'est plus valable. Il faut alors prendre en compte la vitesse d'élimination chimique du carbone à la surface du matériau.

K_2 est caractéristique de la vitesse de formation de la couche d'oxyde dans les conditions étudiées. Il évolue linéairement avec la température et augmente avec le rapport H_2O/H_2 .

CB semble être le paramètre dont l'évolution est la plus délicate à prévoir. Il est fonction de la composition finale de la couche oxydée et de sa capacité à gêner la diffusion du carbone. CB augmente donc avec la teneur en Silice de la couche superficielle, c'est-à-dire pour les faibles rapports H_2/H_2 et les températures élevées.

Le cas de la nuance HiB II semble particulier. Il apparaît que ce matériau forme, à basse température et très haut rapport H_2O/H_2 , une variété d'oxyde particulièrement "impermeable". La nature chimique de cet oxyde n'a cependant pu être identifiée avec certitude.

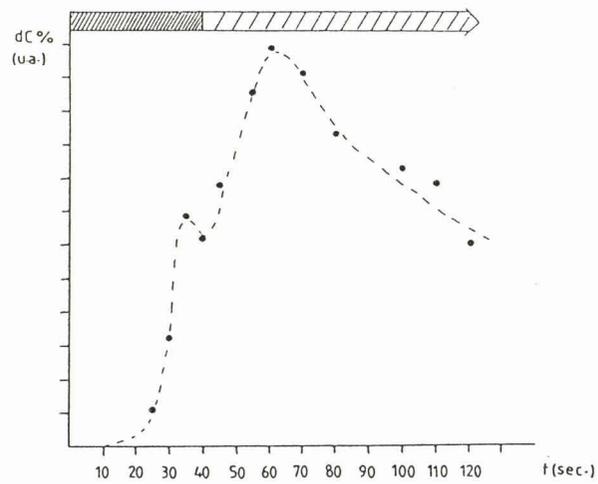


FIGURE 38 : MISE EN EVIDENCE DES DEUX ETAPES DE LA
 DECARBURATION .

(Nuance HiB II - Temperature = 830°C - H₂O/H₂ = 0,43)

III.9 - LES LIMITES DU MODELE PROPOSE

Le schéma que nous avons proposé pour expliquer le mécanisme de la décarburation s'avère bien vérifié par l'expérience, à la marge d'erreurs près, mais il n'est valable que sous certaines conditions :

- le matériau ne doit pas contenir de carbone précipité à la température de l'essai. Les vitesses de mise en solution des carbures paraissent en effet difficilement modélisables et ne sont pas prises en compte ici.
- le matériau doit présenter une structure monophasée. La présence d'autres phases perturberait en effet fortement la diffusion du carbone.
- la montée en température doit être aussi rapide que possible. Le modèle ne tient en effet pas compte de cette montée en température et suppose que le matériau est instantanément porté à la température de traitement.
- le modèle ne permet pas de connaître l'évolution de la teneur en carbone durant les soixante premières secondes du traitement. Ceci est dû au fait que les termes de degré supérieur ou égal à 2 ont été négligés lors du passage de l'équation (1) à l'équation (2).

Les premiers instants du traitement ne pouvant être modélisés, nous avons étudié l'évolution réelle que connaît la teneur en carbone d'une nuance HiB II dans des conditions de décarburation moyennes ($T = 830^{\circ}\text{C}$ - $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,43$). Il apparaît nettement (fig. 38) que la décarburation se produit en deux étapes. La première, qui intervient lors de la montée en température du métal, permet d'extraire environ 10 % du carbone total et n'était pas prévisible par l'étude que nous avons menée jusqu'ici. Ce phénomène, également observé par Marini et Abbruzzeze <19>, peut s'expliquer de diverses manières :

- élimination du carbone en solution solide avant la décomposition des carbures précipités.
- diffusion intragranulaire du carbone avant la recristallisation primaire.
- oxydation superficielle gênant la décarburation à basse température.

CHAPITRE IV : DISCUSSION - CONCLUSION

La recherche d'un revêtement performant et exempt de défaut constitue l'une des préoccupations essentielles des industriels dont le but est d'optimiser la qualité des tôles magnétiques C.G.O. et HiB. Si un procédé de fabrication acceptable a pu être mis au point dès les années 40, peu de travaux ont été effectués pour comprendre l'origine des défauts de surface et pour rechercher les moyens d'y remédier.

La formation du revêtement des tôles magnétiques à grains orientés intervient lors des trois dernières étapes de la fabrication. Chacune de ces étapes est étudiée en vu de son optimisation.

IV.1 - LA DECARBURATION

La couche d'oxyde qui se forme au cours du traitement de décarburation étant parfaitement compacte, l'oxydation du matériau est conditionnée presque exclusivement par les phénomènes de diffusion. La composition de la partie superficielle (environ 5 nm) de la couche ainsi que l'épaisseur totale de la zone chimiquement affectée semblent ne dépendre que du rapport H_2O/H_2 . Une atmosphère très humide entraîne la formation d'une couche oxydée épaisse dont la surface est composée majoritairement de Fe_2O_3 .

La composition de la couche d'oxydation interne dépend essentiellement de la température du traitement. Une température élevée ($850^\circ C$) favorise son enrichissement en silice et permet la croissance d'une couche intermédiaire probablement formée de fayalite.

La teneur (C_t), de carbone présent à l'instant t du traitement, peut être calculée grâce à la relation semi empirique :

$$C(t) = \frac{8C_0}{2} \cdot e^{-K1/t} + C_B \cdot e^{-1/K2t} \quad (5)$$

où C_0 est la teneur en carbone initial et $K1$, $K2$ et C_B sont des paramètres, fonctions des conditions opératoires et de la nature du matériau, qui prennent en compte la vitesse de diffusion du carbone dans la matrice et l'effet de blocage induit par la couche d'oxyde.

Le cycle industriel optimal, tant sur le plan de la décarburation que sur celui de l'oxydation superficielle, semble devoir se faire en deux phases : la première, à basse température et rapport H_2O/H_2 important, favorise l'épuration du métal et l'apparition d'une couche d'oxyde suffisamment épaisse tandis que la seconde, à température plus élevée et rapport H_2O/H_2 plus faible, permet l'enrichissement de cette couche en silice.

IV.2 - LE RECUIT SOUS CLOCHE

Deux défauts principaux peuvent apparaître au cours du recuit sous cloche lorsque les paramètres expérimentaux ne sont pas optimisés.

L'absence, totale ou partielle, de forstérite est due à une réduction excessive, soit de la silice si celle-ci ne peut se combiner suffisamment vite avec la magnésie, soit de la forstérite elle-même. Ces phénomènes interviennent :

- si la magnésie est trop peu réactive ou mal adhérente dans le premier cas. (faible activité, granulométrie grossière, mauvaise adhérence de la magnésie sur la tôle,...).
- si le cycle thermique est mal adapté dans le second cas (maintien trop long, à trop haute température, sous atmosphère trop réductrice).

Bien que leur mode d'action n'ait pu être déterminé, l'influence bénéfique d'additifs tels que TiO_2 ou $Na_2B_4O_7$ a été clairement mise en évidence.

La suroxydation locale du revêtement trouve son origine soit dans un apport excessif d'eau (magnésie trop hydratée), soit dans une quantité trop importante d'additif oxydant (type Cr_2O_3). La sensibilité à l'oxydation du métal décarburé constitue également un paramètre essentiel.

IV.3 - LA PHOSPHATATION

Le revêtement phosphaté de la nuance C.G.O (solution "Carlite") est composé, après cuisson, de métaphosphate de magnésium cristallisé. Le film de forstérite fournit le surplus de magnésie nécessaire à la formation de cette entité et conditionne ainsi la bonne adhérence du revêtement final.

Une cuisson imparfaite (moins de 30 secondes au dessus de $760^\circ C$) ne permet pas d'obtenir un film correct. Un gel phosphaté fortement hydrophile reste alors présent en quantité plus ou moins importante, gonfle en présence d'humidité, et se répand alors sur la tôle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <1> N.P. GOSS - U.S. Patent N°1 965559 (1934)
- <2> G. LORIN - La phosphatation des métaux - Ed Eyrolles, (1973)
- <3> G.C. EADIE - Commission of the European Communities, EUR 6647 (I), (1980), 276-310
- <4> B. FUKUDA & Al - I.E.E.E. Trans. on Magn., Vol Mag-17 (6), (1981), 2878-2880
- <5> M.H. HASELKORN - Rapport Interne A.R.M.C.O., (1979)
- <6> Nippon Steel Corp. - Brevet Français N°82 08814, (1982)
- <7> J. BEGUINOT - Thèse INPG, (1980)
- <8> H.F. RAMSTAD - F.D. RICHARDSON - Trans. of Met. Soc. of AIME, Vol. 221, (1961), 1021-1028
- <9> Nippon Steel Corp. - Rapports techniques
- <10> Nippon Steel Corp. - U.S. Patent N°1 251 827, (1968)
- <11> N. BARBOUTH - Techniques de l'Ingénieur, M 170, 1-15
- <12> J. BESSON - Ecole d'hiver du CNRS, Piau Engaly 1985 Ch. V
- <13> G. BERTRAND & Al - Ecole d'hiver du CNRS, Piau Engaly 1985 Ch. VII
- <14> J. BENARD - L'oxydation des métaux, Ed. Gauthier-Villars (1964)
- <15> J. DEBUIGNE - Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly 1985, Ch III
- <16> T. YAMAZAKI - Trans. ISIJ, Vol. 9 (1), (1969), 66-75
- <17> J.W. PARK & H.B. IM - J. Korean Inst. Metals, Vol. 23, (1985), 3-10
- <18> M. MORITO & T. ICHIDA - Corros. Science, Vol 17, (1977), 961-970
- <19> P. MARINI & G. ABBRUZZESE - J. Magn. & Magn. Mat., Vol 26, (1982), 15-21
- <20> P. ABELARD & V. GABIS - Actualité chimique, (Oct.75), 24-30
- <21> G. HOLLINGER & TRAN MINH DUC - Actualité chimique, (Nov.75), 15-22
- <22> J. TOUSSET - Techniques de l'ingénieur, P2625
- <23> B. OSDOIT - Rapport interne USINOR, (1964)
- <24> J.C. BAVAY - M.E.S. Revue de métallurgie, Vol. 7/8, (1985), 321-325

- <26> W.M. SWIFT & Al. - I.E.E.E Trans. on magn., Vol. Mag-11 (6), (1975), 1655-1660
- <27> J.G. BENFORD et F.A. MALAGARI - "Energie Efficient electrical Steels", Symposium AIME Pittsburg, (Oct. 80), 205-215

BIBLIOGRAPHIE

- Y. SHIMIZU & Al - European Patent N° 0047129, (1982)
- T. SATO & Al - I.E.E.E. Trans. ou Magn., Vol. Mag 14 (5), (1978), 350-352
- S. TAGUCHI - Trans. ISIJ, Vol 17, (1977), 604-615
- M.F. LITTMANN - J. Magn & Magn. Mat., Vol. 26, (1982), 1-10
- M. ROUBY - Traitement Thermique, 139-79, 27-36
- G.R. SPEICH & R.M. FISHER - Séminaire ASM, (Oct 65), 563-597
- T.H. SHEN - Met. Trans. A, Vol 17A, (1986), 1347-1351
- I. GABALLAH & Al - M.E.S. Revue de Métallurgie, Vol. 10, (1975), 735-743
- H.C. FIEDLER - J. Appl. Phys., Vol 50 (3), (1979), 2372-2374
- J.R. VAN WAZER - Phosphorus and its compounds, Vol 1, Interscience Publishers, (1958)
- E.L. GHALI & J.A. POTVIN - Corros. Science, Vol 12, (1972), 583-594
- J.D. EVANS & A.L. VON HOLLE - I.E.E.E. Trans. on Magn., Vol Mag-15 (6), (1979), 1580-1585
- M.F. LITTMANN - Magnetic Materials Conference, Illinois Institute of Technology, (Mai 83)

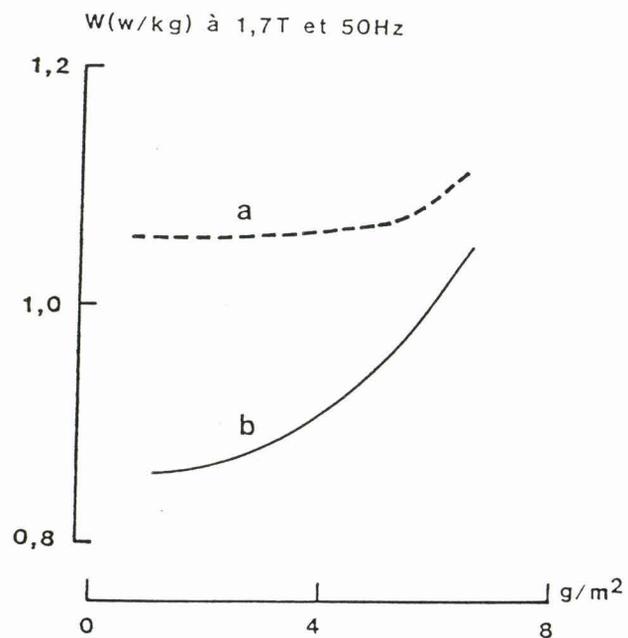


FIGURE 39 : INFLUENCE DU POIDS DU FILM DE FORSTERITE SUR
 LES PERTES MAGNETIQUES EN FONCTION DE L'EPAISSEUR
 DE LA TOLE (26)

a : 0,30 mm - b = 0,20 mm

ANNEXE

INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE DES TOLES A GRAINS ORIENTES
SUR LEURS PROPRIETES MAGNETIQUES

De nombreux facteurs sont connus pour influencer les pertes à vide des aciers au silicium à texture de Goss. Outre l'épaisseur du produit, l'induction et la fréquence de travail, les éléments les plus importants sont le degré de désorientation cristalline moyen, la pureté du matériau et la taille des grains secondaires. <25>

L'état de surface joue également ici un rôle essentiel. W.M. SWIFT et Al. <26> ont montré que la rugosité de surface et la présence de particules oxydées sous la surface métallique peuvent notablement dégrader les qualités magnétiques du produit. Ainsi, la formation du "glass-film", est à l'origine d'une augmentation des pertes à vide bien qu'une réduction significative des domaines à 180°C soit alors observée.

L'affinement des domaines magnétiques serait attribuable aux contraintes de traction résiduelles introduites par le revêtement de forstérite tandis que l'augmentation des pertes résulte du fait que l'induction n'est pas homogène à cause de la rugosité de surface et de la limitation de la magnétostriction <4>. L'influence néfaste d'une quantité excessive de forstérite est particulièrement sensible lorsque l'épaisseur de la tôle décroît (fig.39) ou que l'induction de travail augmente.

Le revêtement de forstérite doit donc être aussi mince que possible et présenter une interface lisse avec le métal de base pour ne pas perturber le déplacement des domaines magnétiques.

Mise en traction du métal par le revêtement phosphaté final

L'application d'une contrainte élastique de traction dirigée selon l'axe de facile aimantation [001] réduit d'autant plus les pertes totales que l'induction est élevée <9>. La réduction des pertes augmente avec la valeur de la contrainte appliquée et tend vers une limite.

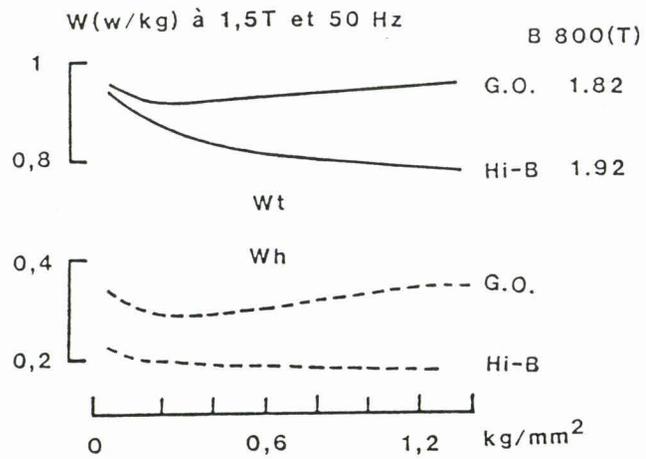


FIGURE 40 : EFFET DE LA PERMEABILITE ET DE LA VALEUR DE LA CONTRAINTE APPLIQUEE SUR LES PERTES TOTALES ET PAR HYSTERESIS DE TOLES C.GO ET HiB D'EPAISSEUR 0,35 mm A L'ETAT POLI CHIMIQUEMENT (9)

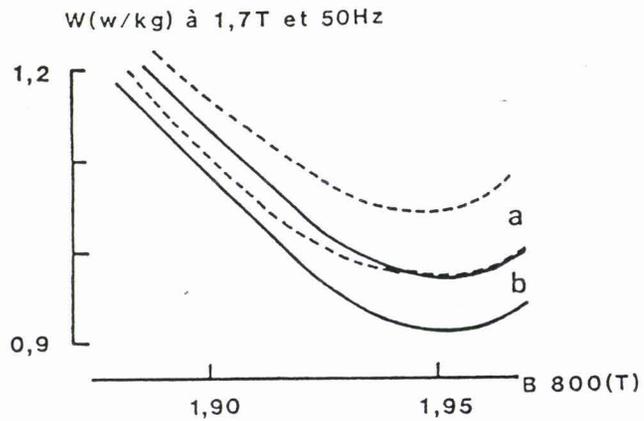


FIGURE 41 : VARIATION DES PERTES EN FONCTION DE L'INDUCTION (27)

- a : Tôle revetue du film de forstérite
- b : Tôle revetue du film de forstérite et d'un revêtement final induisant une contrainte équivalente de l'ordre de 1Kg/mm^2

La diminution des pertes concerne essentiellement les pertes par courant de Foucault et affecte surtout les tôles à haute perméabilité (fig.40). L'application d'une contrainte de traction longitudinale tend :

- à supprimer la structure magnétique supplémentaire, ce qui augmente la mobilité des parois à 180°C.
- à réduire la largeur des domaines magnétiques principaux <27>.

Industriellement, l'application d'une contrainte de traction parallèle à la direction de laminage est obtenue par formation, à la surface de la tôle, d'un revêtement phosphaté isolant, type S2 ou carlite 3, dont le coefficient de dilatation et le module de Young sont plus petits que ceux de l'alliage Fe-3%Si.

La réduction des pertes est maximum pour une induction voisine de 1,95 Tesla (fig.41). La valeur maximale de la réduction induite par la présence du revêtement final est moindre que celle résultant de l'application d'une contrainte équivalente de traction uniaxiale. Cette différence est liée à l'introduction par le revêtement de contraintes biaxiales produisant une force de traction maximum dans la direction de laminage.



RESUME

Le revêtement des tôles magnétiques à grains orientés (Fe + 3% Si) apporte une protection anti-corrosion mais aussi l'isolement électrique indispensable à leur utilisation dans des circuits empilés ou roulés.

La couche d'oxyde, qui se forme au cours du traitement de décarburation, est compacte et l'oxydation du matériau est conditionnée par les phénomènes de diffusion. La cinétique de décarburation obéit alors à une relation dérivée de la seconde loi de Fick. La composition de la partie superficielle de la couche d'oxyde, ainsi que l'épaisseur totale de la zone chimiquement affectée, sont fonctions du rapport H₂O/H₂ alors que la température de traitement conditionne la composition de la partie interne et son enrichissement en silice.

L'utilisation d'additifs tels que TiO₂ ou Na₂B₄O₇ favorise la réaction de cette silice avec la magnésie lors du recuit sous cloche. Un cycle thermique mal adapté au cours de ce traitement risque cependant soit d'empêcher la formation de la forstérite, soit de dégrader celle-ci pendant le maintien à haute température.

Le revêtement phosphaté final de la nuance C.GO (solution Carlite) est composé, après cuisson, de métaphosphate de magnésium cristallisé. Une cuisson imparfaite ne permet pas d'obtenir un film correct: un gel fortement hydrophile reste alors présent, gonfle en présence d'humidité, et se répand alors sur la tôle.