

N° d'ordre : 197

50376  
1988  
9

50376  
1988  
9

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le grade  
de  
Docteur Spécialité Sciences des Matériaux

par

Urbain

TCHISSAMBOT - GOMA

## DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME FER-ZINC



Soutenue le 25 février 1988  
devant la commission d'examen.

MM. R. COHEN-ADAD	Président
G. NOWOGROCKI	Rapporteur
J. FOCT	Rapporteur
P. PERROT	Directeur de thèse
J.-C. VACHER	Examineur
J.-C. CHARBONNIER	Examineur

## INTRODUCTION

Dans le cadre général des études entreprises au Laboratoire de Métallurgie physique sur les problèmes posés par la galvanisation des aciers au silicium en bain de zinc pur ou allié, il est vite apparu nécessaire d'obtenir des informations sur les équilibres des phases à l'intérieur des diagrammes ternaires ou quaternaires basés sur le système binaire Fe-Zn.

En l'absence de toute donnée relative à un diagramme ternaire, il peut être intéressant de faire appel au calcul, mais cela nécessite une connaissance aussi précise que possible des binaires constitutifs.

Un examen rapide de la littérature consacrée au binaire Fe-Zn montre une évolution surprenante du diagramme au cours du temps et ceci, malgré son utilisation intensive et sa très grande importance dans les problèmes de galvanisation.

Ce n'est en effet que vers 1982 que sa forme définitive fut fixée par KUBASCHEWSKI (13). C'est sur ce diagramme, actuellement admis que nous nous appuierons

Les données thermodynamiques relatives aux différentes phases du système Fe-Zn ne sont pas inexistantes, mais elles sont souvent éparses, contradictoires et surtout en désaccord avec le diagramme. En particulier, elles ne permettent pas de rendre compte des températures de disparition des différents composés définis.

Le travail que nous allons exposer consiste à proposer, à partir des résultats de la littérature et de nos propres essais, une description thermodynamique de toutes les phases du système fer-zinc, qui soit compatible avec le diagramme tel qu'il est actuellement accepté.

Le plan proposé est donc le suivant :

Chapitre I : EVOLUTION DU DIAGRAMME FER-ZINC

Chapitre II : LES SOLUTIONS

Chapitre III : COMPOSES INTERMETALLIQUES

Chapitre IV : DIAGRAMMES METASTABLES

Chapitre V : LES COMPOSES NON STOECHIOMETRIQUES

Chapitre VI : TRANSITION ORDRE-DESORDRE

CHAPITRE I

EVOLUTION DU DIAGRAMME FER-ZINC

Le diagramme des phases du système Fe-Zn a fait l'objet de présentations diverses au fil des années et, même en 1987, il ne semble pas encore définitif. Les seules grandeurs solidement établies sont d'ordre structural, mais du point de vue thermodynamique, très peu de données sont connues.

En 1936, HANSEN (1) proposa un diagramme constitué de trois phases :  $\eta$  (zinc pur),  $\delta$  de formule  $\text{Fe Zn}_7$  (11.5% Fe at.) dont le point de transformation péritectique est à 647°C et enfin  $\Gamma$  de composition comprise entre  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  et  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  (19.3 - 22.6% Fe at.) et dont la température de fusion non congruente est de 765°C.

La même année, TRUESDALE et al. (2) publient des résultats sur le liquidus du système Fe-Zn, annoncent des points péritectiques à 672 et 782°C, un eutectique à 419.4°C pour 0.021% Fe (at) et montrèrent que la solubilité du fer dans le zinc solide est très faible et inférieure à 0.01% Fe (at).

La méthode utilisée pour la détermination de la position de ce liquidus est l'analyse thermique simple et avec trois alliages (9.2, 12.6 et 22.6% Fe at.).

Les travaux de SCHRAMM (3) confirment l'existence des phases précédemment découvertes :

$\delta$  (7.3 à 13.2% Fe at.),  $\Gamma$  (22.6 - 30.2% Fe at.), puis mettent en évidence une nouvelle phase  $\zeta$  (7.0 - 7.2% Fe at.).

L'année suivante SCHRAMM (4,5) proposa une légère modification en introduisant une variété  $\delta$  à haute température, phase dont l'existence n'a pas été confirmée par la suite. Tous ces

résultats ont été confirmés par des recherches en microscopie, des mesures en analyse thermique différentielle puis par diffraction des rayons X.

En 1961, les travaux de STADELMAIER (6) sont venus préciser ceux de SCHRAMM.

Rien de nouveau n'apparut pour modifier ce diagramme quand, en 1970 BUHLER et al. (7) par la méthode basée sur la diffusion donnèrent les compositions des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_1$ , et  $\zeta$ . Ils utilisèrent la microscopie et des mesures de microdureté pour caractériser ces phases. L'intervalle de composition donné est pour  $\zeta$  : 6.7 - 7.8 ;  $\delta_{1p}$  : 8.8 - 10.0 ;  $\delta_{1k}$  : 12.4 - 13.4 et pour  $\Gamma$  : 22.0 - 36% at.Fe. Ils séparèrent donc la phase  $\delta$  en deux phases baptisées  $\delta_{1p}$  et  $\delta_{1k}$ . La même année, HORSTMANN (8) présente un nouveau diagramme ne différant pas de celui de SCHRAMM que par la forme de la boucle  $\gamma$ .

En 1972, GHONIEM (9) sépare également  $\delta$  en  $\delta_{1p}$  et  $\delta_{1k}$  sur la base d'analyse par microscopie, d'analyse différentielle et de mesures de microdureté.

Il utilisa les mêmes données que BUHLER et al. mais ne retrouva pas la phase  $\delta$  à haute température signalée par SCHRAMM. GHONIEM confirme par diffraction des rayons X l'identité des phases  $\delta_{1p}$  et  $\delta_{1k}$ .

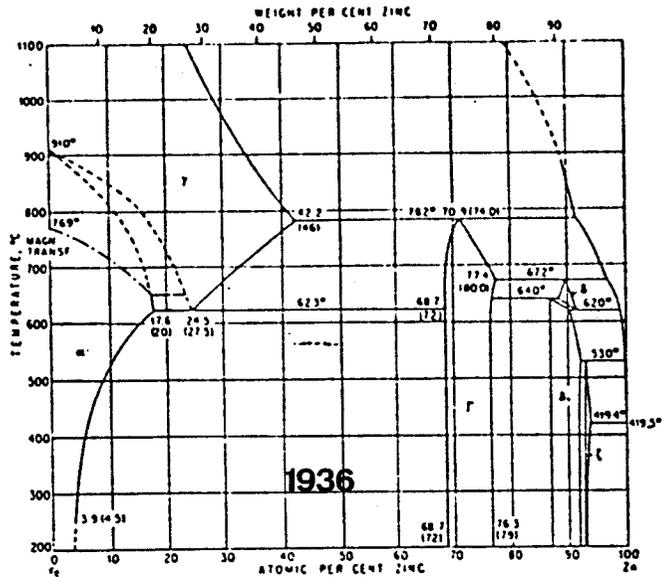
En 1974, BASTIN et al. (10) proposèrent un diagramme avec une nouvelle phase  $\Gamma_1$ , située entre les phases  $\Gamma$  et  $\delta_1$  et dont le domaine de composition à 380°C s'étend de 18.5 - 23.5% Fe at. La température de disparition de cette phase est proche de

550°C. Pour BASTIN et al., les limites de la phase  $\gamma$  aux températures de 400 et 600°C sont respectivement 24 et 22% Fe at..

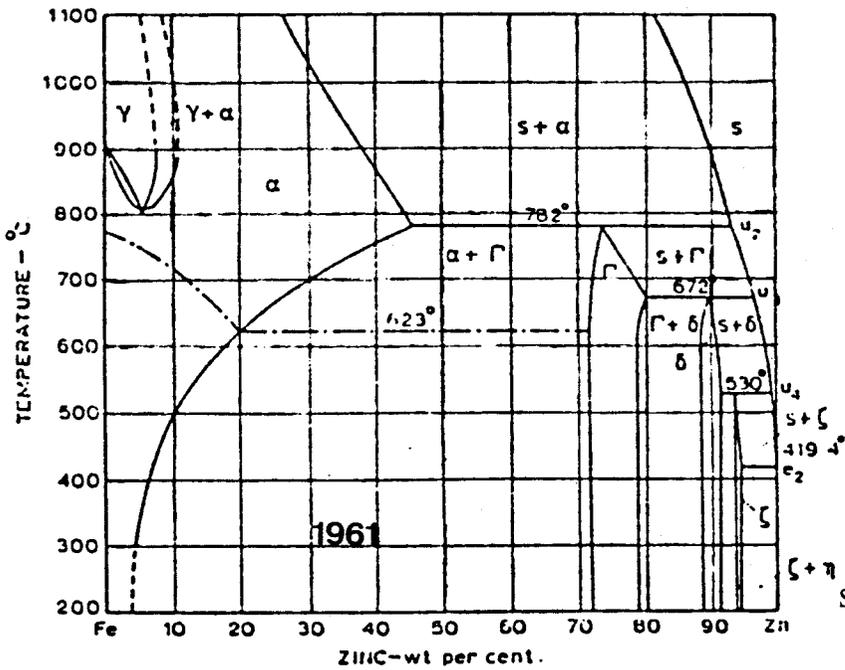
Ces mêmes auteurs (11) en 1976 présentent le même diagramme mais avec quelques modifications sur les domaines de composition. Quelques points sont précisés par FERRIER (12) en 1978.

Finalement en 1982, O. KUBASCHEWSKI (13) sur la base d'une analyse critique des travaux antérieurs, présente un diagramme sinon définitif, du moins largement accepté. Il est constitué de deux phases  $\Gamma$  (appelées  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ ), une seule phase  $\delta$  et une phase  $\zeta$ . Trois de ces phases ( $\Gamma_1$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ ) ont une fusion non congruente, la quatrième ( $\Gamma_2$ ) se décomposant en  $\Gamma_1 + \delta$ .

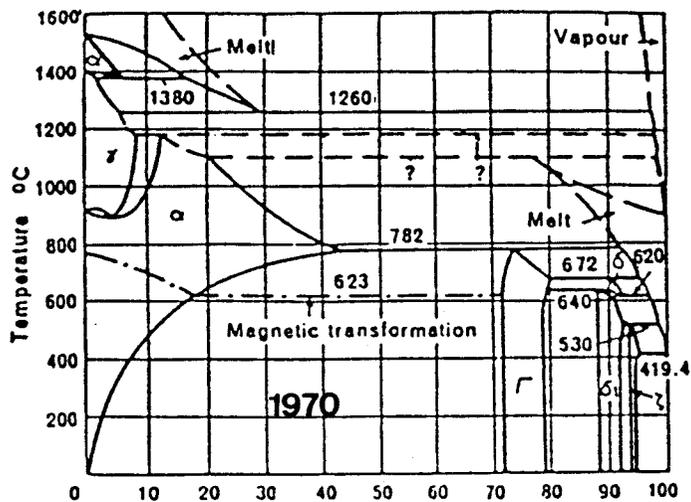
Dans le diagramme de KUBASCHEWSKI, la boucle  $\gamma$  ne présente pas de minimum, mais il s'agit de la partie du diagramme pour laquelle les arguments expérimentaux sont les plus faibles.



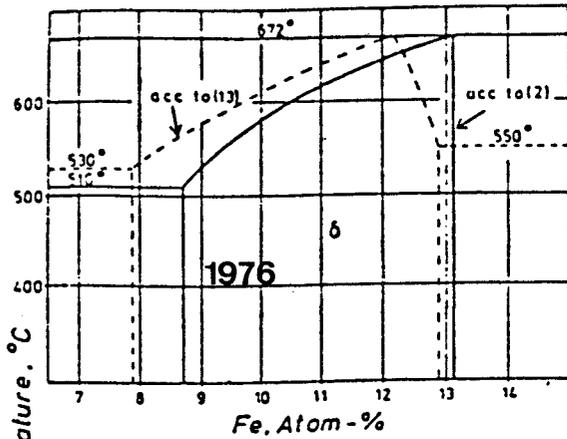
SCHRAMM



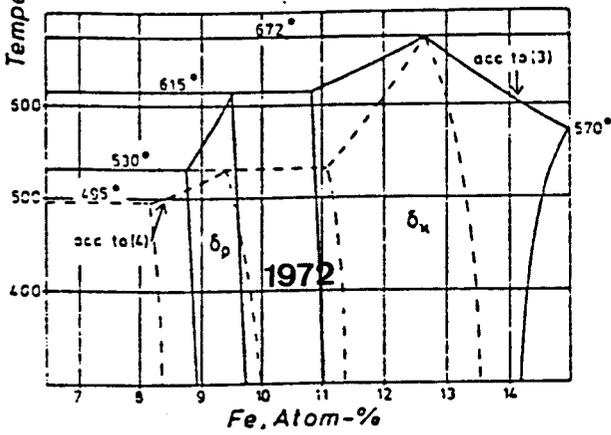
STADELMAIER



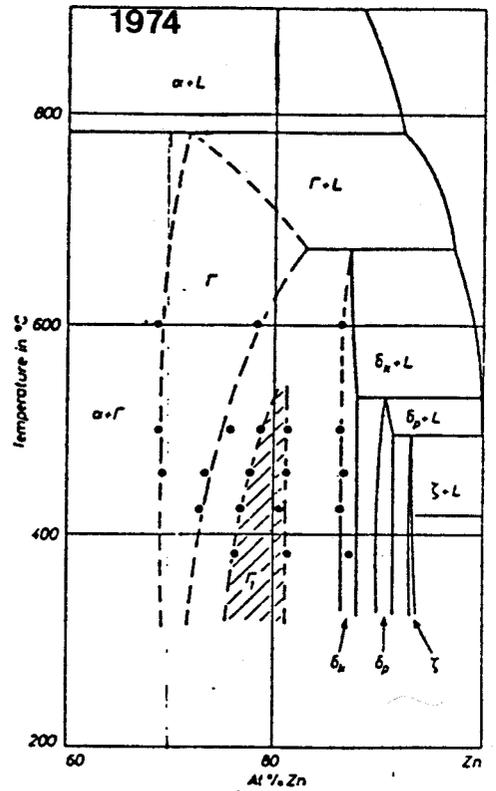
BUHLER



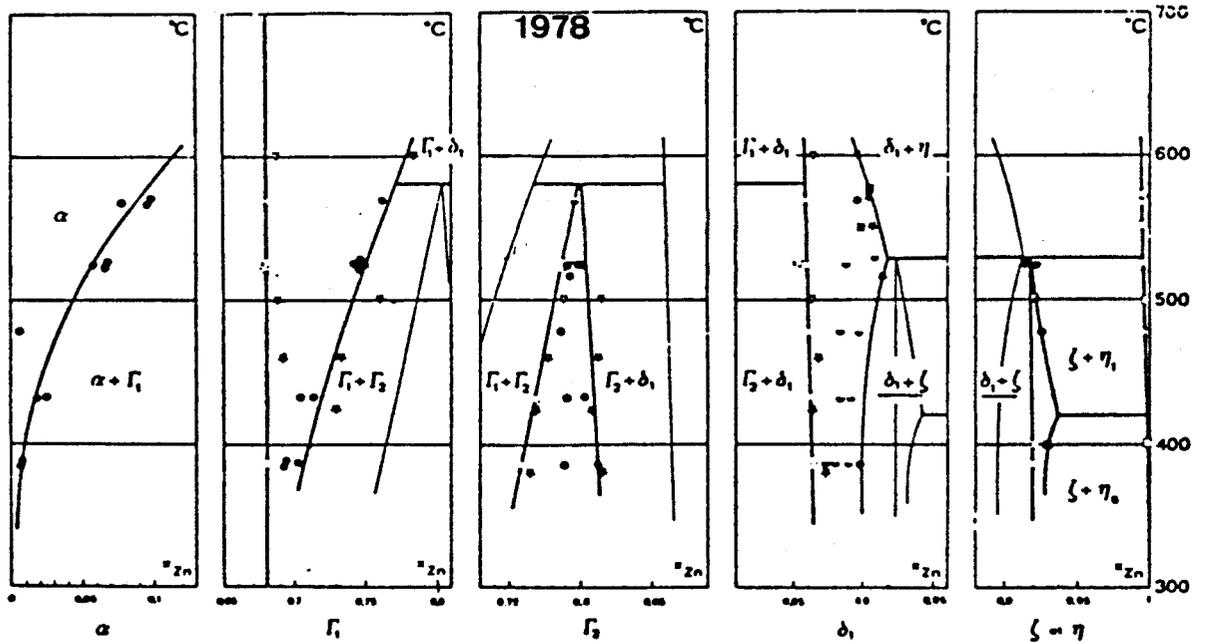
BASTIN



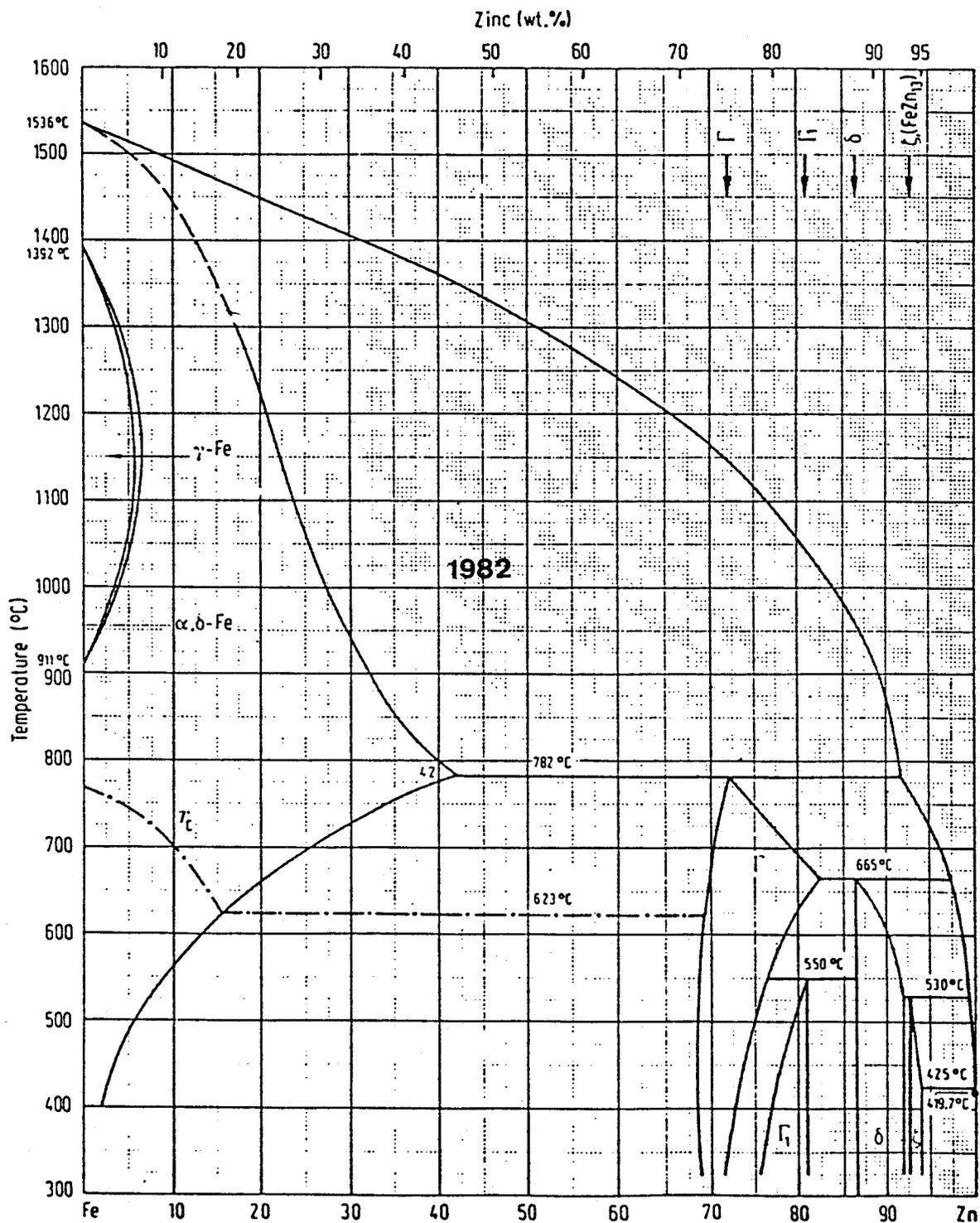
GHONIEM



BASTIN



FERRIER



KUBASCHEWSKI

CHAPITRE II

LES SOLUTIONS

## A> LA SOLUTION SOLIDE ALPHA

### 1/ La phase alpha aux basses températures :

Les études thermodynamiques relatives au système Fe-Zn, peu nombreuses, ont été effectuées au-dessous de 1173°K. CIGAN (14) mesure par la méthode d'effusion, la pression de vapeur de zinc dans l'intervalle de température 320-360°C dans le but de déterminer les propriétés thermodynamiques de la phase alpha. WRIEDT (15) mesure lui aussi les tensions de vapeur de zinc dans cette phase aux températures de 976, 1030, 1066 et 1173°K en utilisant une technique de mesure de point de rosée. Elles font apparaître une forte déviation positive à l'idéalité, signe d'une interaction répulsive entre les atomes de fer et de zinc. D'autres observations, principalement sur les résultats d'analyse par spectrométrie Mössbauer de CRANSHAW (16). MONTREUIL et EVANS (17) confirment qualitativement ce résultat. Enfin, TOMITA et al. (18) mettent également en évidence par des mesures de pression de vapeur entre 973 et 1073°K l'écart positif à l'idéalité des solutions solides  $\alpha$ .

Nous disposons ainsi d'un ensemble de mesures ponctuelles relatives au système Fe-Zn qui nous permettra de proposer une expression de l'enthalpie libre de formation de la solution solide  $\alpha$ .

Le domaine d'existence de la phase  $\alpha$  est relativement important, puisque le fer peut dissoudre jusqu'à 42% Zn à 1055°K, mais la solubilité  $x_{Zn}^{\alpha s}$  décroît rapidement avec la

température. L'expression de  $RT \ln x_{Zn}^{as}$  ne suit pas une loi simple en fonction de la température ce qui implique l'existence d'interactions complexes dans les solutions solides, vraisemblablement liées à la transition magnétique du fer. Il pourrait être intéressant d'utiliser le modèle de KRUPKOWSKI :

$$\ln \gamma_1 = \omega(T) (1 - X_1)^m \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = \omega(T) \left\{ (1 - X_1)^m - \frac{m}{1-m} (1 - X_1)^{m-1} + \frac{1}{m-1} \right\} \quad (2)$$

Ce modèle s'applique particulièrement bien aux systèmes présentant à la fois un écart positif à la loi de RAOULT et une asymétrie structurale. Il a été appliqué avec succès par MOSER (19), HAJRA et SINHA (79) à plusieurs alliages liquides à base de zinc. L'équation 1 s'applique au constituant de faible rayon atomique, autrement dit au fer ( $r_{Fe} = 1.26 \text{ \AA}$ ,  $r_{Zn} = 1.38 \text{ \AA}$ ),  $m$  est un paramètre d'asymétrie généralement compris entre 1 et 2. Le système est d'autant plus symétrique que  $m$  est plus voisin de 2, cette valeur correspondant aux solutions régulières.

Une valeur  $m > 2$  s'observe dans les systèmes présentant un écart négatif à l'idéalité, ce qui implique alors  $\omega(T) < 0$ .

L'application de ce modèle aux résultats de WRIEDT n'est pas satisfaisante. La valeur la plus acceptable pour le paramètre  $m$  devrait être comprise entre 2 et 3.

Il semble donc plus réaliste d'exprimer l'enthalpie libre d'excès de dissolution du zinc dans la solution solide  $\alpha$  par un développement limité, les paramètres ajustables étant fonction de la température.

$$\ln \gamma_{Zn} = X_{Fe}^2 (A - B X_{Fe})$$

L'intégration de la relation de GIBBS-DUHEM donne

$$\ln \gamma_{Fe} = X_{Zn}^2 (A - B/2 - BX_{Fe})$$

avec

$$A = \alpha - \frac{\beta}{T} = 4.534 - \frac{5161.337}{T} \quad B = \gamma - \frac{\delta}{T} = 4.294 - \frac{6672.433}{T}$$

D'où l'expression de l'enthalpie libre d'excès de mélange du fer  $\alpha$  et du zinc  $\alpha$ .

$$\Delta G^{xs}/j.mol^{-1} = X_{Fe} X_{Zn} ((1.995T + 12562)X_{Fe} + (19.846T - 15174)X_{Zn})$$

Que nous pouvons mettre sous la forme du polynôme de Redlich-Kister.

$$\Delta G^{xs}/j.mol^{-1} = X_{Fe} X_{Zn} \sum_{v=0}^n (X_{Zn} - X_{Fe})^v L^v(T)$$

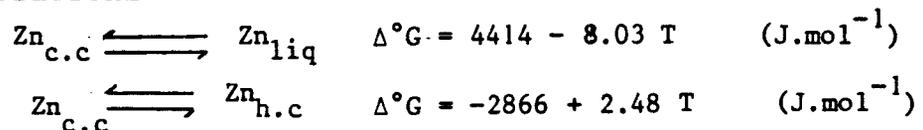
où

$$L^v(T) = A^v + B^v T$$

Les coefficients  $A^v$  et  $B^v$  indépendants de la température sont liés respectivement aux valeurs d'enthalpie et d'entropie d'excès de mélange.

Les états standards sont le fer et le zinc purs sous leur variété allotropique  $\alpha$  cubique centrée.

Il est possible de modifier l'état de référence du zinc à l'aide des relations :



Le tracé à différentes températures des courbes donnant  $\Delta G_{m\alpha}$  en fonction de la composition fait apparaître aux températures les plus faibles trois extrema, ce qui correspond à la présence d'une démixtion métastable de la solution solide  $\alpha$ .

Les limites des solutions solides en équilibre s'obtiennent en traçant la tangente commune ; les limites de la courbe spinodale correspondent aux abscisses des points pour lesquels  $\frac{d^2 \Delta G_{m\alpha}}{dx^2} = 0$ , ou encore aux extrema des courbes

activité-concentration. Le point critique du mélange ( $T_c = 793 \text{ K}$   $x_c = 0.26$ ) se traduit sur la courbe activité-composition par un point d'inflexion avec tangente horizontale  $da/dx = 0$  et  $d^2a/dx^2 = 0$ . fig (1).

La présence de cette lacune de miscibilité métastable à été mise en évidence par certains observateurs.

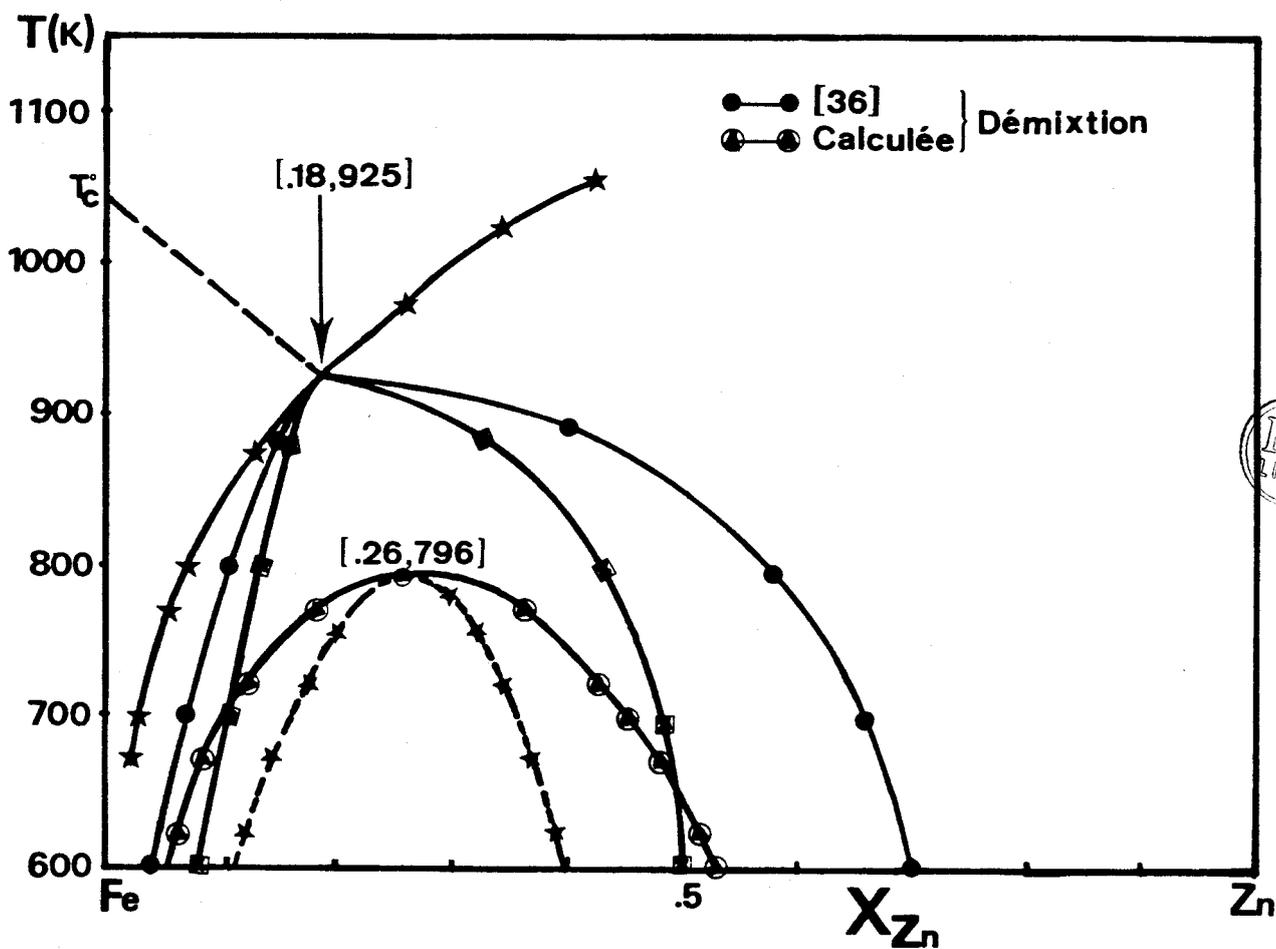
La précipitation de la phase  $\gamma_1$  à partir d'une solution solide  $\alpha$  sursaturée se fait par un mécanisme de précipitation discontinue en fines lamelles qui a été observé par HORNBOGEN (20) puis par PREDEL et FREBEL (21,22). Cette précipitation de  $\gamma_1$  s'accompagne de la formation transitoire d'une solution solide  $\alpha$  sursaturée qui a été observée par DAUPHIN et PERROT (23) sur des solutions solides contenant initialement 20 et 32% Zn recuites à 688 K.

figure 1 : Courbes de démixtion métastable.

NISHIZAWA

Calculé

Cette figure montre également les courbes spinodales.



## 2/ La phase Alpha aux températures élevées :

La description précédente n'intégrait que les résultats expérimentaux obtenus au-dessous de  $1173^{\circ}\text{K}$  ; il était donc nécessaire de vérifier la possibilité de l'extrapoler impunément aux températures supérieures. Cette vérification constitue la première partie de notre travail qui a été menée à bien.

Le principe des expériences que nous avons réalisées consiste à placer une plaquette de fer pur dans une atmosphère sous potentiel chimique de zinc imposé. Il s'établit à l'interface solide-gaz un équilibre. La mesure de la concentration superficielle de zinc donne immédiatement une relation entre l'activité du zinc et sa concentration.

Bien que dans la plupart des cas le potentiel du zinc ait été engendré par du zinc pur vapeur, nous avons fait quelques essais avec du chlorure, ce qui nous a amené au préalable à effectuer un montage de préparation du chlorure d'hydrogène. fig (2).

### PRINCIPE DU MONTAGE :

Le chlorure d'hydrogène gazeux est engendré par une réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide sulfurique, puis séché sur du  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Au moyen des données de BARIN et KNACKE (24) nous avons calculé les enthalpies libres de formation des chlorures de fer et de zinc fig (3). On montre aisément que la réaction du gaz chlorhydrique sur le zinc se fait facilement

figure 2 : Dispositif expérimental à HCl.

- a- réserve à HCl.
- b- manomètre à mercure.
- c-  $\text{CaCl}_2$ .
- d-  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- e- enceinte de réaction.
- t- vers le tube scellé.
- p- vers la pompe à vide.

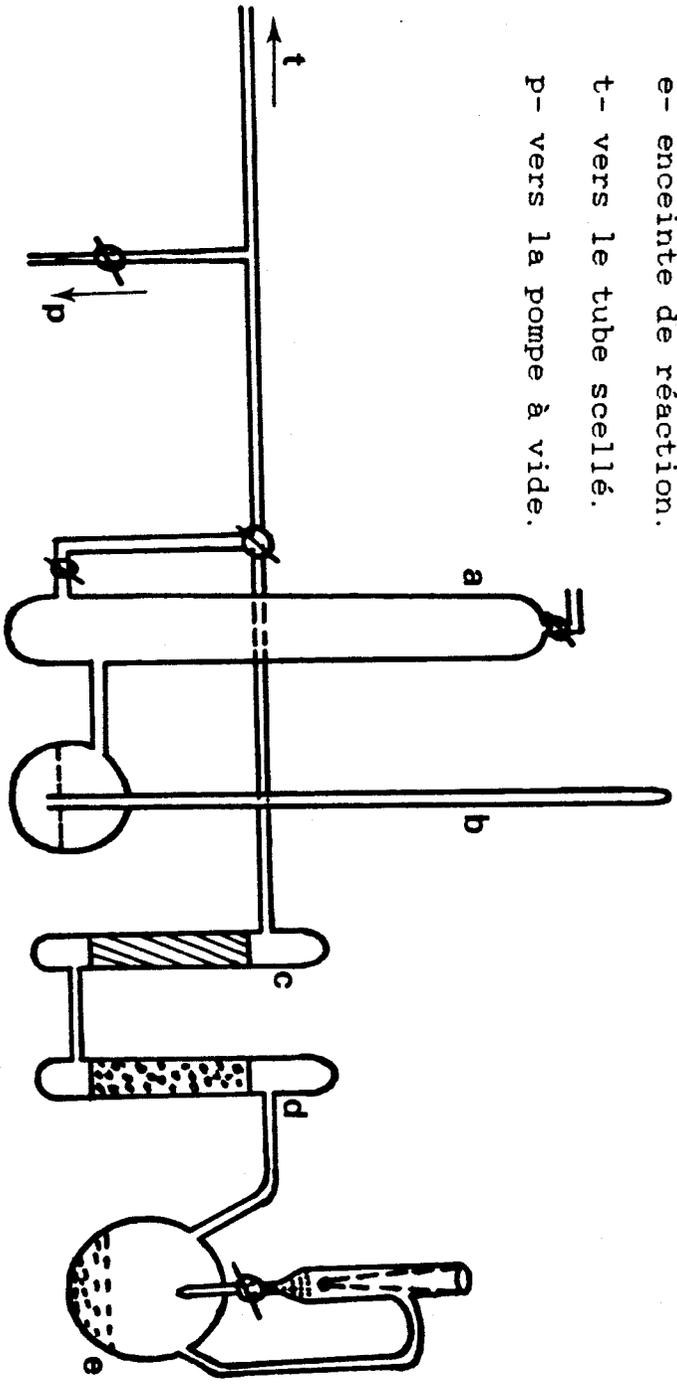
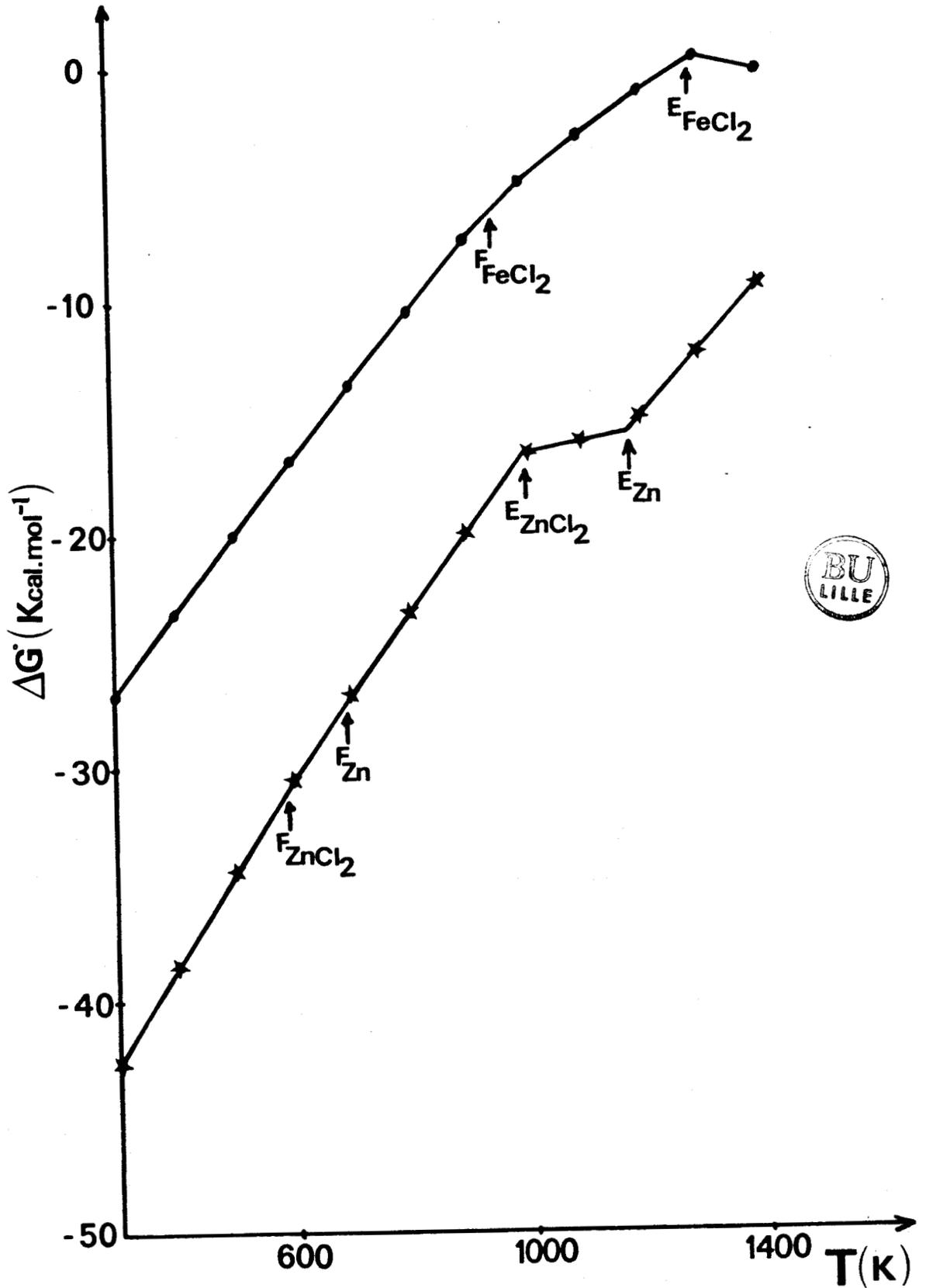


figure 3 : Enthalpie libre de réaction de Fe et Zn avec HCl en fonction de la température.



et la pression partielle du chlorure de fer gazeux formé à l'équilibre est en effet suivant la température beaucoup plus faible que la pression partielle du chlorure de zinc.

L'utilisation de cette technique permet d'imposer de très faibles potentiels de zinc, donc d'obtenir des échantillons de fer ne contenant qu'une très faible concentration superficielle en zinc.

### 3/ Utilisation d'un gradient de température :

La plupart des échantillons que nous avons préparés l'ont été par cette technique. En effet, le but principal étant de vérifier s'il était possible d'extrapoler aux températures supérieures l'expression analytique de la solution solide  $\alpha$  obtenue à basse température, nous avons besoin d'échantillons dont la concentration superficielle était relativement riche en zinc.

Le fer à galvaniser est placé dans la zone chaude du tube (puits) tandis que le zinc est placé dans la zone froide (source). Le potentiel de zinc imposé est directement fonction de la température de la source. Il s'établit rapidement un équilibre entre la surface de l'échantillon et l'atmosphère.

L'examen du profil de diffusion du zinc dans le fer permet d'obtenir la concentration superficielle du zinc. La connaissance de la pression de zinc dans l'ampoule donne l'activité thermodynamique du zinc dans le fer par la relation :

$$a_{\text{Zn}} = P_{\text{Zn}} / P_{\text{Zn}}^0$$

où  $P_{Zn}$  est la pression de vapeur de zinc imposée dans l'ampoule et donnée par la relation de KUBASCHEWSKI (25) :

$$\log P_{Zn}/\text{atm} = 9.5672 - 1.2742 \log T - \frac{6676.4}{T}$$

$P_{Zn}^0$  est la pression de vapeur du zinc pris dans son état de référence, à la température de la zone chaude.

Il est souvent pratique, à partir du moment où nous nous intéressons à la phase  $\alpha$  du diagramme Fe-Zn, de choisir comme état de référence le zinc pur cubique centré.

(Rappelons que la phase stable du zinc solide est hexagonale presque compacte).

## B> LA TRANSITION MAGNETIQUE

Il est connu que la solubilité d'un élément d'alliage dans une solution solide terminale est généralement approximée par une relation linéaire entre le logarithme de la solubilité et l'inverse de la température.

Cependant, cette équation de type Arrhenius représente mal le comportement des solutions solides  $\alpha$ , spécialement au voisinage de la température de CURIE. Il en est de même des alliages  $\alpha$ -FeX avec X = Be (26,27), Cu (28,29) et P (27,30) ou  $\alpha$ -CoX avec X = Al, Ti et Zn (27).

HARVIG et al. (31) sont les premiers à décrire cette anomalie dans le cas de solubilité du Cu dans le Fe $_{\alpha}$  en faisant une analyse thermodynamique sur la base du modèle de ZENER-HILLERT.

### 1/ Modèle de ZENER-HILLERT :

Le modèle consiste à séparer les composantes magnétique et non magnétique de l'enthalpie libre des solutions solides  $\alpha$ -FeX. La composante non magnétique est décrite par un modèle de solution régulière et l'on approche la composante magnétique par une modification de la description du fer  $\alpha$  pur comme l'ont proposé ZENER (32), HILLERT et al. (33), WEISS (34) et KAUFMAN (35).

POUR LE FER PRIS DANS SON ETAT STANDARD (indice "o")

$${}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha} = |{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}|_{nm} + |{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}|_{mag}$$

avec

$$|{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}|_{mag} = |{}^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}|_{mag} - T |{}^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}|_{mag}$$

Les composantes magnétiques ont été déterminées expérimentalement par WEISS et TAUER (34). La figure (4) représente la variation de  $|{}^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}|_{mag}$  en fonction de la température.

Dans le domaine paramagnétique (désordonné), les spins magnétiques sont totalement découplés et l'entropie magnétique tend vers une valeur constante de 9 J/mol K .

La figure (4) donne également la variation de  $|{}^{\circ}H_{Fe}^{\alpha}|_{mag}$  en fonction de la température.

Dans le domaine paramagnétique, la contribution de l'enthalpie magnétique est faible et peut être négligée.

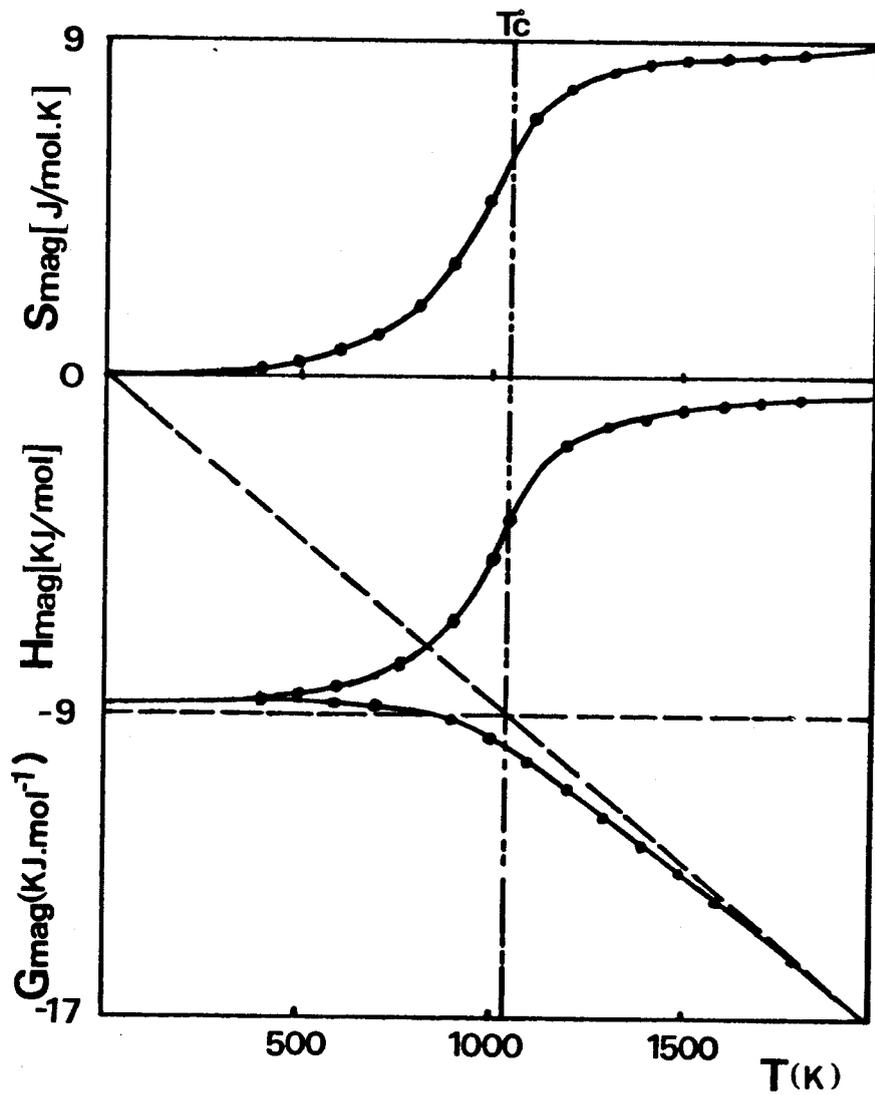
Dans le domaine paramagnétique, la contribution magnétique à  ${}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}$  se réduit donc à :

$$|{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}|_{mag}^p = - T |{}^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}|_{mag}^p = - 9 T$$

Dans le domaine ferromagnétique au contraire, la contribution magnétique à l'entropie est négligeable tandis que la contribution enthalpique est constante, d'où

$$|{}^{\circ}G_{Fe}^{\alpha}|_{mag}^f = - {}^{\circ}T_c |{}^{\circ}S_{Fe}^{\alpha}|_{mag}^p = - 9 {}^{\circ}T_c$$

figure 4 : Variation de  $S_{mag}$ ,  $H_{mag}$  et  $G_{mag}$  en fonction de la température.



2/ Terme magnétique de la solution solide :

L'enthalpie libre comporte une contribution magnétique et une contribution non magnétique :

$$G^\alpha = G_{nm}^\alpha + G_{mag}^\alpha$$

Le terme  $G_{nm}^\alpha$  est approximé par le modèle de la solution régulière.

Le terme magnétique à été déterminé à partir du comportement du fer pur en supposant la température de Curie fonction linéaire de la composition :

$$T_c = {}^\circ T_c + \Delta T_{Zn} \cdot x_{Zn}$$

où  $x_{Zn}$  est la fraction atomique du zinc dissous dans le fer.

$\Delta T_{Zn}$  est le paramètre traduisant l'effet magnétique du zinc :

$$\Delta T_{Zn} = -630^\circ K.$$

L'enthalpie libre de la solution solide  $\alpha$  devient donc (36) :

$$G^\alpha = \{ |G_{Fe}^\alpha|_{nm} + |G_{Fe}^\alpha(T')|_{mag} - \Delta T_{Zn} |S_{Fe}^\alpha(T')|_{mag} \cdot x_{Zn} \} \cdot x_{Fe} + x_{Zn} |G_{Zn}^\alpha|_{nm} + \{ |\Omega_{FeZn}^\alpha|_{nm} + \Delta T_{Zn} (|S_{Fe}^\alpha(T')|_{mag} - |S_{Fe}^\alpha|_{mag}^p) \} \cdot x_{Zn} x_{Fe} + RT(x_{Zn} \ln x_{Zn} + x_{Fe} \ln x_{Fe})$$

Le paramètre d'interaction magnétique est :

$$|\Omega_{FeZn}^\alpha|_{mag} = \Delta T_{Zn} (|S_{Fe}^\alpha(T')|_{mag} - |S_{Fe}^\alpha|_{mag}^p)$$

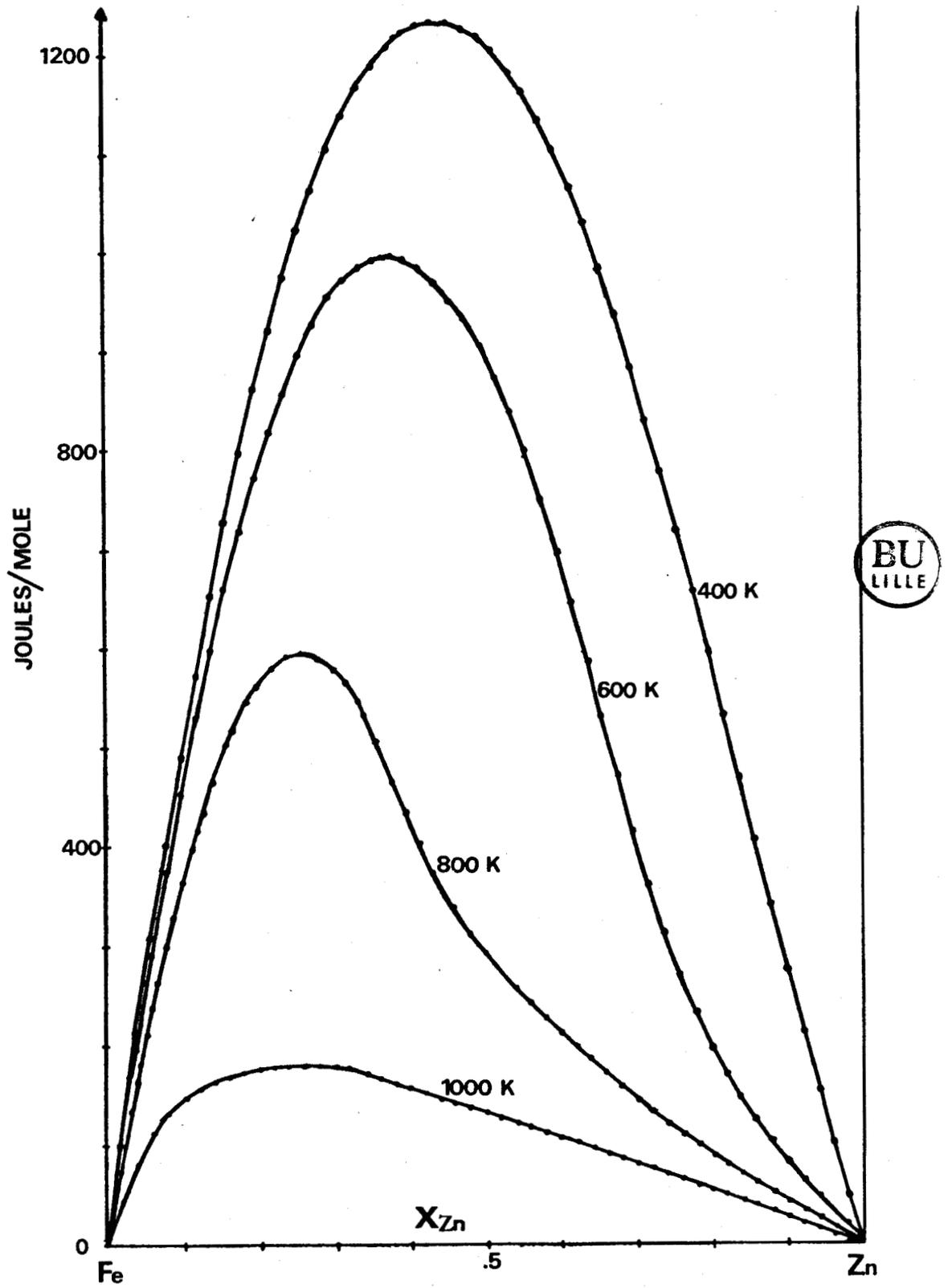
où  $T'$  est une température corrigée pour tenir compte des effets magnétiques de l'élément d'alliage ; elle est donnée par

$$T' = T - \Delta T_{Zn} \cdot x_{Zn}$$

comme  $\Delta T_{Zn} = -630^\circ K$ , on a naturellement  $T' > T$ .

Ce modèle suppose implicitement les solutions régulières, mais peut être généralisé sans difficulté.

figure 5 : Variation de  $\Delta G_m^{xs}$  en fonction de la concentration à différentes températures.



Par contre, NISHIZAWA et al. (36) partant de l'expression de KIRCHNER et al. (37) obtenue à partir des données expérimentales de WRIEDT ont tenu à ajouter la contribution magnétique, ce qui conduit à une lacune de miscibilité qui perd sa forme parabolique pour s'orner d'une "corne" dirigée vers le point d'intersection du solvus avec la courbe de transition magnétique fig (1).

Nous pouvons cependant remarquer que la contribution magnétique est implicitement contenue dans les résultats expérimentaux.

A partir de l'expression expérimentale de l'enthalpie libre de mélange de la solution solide  $\alpha$ , nous avons cherché à atteindre la contribution non magnétique en soustrayant la contribution magnétique calculée précédemment, soit :

$$\Delta G_{\text{mag}}^{\text{xs},\alpha} = x_{\text{Zn}} x_{\text{Fe}} \Delta T_{\text{Zn}} \{ |S_{\text{Fe}}^{\alpha} (T')|_{\text{mag}} - |^{\circ}S_{\text{Fe}}^{\alpha}|_{\text{mag}}^{\text{p}} \}$$

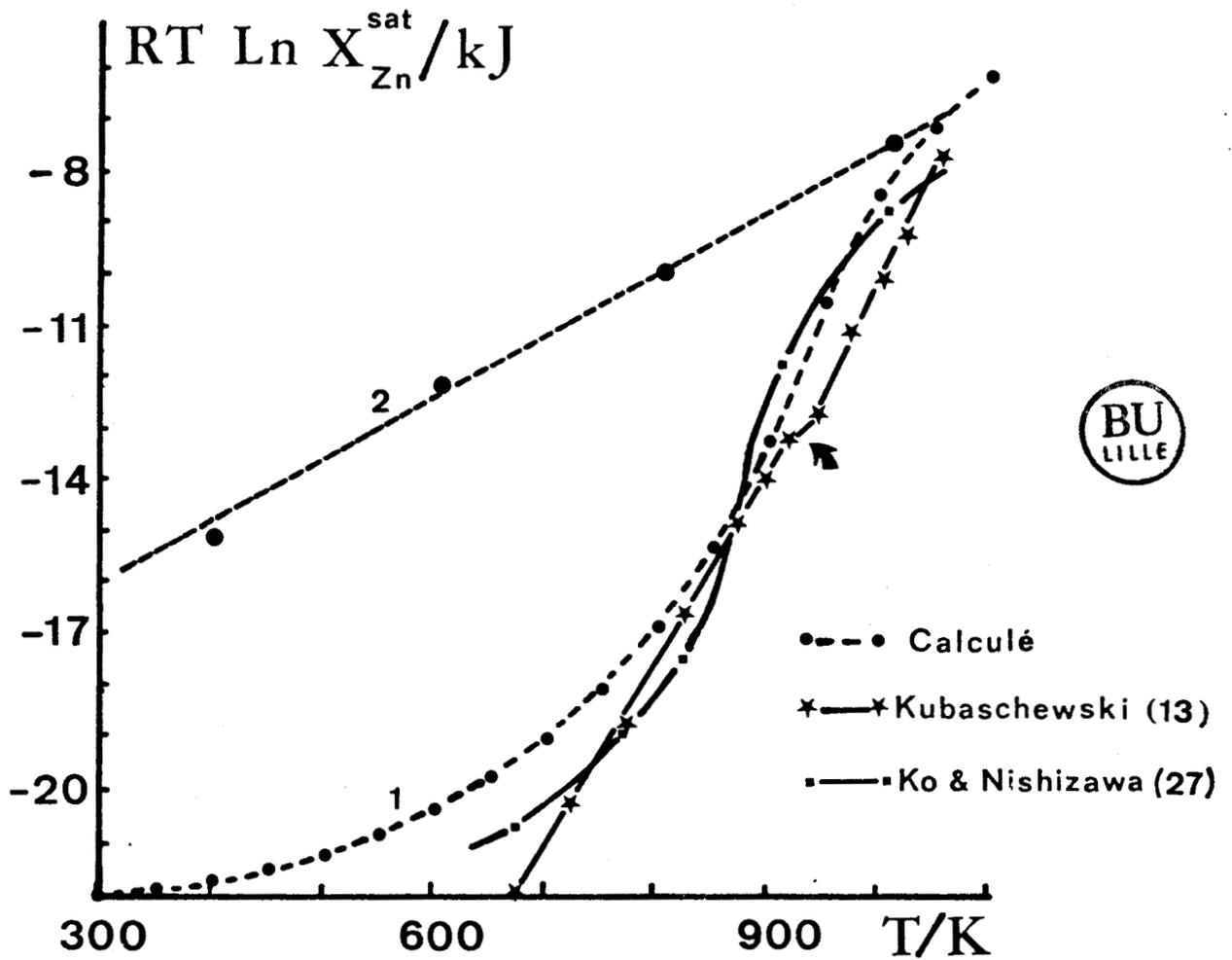
La figure (5) représente pour diverses températures la contribution magnétique à l'enthalpie libre d'excès de mélange. La contribution non magnétique à l'enthalpie libre de mélange est donc donnée par :

$$\Delta G_{\text{nm}}^{\alpha} = RT(x_{\text{Zn}} \ln x_{\text{Zn}} + x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}}) + x_{\text{Zn}} x_{\text{Fe}} (L^0 + L^1(x_{\text{Zn}} - x_{\text{Fe}})) - \Delta G_{\text{mag}}^{\text{xs},\alpha}$$

A partir de cette fonction, il nous a été possible de calculer le solvus que l'on observerait en l'absence d'une contribution magnétique.

On constate que l'expression  $RT \ln x_{\text{Zn}}^{\text{os}}$  varie linéairement en fonction de la température fig (6).

figure 6 : Comparaison des solubilités calculées et mesurées du zinc dans le fer  $\alpha$  aux températures inférieures à 1055K en présence (1) et en l'absence (2) du terme d'enthalpie d'excès magnétique.



On peut également remarquer que la contribution magnétique a pour effet de diminuer la solubilité d'un soluté non magnétique dans le fer.

Elle a également pour effet de déplacer la courbe de démixtion vers les températures élevées.

Les points obtenus pour des échantillons de fer traités aux températures de  $T_c = 1253$  K. et  $T_f = 1157$  K ont donné pour concentration de zinc superficielle 7.5% et pour activité 0.241 ; pour les températures  $T_c = 1183$  K et  $T_f = 1144$  K la concentration superficielle de 15.55% et l'activité 0.396.

Ces points sont bien sur les courbes activité-concentration tracées à partir des expressions :

$$a_{Zn} = f(x_{Zn})$$

déduites de celles de l'enthalpie libre de mélange de la solution solide  $\alpha$ , elles sont de la forme :

$$a_{Zn} = \gamma_{Zn} \cdot x_{Zn}$$

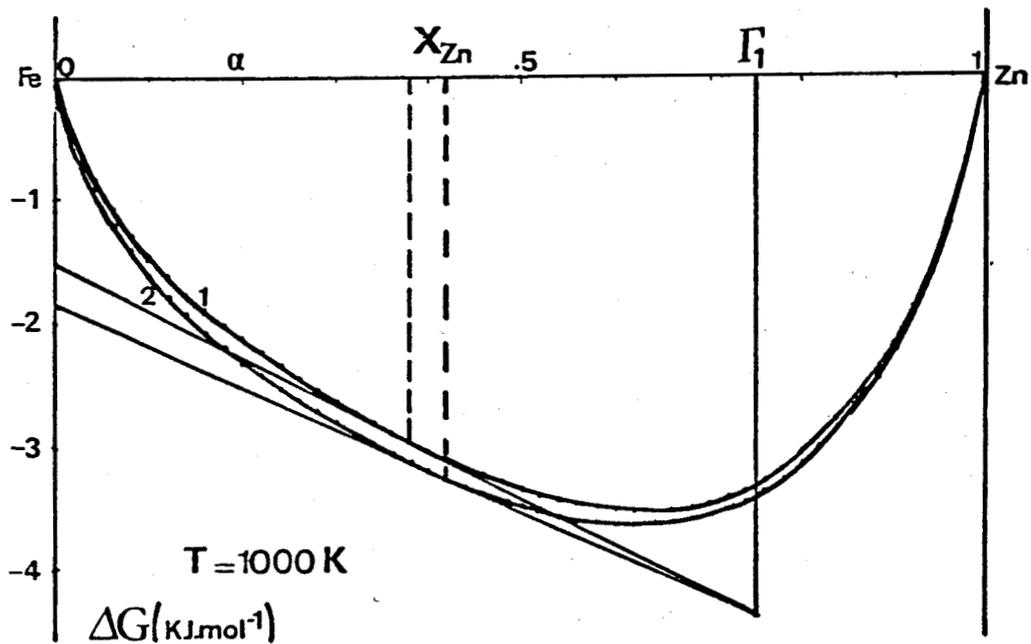
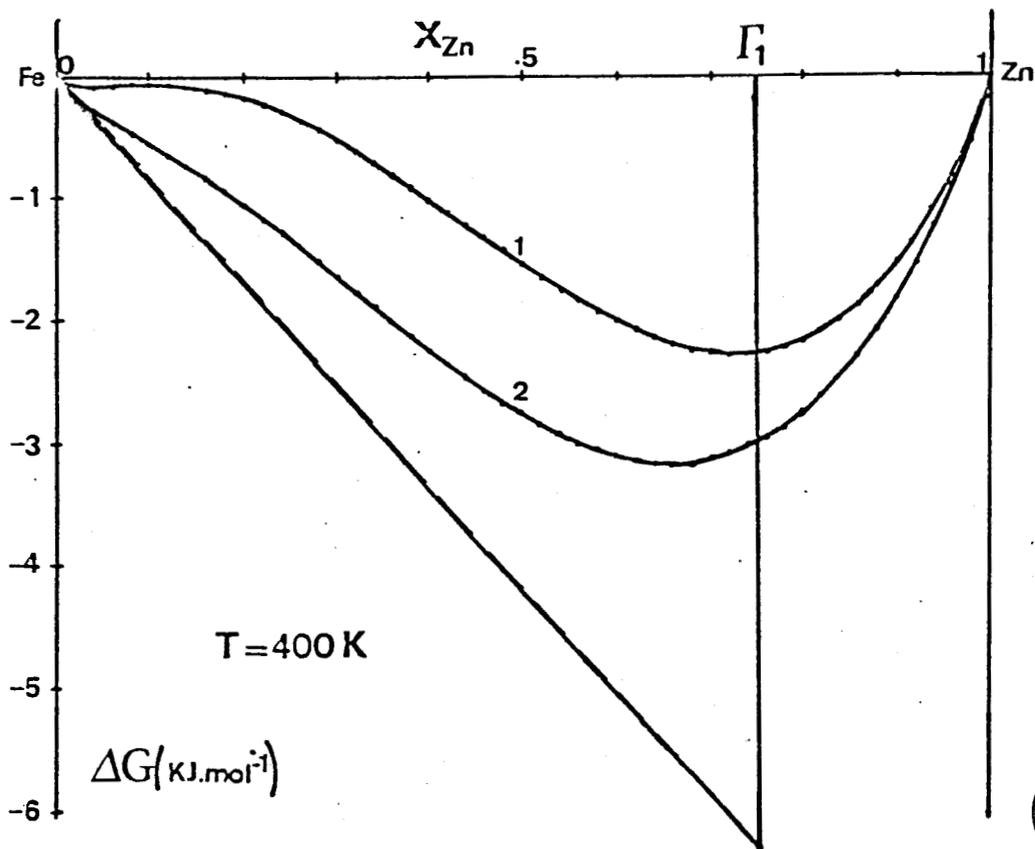
avec

$$RT \ln \gamma_{Zn} = x_{Fe}^2 (L^0 + L^1 (3x_{Zn} - x_{Fe}))$$

$$RT \ln \gamma_{Fe} = x_{Zn}^2 (L^0 + L^1 (x_{Zn} - 3x_{Fe})) \quad x_{Fe} + x_{Zn} = 1$$

Les paramètres  $L^0$  et  $L^1$  sont donnés dans le tableau 2.

figure 7 : Enthalpies libres en présence (1) et en l'absence (2) du terme d'enthalpie d'excès magnétique à 400 et 1000K en fonction de la concentration en zinc.



C> LA SOLUTION SOLIDE  $\gamma$

1/ Introduction :

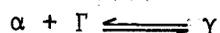
Nous nous proposons ici d'examiner les alliages riches en fer à haute température dans la partie du diagramme où se rencontrent les solutions solides  $\alpha$  et  $\gamma$ .

La volatilité importante du zinc (son point d'ébullition est de 1181 K) interdit l'étude directe du diagramme Fe-Zn aux températures trop supérieures à 1181 K.

La conséquence de cet état de fait est que l'on observe de grandes différences sur les diagrammes proposés dans la littérature :

- différences sur le domaine maximum d'existence de la phase  $\gamma$  qui varie de 5 à 42% de zinc suivant les auteurs.
- différences surtout dans la forme de ce domaine  $\gamma$ .

Certains auteurs (3,4,5) ont montré que le diagramme présente un point eutectoïdique de composition 24.5% Zn at. à la température de 896°K ; ce point traduisant l'équilibre :



D'autres auteurs (6) (8) présentent ce domaine  $\gamma$  avec un minimum au voisinage de 1073 K. Les études les plus récentes (22) (37), semblent montrer que ce minimum n'existe pas, son apparition pouvant être due aux impuretés présentes dans le fer.

FICHER: FE-ZN-910

ANALYSE NO: 2

48H

200 POINTS

PASX = 1

figure 8 : Profil de diffusion du zinc dans un échantillon  
Fe-Zn traité pendant 48 heures à 1183K.

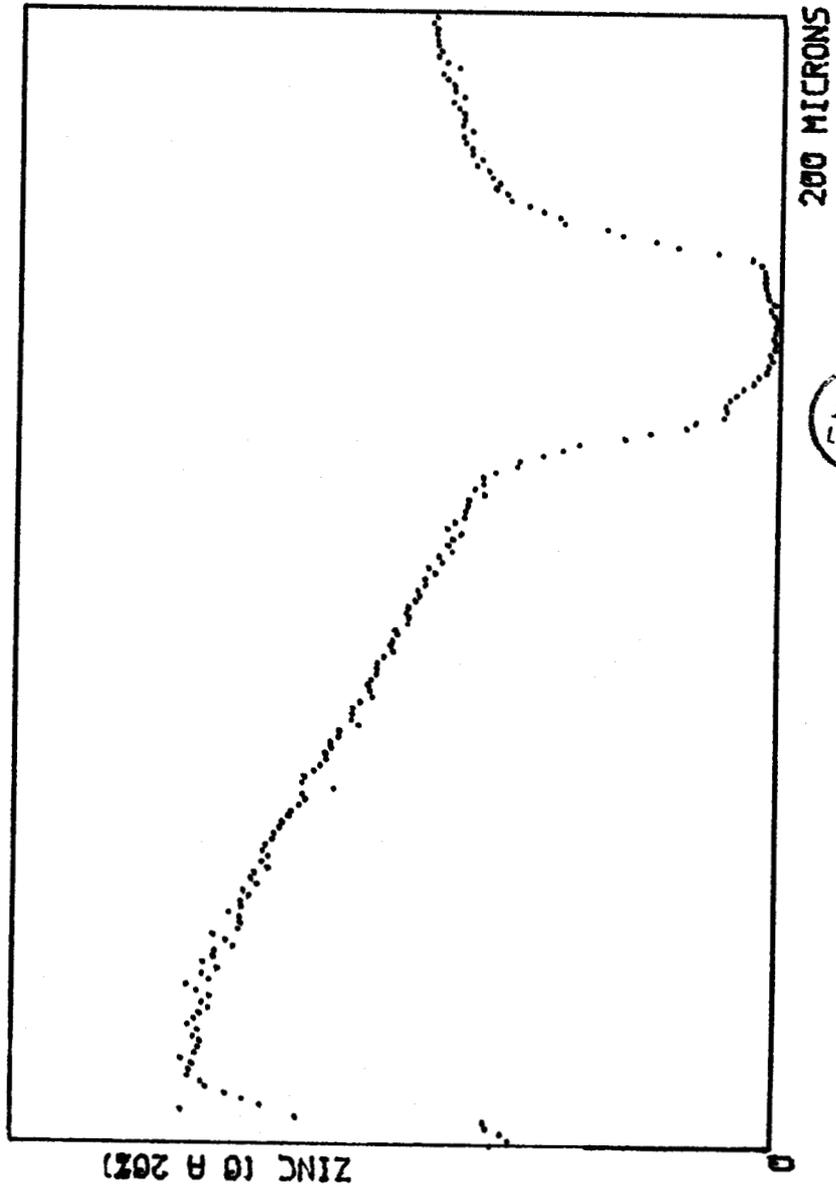
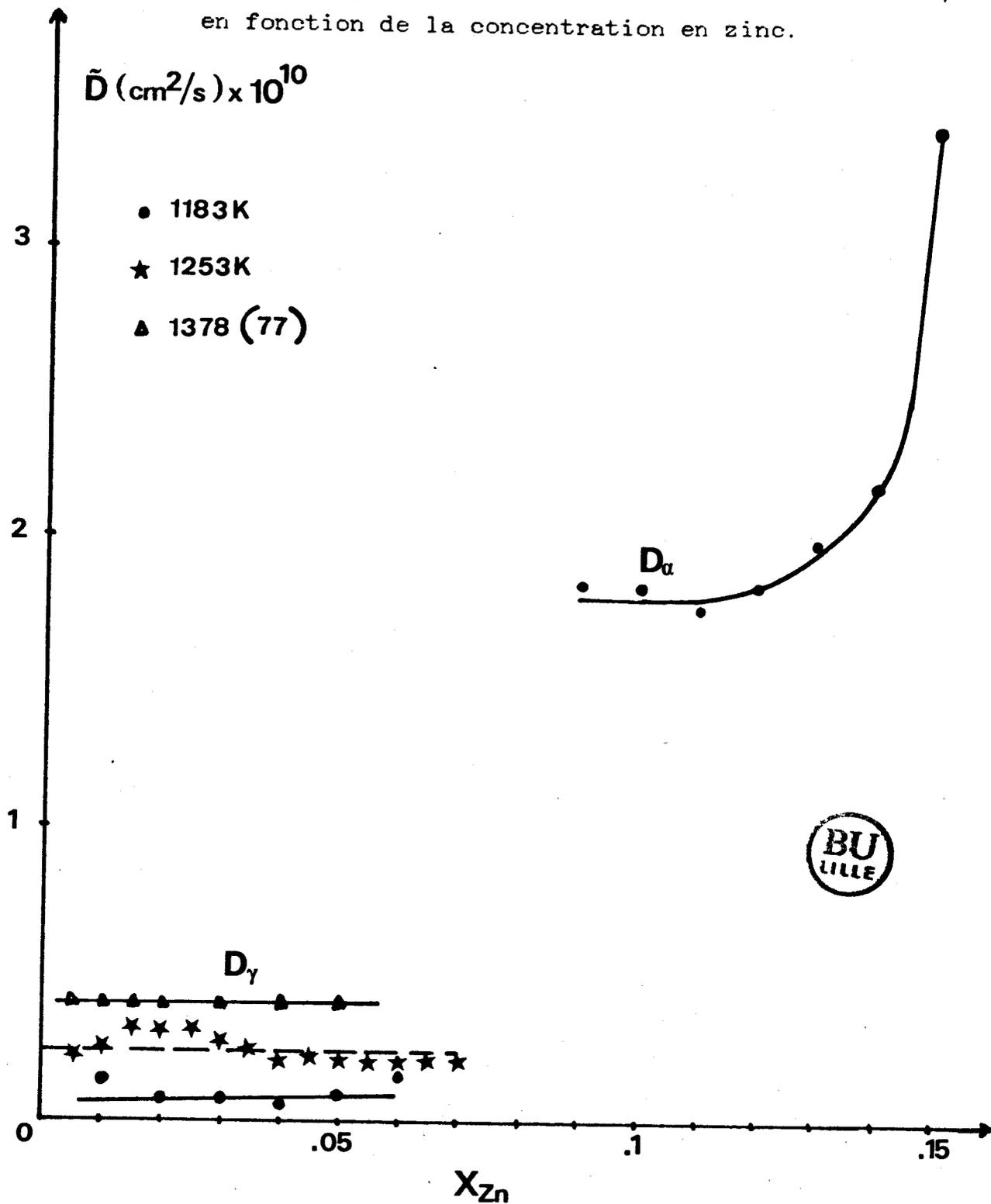


figure 9 : Variation du coefficient d'interdiffusion  $D_\alpha$  et  $D_\gamma$  en fonction de la concentration en zinc.



2/ Etude de la solution solide  $\gamma$  :

La figure (8) montre en effet sur une courbe de diffusion effectuée à 1183°K avec un fer ARMCO l'existence d'une discontinuité  $\alpha/\gamma$  très nette.

Le calcul des coefficients de diffusion donne en effet pour la phase  $\gamma$  au milieu de l'échantillon, une valeur de  $6.737 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , cohérente avec celles proposées par BUDUROV (38).

Mais il est vraisemblable qu'en réalité ces coefficients de diffusion dépendent de la concentration fig (9) surtout dans la phase  $\alpha$ .

La discontinuité observée sur l'échantillon précédent n'existerait pas si c'était du fer pur.

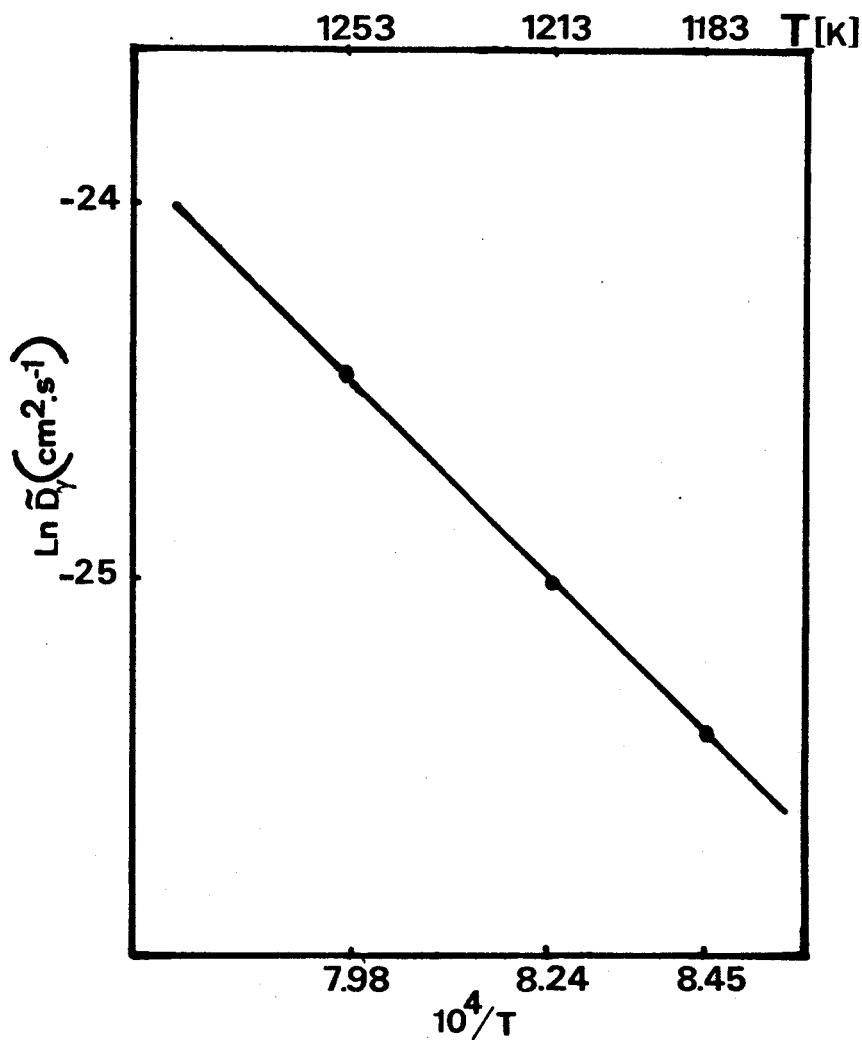
Les données de KIRCHNER (37) relatives à la diffusion du zinc au dessus de 1183°K permettent de montrer l'étroitesse de la boucle  $\gamma$  et surtout du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$ .

$$\Delta x_{\text{Zn}} (\%) = x_{\text{Zn}}^{\alpha} (\%) - x_{\text{Zn}}^{\gamma} (\%) < 1\%$$

L'expérience montrant que  $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\alpha} \ll \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\gamma}$   
il s'en suit que  $D_{\alpha} \gg D_{\gamma}$

La détermination des coefficients d'interdiffusion dans la phase  $\gamma$  à différentes températures nous a permis d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation :  $168 \text{Kj.mol}^{-1}$ , valeur inférieure à celle proposée par BUDUROV de  $257 \text{Kj.mol}^{-1}$ . La figure (10) représente le  $\text{Ln} D_{\gamma} = f(1/T)$ .

figure 10 : Variation de  $\ln(D_\gamma)$  en fonction de l'inverse de la température.



3/ Calcul des paramètres thermodynamiques de  $\gamma$  :

Pour obtenir une description thermodynamique du domaine  $\gamma$ , nous avons utilisé le même développement que pour la phase  $\alpha$  et en nous appuyant sur le diagramme récemment admis ; l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$G_m^\gamma = x_{Zn} \circ G_{Zn}^\gamma + x_{Fe} \circ G_{Fe}^\gamma + RT( x_{Zn} \ln x_{Zn} + x_{Fe} \ln x_{Fe} ) + x_{Zn} x_{Fe} ( L^0 + L^1 (x_{Zn} - x_{Fe}) )$$

Les paramètres  $L^0$  et  $L^1$  sont fonctions linéaires de la température et sont donnés dans le tableau 2. Ces paramètres ont été obtenus en tenant compte de l'hypothèse de KIRCHNER sur l'étroitesse du domaine biphasé  $\alpha + \gamma$ .

Les expressions  $\circ G_{Zn}^\alpha - \circ G_{Zn}^\gamma$  (39) et  $\circ G_{Fe}^\gamma - \circ G_{Fe}^\alpha$  (40) sont données dans le tableau 1.

D> LA SOLUTION LIQUIDE

1/ Introduction :

Nous avons cherché à obtenir une description thermodynamique de la phase liquide. En l'absence de mesures directes relatives à cette phase, mesures toujours difficiles en raison de la volatilité du zinc, nous nous sommes appuyés sur le diagramme et les données relatives à la phase  $\alpha$ .

Il est bien clair que la phase liquide, tout comme la phase  $\alpha$  est loin d'être idéale. La figure (11) permet en effet de comparer au diagramme réel, le diagramme calculé dans les deux hypothèses simplifiées suivantes :

- Les deux phases sont idéales
- La phase liquide est idéale

Les données relatives au fer et au zinc purs dans leur variété  $\alpha$  utilisées dans les calculs ont été :

$$T_{f,Zn\alpha} = 550 \text{ K}$$

$$T_{f,Fe\alpha} = 1809 \text{ K}$$

$$\Lambda_{f,Zn\alpha} = 4414 \text{ J/mol}$$

$$\Lambda_{f,Fe\alpha} = 13807 \text{ J/mol}$$

Un simple coup d'oeil sur les diagrammes calculés montre bien qu'il est illusoire de chercher à obtenir une description simple de la phase liquide.

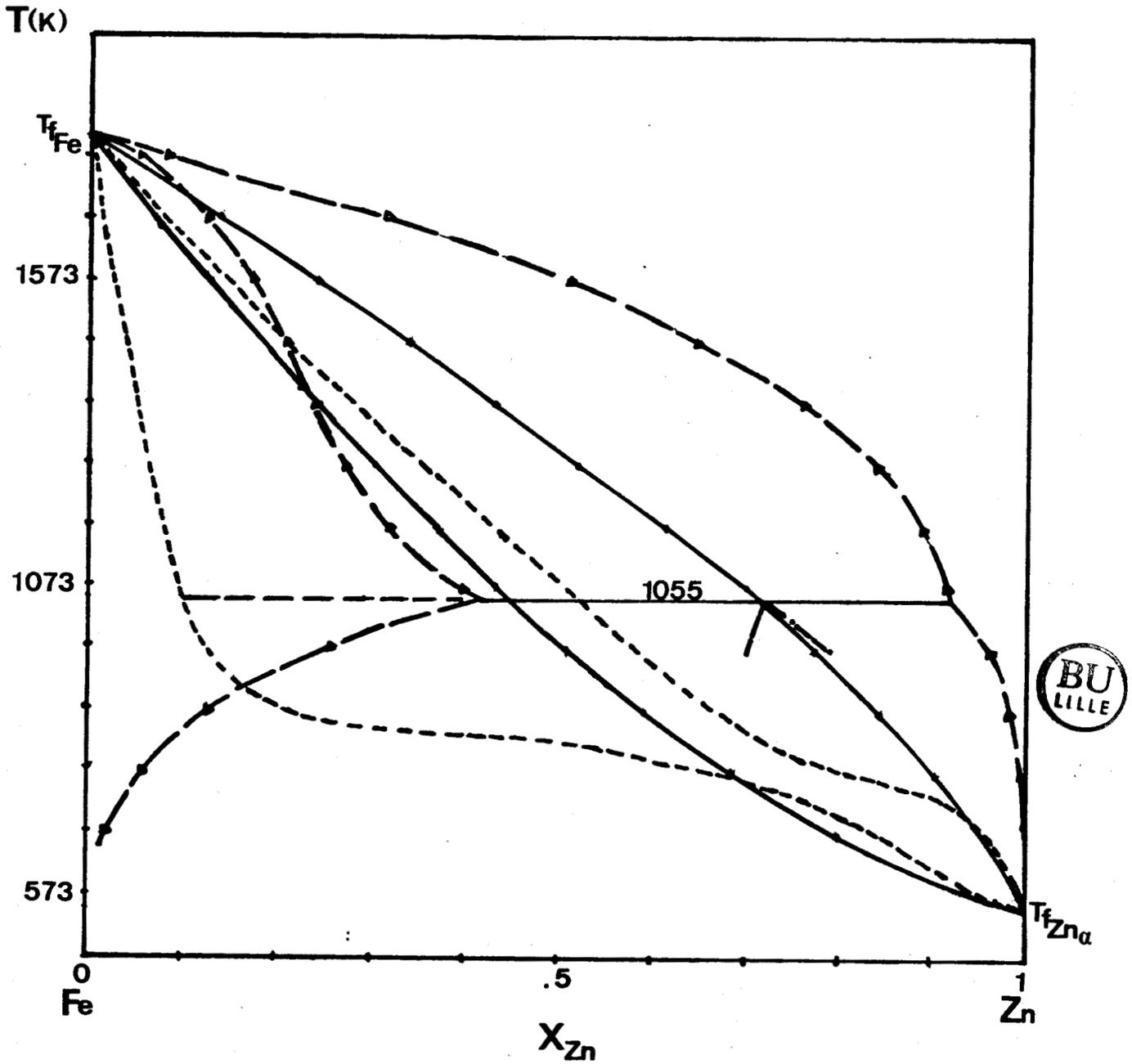


figure 11 : Comparaison des diagrammes calculé et expérimental

- diagramme réel.
- ▲— solutions solide  $\alpha$  et liquide idéales.
- solution liquide idéale.

2/ Calcul des paramètres thermodynamiques du liquide :

Nous avons donc cherché à exprimer le terme d'excès de l'enthalpie de mélange de la solution liquide sous la forme du polynôme de MARGULES ainsi que nous avons pu le faire avec succès pour la phase .

$$\Delta G^{XS} = RT X_{Zn} X_{Fe} ( B + (A-B) X_{Fe} )$$

Il est bien sûr possible d'obtenir une expression des paramètres A et B, linéaire en fonction de l'inverse de la température qui permettra de retrouver l'équilibre  $\alpha$ -liquide aux températures inférieures à 1273°K. Mais l'extrapolation du diagramme ainsi obtenu aux températures supérieures conduit à une représentation de l'équilibre  $\alpha$ -liquide tout à fait irréaliste fig (12).

Pour obtenir une représentation de cet équilibre qui soit conforme au diagramme de KUBASCHEWSKI, il est nécessaire d'utiliser deux groupes d'expressions de A et B suivant l'intervalle de température considérée :

$$\begin{array}{l} \text{entre } 1055 \text{ et } 1273 \\ \left\{ \begin{array}{l} A = -36.16 + 49775.37/T \\ B = 8 - 8248.19/T \end{array} \right. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{entre } 1373 \text{ et } 1809 \\ \left\{ \begin{array}{l} A = 2.74 - 1842.62/T \\ B = -1.79 + 5161.63/T \end{array} \right. \end{array}$$

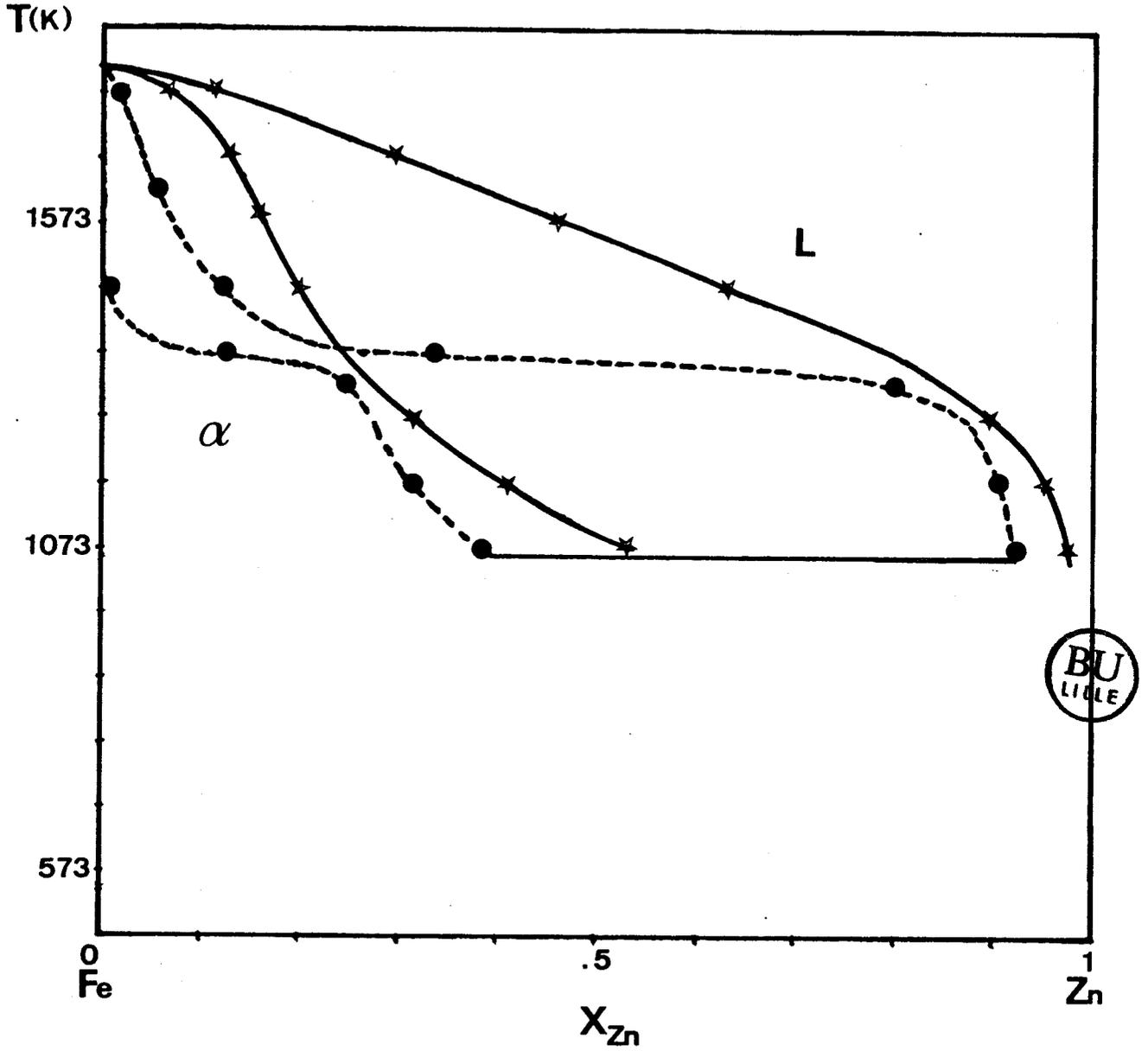


figure 12 : solidus et liquidus du diagramme Fe-Zn dans le cas de deux expressions de A et de B.

- |                              |                           |
|------------------------------|---------------------------|
| entre 1055 et 1273           | $A = -36.16 + 49775.37/T$ |
| $\bullet \text{---} \bullet$ | $B = 8 - 8248.19/T$       |
| entre 1373 et 1809           | $A = 2.74 - 1842.62/T$    |
| $\star \text{---} \star$     | $B = -1.79 + 5161.63/T$   |

Il est clair que l'avantage de la simplicité des expressions proposées est annihilé par l'obligation de changer d'expression suivant le domaine de température considéré, avec les problèmes de raccordement vers 1273°K que cette façon de faire pose.

Il est préférable d'utiliser une seule expression, plus compliquée, mais utilisable dans tout le domaine de température. Nous proposons un développement du type :

$$\Delta G^{xs} / j.mol^{-1} = x_{Fe} x_{Zn} \sum_{v=0}^n (x_{Zn} - x_{Fe})^v L^v(T)$$

Les paramètres  $L^v$  sont fonctions de la température :

$L^v = A^v + B^v T$  où  $A^v$  et  $B^v$  sont des constantes et données dans le tableau 2.

Le diagramme obtenu fig (17) avec un développement limité au second ordre est en bon accord avec celui de KUBASCHESKI.

Tous ces paramètres  $L^v(T)$  déterminés pour les différentes solutions  $\alpha$ ,  $\gamma$ , et liquide reproduisent logiquement le diagramme dans le domaine des hautes températures et sont donc dignes de confiance.

	a	b	c	d	e	f	réf
<u>phase</u>							
<u>liquide</u>							
Fe	13807,2	-7,6316	∅	∅	∅	∅	(75)
Zn	4414	-8,03	∅	∅	∅	∅	(19)
<u>phase γ</u>							
Fe	2813,41	-4,42458	∅	$1,94556 \cdot 10^{-3}$	$-0,18192 \cdot 10^{-6}$	∅	(40)
Zn	-1045	-,836	∅	∅	∅	∅	(39)
<u>phase η</u>							
Fe	984,997	,2615	∅	$1,94556 \cdot 10^{-3}$	$-0,18192 \cdot 10^{-6}$	∅	(40)
Zn	-2866	2,48	∅	∅	∅	∅	(23)

TABLEAU 1

$$^{\circ}G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + f/T \quad (\text{J/mol})$$



phase	α	γ	liquide	η
L <sup>6</sup>	-1307+10,97T	257+10,16T	42631-15,3T	VOIR
L <sup>11</sup>	-13868+8,975T	-15431+9,68T	-31486+20,8T	α
L <sup>2</sup>	∅	∅	-30640+19,16T	

TABLEAU 2

CHAPITRE III

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES  
DES COMPOSES INTERMETALLIQUES  
FER-ZINC.

Les premières données permettant la détermination des propriétés thermodynamiques ont été proposées par CIGAN (14) à partir de mesures de tension de vapeur, mais l'intervalle de composition qu'il utilisa pour les phases  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  différait des limites proposées par HANSEN (1, 41) admises à l'époque, et bien sûr, différait des limites actuellement acceptées.

Ainsi, les résultats de CIGAN peuvent difficilement être comparés aux mesures ultérieures.

Il existe par ailleurs un modèle, celui de MIEDEMA (42, 43, 44), modèle semi-empirique permettant le calcul des enthalpies de formation des composés intermétalliques et des alliages liquides dans les systèmes binaires.

Plusieurs mesures partielles des propriétés thermodynamiques sont également disponibles :

mesures de la chaleur de dissolution d'alliages dans les solutions acides, les mesures électrochimiques et mesures des pressions de vapeur. Celle qui fut la plus utilisée est la mesure de pression de vapeur (14, 45).

Le fer ayant une pression partielle plus faible que celle du zinc, la mesure des tensions de vapeur donne directement l'activité du zinc, celle du fer en est déduite par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM.

Nous nous proposons donc de déterminer les enthalpies libres de formation des composés intermétalliques  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  du système fer-zinc qui soient compatibles avec le diagramme des phases.

Dans une première approximation, nous supposons les composés intermétalliques stoechiométriques.

Dans une étude plus approfondie, nous proposerons une description des composés  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\delta$  qui prenne en compte leur non stoechiométrie.

Au préalable, compte tenu des très grandes évolutions du diagramme suivant les auteurs, nous avons cherché à déterminer nous mêmes les principales caractéristiques du diagramme et à les comparer avec le diagramme de KUBASCHEWSKI actuellement admis.

A> SYNTHESE DES COMPOSES INTERMETALLIQUES FE-ZN PURS

La réaction entre le zinc (liquide ou vapeur) et le fer entraîne à la formation d'un système multicouche dans lequel on rencontre généralement tous les composés intermétalliques. Il peut être intéressant de pouvoir préparer une seule couche. A cet effet, plusieurs solutions ont été proposées : la dissolution sélective (46), l'amalgame (47,48), l'électrodéposition des alliages Fe-Zn (48) et la méthode des pressions de vapeur (3,49).

Cette dernière méthode est de loin la plus souple. Elle permet en particulier de préparer sélectivement des couches épaisses des composés  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ .

1/ Méthode de pression de vapeur :

Le principe de la méthode repose sur le fait que la nature et la composition de la phase en surface dépend du potentiel chimique du zinc imposé, lui même fonction de la température de la zone contenant le zinc (zone froide).

En maintenant constante la température  $T_c$  de la zone contenant le fer (zone chaude), le potentiel chimique du zinc donc la nature et la composition de la phase en surface varie en fonction de  $T_f$ , température de la zone froide.

Le tableau 3 ci-dessous donne en fonction de  $T_c$  et  $T_f$ , la nature des phases présentes dans la couche de galvanisation.

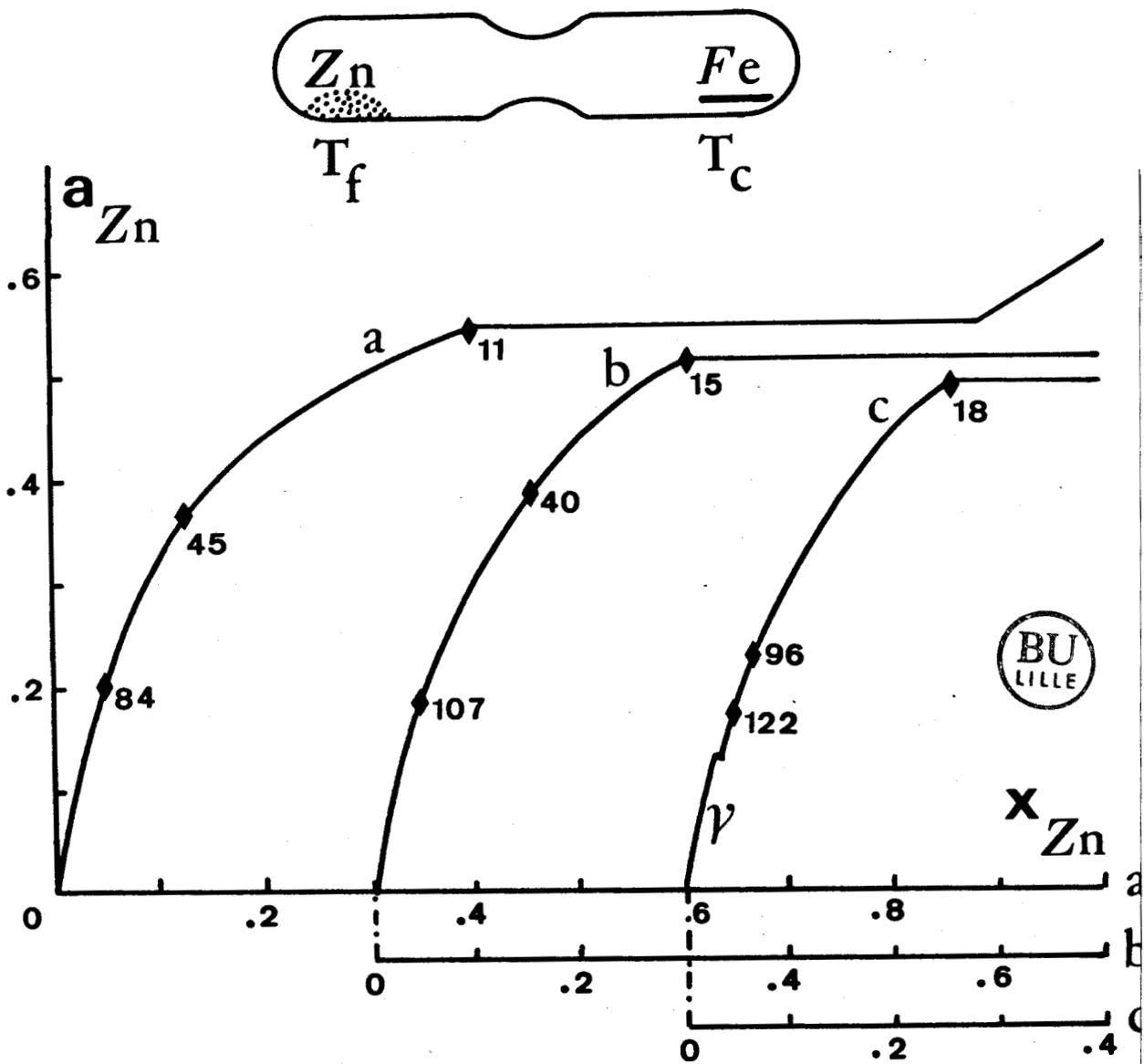


figure 13 : Relations activité-composition dans la phase  $\alpha$  obtenues par transport chimique aux températures (a) 1073K, (b) 1183K, (c) 1253K. Les nombres sur les courbes correspondent à différentes valeurs de  $\Delta T = T_c - T_f$ .

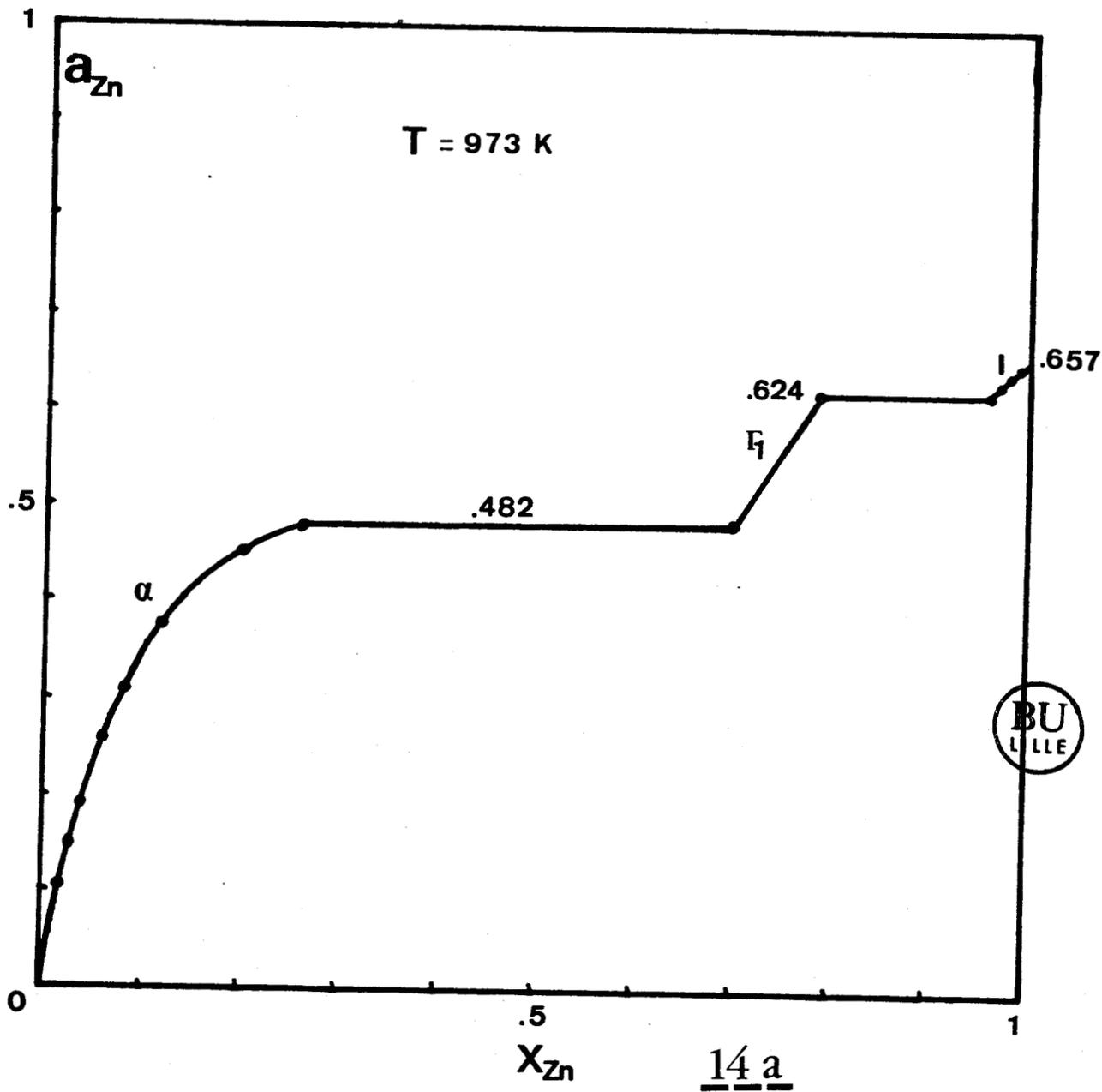
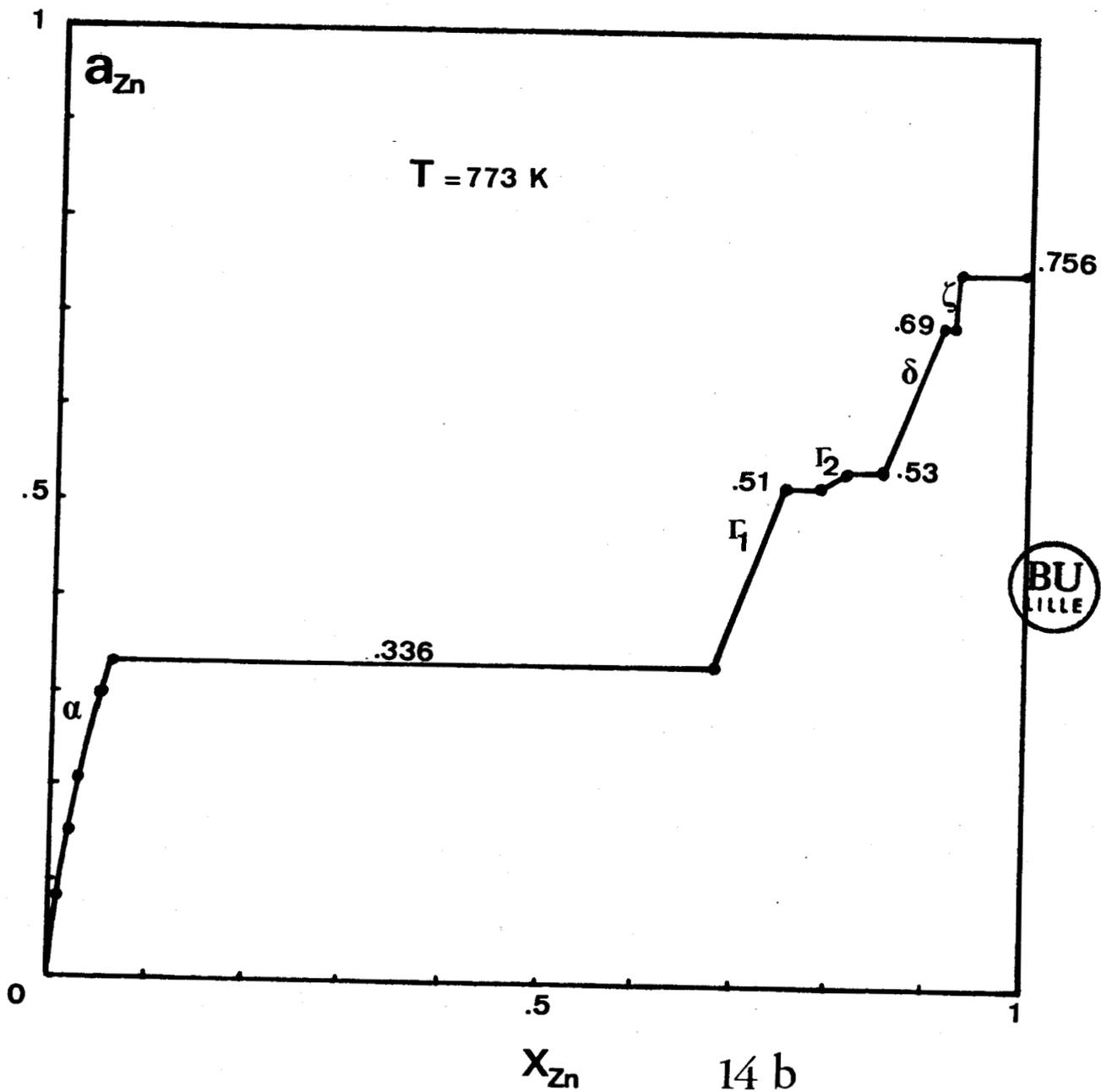


figure 14 : Activité du zinc à (a) 973K, (b) 773K. Les nombres sur les courbes correspondent aux activités aux limites des phases. Les valeurs de  $\Delta T$  sont dans le tableau 3.



Tc	Tf	Phases en présence
973	953 < Tf < 969	$\Gamma_1$
873	866 < Tf < 872	$\Gamma_1; \delta$
873	847 < Tf < 865	$\Gamma_1$
773	768 < Tf < 772	$\Gamma_1; \Gamma_2; \delta; \zeta$
773	743 < Tf < 757	$\Gamma_1$

Tableau 3

Les résultats expérimentaux permettent théoriquement d'obtenir l'activité du zinc dans tout le domaine de composition fig (13), mais il faut remarquer que l'imprécision sur les mesures de concentrations superficielles ne permet pas d'obtenir la forme exacte de la courbe activité-composition à l'intérieur de chaque domaine monophasé.

La variation linéaire de  $a_{Zn} = f(x_{Zn})$  que nous avons tracée à l'intérieur des domaines  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\delta$  fig (14) ne constitue pas une description réaliste du comportement de ces composés.

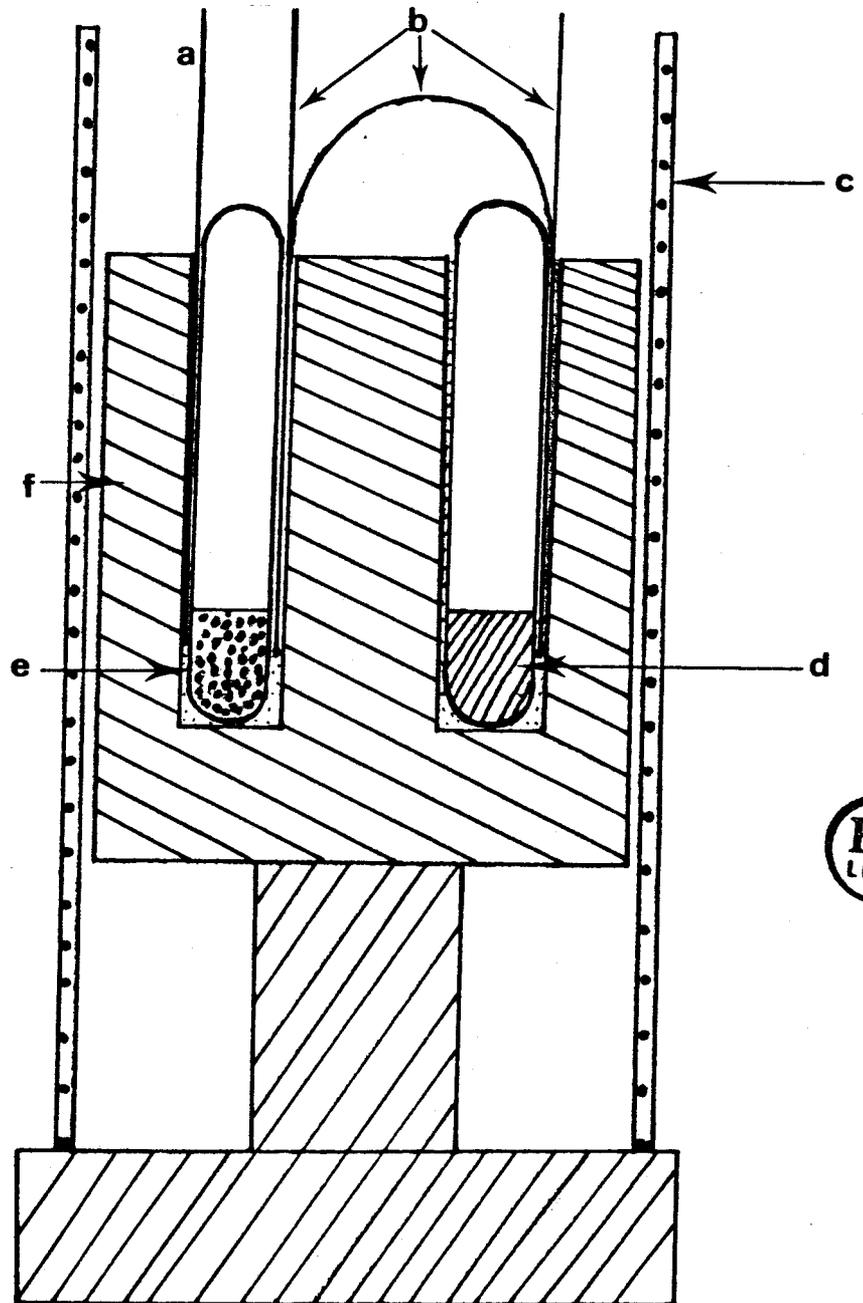
## 2/ Analyse thermique différentielle :

Des mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées à l'aide du dispositif représenté sur la figure (15), conçu de façon à minimiser les pertes en zinc.

Nous avons essentiellement cherché à préciser la position du liquidus et celle des paliers péritectiques.

figure 15 : Dispositif de l'analyse thermique différentielle.

- a- thermocouple thermocoax.
- b- thermocouple différentiel A-B-A.
- c- Four.
- d- étalon.
- e- échantillon (mélange Fer-zinc).
- f- support en matériau réfractaire.



Résultats :

Ainsi, pour une éprouvette contenant un mélange à 10% en poids de fer, on a trouvé deux paliers péritectiques aux températures de  $776 \pm 5^\circ\text{C}$  pour  $\Gamma_1 \rightleftharpoons \alpha + l$  et  $652 \pm 5^\circ\text{C}$  correspondant à l'équilibre  $\delta \rightleftharpoons \Gamma_1 + l$ . Ces résultats sont proches de ceux obtenus par TRUESDALE et al. (2).

Le palier péritectique à  $652^\circ\text{C}$  a encore été observé pour les échantillons à 5, 7 et 8% en poids de fer.

Le liquidus est situé à la température de  $762 \pm 5^\circ\text{C}$  pour le mélange de composition 8% en poids de fer et à  $725 \pm 5^\circ\text{C}$  pour la teneur de 5%. Ces résultats sont conformes au diagramme récemment admis.

Comme étalon, nous avons pris le zinc pur, mais au voisinage de  $425 \pm 5^\circ\text{C}$ , deux phénomènes se juxtaposaient :

- La solidification du zinc pur étalon
- Un phénomène exothermique dans le mélange Fer-Zinc de l'échantillon à étudier.

Ce dernier étant caché par le premier, il nous a fallu choisir un autre métal étalon.

L'étain était l'élément favorable à cause de sa basse température de fusion ( $T_f = 232^\circ\text{C}$ ) et de sa haute température d'ébullition ( $T_e = 2625^\circ\text{C}$ ) impliquant une faible tension de vapeur.

Nous avons observé le même résultat que dans le cas de l'étalon zinc, mais nous avons pu constater l'absence du palier péritectique de la cristallisation de la phase  $\zeta$  à la température de  $530^\circ\text{C}$ . Ce résultat confirme la difficile

crystallisation de la phase  $\zeta$ . Les galvanisateurs savent en effet que la germination de  $\zeta$  est très sensible à la présence d'impuretés.

Lorsque la phase  $\zeta$  cristallise, elle le fait à la température de  $425 \pm 5^\circ\text{C}$  (échantillons contenant 5 et 7% de fer en poids), sa température de fusion non congruente est de  $530^\circ\text{C}$ .

B> CALCUL DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

En nous appuyant sur les mesures de tensions de vapeur de GELLINGS (46), de forces électromotrices de REUTNER et ENGELL (50), sur nos propres mesures de transport de zinc vapeur et naturellement sur le diagramme binaire Fe-Zn actuellement accepté, nous avons, dans un premier temps calculé les enthalpies libres de formation des phases  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  supposés stoechiométriques (78).

1/ Description de la phase  $\Gamma_1$  :

L'enthalpie libre de formation de la phase  $\Gamma_1$  peut être obtenue en fonction de la température à partir du solvus, donc des activités du fer et du zinc dans la phase  $\alpha$  en équilibre avec  $\Gamma_1$ , l'état standard pour le fer et le zinc étant le même dans tous les cas (fer et zinc dans leur variété  $\alpha$ ).

L'égalité des potentiels chimiques entre le solvus et la phase  $\Gamma_1$  implique :

$$a_{\text{Zn},\alpha}^s = a_{\text{Zn},\Gamma_1} \quad \text{et} \quad a_{\text{Fe},\alpha}^s = a_{\text{Fe},\Gamma_1}$$

Le degré de confiance que l'on peut accorder aux activités ainsi calculées est lié au degré de confiance que l'on accorde au solvus expérimental.

En appelant  $x_{\text{Zn},\alpha}^s$  la limite de solubilité du zinc dans la phase  $\alpha$  et  $a_{\text{Zn},\alpha}^s$  l'activité correspondante, l'enthalpie libre de formation de la phase  $\Gamma_1$  à la même température est donnée par l'expression :

$$\Delta^{\circ}G_f(\Gamma_1) = RT( x_{\text{Zn},\Gamma_1} \ln a_{\text{Zn},\alpha}^s + x_{\text{Fe},\Gamma_1} \ln a_{\text{Fe},\alpha}^s )$$

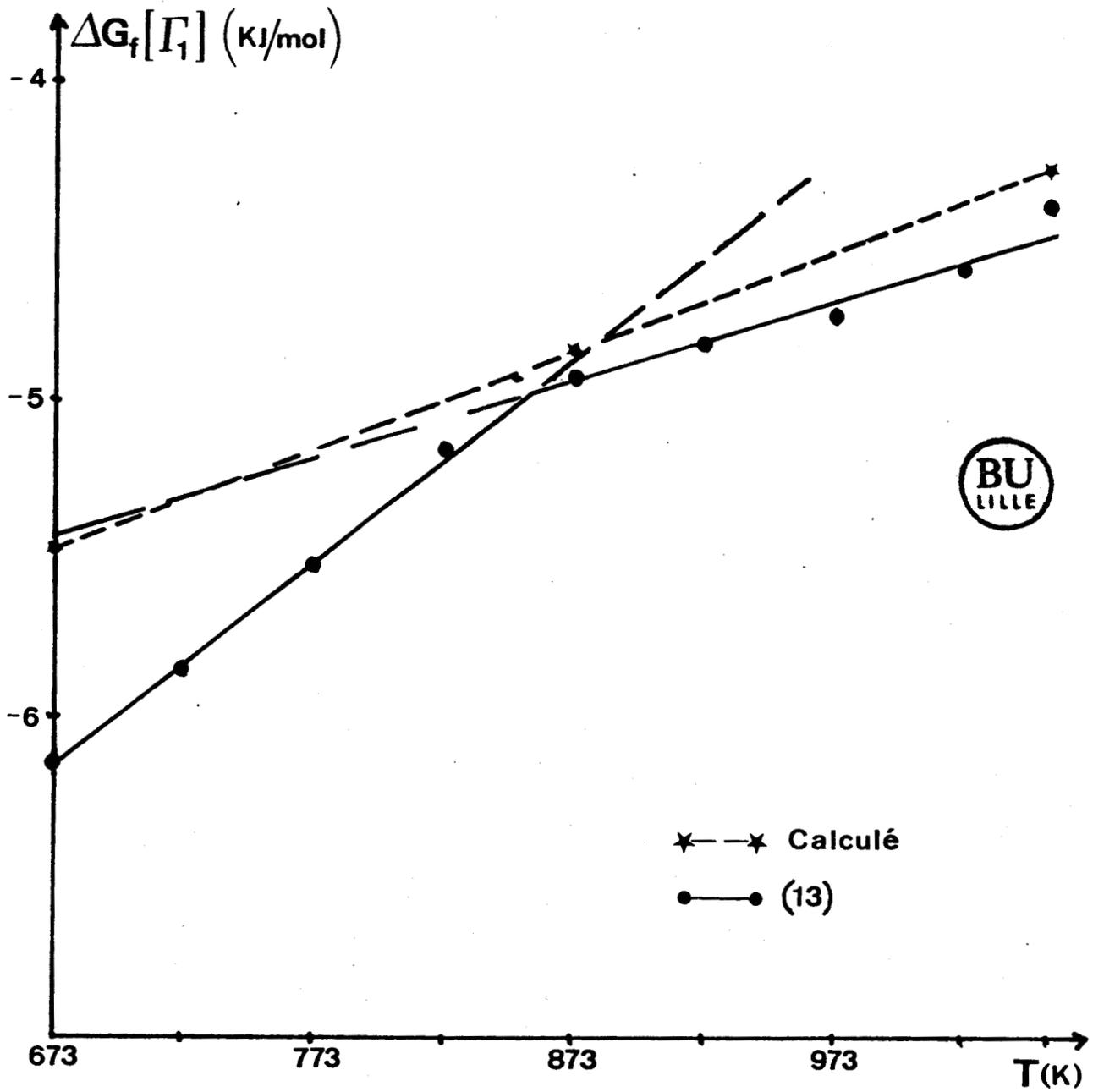


figure 16 : Enthalpie libre de formation de  $\Gamma_1$  en fonction de la température.

où  $x_{Zn, \Gamma_1}$  et  $x_{Fe, \Gamma_1}$  représentent la composition de la phase  $\Gamma_1$ .  
 Pour une composition moyenne  $Fe_{0.25}Zn_{0.75}$ , l'enthalpie libre est donnée par l'expression :

$$\Delta^{\circ}G_f(\Gamma_1) = -7574 + 3.144T \quad (\pm 78 \text{ J/mol})$$

Un tracé points par points de la courbe  $\Delta^{\circ}G(\Gamma_1) = f(T)$  calculés par la méthode précédente fait apparaître une cassure dans la courbe au voisinage de 860 K, cassure correspondant à la transition magnétique dans la phase  $\alpha$  fig (16).

Il est clair que cette cassure est un artéfact et ne traduit pas un comportement réel du composé  $\Gamma_1$ , elle vient du fait que nous avons utilisé pour décrire la phase  $\alpha$ , une expression continue de la forme :

$$\Delta^{\circ}G_{m, \alpha}^{xs} = x_{Zn} x_{Fe} \sum_V (x_{Zn} - x_{Fe})^V L^V(T)$$

alors que le solvus expérimental fait apparaître une discontinuité vers 860 K, nettement visible sur la courbe  $RT \ln x_{Zn, \alpha}^s = f(T)$ . Cette cassure se retrouve donc dans la description de  $\Gamma_1$  tout simplement parce que l'expression  $\Delta G_{m, \alpha}^{xs}$  rend mal compte de la transition magnétique mais elle ne saurait avoir la moindre réalité physique.

## 2/ Description de la phase $\Gamma_2$ :

Compte tenu de la similarité entre la structure de  $\Gamma_1$  et celle de  $\Gamma_2$ , il est possible de considérer le composé  $\Gamma_2$  comme une variété ordonnée de  $\Gamma_1$ .

En effet les distances interréticulaires de  $\Gamma_2$  permettent de l'indexer dans une maille cubique de paramètre double de celui de  $\Gamma_1$ .

$$a_{\Gamma_1} = 8.99 \pm 0.02 \text{ \AA} \qquad a_{\Gamma_2} = 17.99 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

Une analyse plus fine de la situation montre qu'en réalité, les phénomènes sont plus compliqués : d'une part  $\Gamma_2$  est plus compact que  $\Gamma_1$ , d'autre part, la largeur du domaine biphasé  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  est incompatible avec une simple transition ordre-désordre. Les considérations justifient le fait que nous fassions, du point de vue thermodynamique une distinction entre  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . L'enthalpie libre de formation de la phase  $\Gamma_2$  de composition moyenne  $\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}$  est donnée par l'expression :

$$\Delta^\circ G_f(\Gamma_2) = -8233 + 4.21T \text{ (J/mol)}.$$

### 3/ Description de la phase $\delta$ :

La phase  $\delta$  a une maille compliquée (environ 550 atomes) dont la structure est inconnue, mais dont les paramètres ont été donnés par BABLIK et al (51) et plus récemment par BASTIN (11). Ces deux auteurs proposent une maille hexagonale de paramètres  $a = b = 12.80 \text{ \AA}$  et  $c = 57.6 \text{ \AA}$  selon BABLIK et  $a = b = 12.8 \text{ \AA}$  et  $c = 57.35 \text{ \AA}$  selon BASTIN. Ces valeurs sont également confirmées par GELLINGS (52) et varient peu dans tout l'intervalle de concentrations.

Il n'y a donc pas de raisons valables pour accepter l'existence de deux variétés distinctes de  $\delta$  comme l'avait proposé GHONIEM (9) sur la base d'une différence de morphologie.

Du point de vue thermodynamique, nous aborderons le problème sous le même angle en considérant l'existence d'une seule phase  $\delta$  pour déterminer son enthalpie libre de formation.

A partir du résultat précédemment obtenu pour la phase  $\Gamma_2$ , de la description de la solution liquide et des résultats des mesures électrochimiques de REUTNER et ENGELL, l'expression de l'enthalpie libre de formation de la phase  $\delta$  de composition moyenne  $\text{Fe}_{0.1} \text{Zn}_{0.9}$  est donnée par :

$$\Delta^\circ G_f(\delta) = -7506 + 3.853T \quad (\text{J/mol} \quad ).$$

#### 4/ Description de la phase $\zeta$ :

La phase  $\zeta$  donne de beaux cristaux de structure monoclinique  $C2/m$  (53) ; la germination est, nous l'avons vu, difficile, mais leur croissance est facile.

Le calcul de son enthalpie libre de formation pour une composition moyenne  $\text{Fe}_{0.07} \text{Zn}_{0.93}$  a donné l'expression :

$$\Delta^\circ G_f(\zeta) = -7567 + 4.752T \quad (\text{J/mol} \quad ).$$

C> COMPARAISON DU DIAGRAMME CALCULE ET EXPERIMENTAL

1/ Température des points peritectiques et peritectoïdique :

Les phases  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  étant supposées stoechiométriques et de composition moyenne respective de  $\text{Fe}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}$ ,  $\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}$  et  $\text{Fe}_{0.07}\text{Zn}_{0.93}$ , il est donc possible de déterminer à l'aide des équations de l'équilibre aux points peritectiques leur température de disparition :

équilibre	Température et composition expérimentales	Température et composition calculées
Péritec- tique $\alpha + 1 \rightleftharpoons \Gamma_1$	T = 1055 K $x_{\text{Zn}}^{\alpha} = 0,422$ $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,723$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,915$	T = 1055 K $x_{\text{Zn}}^{\alpha} = 0,431$ $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,75$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,906$
Péritec- tique $\Gamma_1 + 1 \rightleftharpoons \delta$	T = 938 K $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,82$ $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,865$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,975$	T = 935 K $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,75$ $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,9$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,96$
Péritec- tique $\delta + 1 \rightleftharpoons \zeta$	T = 803 K $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,92$ $x_{\text{Zn}}^{\zeta} = 0,93$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,995$	T = 810 K $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,9$ $x_{\text{Zn}}^{\zeta} = 0,93$ $x_{\text{Zn}}^1 = 0,992$
Péritec- toïde $\Gamma_1 + \delta \rightleftharpoons \Gamma_2$	T = 823 K $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,765$ $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,865$ $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_2} = 0,81$	T = 822 K $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_1} = 0,75$ $x_{\text{Zn}}^{\delta} = 0,9$ $x_{\text{Zn}}^{\Gamma_2} = 0,8$

tableau 4

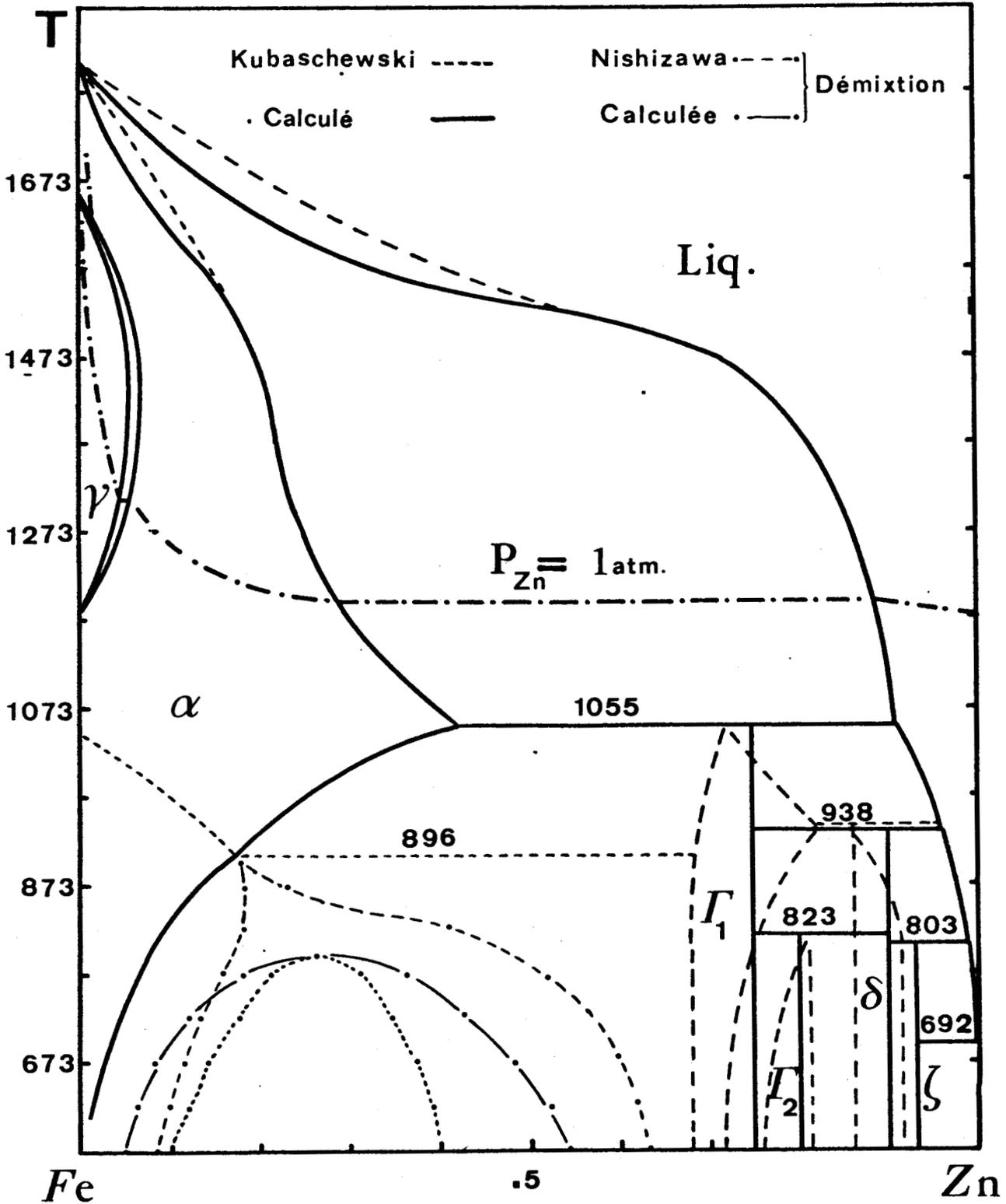


figure 17 : Le diagramme Fe-Zn d'après KUBASCHEWSKI.  
Comparaison avec le diagramme calculé.

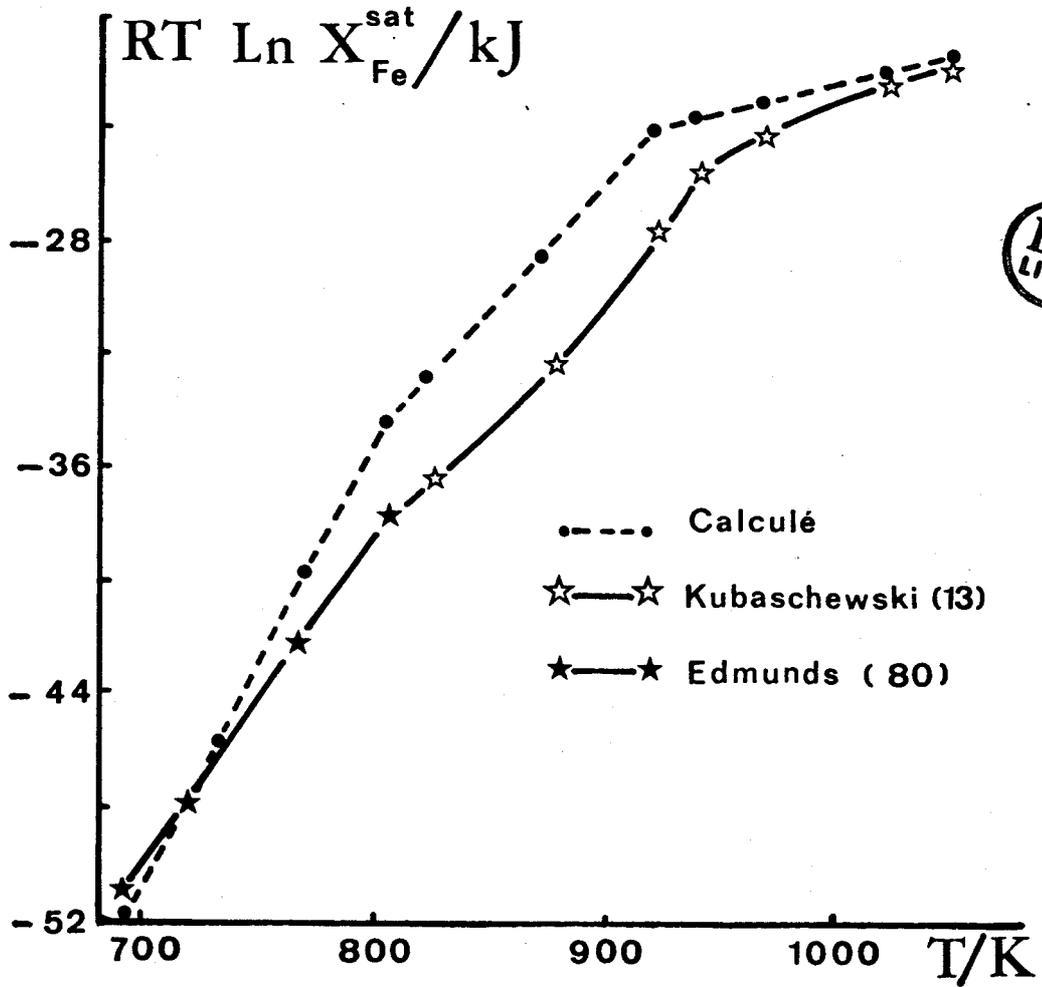


figure 18 : Comparaison des solubilités calculée et mesurée du fer dans le zinc liquide aux températures inférieures à 1055K.

La figure (17) permet également de comparer le diagramme calculé et expérimental.

## 2/ Les limites de solubilité :

Du côté  $\alpha$ , les solubilités calculées et expérimentales ont déjà été discutées à propos de la transition magnétique. Nous n'y reviendrons pas fig (6).

Du côté liquide, la précision de notre description de la phase liquide apparait lorsqu'on compare les courbes  $RT \ln x_{Fe,1}^s = f(T)$  expérimentales et calculée fig (18).

## 3/ Résultats - Discussion :

Le but de cette partie du travail était de déterminer les paramètres thermodynamiques, pouvant permettre d'obtenir théoriquement le diagramme d'équilibre Fer-Zinc, en considérant l'hypothèse de la stoechiométrie des composés intermétalliques.

### La phase $\alpha$

Nous avons vu qu'il était possible d'extrapoler aux températures élevées la relation donnant l'activité du zinc dans la phase  $\alpha$  en fonction de la composition. Notre description de la phase  $\alpha$  nous permet d'accéder aux propriétés que nous pouvons comparer aux mesures et évaluations disponibles dans la littérature. Ainsi, à 1066°K nous disposons des évaluations de (37) et (54).

	AGRAWAL (54)	KIRCHNER (37)	Présent travail
$RT \ln \gamma_{Zn}^{\circ}$	18 J/mol	15494 J/mol	14689 J/mol
$RT \ln \gamma_{Fe}^{\circ}$	4500 J/mol	6625 J/mol	4980 J/mol



Les courbes activité-composition dans la solution solide  $\alpha$  présentent un écart positif à l'idéalité, ce qui montre une tendance à la démixtion.

Les composés intermétalliques

Les enthalpies libres de formation des composés intermétalliques  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  sont compatibles avec le diagramme d'équilibre. Elles permettent également de tracer, sur le diagramme  $RT \ln P_{Zn} = f(T)$  fig (19) les domaines d'existence des différentes phases.

La phase  $\gamma$

Il est clair que, dans le diagramme Fe-Zn, la région de domaine  $\gamma$  est celle qui prête le plus à discussions. Nous manquons d'arguments convainquants pour affirmer que ce domaine est étroit et ne présente pas de minimum tant il est vrai que sa forme est fonction des impuretés contenues dans le fer. La photo (1) représente une martensite Fe-Zn obtenue par trempe depuis 1123 K d'un alliage à 10% Zn élaboré par frittage (74). L'utilisation d'un fer de haute pureté ne fait apparaître dans les mêmes conditions que de la ferrite. Ces

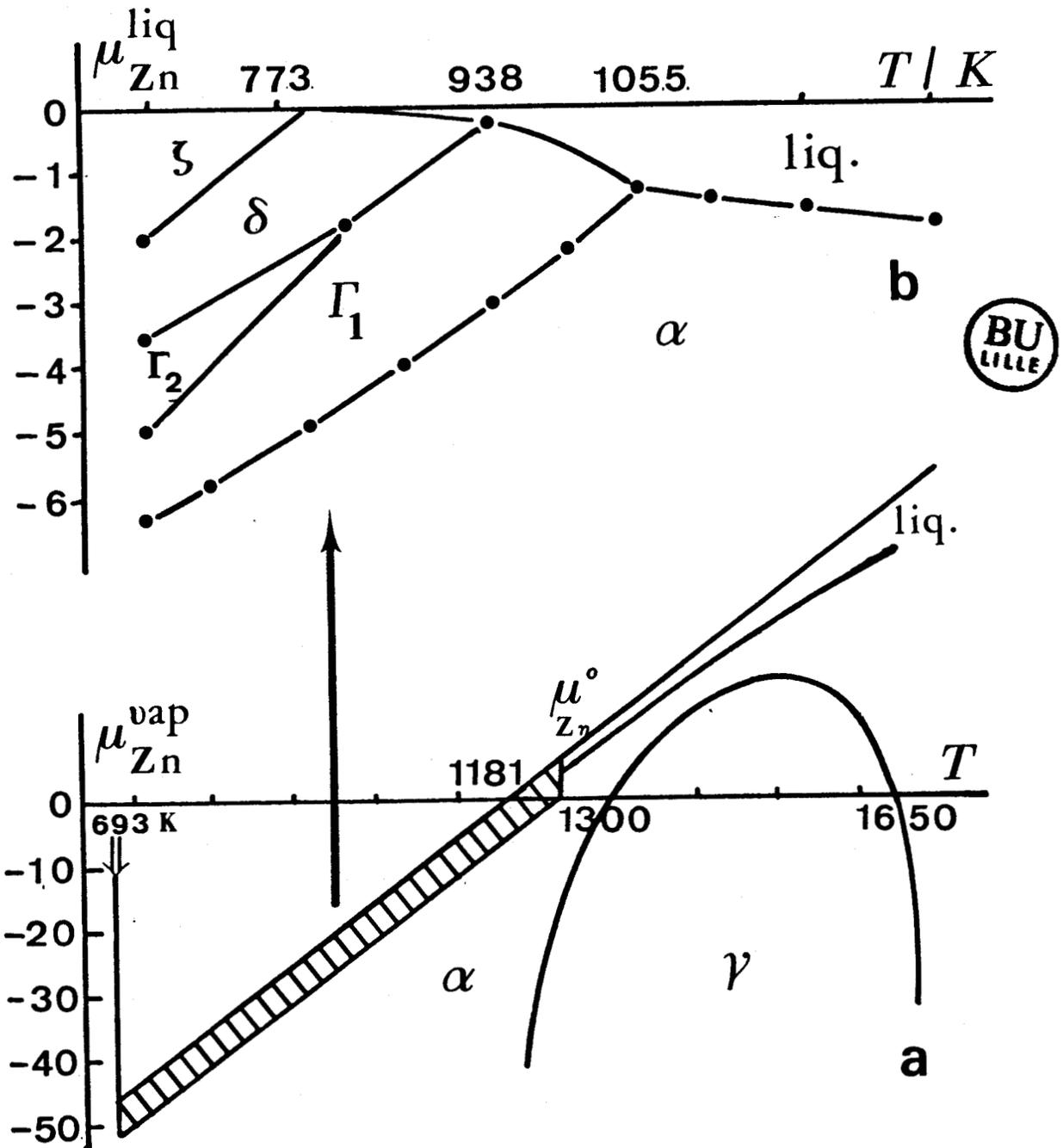


figure 19 : Domaine d'existence des différentes phases du système fer-zinc dans un diagramme  $P_{Zn} - T$ .

a) En ordonnée a été porté  $\mu_{Zn}^v = RT \ln P_{Zn}$ . La courbe  $\langle \langle P_{Zn}^{\circ} \rangle \rangle$  donne la tension de vapeur du zinc liquide pur sous la forme  $RT \ln P_{Zn}^{\circ}$ .

b) En ordonnée a été porté  $\mu_{Zn}^1 = RT \ln (P_{Zn} / P_{Zn}^{\circ})$ .

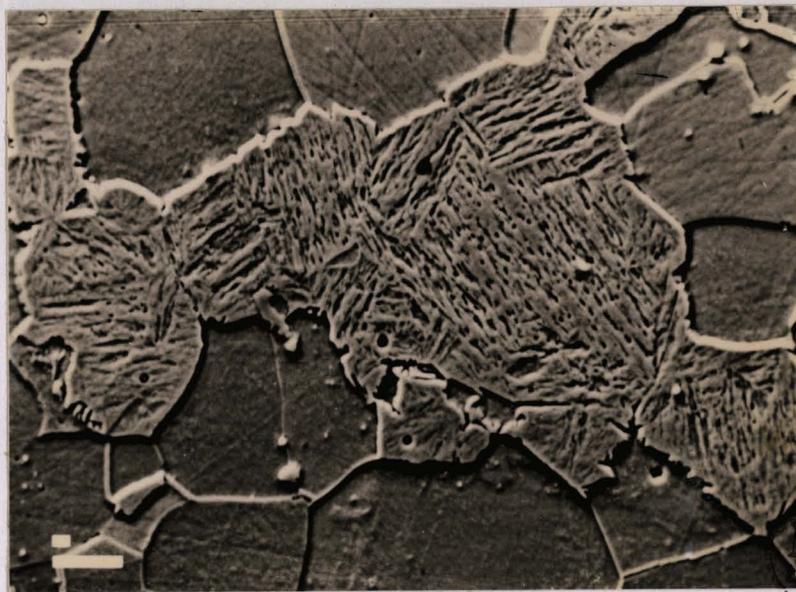


photo 1 : Résultat de la trempe après recuit à 1123K d'un alliage Fe-Zn faisant apparaître une phase martensitique à 8.13% Zn et une phase ferritique à 8.68% Zn.



photo 2 : Echantillon de Fer traité dans du zinc en phase vapeur à 1213K pendant 48 heures.

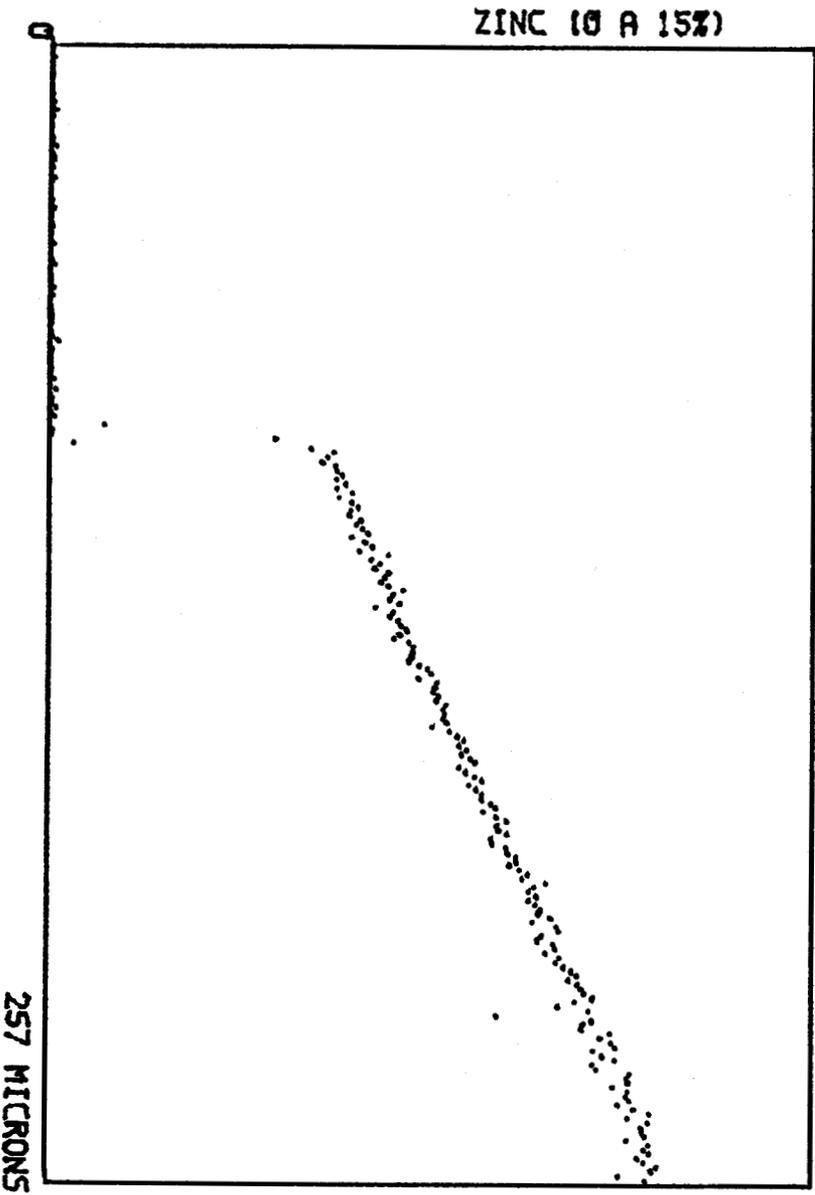
FICHER: FE-ZN-940

ANALYSE NO: 3

48H  
257 POINTS  
PRSX = 1



figure 20 : Profil de diffusion du zinc correspondant à la photo 2.



mêmes aiguilles de martensité ont été observées photo (2) sur un échantillon traité à 940°C et dont le profil de concentration en zinc est représenté fig (20).

Les coefficients d'interdiffusion dans cette phase  $\gamma$  ont été déterminés et on remarque qu'ils ne varient pas beaucoup avec la concentration.

### La phase liquide

#### Relation enthalpie-composition

L'étude sur la solution liquide nous a permis d'avoir une expression d'enthalpie libre, que l'on peut écrire sous la forme :

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{xs} - T\Delta S^{id}$$

où  $\Delta G_m^{xs}$  est l'enthalpie libre d'excès de mélange et  $\Delta S^{id}$  est la variation d'entropie de la solution liquide supposée idéale. Soit :

$$\Delta G_m^{xs} = \Delta H_m - T\Delta S^{xs}$$

$\Delta H_m$  est l'enthalpie intégrale de mélange de la solution liquide ; elle s'exprime en fonction de la composition et des coefficients  $A^v$  des paramètres du polynôme de Redlich-Kister :

$$\Delta H_m = x_{Zn} x_{Fe} ( A^0 + A^1(x_{Zn} - x_{Fe}) + A^2(x_{Zn} - x_{Fe})^2 )$$

Cette fonction est représentée sur la fig (21) ; elle présente une petite partie négative et une partie importante positive. L'observation d'un minimum sur cette courbe  $\Delta H_m$  n'est pas exceptionnelle car un phénomène analogue a déjà été mis en évidence dans la solution liquide du système Ag-Si (76).

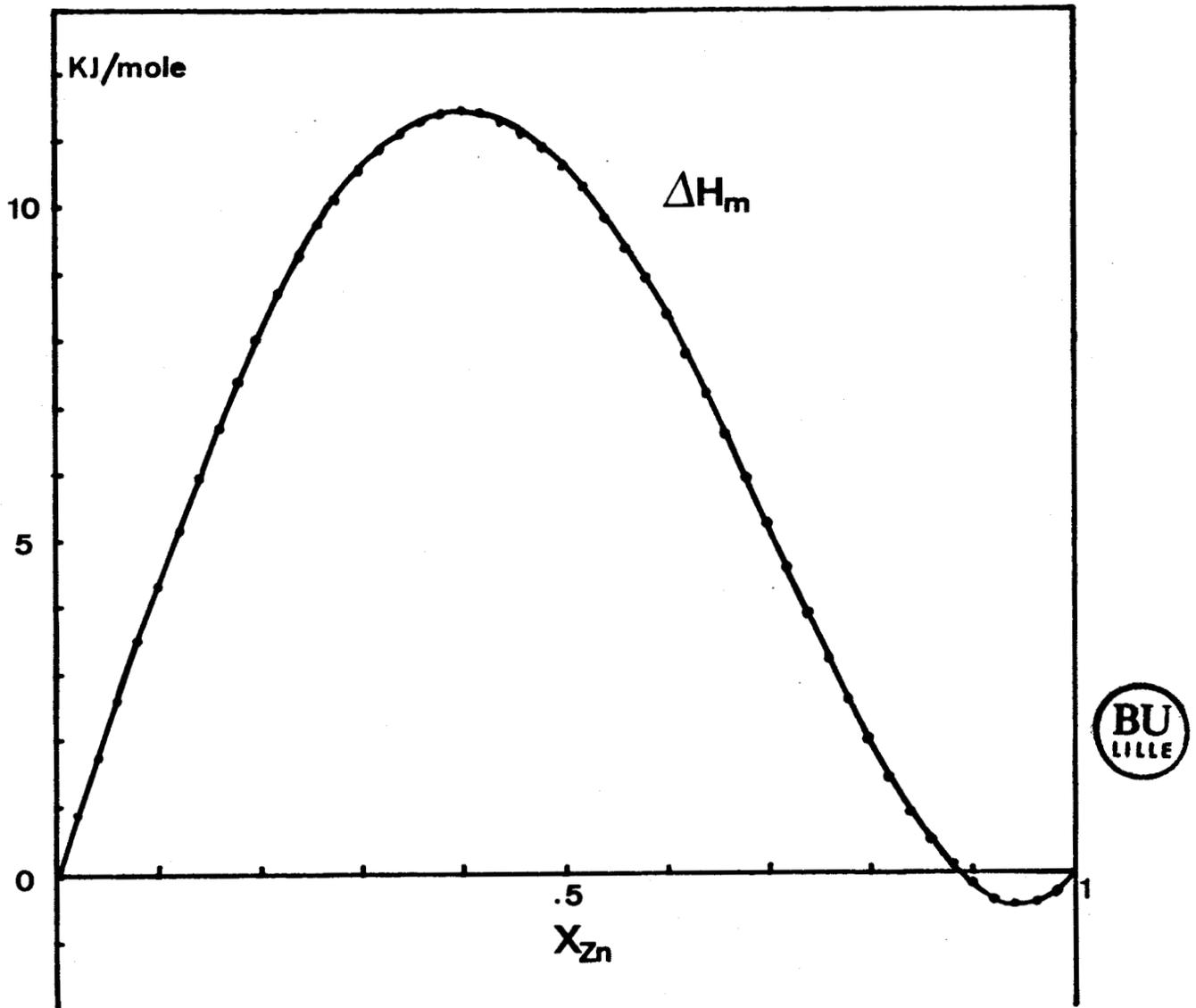


figure 21 : Enthalpie de la solution liquide en fonction de la concentration de zinc.

### Relation entropie-composition

L'entropie d'excès peut s'exprimer par :

$$\Delta S^{xs} = - x_{Zn} x_{Fe} ( B^0 + B^1(x_{Zn} - x_{Fe}) + B^2(x_{Zn} - x_{Fe})^2 )$$

où les constantes  $B^v$  sont connues.

Cette fonction est représentée sur la fig (22) et présente comme l'enthalpie de mélange une partie négative dans la zone riche en zinc. L'entropie intégrale de mélange  $\Delta S_m$  est aussi représentée et est donnée par :

$$\Delta S_m = \Delta S^{xs} + \Delta S^{id}$$

Il est jusque là, difficile de confronter ces résultats calculés dans le liquide à des résultats expérimentaux inexistantes ; la seule chose que nous pouvons affirmer est que les expressions proposées rendent bien compte du liquidus et du solidus expérimental.

Les courbes activité-composition dans le liquide présentent un écart positif à l'idéalité, ce qui a été signalé par DIMOV et al. (55) qui donne le coefficient d'activité du zinc, à la température de 1858 K d'un mélange Fe-Zn contenant 0.5% de Zinc  $\gamma_{Zn} = 1.68$ . L'application de nos résultats calculés à cette température et concentration donne  $\gamma_{Zn} = 2.06$  valeur tout à fait comparable.

On remarque l'existence d'une démixtion métastable dans la solution liquide. Le point critique ( $T_c = 1436 K$   $x_{Zn_c} = 0.46$ ) se traduit par un point d'inflexion avec tangente horizontale  $da/dx = 0$  et  $d^2a/dx^2 = 0$  sur la courbe activité-composition.

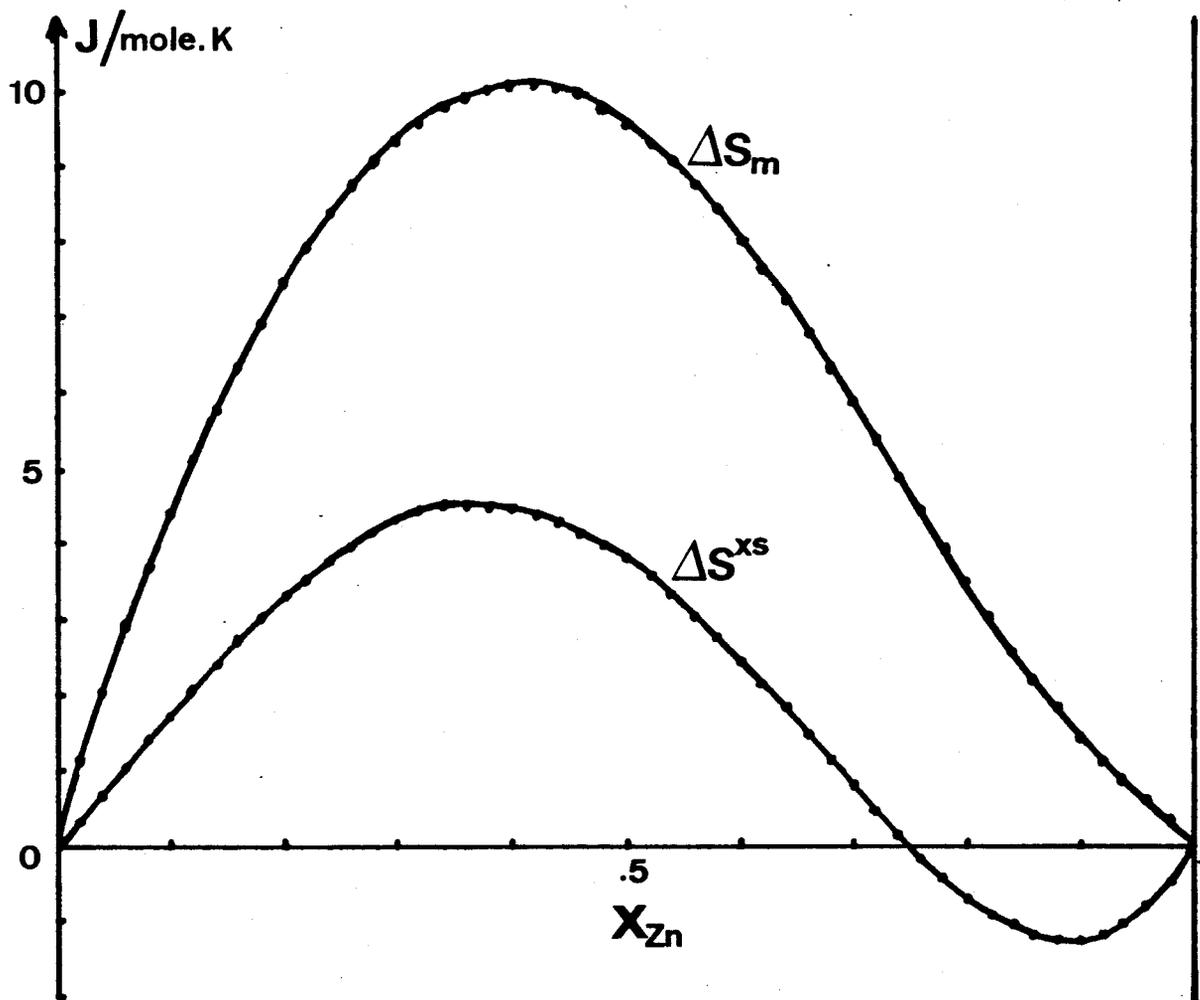


figure 22 : Représentation des entropies de mélange  $\Delta S_m$  et d'excès  $\Delta S^{xs}$  de la solution liquide en fonction de la concentration en zinc.

Tensions de vapeur du zinc

Les tensions de vapeur du zinc au dessus des solutions solides ou liquides sont directement liées aux activités :

$$P_{Zn} = P_{Zn}^{\circ} a_{Zn}$$

où  $P_{Zn}^{\circ}$  est la pression de vapeur du zinc dans son état standard. Sur la figure (17) a été représentée l'isobare  $P_{Zn} = 1 \text{ atm}$ . Il est possible de représenter toutes les courbes isopotential de zinc.

CHAPITRE IV

DIAGRAMMES METASTABLES

## A> RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les essais de galvanisation de très faible durée ( $\leq 5$  secondes) semblent conduire à des phases ne correspondant pas au diagramme d'équilibre. Il peut être intéressant de chercher à savoir si les phénomènes transitoires observés ne peuvent pas s'expliquer en considérant les diagrammes métastables.

Des observations ont montré que lors d'un traitement de galvanisation de très courte durée, la couche d'alliage qui se forme en premier lieu est constituée de grains fins de  $\zeta$  et suivie d'une fine couche de  $\delta$ . Lorsque la réaction se poursuit, il se développe en dessous de  $\delta$  une couche de  $\Gamma_1$  (56), résultats qualitativement conformes au diagramme d'équilibre.

Un examen qualitatif plus précis fait apparaître des compositions aux interfaces différentes de celles du diagramme d'équilibre.

Deux méthodes peuvent être utilisées :

- La méthode en phase condensée (57)
- La méthode en phase vapeur isotherme.

### 1/ La méthode en phase condensée :

Les plaquettes de fer (fer ARMCO), laminées de  $\emptyset.5$  mm d'épaisseur et  $1\text{cm}^2$  de surface, ont été recristallisées à la température de  $850^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, elles ont subi un

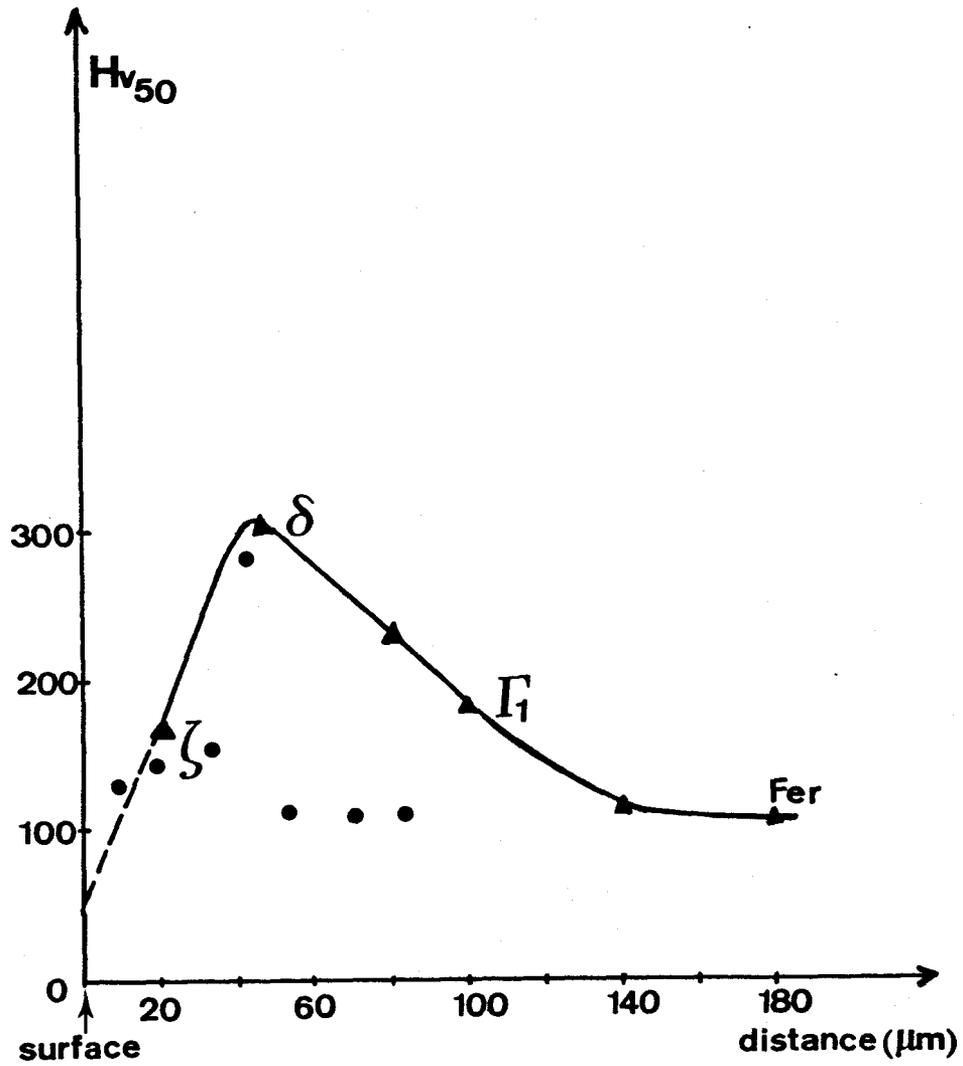


figure 23 : microdureté des échantillons fer-zinc.

▲ traité à 520°C en phase vapeur.

● traité à 550°C en phase condensée.

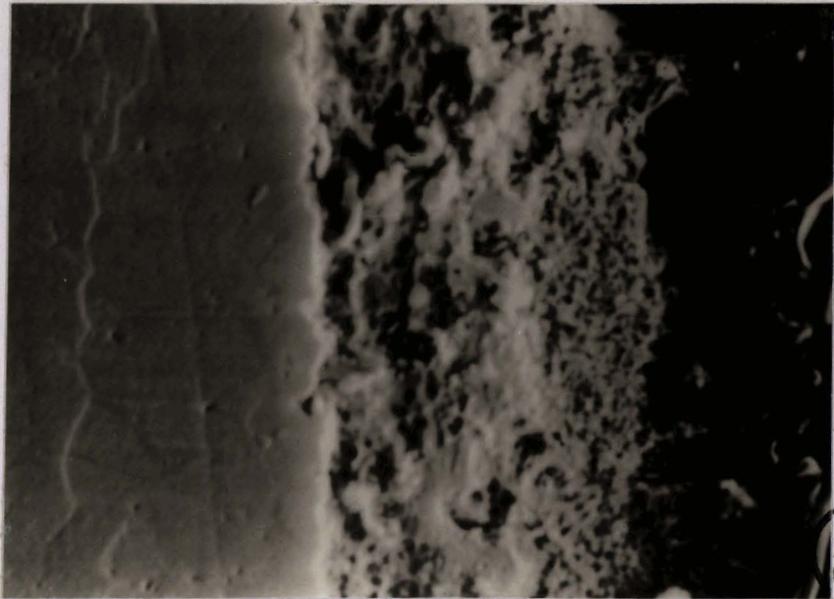


photo 3 : Echantillon traité à 550°C pendant 48 heures en utilisant la méthode de la phase condensée. G X 800.

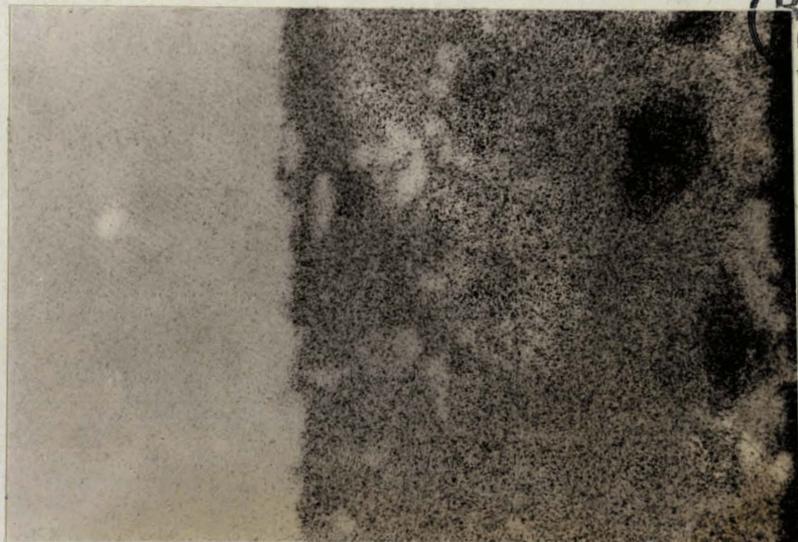


photo 4 : Image X en fer de la photo 3. G X 800.

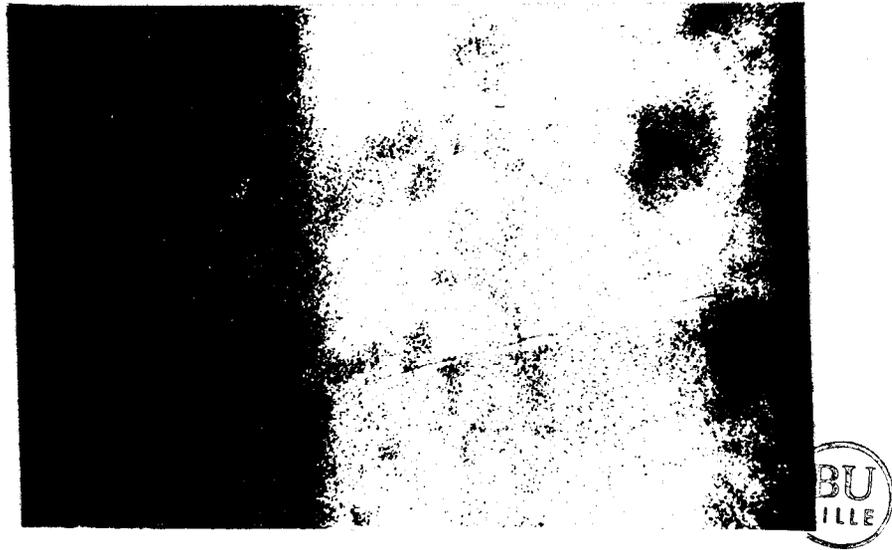


photo 5 : Image X en zinc de la photo 3. G X 800.

traitement préalable classique : dégraissage alcalin, rinçage, décapage acide, rinçage, fluxage puis étuvage à 120°C pendant une heure.

Ces plaquettes de fer ont été ensuite trempées dans un bain de zinc contenant 0.05% Al à la température de  $460 \pm 1^\circ\text{C}$  pendant quatre secondes, puis essorées à leur sortie afin d'éliminer le zinc liquide accroché par capillarité.

Cet ajout d'aluminium permet d'inhiber la formation de  $\Gamma_1$ . Ces échantillons sont ensuite traités dans des tubes de silice sous vide à 450 et 550°C, ce qui permet la diffusion du zinc à l'intérieur de la ferrite.

L'observation au microscope optique après polissage et attaque au nital (1%) de l'échantillon montre un revêtement mince et inhabituel, présentant un aspect poreux photo (3) et d'une épaisseur moyenne de 48  $\mu\text{m}$ .

Afin de caractériser cette couche, nous avons procédé à la mesure de la microdureté. La valeur obtenue diffère de celle observée sur une couche de galvanisation normale fig (23) et les valeurs de microdureté proposées par MACKOWIAK (58).

La mesure de la concentration point par point à la microsonde électronique de cet échantillon montre qu'elle n'est pas constante dans la ferrite proche de l'interface. Certaines mesures donnent une concentration en zinc conforme au diagramme d'équilibre mais d'autres montrent une concentration plus élevée. Par exemple, nous avons mesuré à 550°C une teneur en zinc de 12.34% au lieu de 9% en zinc dans la phase  $\alpha$ , puis à 450°C une teneur de 5.07% au lieu de 3.5% (at.) en zinc comme le propose le diagramme de KUBASCHEKI.

SHEWMON et al. (57) ont obtenu des points de concentration élevée : à 450°C une concentration de 6 à 8% poids en zinc au lieu de 4% en poids, comme le propose le diagramme d'équilibre, et à 550°C, 12 à 17% poids au lieu de 10% en poids.

## 2/ La méthode en phase vapeur isotherme :

Cette méthode consiste à exposer une plaquette de fer dans une pression de zinc dont le potentiel a été abaissé, méthode déjà utilisée sur d'autres systèmes binaires (59,60,61,62,63).

L'observation à la microscopie optique révèle un phénomène de diffusion dans les joints de grains photo (6), phénomène étudié auparavant par FOURNELL (64) puis par HILLERT (65).

On a remarqué une différence entre la concentration dans les joints de grains et celle prévue par le diagramme d'équilibre. Pour un échantillon traité à 460°C avec une source de Fe-18% Zn (pds), la concentration dans les joints de grains mesurée à la microsonde électronique est de 5% (at) Zn au lieu de 4% (at) zinc.

IYER (66) donne à 600°C, pour un échantillon traité en phase vapeur une concentration supérieure à 20% en zinc aux joints de grains.

Par la méthode d'électrodéposition (67), une solution solide  $\alpha$  à forte concentration de zinc 17% (at.) a été obtenue à 80°C. Les différentes phases du diagramme d'équilibre  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  n'ont pas été observées, mais plutôt une phase dont la concentration est située soit dans un domaine biphasé soit

dans la zone très riche en zinc c'est à dire vers la phase  $\eta$  .  
C'est après un recuit de plusieurs heures au dessus de  $300^{\circ}\text{C}$   
qu'apparaissent les composés intermétalliques du diagramme  
d'équilibre.

Toutes ces données nous ont permis en partant de l'ordre  
d'apparition des composés intermétalliques donné par Cameron  
de proposer un calcul du diagramme métastable.



photo 6 : Diffusion dans les joints de grains.

Echantillon traité à  $460^{\circ}\text{C}$  pendant 48 heures.

G X 2000.

## B> CALCUL DE DIAGRAMMES METASTABLES

Ces diagrammes ont été calculés à partir des expressions d'enthalpie libre de formation des phases obtenues précédemment.

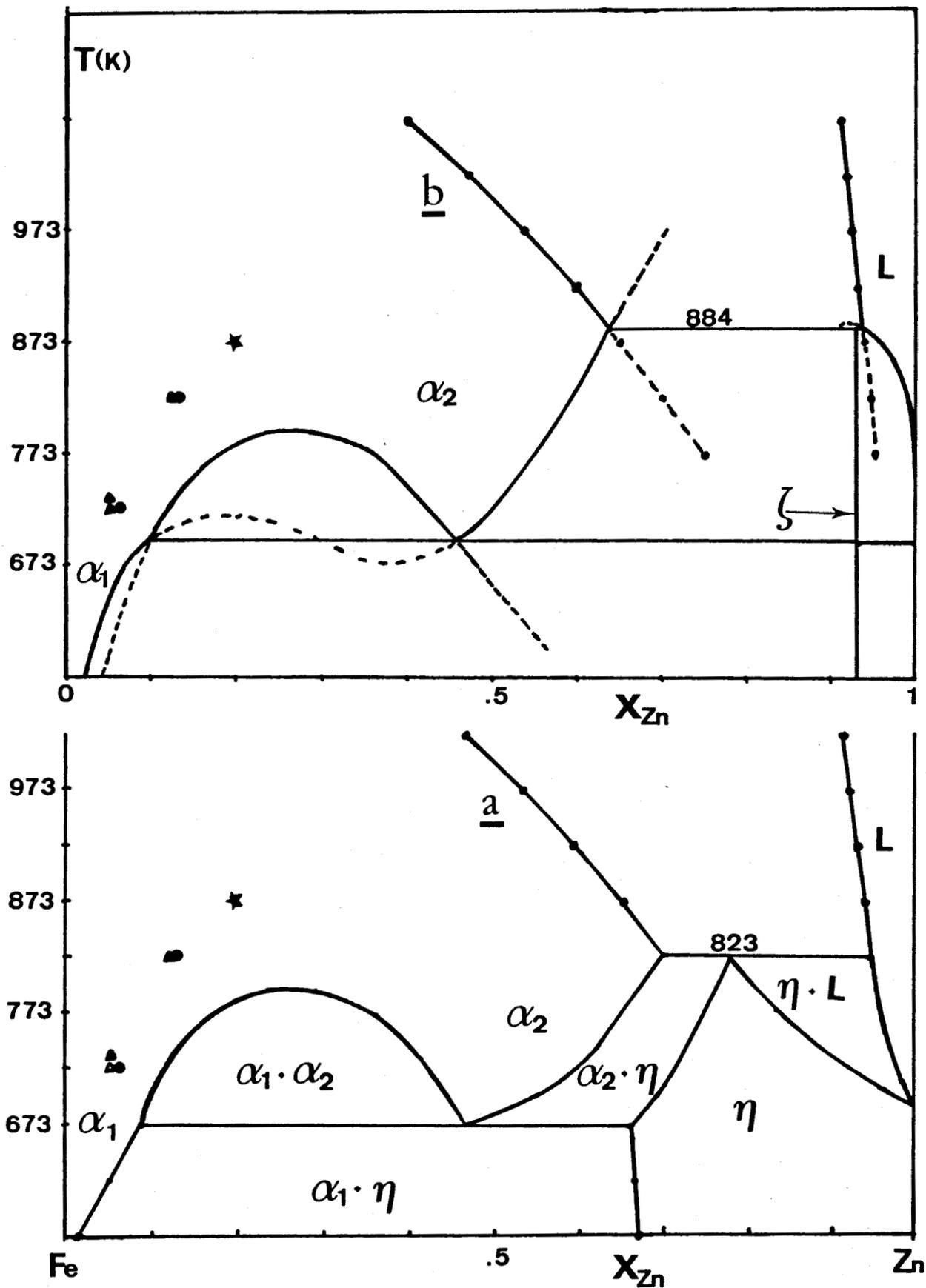
Sur la figure (24a) est représenté le diagramme que l'on observerait en l'absence de tout composé défini. Ce diagramme se caractérise par une phase  $\alpha$  étendue ainsi que par une solution solide  $\eta$ , qui disparaît dès l'introduction d'un premier composé intermétallique. Ce diagramme a été calculé en prenant pour la phase  $\eta$  les mêmes paramètres d'interaction Fe-Zn, que pour la phase  $\alpha$ , hypothèse sans fondement expérimental, mais plus logique que celle d'une solution solide  $\eta$  idéale.

Remarquons que ce diagramme calculé est très difficile à mettre expérimentalement en évidence puisque les composés intermétalliques se forment même pour des temps de galvanisation très courts, de l'ordre de la seconde.

La figure (24b) représente le diagramme métastable obtenu dans l'hypothèse où le seul composé  $\zeta$  existe. Quoique  $\zeta$  cristallise difficilement à partir de la phase liquide, il est le premier à apparaître dans les couches de galvanisation.

La principale caractéristique de ce diagramme est la température de fusion non congruente de  $\zeta$  plus élevée (884 K au lieu de 803 K).

L'apparition de la phase  $\delta$  se fait naturellement aux dépens de  $\zeta$ .



BU  
LILLE

figure 24 : Diagrammes métastables.

- a) absence des composés définis.
- b) seul  $\zeta$  est présente.
- c)  $\zeta$  et  $\delta$  sont présentes.
- d) toutes les phases sont présentes.

} P. 84

★ (66)   ● (57)   ▲ présent travail.

Remarquons qu'il est possible d'observer la formation de  $\zeta$  lors d'essais de galvanisation de très courte durée aux températures supérieures à 803 K. Notons toutefois que ce résultat ne prouve pas la réalité du diagramme métastable calculé, car  $\zeta$  se forme également au refroidissement du liquide.

La figure (24c) représente le diagramme métastable calculé dans le cas où seules se manifestent les phases  $\delta$  et  $\zeta$ . Les principales modifications concernent le solvus côté fer : diminution de la solubilité de zinc dans le fer et disparition de la démixtion qui devient métastable.

La figure (24d) donne le diagramme réel dans lequel nous avons fait apparaître les températures de fusion congruente de  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  évaluées respectivement à 1133K, 953K et 888K.

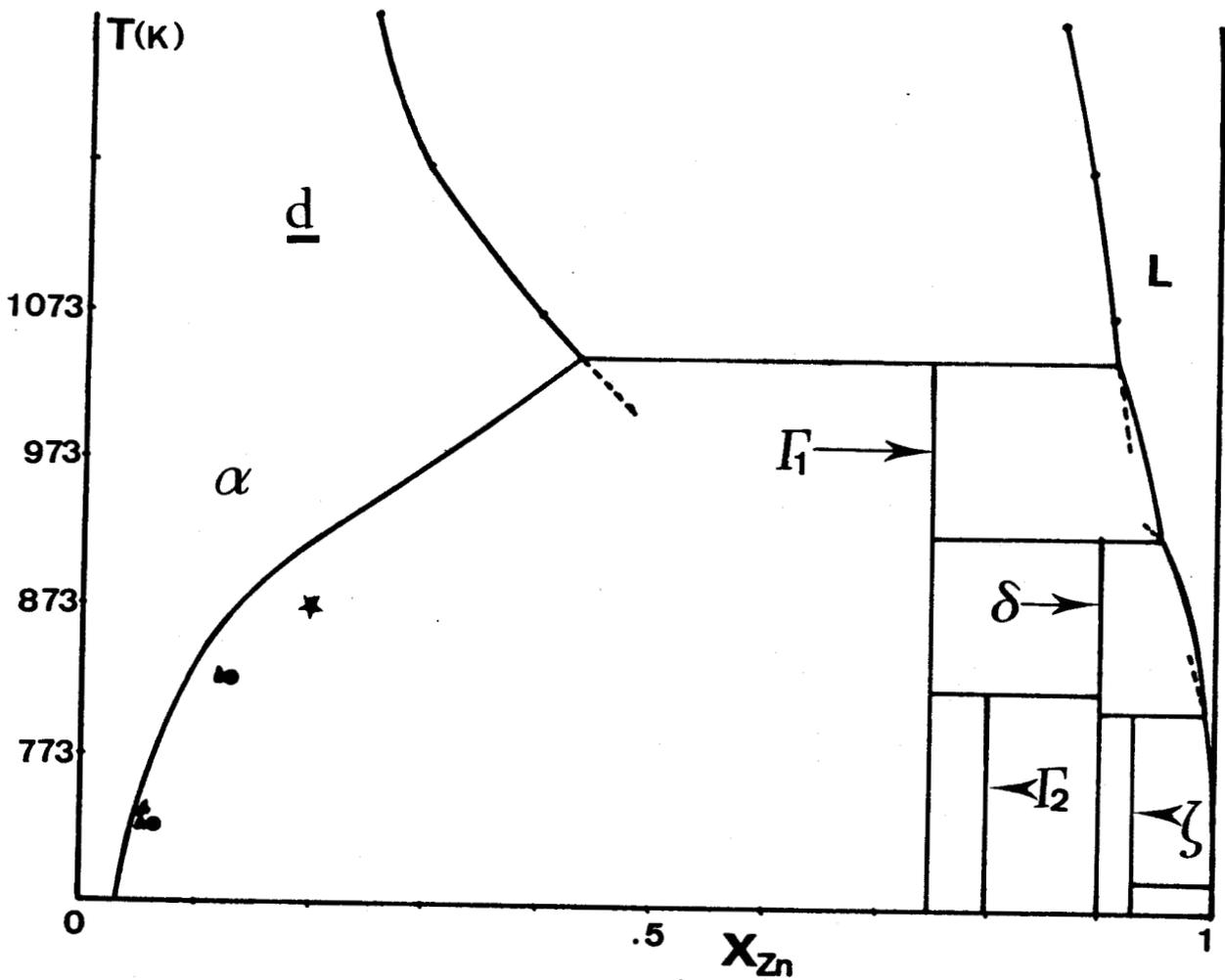
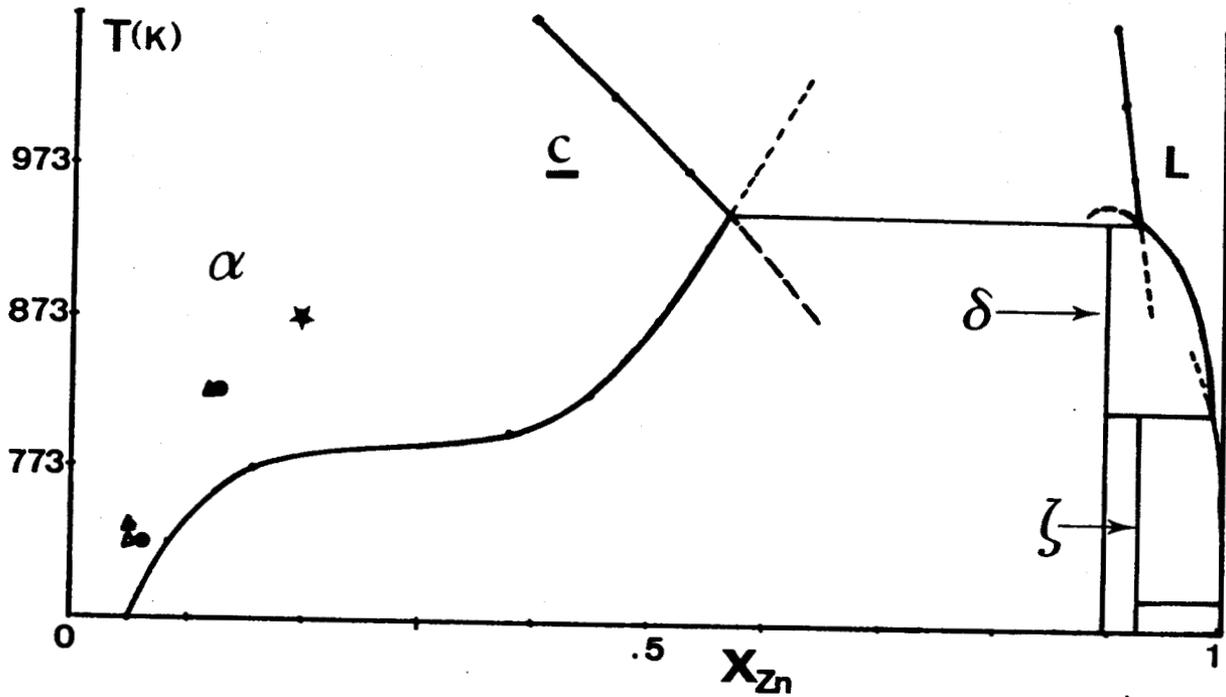


figure 24 <sup>c</sup><sub>D</sub>

CHAPITRE V

LES COMPOSES NON STOECHIOMETRIQUES

Introduction :

Il peut être particulièrement intéressant pour certaines applications, d'affiner notre description thermodynamique du diagramme Fe-Zn en tenant compte de la non stoechiométrie des composés intermétalliques  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\delta$ .

Le diagramme actuellement admis est celui de KUBASCHEWSKI (13), que nous avons choisi comme référence pour notre étude.

A> METHODE D'EVALUATION :

Nous avons utilisé un programme d'optimisation analogue à celui écrit par LUKAS et al. (68) pour l'obtention de l'ensemble des coefficients  $L^v(T)$  de l'expression de l'enthalpie libre d'excès de formation de ces composés. La forme de cette expression est celle du polynôme de Redlich-Kister.

Les données considérées dans ce programme sont les valeurs expérimentales du diagramme Fe-Zn.

Ainsi pour une phase  $\Phi$  ( $\Phi = \Gamma_1, \Gamma_2, \delta$ ) :

$$G^\Phi = x_{Zn} G_{Zn}^\Phi + x_{Fe} G_{Fe}^\Phi + RT(x_{Zn} \ln x_{Zn} + x_{Fe} \ln x_{Fe}) + x_{Zn} x_{Fe} \sum (x_{Zn} - x_{Fe})^v L_\Phi^v$$

Naturellement, cette expression est d'un emploi plus délicat lorsque l'on cherche à l'appliquer à un composé intermétallique car les valeurs de  $G_{Zn}^\Phi$  et  $G_{Fe}^\Phi$  ne sont a priori pas connues.

Nous pouvons considérer ces grandeurs comme des paramètres ajustables ; nous pouvons également assimiler les métaux purs dans une structure  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  ou  $\delta$  à ces mêmes métaux dans une structure  $\alpha$  (c.c.),  $\gamma$  (c.f.c) et  $\epsilon$  (h.c.) autrement dit, nous pouvons poser :

$$G_{Fe}^{\circ \Gamma_1} = G_{Fe}^{\circ \alpha} \qquad G_{Zn}^{\circ \Gamma_1} = G_{Zn}^{\circ \alpha}$$

C'est cette démarche que nous avons suivie ; c'est également celle qui a été suivie par Spencer (69) avec le système Cu-Zn. Les paramètres  $L_{\phi}^{\nu}$  (T) sont représentés dans le tableau 5. L'étroitesse du domaine de la phase  $\zeta$  justifie le fait que nous considérerions cette phase comme stoechiométrique.

phase	$\nu$	A	B
$\Gamma_1$ (c.c.)	0	-15631,65	29,2
	1	-56464	31
$\Gamma_2$ (c.f.c)	0	-14350,44	33,36
	1	-78408,98	57
	2	17872	-41,2
$\delta$ (h.c)	0	123330,44	-102,9
	1	-201562,66	170,29
	2	-94261,78	81,82



Tableau 5

Le tableau 6 ci-dessous donne les valeurs des  $G_{\phi}^0$  considérées.

	a	b	c	d	e	f	réf
$\Gamma_1$							
Fe	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	
Zn	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	
$\Gamma_2$							
Fe	2813,41	-4,42458	Ø	1,94556E-3	-Ø,18192E-6	Ø	(4Ø)
Zn	-6Ø6	,8166	Ø	Ø	Ø	Ø	(69)
$\delta$							
Fe	984,997	,2615	Ø	1,94556E-3	-Ø,18192E-6	Ø	(4Ø)
Zn	-2866	3	Ø	Ø	Ø	Ø	

TABLEAU 6



$$G^0 = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + f/T$$

L'enthalpie libre de formation de  $\zeta$  devient alors :

$$\Delta G_f(\zeta) = 7.5T - 10176 \quad (\text{J/mol}).$$

B> RELATION ACTIVITE-COMPOSITION :

L'activité du zinc dans les différentes phases est donnée par :

$$RT \ln a_{Zn} = G_{Zn}^{\circ} + RT \ln x_{Zn} + RT \ln \gamma_{Zn}$$

avec  $RT \ln \gamma_{Zn} = x_{Fe}^2 (L^0 + L^1(3x_{Zn} - x_{Fe}) + L^2(x_{Zn} - x_{Fe})(5x_{Zn} - x_{Fe}))$

où  $G_{Zn}^{\circ}$  est l'enthalpie libre du zinc pur dans la structure de la phase considérée.

L'activité du fer est donnée par une relation analogue avec :

$$RT \ln \gamma_{Fe} = x_{Zn}^2 (L^0 + L^1(x_{Zn} - 3x_{Fe}) + L^2(x_{Zn} - x_{Fe})(x_{Zn} - 5x_{Fe}))$$

Les courbes activité-composition relatives au zinc et au fer ont été représentées aux températures de 773 et 973°K. Les relations enthalpie libre-composition y sont aussi représentées aux mêmes températures fig (25).

C> COMPARAISON DES DIAGRAMMES CALCULE ET EXPERIMENTAL :

Afin de mieux tester la cohérence de notre description thermodynamique des composés intermétalliques, nous avons recalculé ce diagramme Fe-Zn fig (26). On note simplement que le domaine  $\delta$  calculé est un peu plus étroit que le domaine expérimental aux basses températures.

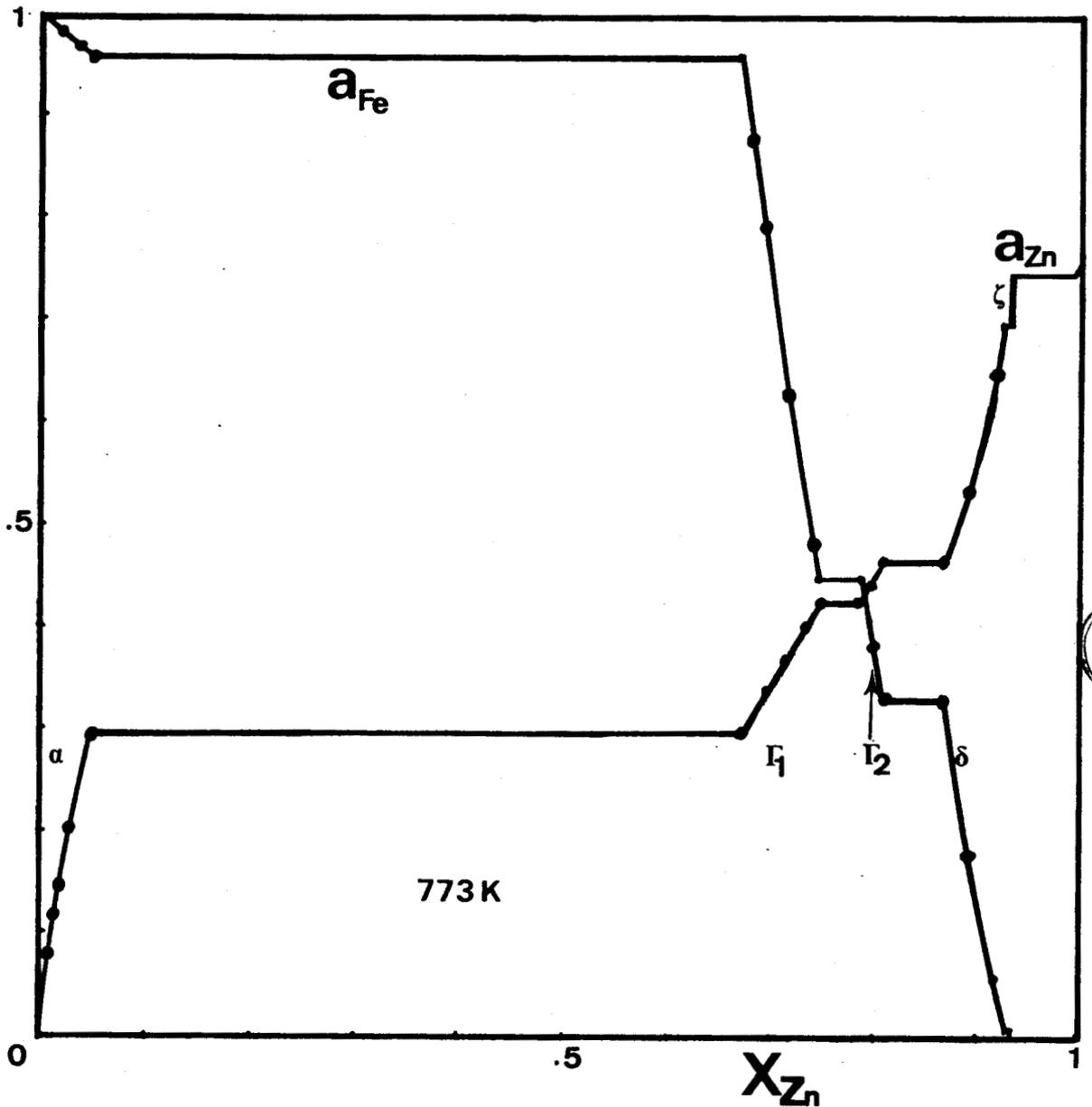


figure 25a

figure 25 : Relations activité-composition et enthalpie libre-composition aux températures de (a) 773K et (b) 973K.

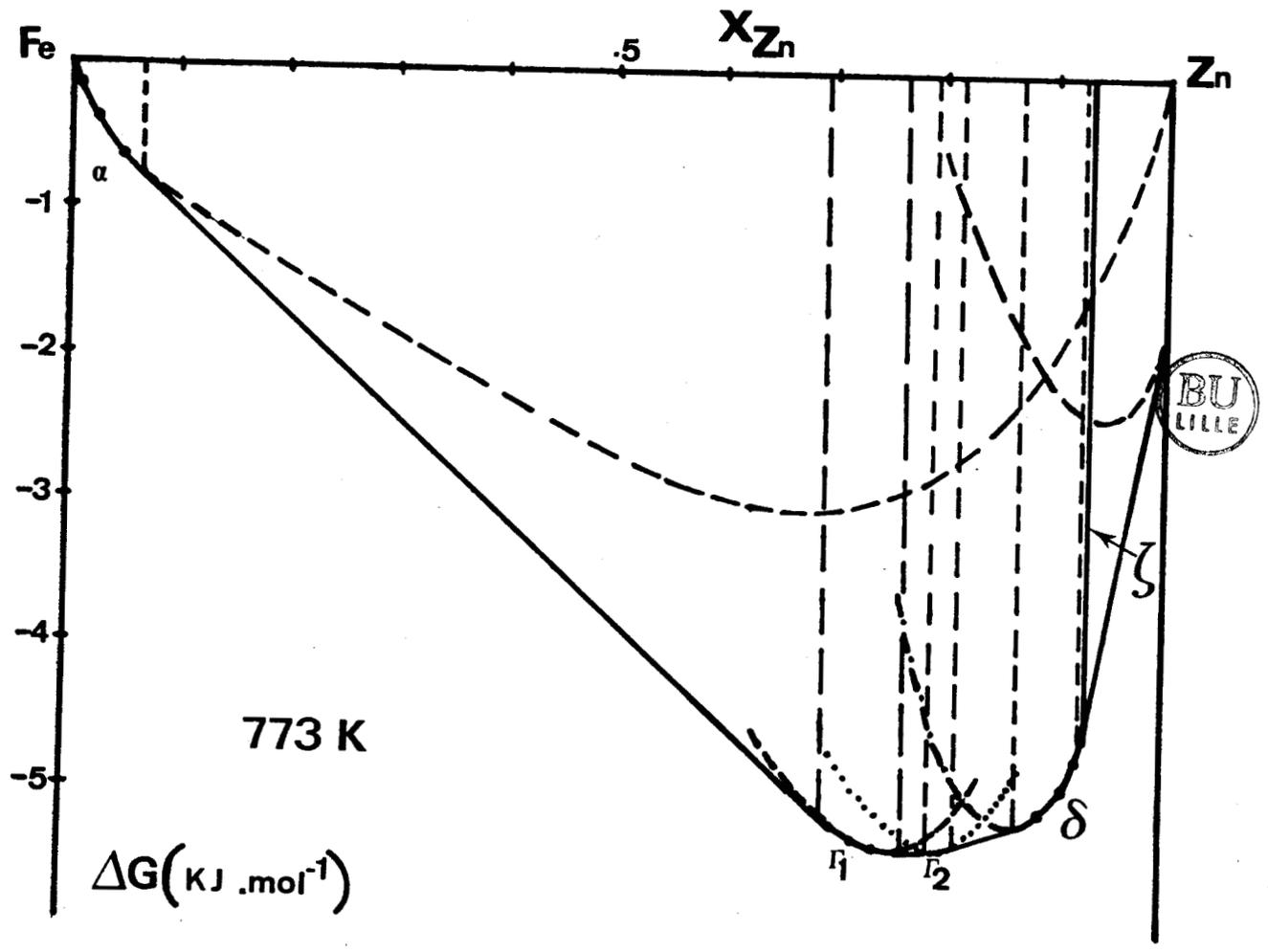


figure 25a

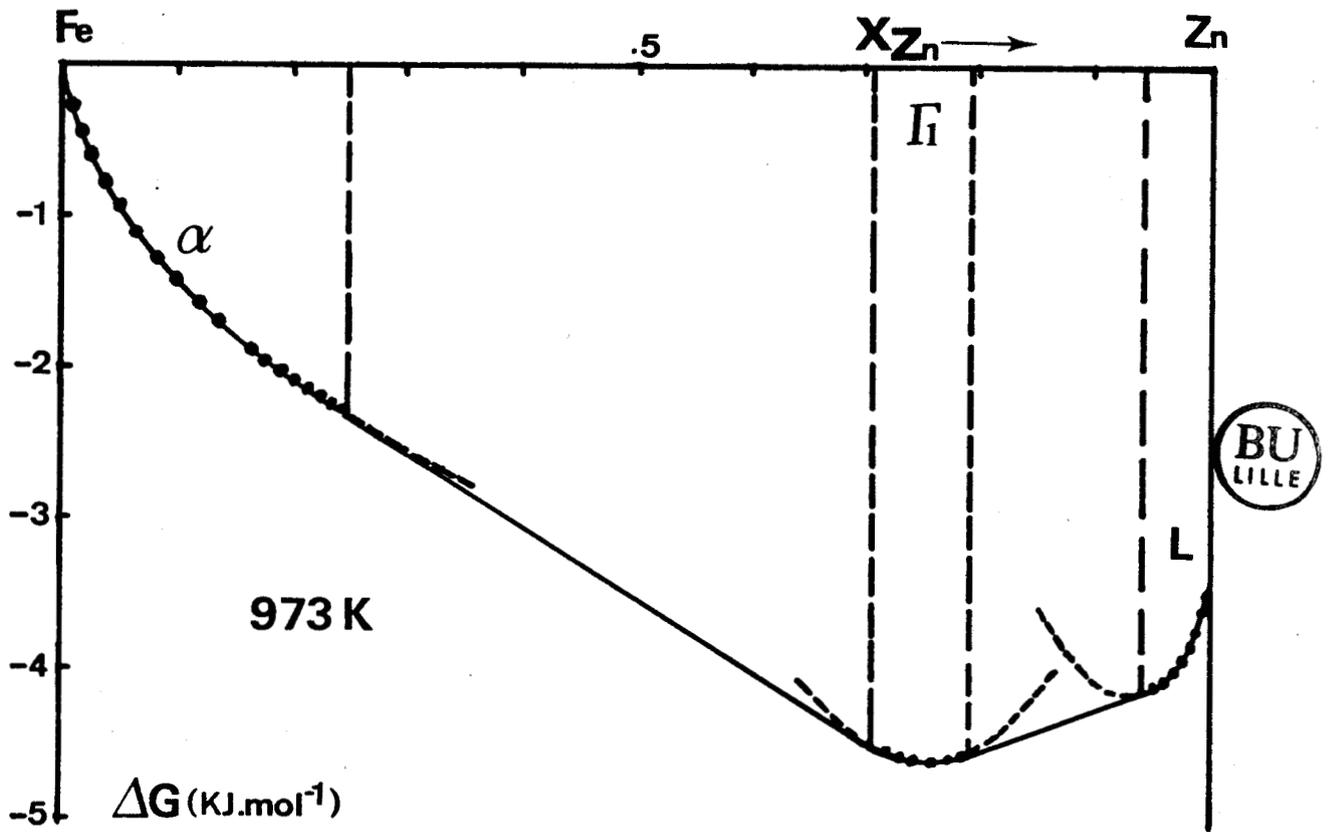


figure 25b

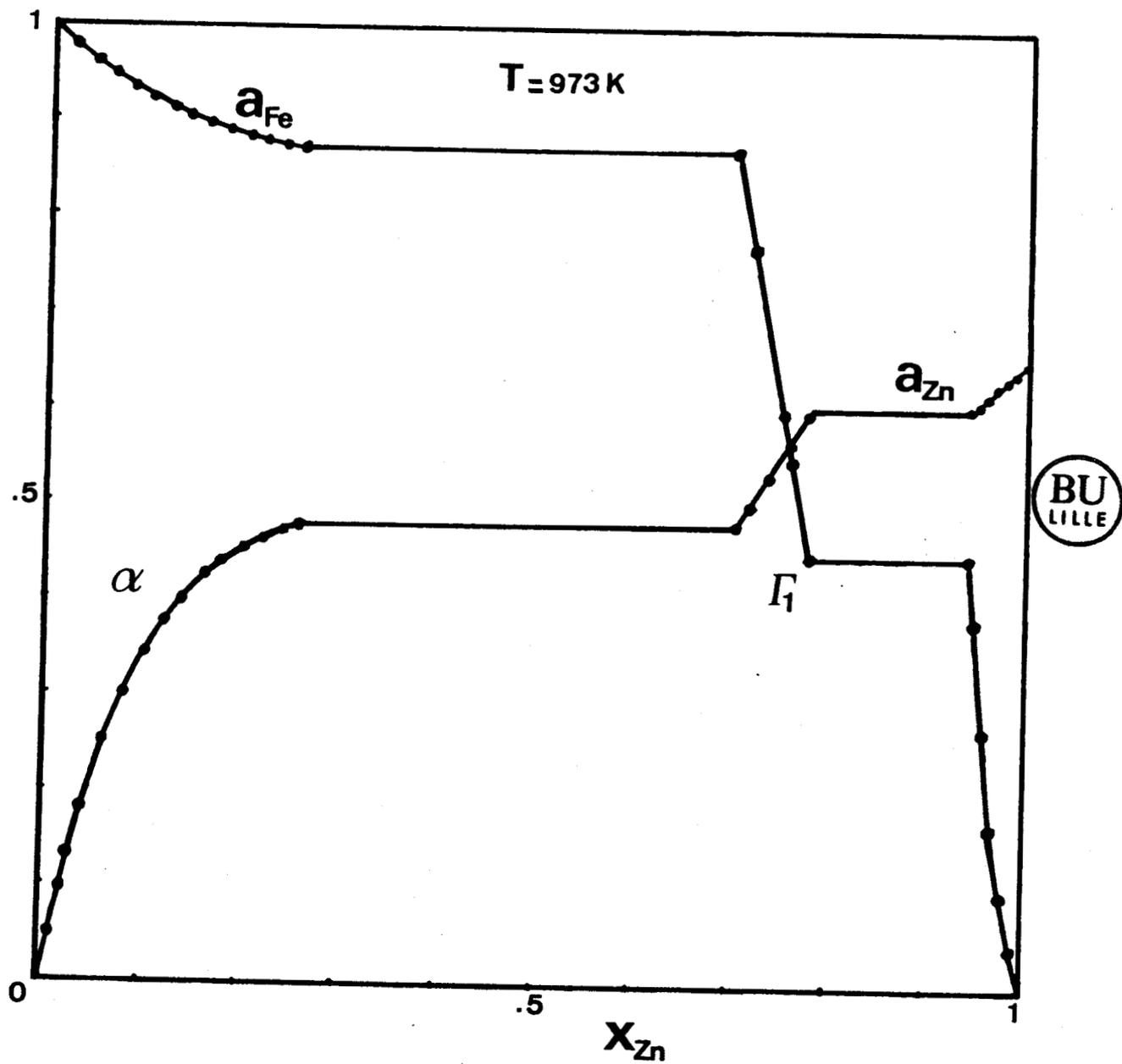


figure 25b

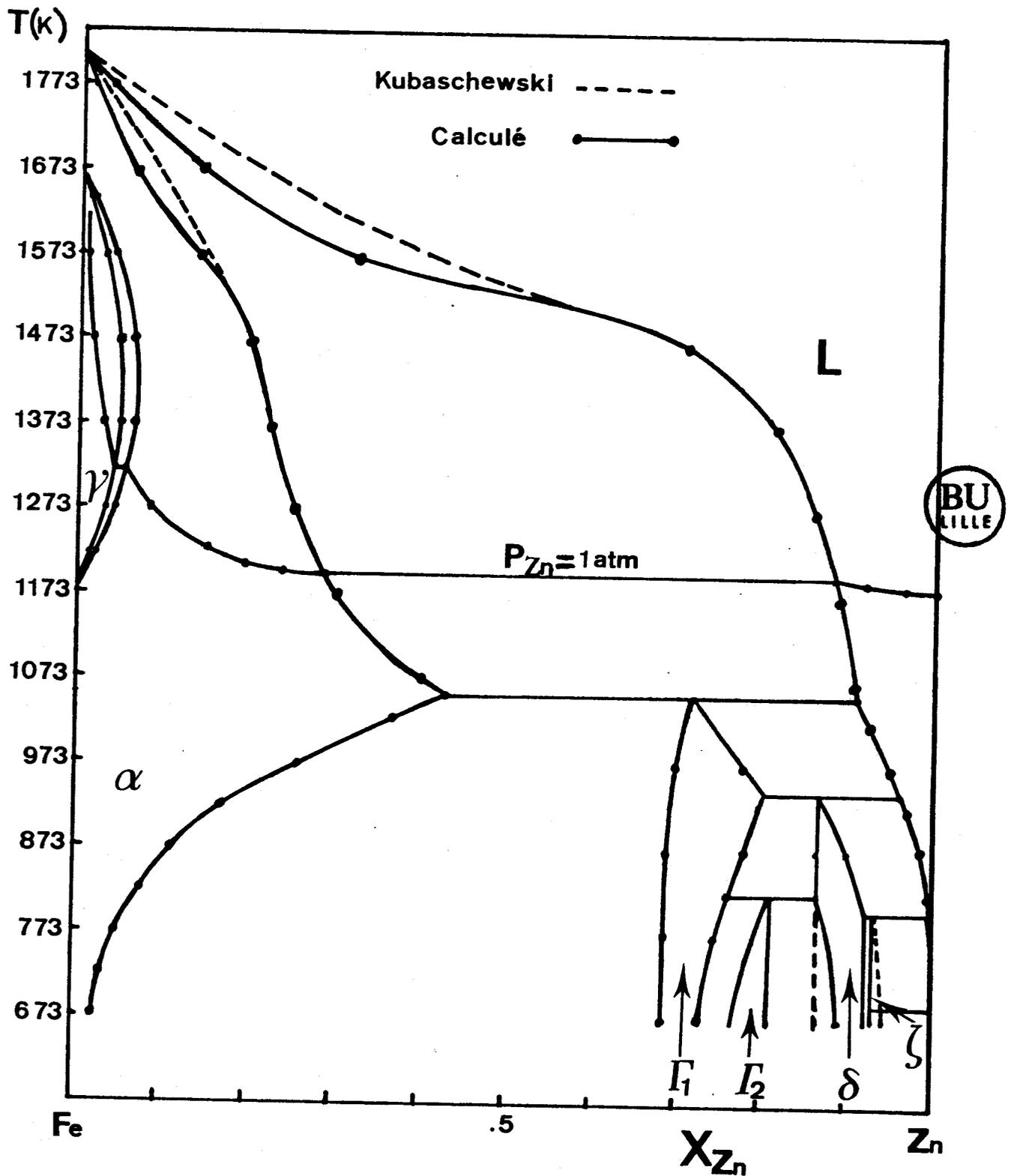


figure 26 : Comparaison du diagramme calculé et celui de KUBASCHEWSKI.

CHAPITRE VI

TRANSITION ORDRE-DESORDRE

Les solutions solides du système Fe-Zn sont des solutions solides de substitution dans lesquelles les atomes de fer et de zinc se partagent les mêmes sites cristallographiques.

Dans le cas des solutions solides  $\alpha$ , les interactions Fe-Zn sont répulsives ce qui se traduit du point de vue thermodynamique par un écart positif à l'idéalité et, du point de vue structural par une tendance à la formation d'amas, les atomes de fer ou de zinc ayant tendance à s'entourer préférentiellement d'atomes de même nature.

Au contraire, si les interactions Fe-Zn avaient été "attractives" (c'est à dire plus attractives que les interactions Fe-Fe ou Zn-Zn) l'écart à l'idéalité aurait été négatif, ce qui se serait traduit, du point de vue structural par la tendance à la formation d'un ordre. A la limite, cet ordre peut se matérialiser par une tendance à l'occupation préférentielle par les atomes de fer ou de zinc de certains sites, donc par l'apparition d'une surstructure parfaitement visible par diffraction des rayons X.

Il peut sembler a priori difficile d'observer, entre deux atomes donnés (en ce qui nous concerne : le fer et le zinc) à la fois une tendance à la formation d'un ordre (et à la limite, d'une surstructure) et à la formation d'amas (et à la limite une démixtion).

Le diagramme Fe-Zn semble pourtant montrer les deux types de comportements :

- formation d'amas et démixtion aux basses températures pour la phase  $\alpha$ .
- formation d'un ordre et surstructure aux basses températures pour la phase  $\Gamma$ .

#### A> RESULTATS EXPERIMENTAUX :

En effet les clichés de diffraction des rayons X du composé  $\Gamma_2$  montrent toutes les raies de  $\Gamma_1(10)$  (52) auxquelles s'ajoutent des raies que l'on pourrait qualifier de "surstructure". De plus, le composé  $\Gamma_1$  s'indexe dans une maille cubique centrée tandis que  $\Gamma_2$  s'indexe dans une maille cubique faces centrées de paramètre double ; il pourrait donc être tentant de considérer  $\Gamma_2$  comme une phase ordonnée de  $\Gamma_1$ , mais plusieurs considérations expérimentales montrent que cette façon de voir est peut être trop simple et que le système  $\Gamma_1$ - $\Gamma_2$  mérite une discussion.

En effet, O. ABDESSEMED (67) a montré en s'appuyant sur les spectres Mössbauer de ces composés qu'il est difficile de considérer  $\Gamma_2$  comme une phase ordonnée de  $\Gamma_1$  ; l'examen qualitatif du diagramme des phases aboutit à la même conclusion : le domaine biphasé  $\Gamma_1+\Gamma_2$  est en effet très large.

B> CALCUL DE LA VARIATION DE L'ENTROPIE A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES :

Si maintenant nous regardons le problème du point de vue thermodynamique, nous avons vu que :

$$\Delta G_f(\Gamma_1) = -7574 + 3.144T \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta G_f(\Gamma_2) = -8233 + 4.21 \quad (\text{J/mol})$$

ce qui implique pour la transition

$$\Gamma_1 \longrightarrow \Gamma_2 \quad \Delta^{\circ}S_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2} = {}^{\circ}S(\Gamma_2) - {}^{\circ}S(\Gamma_1) = -1.066 \text{ J/K.mol}$$

La phase  $\Gamma_2$  est donc plus ordonnée que la phase  $\Gamma_1$ .

Ce résultat n'est, bien sûr que qualitatif, puisque les chiffres ci-dessus ne s'appliquent pas à la même composition.

Mais si nous tenons compte de la non-stoechiométrie de ces phases et si nous calculons  $\Delta S_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2}$  pour des compositions identiques, à partir de notre description thermodynamique de ces phases, nous retrouverons sensiblement les mêmes valeurs.

C> COMPARAISON DES STRUCTURES DE  $\Gamma_1$  ET  $\Gamma_2$  :

La maille de la phase  $\Gamma_1$ , cubique centrée ( $a = 0.9 \text{ nm}$ ) comporte 52 atomes répartis entre 2 motifs identiques de 26 atomes chacun. Chaque motif comprend 4 types de sites qui sont, de l'intérieur vers l'extérieur fig (27) :

- IT (tétraèdre interne : 4 atomes)
- OT (tétraèdre externe : 4 atomes)
- OH (octaèdre : 6 atomes)
- CO (cuboctaèdre : 12 atomes).

La figure 27 représente un cluster d'atomes montrant la succession des couches (IT), (OT), (OH) et (CO) constituant les 4 sites cristallographiques différents de la structure.

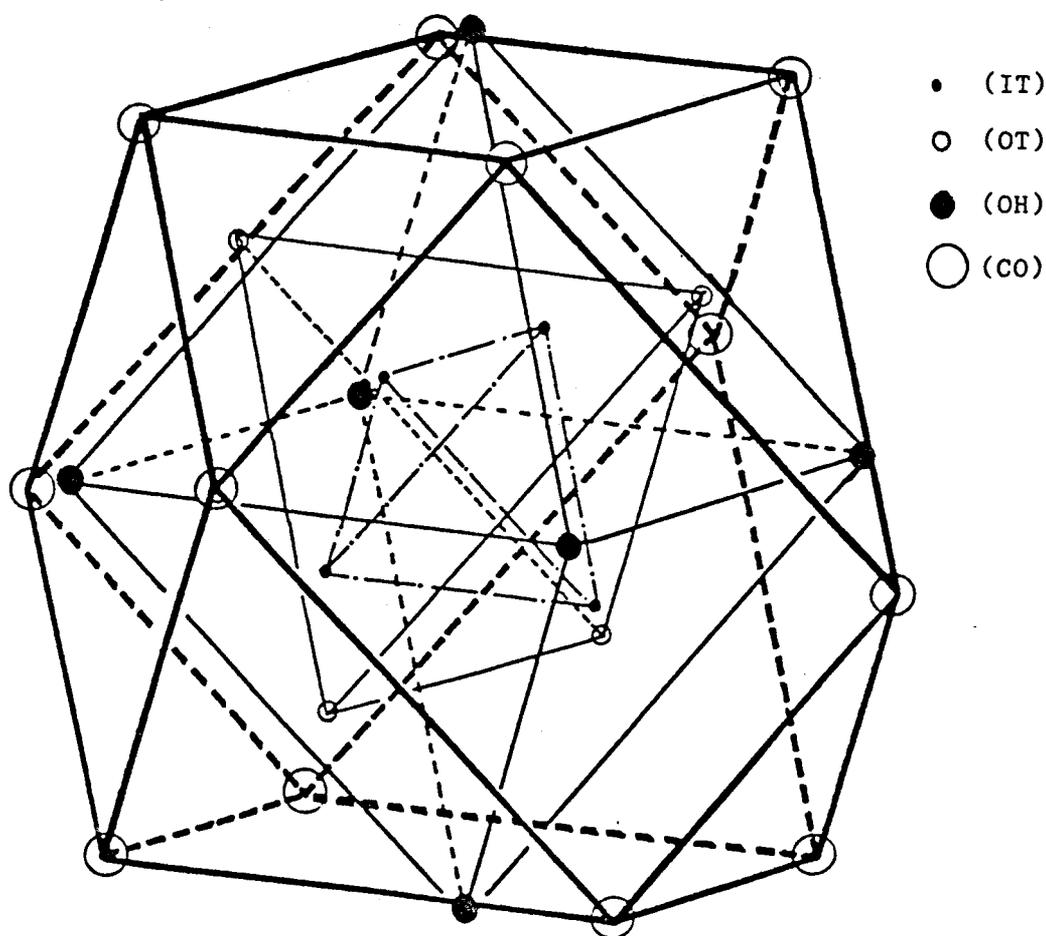


figure 27 : Cluster.

La structure type est celle de laiton  $\gamma$  ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ) de groupe d'espace  $I\bar{4}3m$  ou  $cI52$  suivant la notation de PEARSON.

Les atomes de fer et de zinc peuvent occuper préférentiellement certains types de sites, mais les répartitions proposées diffèrent sensiblement suivant les auteurs, comme le montre le tableau 7. La seule certitude est la plus grande préférence du zinc pour les sites du cuboctaèdre.

Réf. composition a (nm)	BRANDT (70) $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ $\emptyset, 9018$	JOHAN (71) $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ $\emptyset, 8982$	Désordre maximum
IT (4)	Fe	Fe	Fe, Zn
OT (4)	Fe, Zn	Zn	Fe, Zn
OH (6)	Zn	Fe, Zn	Fe, Zn
CO (12)	Zn	Zn	Zn

TABLEAU 7



Quand à la phase  $\Gamma_2$ , les seules données disponibles proviennent de BUDUROV (72) et KÖSTER (73). Ils ne vont pas loin dans leur description si ce n'est qu'ils proposent le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  ou  $cF408$  selon la notation de PEARSON. D'après BUDUROV, ce composé  $\Gamma_2$  a 16 motifs par maille, 26 atomes par motifs, soit donc une maille de 416 atomes, avec un paramètre cristallin de 1.7963 nm, environ le double de celui de  $\Gamma_1$ .

KÖSTER considère que  $\Gamma_2$  a une structure type  $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$  provenant de la libération d'un atome de fer dans  $\Gamma_1$  suivant la transformation :



transformation qui peut s'obtenir par exemple, par réunion de deux motifs à 26 atomes pour obtenir un groupement à 51 atomes.

Cette description de la structure de  $\Gamma_2$  pose néanmoins un problème car, dans l'hypothèse où l'enveloppe externe de chaque motif (c'est à dire le cuboctaèdre) est constituée d'atomes de zinc, il est difficile d'imaginer que le regroupement de 2 motifs par un sommet puisse se traduire par le départ d'un atome de fer !

Il n'est pas impossible d'imaginer qu'au déplacement des motifs dans la formation de  $\Gamma_2$  se superpose une mise en ordre des atomes de fer et de zinc à l'intérieur de chaque motif.

C'est cette hypothèse que nous allons tester en calculant, dans divers cas, l'entropie de configuration des composés  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ .

#### D> COMPARAISON DES ENTROPIES DE $\Gamma_1$ ET $\Gamma_2$ :

Les données structurales dont nous disposons nous permettent d'évaluer les entropies de configuration des phases  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . Si nous admettons, avec KOSTER, pour  $\Gamma_2$  une structure très ordonnée, ne laissant dans le groupement des 51 atomes que 6

sites mixtes contre 7 sites occupés préférentiellement par le fer et 38 par le zinc, nous obtenons, pour l'entropie de configuration de  $\Gamma_2$  ("Fe<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>")

$$\begin{aligned} S_{\Gamma_2}^{\circ} &= -R\left(\left(\frac{1}{5} - \frac{7}{51}\right)\ln\left(\frac{1}{5} - \frac{7}{51}\right) + \left(\frac{4}{5} - \frac{38}{51}\right)\ln\left(\frac{4}{5} - \frac{38}{51}\right)\right) \\ &= 2.768 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

Une évaluation analogue peut être faite pour le composé  $\Gamma_1$ ; le résultat est naturellement fonction du modèle choisi pour décrire l'occupation des sites du motif. Il est bien sûr aussi fonction de la composition de  $\Gamma_1$ . Nous choisirons la même composition (Fe<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>) que  $\Gamma_2$  afin de pouvoir effectuer les comparaisons.

- D'après la description de BRANDT (4 sites mixtes, 4 sites occupés par le fer et 18 par le zinc), nous aurions :

$$\begin{aligned} S_{\Gamma_1}^{\circ} &= -R\left(\left(\frac{1}{5} - \frac{4}{26}\right)\ln\left(\frac{1}{5} - \frac{4}{26}\right) + \left(\frac{4}{5} - \frac{18}{26}\right)\ln\left(\frac{4}{5} - \frac{18}{26}\right)\right) \\ &= 3.176 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

- D'après la description de JOHAN (6 sites mixtes, 4 sites fer et 16 sites zinc), nous aurions :

$$\begin{aligned} S_{\Gamma_1}^{\circ} &= -R\left(\left(\frac{1}{5} - \frac{4}{26}\right)\ln\left(\frac{1}{5} - \frac{4}{26}\right) + \left(\frac{4}{5} - \frac{16}{26}\right)\ln\left(\frac{4}{5} - \frac{16}{26}\right)\right) \\ &= 3.775 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

- Enfin, en choisissant pour  $\Gamma_1$  une distribution moins ordonnée qui ne conserve que les atomes de zinc sur le cuboctaèdre, nous aurions :

$$\begin{aligned} S_{\Gamma_1}^{\circ} &= -R\left(0.2\ln(0.2) + \left(\frac{4}{5} - \frac{12}{26}\right)\ln\left(\frac{4}{5} - \frac{12}{26}\right)\right) \\ &= 5.725 \text{ J/K mol} \end{aligned}$$

Dans tous les cas la différence

$$\Delta S = S_{\Gamma_2}^{\circ} - S_{\Gamma_1}^{\circ} < 0$$

Suivant la description choisie pour  $\Gamma_1$ , nous obtenons respectivement pour  $\Delta S$  :

$$-0.408 ; -1.007 ; \text{ et } -2.957 \text{ J/K mol}$$

Ces valeurs sont à comparer avec la valeur expérimentale de  $-1.066 \text{ J/K mol}$  que nous proposons.

La structure de  $\Gamma_2$  peut donc bien être considérée comme la résultante d'un réarrangement des motifs de  $\Gamma_1$  auquel s'ajouterait une mise en ordre dans ces motifs, mais les éléments à notre disposition ne sont pas suffisants pour nous permettre de préciser davantage les répartitions des atomes sur les sites.

CONCLUSION

Tout au long de ce travail, nous avons étudié l'aspect thermodynamique du système fer-zinc, en nous attachant plus particulièrement à la détermination des enthalpies libres de mélange des solutions solides  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  et liquide en fonction de la température et de la composition.

L'expression de l'enthalpie libre de la solution solide  $\alpha$  proposée est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons par ailleurs cherché à évaluer l'influence des interactions magnétiques et nous avons montré effectivement que la solubilité du zinc dans le domaine ferromagnétique est inférieure à ce qu'elle serait en l'absence de transition magnétique.

Cette expression permet également de retrouver la démixtion métastable observée par ailleurs dans le domaine  $\alpha$ .

L'expression proposée pour l'enthalpie libre de la solution solide  $\gamma$  conduit à une forme de la boucle  $\gamma$  conforme à celle de KUBASCHEWSKI. Mais à notre avis, les données expérimentales actuellement disponibles ne sont pas suffisantes pour déterminer la forme exacte de ce domaine ; en particulier la non existence d'un minimum n'est pas définitivement prouvée.

Les différents profils de diffusion du zinc dans le fer  $\alpha$  et  $\gamma$  ont été exploités, ce qui nous a permis d'obtenir les coefficients d'interdiffusion  $D_\alpha$  et  $D_\gamma$  et d'évaluer une énergie d'activation dans la phase  $\gamma$ .

L'expression de l'enthalpie libre de la solution liquide obtenue permet d'accéder au solidus et au liquidus du diagramme. Un léger décalage de ces branches par rapport au diagramme est cependant observé à haute température du côté

riche en fer. Les pressions de zinc très élevées à ces températures ne donnent toutefois à cette discussion qu'un intérêt académique.

Aux basses températures, à l'équilibre entre le liquide et les composés intermétalliques, la reproduction du liquidus est satisfaisante.

La solution solide  $\eta$  a été décrite en utilisant les mêmes paramètres d'interaction que la solution solide  $\alpha$ .

Nous avons également déterminé, à partir des mesures de forces électromotrices, les enthalpies libres de formation des composés intermétalliques  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  supposés stoechiométriques, en fonction de la température. Les valeurs ont été ajustées de façon à être en parfaite cohérence avec le diagramme. La description du diagramme ainsi proposée est satisfaisante pour la plupart des applications pratiques, mais elle suppose les composés stoechiométriques alors qu'en réalité leur écart à la stoechiométrie peut être très important, surtout pour les phases  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  et  $\delta$ .

Nous avons donc cherché à proposer pour ces phases, une description qui tienne compte de leur non stoechiométrie et nous avons comparé le nouveau diagramme calculé au diagramme expérimental.

La présentation des propriétés thermodynamiques des phases du système Fe-Zn sur un diagramme de type ELLINGHAM ( $RT \ln P_{Zn}$  en fonction de T) permet de visualiser le domaine d'existence de chacune de ces phases et de mettre en évidence la très faible étendue du domaine des composés intermétalliques, donc leur relative difficulté de préparation.

L'apparition d'équilibres métastables dans les traitements de galvanisation n'est donc pas à exclure.

Nous avons bien sûr cherché à calculer les diagrammes métastables Fe-Zn. Ces diagrammes proposés sont difficiles à comparer directement avec l'expérience, mais ils ne contredisent pas nos résultats expérimentaux ni ceux relevés de la littérature.

Les résultats relatifs aux phases  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  nous ont permis de discuter de l'éventualité d'une transition ordre-désordre entre ces deux phases. En effet, l'entropie de  $\Gamma_2$ , inférieure à celle de  $\Gamma_1$  ne contredit pas cette hypothèse, mais les données cristallographiques relatives à  $\Gamma_2$  ne sont pas suffisamment précises pour autoriser une discussion trop approfondie.

En définitive, nous proposons une description des différentes phases du diagramme Fe-Zn, basée sur un développement de REDLICH-KISTER et en bon accord avec le diagramme actuellement accepté.

Cette description peut servir de base aux calculs des diagrammes ternaires ou quaternaires basés sur le binaire Fe-Zn.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. HANSEN : Der Aufbau von Zweistofflegierungen, Berlin, Springer Verlag, 763, (1936).
- (2) E.C. TRUESDALE, R.L. WILCOX and J.L. Rodda : TRANS. AIME 122, 192, (1936).
- (3) J. SCHRAMM : Z. metallKde 28, 203 (1936).
- (4) J. SCHRAMM : Z. metallKde 29, 222 (1933).
- (5) J. SCHRAMM : Z. metallKde 30, 122, 131, 327 (1938).
- (6) H.H. STADELMAIER, R.K. BRIDGERS, metall. 15, 761/763 (1961).
- (7) H.E. BUHLER, G. JACKEL, L. MEYER and S. BAURNGARTL : microchim - Acta - Suppl. IV, 75 (1970).
- (8) D. HORSTMANN et F.K. PETERS. the réactions between iron and zinc. Intergalva. Düsseldorf (1970) et stahl und eisen n°20, 1106 (1970) et n°21, 1161.
- (9) M.A. GHONIEM and K. LOHBERG : metall 10, 1026 (1972).
- (10) G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO and G. RIECK : Z. metallKde 65, 656 (1974).
- (11) G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO and G. RIECK : Z. metallKde 67, 694/698 (1976).
- (12) A. FERRIER, Mem-Et-Sci-Rev-Mét. 76, 777/780 (1978).
- (13) O. KUBASCHEWSKI, Iron based binary diagrams, springer verlag Ed, Berlin (1982).
- (14) J.M. CIGAN : ph. D. thésis, Carnegie institute of technology, 1960.
- (15) H.A. WRIEDT, TRANS. AIME, 239, 1120/28, (1967).

- (16) T.E. CRANSHAW, physica, 86B, 443 (1977).
- (17) C. MONTREUIL, B-J. EVANS, J. Appl-phys, 49 1437 (1978).
- (18) M. TOMITA, T. AZAKAMI, L.M. TIMBERG, J.M. TOGURI,  
TRANS-JAP-INST MétaIs, 22, 717, (1981).
- (19) Z. MOSER, Mét-TRANS-, 6B, 653, (1975).
- (20) E. HORNBOGEN TRANS. AIME, 227, 1411 (1963).
- (21) B. PREDEL, M. FREBEL, Arch. Eisenhüttenw, 43, 839 (1972).
- (22) B. PREDEL, M.FREBEL, Métall., 27, 460 (1973).
- (23) J.Y. DAUPHIN, P. PERROT, Ann. chim. F.R., 681/688 (1982).
- (24) I. BARIN, O. KNACKE thermochemical properties of  
inorganic substances Springer Verlag, Berlin (1973).
- (25) O. KUBASCHEWSKI thermochemical, métallurgy pergamon press  
(1975).
- (26) M. KO and T. NISHIZAWA, TRANS-JAPAN INST. Mét. 16, 369  
(1975).
- (27) M. KO and T. NISHIZAWA, TRANS-JAPAN INST. Mét. 43, 118  
(1979).
- (28) G.R. SPEICH, J.A. GULA and R.M. FISHER, in the Electron  
Microprobe (éditéd by T.D. Mc KINLEY,  
K.F.J. HEINRICH and D.B. WITTY), 525, JOHN WILEY and  
SONS (1966).
- (29) H.A. WRIEDT and L.S. DARKEN, TRANS.T MS-AIME 30, 218  
(1960).
- (30) H.P. HOFMANN, K. LOHBERG and W. REIF - Arch. Eisenhüttenw  
41, 975 (1970).
- (31) H. HARVIG, G. KIRCHNER and M. HILLERT, Métall. Trans. 3,  
329 (1972).
- (32) C. ZENER. TRANS-AIME 203, 619 (1955).

- (33) M. HILLERT, T. WADA and H. WADA, J. Iron steel inst. 205, 539 (1967).
- (34) R.J. WEISS and K.J. TAUER, phys. Rev. 102, 1490 (1956).
- (35) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN, computer calculation of phase diagrams. Academic press (1970).
- (36) T. NISHIZAWA, M. HASEBE and M. KO Acta Métal. 27, 817/28 (1979).
- (37) G. KIRCHNER, H. HARVIG, K.R. MOQUIST and M. HILLERT, Arch. Eisenhüttenw 44, 227 (1973).
- (38) S. BUDUROV, P. KOVATCHEV, N. STOJČEV, Z. KAMENOVA Z. MetallKunde 64, 652/54 (1973).
- (39) L. KAUFMAN : the lattice stability of métaIs. II. Zinc, copper and silver. Cambridge/Mass. 1959 (office of technical services Report P.B. 144220) Siehe auch Bull. Amér. phys. Soc. 4 s.181 (1959).
- (40) L. KAUFMAN Calphad 1, 1 (1977).
- (41) M. HANSEN and K. ANDERKO : Constitution of binary alloys NEW YORK, Mc GRAWHILL 739, 1958.
- (42) A.R. MIEDEMA, F.R. DE BOER and P. DE CHATEL : J. Phys. F (Métal Phys) 3, 1558 (1973).
- (43) A.R. MIEDEMA : J. Less. common MétaIs 32, 117 (1973).
- (44) A.R. MIEDEMA, R. BOOM and F.R. DE BOER : Simple rules for alloying, in : Crystal structure and chemical Bonding in inorganic chemistry, eds- C.J.M. Rooymans and A. Rabenau, Amsterdam, North-Holland, 163, (1975).
- (45) P.J. GELLINGS, D. KOSTER, J. KUIT, T. FRANSEN Z. MetallKde, 71, 150 (1980).

- (46) P.J. GELLINGS CT 74/35/L 1330 (1974).
- (47) F. LIHL and A. DEMEL : Z. MetallKde 43, 307 (1952).
- (48) F. LIHL : Z. MetallKde 44, 392 (1953), 46, 434 (1955).
- (49) J. MACKOWIAK and N.R. SHORT : Métal Sci, 11, 517/522 (1977).
- (50) P. REUTNER, H.J. ENGELL, Arch. Eisenhüttenw, 51 (11) 457/462 (1980).
- (51) H. BABLIK, F. GOTZLAND and F. HALLA : Z. MetallKde 8, 249 (1938).
- (52) P.J. GELLINGS CT 78/127/1330 10 (1978).
- (53) P.J. BROWN : Acta Cryst 15, 608 (1962).
- (54) R.D. AGRAWAL, V.N.S. MATHUR, M.L. KAPOOR Z. MetallK. 70 (8) 536/540 (1979).
- (55) I. DIMOV, D. NENOV, N. GIDIKOVA, V. IGNATOV et T. NIKOLOV Metallurgiya (Sofia) 32 (2) 29/30 (1977) Bulg.
- (56) CAMERON, D.I : the méchanisur of formation of alloy layers in galvanizing baths and general problems in the formation of diffusion layers in ternary systems. lysaght Res. Rep, 133, 1959.
- (57) P. SHEWMON, M. ABBAS and G. MEYRICK MET. TRANS. 17A (9) 1523/1527 (1986).
- (58) J. MACKOWIAK, N.R. SHORT Corrosion Science 16 519/528 (1976).
- (59) M. HILLERT, G.R. PURDY, Acta Mét. 26, 333 (1978).
- (60) LI CHONGMO, M. HILLERT, Acta Mét. 29, 1949/1960 (1981).
- (61) LI CHONGMO, M. HILLERT, to be published cité par LI CHONGMO (Scand. J. Métallurgy II, 179/186) (1982).

- (62) J.W. CAHN, J.D. PAN, R.W. BALLUFFI, Scripta Mét. 13, 503 (1979).
- (63) DEN BROEDER, F.J.A., Acta Mét. 20, 319 (1972).
- (64) R.A. FOURNELL, J.B. CLARK, Mét. TRANS. 3, 2757 (1972).
- (65) M. HILLERT, the méchanism of phase transformation in crystalline solids-Monograph and report.
- (66) V. IYER : unpublished research, the ohio state Univ. 1985 cité par (57).
- (67) O. ABDESSEMED, thèse Univ. Lille 1987 (FRANCE).
- (68) H.L. LUKAS, E.TH. HENIG, B. ZIMMERMAN ; Calphad 1, 225/236 (1977).
- (69) P.J. SPENCER Calphad 10, n°2, 175/185 (1986).
- (70) BRANDT Acta Cryst, B30, 1412 (1974).
- (71) JOHAN Acta Chem. Scand 22, 2743 (1968).
- (72) BUDUROV Z. MetallKde 63, 348 (1972).
- (73) A.S. KOSTER ud. Acta Cryst, B37, 1905 (1981).
- (74) J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, A. HENDRY, Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 31/35 (1) (1985).
- (75) D. DEW-HUGHES, L. KAUFMAN, Calphad, 3 (3) 175/204 (1979).
- (76) S. HASSAM, M. GAUNE-Escard and H.P BROS, Ber. Bunsenses. phys. Chem., 87, 785, (1983).
- (77) S.J. BUDUROV, P.D. KOVACHEV 30 (11) 1577/1580 (1977).
- (78) J.Y. DAUPHIN, P. PERROT, U.G. TCHISSAMBOT, Mem. Et. Sci. Rev. Mét. (6), 329/336 (1987).
- (79) J.P. HAJRA, A.K. SINHA, Calphad 11 (3) 247/252 (1987).
- (80) G. EDMUNDS - Trans. AIME, 156, 263/277 (1944)

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I : EVOLUTION DU DIAGRAMME FER-ZINC

Chapitre II : LES SOLUTIONS

A> LA SOLUTION SOLIDE ALPHA ( $\alpha$ )

- 1/ La solution solide alpha aux basses températures
- 2/ La solution solide alpha aux températures élevées
- 3/ Utilisation d'un gradient de température

B> LA TRANSITION MAGNETIQUE

- 1/ Modèle de ZENER-HILLERT
- 2/ Terme magnétique de la solution solide alpha

C> LA SOLUTION SOLIDE PETIT GAMMA ( $\gamma$ )

- 1/ Introduction
- 2/ Etude de la solution solide  $\gamma$
- 3/ Calcul des paramètres thermodynamiques de  $\gamma$

D> LA SOLUTION LIQUIDE

- 1/ Introduction
- 2/ Calcul des paramètres thermodynamiques du liquide

Chapitre III : PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES COMPOSES

INTERMETALLIQUES FER-ZINC

A> SYNTHÈSE DES COMPOSÉS INTERMETALLIQUES FER-ZINC PURS

- 1/ Méthode de pression de vapeur
- 2/ Analyse thermique différentielle

B> CALCUL DES PARAMÈTRES THERMODYNAMIQUES

- 1/ Description de la phase  $\Gamma_1$
- 2/ Description de la phase  $\Gamma_2$

3/ Description de la phase  $\delta$

4/ Description de la phase  $\zeta$

C> COMPARAISON DES DIAGRAMMES - CALCULÉ ET EXPERIMENTAL

1/ Température des points péritectiques et  
péritectoïdique

2/ Les limites de solubilité

3/ Résultats-discussion

Chapitre IV : DIAGRAMMES METASTABLES

A> RESULTATS EXPERIMENTAUX

1/ La méthode en phase condensée

2/ La méthode en phase vapeur isotherme

B> CALCUL DES DIAGRAMMES METASTABLES

Chapitre V : LES COMPOSES NON STOECHIOMETRIQUES

INTRODUCTION

A> METHODE D'EVALUATION

B> RELATION ACTIVITE-COMPOSITION

C> COMPARAISON DES DIAGRAMMES CALCULE ET EXPERIMENTAL

Chapitre VI : TRANSITION ORDRE-DESORDRE

A> RESULTATS EXPERIMENTAUX

B> CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE A PARTIR DES DONNEES  
EXPERIMENTALES

C> COMPARAISON DES STRUCTURES DE  $\Gamma_1$  ET  $\Gamma_2$

D> COMPARAISON DES ENTROPIES DE  $\Gamma_1$  ET  $\Gamma_2$

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

figure 1 : Courbes de démixtion métastable.

NISHIZAWA

Calculé

Cette figure montre également les courbes spinodales.

figure 2 : Dispositif expérimental à HCl.

a- réserve à Hcl.

b- manomètre à mercure.

c-  $\text{CaCl}_2$ .

d-  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

e- enceinte de réaction.

t- vers le tube scellé.

p- vers la pompe à vide.

figure 3 : Enthalpie libre de réaction de Fe et Zn avec HCl en fonction de la température.

figure 4 : Variation de  $S_{\text{mag}}$ ,  $H_{\text{mag}}$  et  $G_{\text{mag}}$  en fonction de la température.

figure 5 : Variation de  $\Delta G_{\text{mag}}^{\text{xs}}$  en fonction de la concentration à différentes températures.

figure 6 : Comparaison des solubilités calculées et mesurées du zinc dans le fer  $\alpha$  aux températures inférieures à 1055K.

figure 7 : Enthalpies libres en présence (1) et en l'absence (2) du terme d'enthalpie d'excès magnétique à 400 et 1000K en fonction de la concentration en zinc.

figure 8 : Profil de diffusion du zinc dans un échantillon Fe-Zn traité pendant 48 heures à 1183K.

figure 9 : Variation du coefficient d'interdiffusion  $D_{\alpha}$  et  $D_{\gamma}$  en fonction de la concentration en zinc.

figure 10 : Variation de  $\ln(D_{\gamma})$  en fonction de l'inverse de la température.

figure 11 : Comparaison des diagrammes calculé et expérimental .

—▲—▲— diagramme réel.

—→— solutions solide  $\alpha$  et liquide idéales.

----- solution liquide idéale.

figure 12 : solidus et liquidus du diagramme Fe-Zn dans le cas de deux expressions de A et de B.

figure 13 : Relations activité-composition dans la phase  $\alpha$  obtenues par transport chimique aux températures (a) 1073K, (b) 1183K, (c) 1253K. Les nombres sur les courbes correspondent à différentes valeurs de  $\Delta T = T_c - T_f$ .

figure 14 : Activité du zinc à (a) 973K, (b) 773K. Les nombres sur les courbes correspondent aux activités aux limites des phases. Les valeurs de  $\Delta T$  sont dans le tableau 3.

figure 15 : Dispositif de l'analyse thermique différentielle.

a- thermocouple thermocoax.

b- thermocouple différentiel A-B-A.

c- Four.

d- étalon.

e- échantillon (mélange Fer-zinc).

f- support en matériau réfractaire.

figure 16 : Enthalpie libre de formation de  $\Gamma_1$  en fonction de la température.

figure 17 : Le diagramme Fe-Zn d'après KUBASCHEWSKI. Comparaison avec le diagramme calculé.

figure 18 : Comparaison des solubilités calculée et mesurée du fer dans le zinc liquide aux températures inférieures à 1055K.

figure 19 : Domaine d'existence des différentes phases du système fer-zinc dans un diagramme  $P_{Zn} - T$ .

a) En ordonnée a été porté  $\mu_{Zn}^v = RT \ln P_{Zn}$ . La courbe  $\langle\langle P_{Zn}^{\circ} \rangle\rangle$  donne la tension de vapeur du zinc liquide pur sous la forme  $RT \ln P_{Zn}^{\circ}$ .

b) En ordonnée a été porté  $\mu_{Zn}^1 = RT \ln (P_{Zn} / P_{Zn}^{\circ})$ .

figure 20 : Profil de diffusion du zinc correspondant à la photo 2.

figure 21 : Enthalpie de la solution liquide en fonction de la concentration de zinc.

figure 22 : Représentation des entropies de mélange  $\Delta S_m$  et d'excès  $\Delta S^{xs}$  de la solution liquide en fonction de la concentration en zinc.

figure 23 : microdureté des échantillons fer-zinc.

traité à 520°C en phase vapeur.

traité à 550°C en phase condensée.

figure 24 : Diagrammes métastables.

a) absence des composés définis.

b) seul  $\zeta$  est présente.

c)  $\zeta$  et  $\delta$  sont présentes.

d) toutes les phases sont présentes.

★(66) ●(57) ▲ présent travail.

figure 25 : Relations activité-composition et enthalpie libre-composition aux températures de (a) 773K et (b) 973K.

figure 26 : Comparaison du diagramme calculé et celui de KUBASCHEWSKI.

figure 27 : Cluster.

LISTE DES PHOTOS

photo 1 : Résultat de la trempe après recuit à 1123K d'un alliage Fe-Zn faisant apparaître une phase martensitique à 8.13% Zn et une phase ferritique à 8.68% Zn.

photo 2 : Echantillon de Fer traité dans du zinc en phase vapeur à 1213K pendant 48 heures.

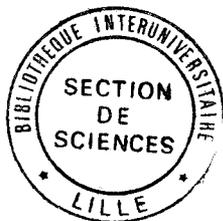
photo 3 : Echantillon traité à 550°C pendant 48 heures en utilisant la méthode de la phase condensée. G X 800.

photo 4 : Image X en fer de la photo 3. G X 800.

photo 5 : Image X en zinc de la photo 3. G X 800.

photo 6 : Diffusion dans les joints de grains.

Echantillon traité à 460°C pendant 48 heures.  
G X 2000.



La compréhension des phénomènes liés à la galvanisation des aciers en bains de zinc pur ou allié nécessite la connaissance de diagrammes complexes basés sur le système binaire fer-zinc, connaissance qui passe en grande partie par le calcul. Il est donc nécessaire de disposer, pour toutes les phases du système binaire de données non seulement précises, mais cohérentes avec le diagramme des phases.

Dans une première partie, nous proposons une description des solutions solides basée sur un développement de Redlich-Kister et une expression pour les enthalpies libres de formation des 4 composés intermétalliques supposés stoechiométriques. Dans une seconde partie, nous proposons, pour ces composés, un modèle plus réaliste tenant compte de leur non stoechiométrie.

Les résultats obtenus nous permettent de discuter plusieurs points intéressant les réactions entre le fer et le zinc : influence de la transition magnétique dans le fer alpha sur la solubilité du zinc, relation ordre-désordre entre les phases gamma 1 et gamma 2. Enfin, l'apparition d'équilibres métastables dans les traitements de galvanisation nous a conduit à calculer des diagrammes métastables et à les comparer avec l'expérience.

MOTZ-CLES : GALVANISATION, SYSTEME FER-ZINC, ENTHALPIE LIBRE, ACTIVITE-COMPOSITION, DIAGRAMMES METASTABLES