

50376
1990
7

68544

50376
1990
7

N° d'ordre : 460

THESE

présentée à

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

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR
SCIENCES DES MATERIAUX**

par

Guy REUMONT

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET STRUCTURALE DU SYSTEME Fe-Ni-Zn APPLICATION A LA FORMATION DES MATTES EN GALVANISATION

Soutenu le 5 janvier 1990 devant la Commission d' Examen :

MM.	J.C. MATHIEU	Président du jury
	J. FOCT	Rapporteur
	J. WEGRIA	Rapporteur
	P. PERROT	Directeur du travail
	J.P. BONNELLE	Examineur
	J.Y. DAUPHIN	Examineur



A mon Père,

A ma Grand-Mère,

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres - Artois, dirigé par Monsieur le Professeur J. Foct. Je tiens à le remercier vivement de m'avoir accueilli avec bienveillance parmi son groupe de recherche et d'avoir suivi régulièrement et avec intérêt le déroulement de ce travail.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. Perrot et à Monsieur J.Y. Dauphin qui ont dirigé cette étude. L'aide de Monsieur le Professeur P. Perrot, en ce qui concerne la partie thermodynamique, m'a été fort utile et je l'en remercie tout particulièrement. Les directives expérimentales de Monsieur J.Y. Dauphin ont permis de tirer quelques conclusions fort intéressantes, qui, je l'espère, trouveront de bonnes retombées industrielles.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur J.C. Mathieu qui a accepté de venir de Marseille et m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce Jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J.P. Bonnelle d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce mémoire et de participer à ce Jury.

Pour cette étude, la collaboration entre le laboratoire et l'industrie s'est révélée indispensable et, sans le concours que nous ont apporté le Centre du Zinc, la Compagnie Royale Asturienne des Mines, la Société Vieille Montagne, la Société Metaleurop et la Fabrique de Fer de Maubeuge, ce travail aurait sans doute été impossible. Je remercie vivement Monsieur Wegria, Directeur Scientifique Vieille Montagne, d'avoir bien voulu juger ce travail et participer à ce Jury.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Piessen (Centre du Zinc), Limare (Metaleurop), Sokolowski (Vieille Montagne), Confente (Centre de Recherche Unimétal), Bretez et Durand (Fabrique de Fer de Maubeuge) pour les discussions fructueuses qui m'ont permis de rédiger ce mémoire.

Enfin, je tiens à remercier Messieurs J.C. Tissier et P. Corroyez pour l'aide qu'ils m'ont apporté en microanalyse, et tous les membres du Laboratoire qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES MATTES DE GALVANISATION INDUSTRIELLE

INTRODUCTION	9
I.1. LES DIFFERENTS PARAMETRES DE LA GALVANISATION INDUSTRIELLE	12
<u>I.1.1. la galvanisation à façon</u>	12
I.1.1.1. techniques industrielles	12
<i>a/ le paramètre temps</i>	
<i>b/ le paramètre température</i>	
<i>c/ les cuves de galvanisation</i>	
<i>d/ le mode de chauffage des cuves</i>	
I.1.1.2. paramètres physico-chimiques	17
<i>a/ nature de l'acier à galvaniser</i>	
+ rôle du silicium	
+ rôle du phosphore	
+ rôle des autres éléments d'alliage	
<i>b/ nature du bain de galvanisation</i>	
+ addition d'aluminium	
+ addition de nickel	
<u>I.1.2. la galvanisation en continu</u>	28
I.1.2.1. présentation	28
I.1.2.2. paramètres industriels	30
<u>I.1.3. premières conclusions</u>	32
I.2. LES MATTES DE GALVANISATION INDUSTRIELLE	33
<u>I.2.1. le problème industriel</u>	33

I.2.1.1. en galvanisation à façon	33
<i>a/ présentation</i>	
<i>b/ influence des paramètres techniques</i>	
+ le paramètre temps	
+ le paramètre température	
+ les cuves de galvanisation et le mode de chauffage	
<i>c/ influence des paramètres physico-chimiques</i>	
I.2.1.2. en galvanisation en continu	39
<u>I.2.2. étude bibliographique</u>	43
<u>I.2.3. proposition d'étude</u>	45
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	47

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DES MATTES

II.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES MATTES DES BAINS DE GALVANISATION	56
<u>II.1.1. Différents échantillons</u>	57
II.1.1.1. échantillonnage	57
II.1.1.2. présentation	57
II.1.1.3. élaboration des mattes de laboratoire	58
<u>II.1.2. Etude micrographique</u>	60
II.1.2.1. échantillonnage	60
II.1.2.2. examens en micrographie optique et électronique à balayage	60
<u>II.1.3. Technique expérimentale d'obtention de mattes</u>	64
II.1.3.1. description	65
II.1.3.2. essais sur les différents échantillons	65
<u>II.1.4. Diffraction des rayons X</u>	68
II.1.4.1. analyses	68

II.1.4.2.	discussion	73
	<i>a/ mattes des bains de zinc pur</i>	
	<i>b/ mattes des bains de zinc additionné de nickel</i>	
	<i>c/ mattes des bains de zinc additionné d'aluminium</i>	
II.1.5.	<u>Analyse par microsonde électronique</u>	76
II.2.	INFLUENCE DES PARAMETRES TEMPS ET TEMPERATURE	81
	LORS DE LA GALVANISATION EN BAIN DE Zn-Ni 0.1%	
II.2.1.	<u>Etude cinétique de la réaction</u>	81
II.2.1.1.	influence du temps	81
	<i>a/ expériences réalisées</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.1.2.	immersion de longue durée	85
	<i>a/ manipulation</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.1.3.	premières conclusions à l'étude cinétique	85
II.2.2.	<u>Etude thermique de la réaction</u>	86
II.2.2.1.	influence de la température	86
	<i>a/ expériences réalisées</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.2.	immersions à 480°C	89
	<i>a/ manipulation</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.3.	galvanisation en présence d'un gradient vertical de température	93
	<i>a/ les différentes expériences</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.4.	influence d'un refroidissement de surface	97
	<i>a/ expérimentation</i>	
	<i>b/ résultats</i>	
II.2.2.5.	influence du mode de refroidissement	98
	<i>a/ expérimentation</i>	
	<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.3.	<u>Conclusions</u>	102
II.3.	INFLUENCE DES VIBRATIONS	103
II.3.1.	<u>Manipulations</u>	103
II.3.2.	<u>Résultats</u>	103

<u>II.3.3. Conclusions</u>	106
II.4. INFLUENCE DE L'ADDITION D'ELEMENT D'ALLIAGE	107
<u>II.4.1. Addition d'élément d'alliage au fer ARMCO</u>	107
II.4.1.1. Aciers C.T.U.A.	107
<i>a/ présentation des aciers</i>	
<i>b/ expériences effectuées</i>	
<i>c/ examens</i>	
<i>d/ résultats</i>	
II.4.1.2. Alliage Fe-3.25%Si	117
<i>a/ échantillonnage, techniques expérimentales</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.4.1.3. Alliage synthétique Fe-Mn-Si	118
<i>a/ élaboration</i>	
<i>b/ résultats</i>	
<i>c/ discussion</i>	
<u>II.4.2. Addition d'élément d'alliage au bain de Zn-0.1%Ni</u>	124
II.4.2.1. Addition de sodium	124
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.4.2.2. Addition de titane	126
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.4.2.3. Addition d'aluminium	129
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
<u>II.4.3. Conclusions</u>	141
II.5. DISCUSSION-CONCLUSION AU CHAPITRE II	142
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	144

CHAPITRE III : LE DIAGRAMME TERNAIRE Fe-Zn-Ni

INTRODUCTION	149
---------------------	------------

III.1. LE DIAGRAMME TERNAIRE EXPERIMENTAL	150
<u>III.1.1. Les diagrammes binaires</u>	150
III.1.1.1. le diagramme Fe-Zn	150
<i>a/ bref historique du diagramme</i>	
<i>b/ description du diagramme</i>	
III.1.1.2. le diagramme Fe-Ni	153
III.1.1.3. le diagramme Ni-Zn	154
III.1.1.4. conclusions	156
<u>III.1.2. Expériences réalisées</u>	156
III.1.2.1. alliages Fe-Ni immergés dans du zinc	157
<i>a/ élaboration des alliages - expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
<i>c/ discussion</i>	
III.1.2.2. couples de diffusion à l'état solide et immersion d'un composite Fe-Ni	164
<i>a/ couple de diffusion δl-Ni</i>	
<i>b/ rivet de Fe-Ni</i>	
III.1.2.3. chemins de diffusion et équilibres entre phases	169
<u>III.1.3. Le diagramme ternaire à 450°C</u>	169
III.2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE	171
<u>III.2.1. Le système Fe-Zn</u>	171
III.2.1.1. description du diagramme en considérant les composés comme stoechiométriques	172
III.2.1.2. description du diagramme en considérant les composés comme non stoechiométriques	173
III.2.1.3. conclusions principales	176
<u>III.2.2. Le système Ni-Zn</u>	177
III.2.2.1. introduction aux calculs thermodynamiques	177
<i>a/ métaux purs</i>	
<i>b/ la solution solide et la solution liquide</i>	
III.2.2.2. description stoechiométrique du système Ni-Zn	180
III.2.2.3. relations activité-composition	182
<u>III.2.3. Liquidus du ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C</u>	184
III.2.3.1. hypothèses simplificatrices	185

III.2.3.2. méthodes de calcul	185
III.2.3.3. résultats	186
III.2.3.4. interprétation de la formation des mattes au nickel	188
<u>III.2.4. Evaluation thermodynamique du diagramme Fe-Zn-Ni</u>	189
<u>III.2.5. Interprétation de la manipulation d'évaporation</u>	191
III.2.5.1. grandeurs caractéristiques d'une cryopompe	193
III.2.5.2. paramètres expérimentaux	194
III.2.5.3. interprétation	195
III.3. CONCLUSIONS	197
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	198

**CHAPITRE IV : LES DIAGRAMMES QUATERNAIRES Fe-Zn-Ni-Si
ET Fe-Zn-Ni-Al**

INTRODUCTION	205
IV.1. LE SYSTEME QUATERNAIRE Fe-Zn-Ni-Si A 450°C	206
<u>IV.1.1. Résultats présentés</u>	206
IV.1.1.1. échantillon	207
IV.1.1.2. résumé des résultats	207
<u>IV.1.2. Diagramme Fe-Zn-Ni-Si</u>	208
IV.2. LE SYSTEME QUATERNAIRE Fe-Zn-Ni-Al a 450°C	210
<u>IV.2.1. Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al</u>	210
<u>IV.2.2. Méthode expérimentale</u>	211
IV.2.2.1. échantillonnage	211
IV.2.2.2. résultats présentés	212
<i>a/ Fe-1%Al dans Zn-0.1%Ni</i>	
<i>b/ Fe-18%Al dans Zn-0.1%Ni</i>	
<i>c/ Fe-5%Ni dans Zn-0.16%Al</i>	
<i>d/ Fe-25%Ni dans Zn-0.16%Al</i>	
<i>e/ Ni dans Zn-0.16%Al saturé en fer</i>	

IV.2.3. <u>Construction du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al</u>	227
IV.3. DISCUSSION - CONCLUSIONS	230
IV.3.1. <u>Influence du silicium dans les réactions Fe-Zn-Ni</u>	230
IV.3.2. <u>Influence de l'aluminium dans les réactions Fe-Zn-Ni</u>	231
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	233
<hr/>	
<u>CONCLUSION</u>	235
<hr/>	
<u>ANNEXES</u>	
Annexe 1 : Diffraction des rayons X	243
Annexe 2 : La microsonde électronique	245
Annexe 3 : Techniques expérimentales	247
Annexe 4 : Méthode d'estimation de l'enthalpie libre du composé stoechiométrique $\Gamma_2 = \text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$	249
<hr/>	

Introduction

On estime que, pour ce qui concerne l'acier, 10 à 20 % de la production mondiale seraient détruits chaque année par la corrosion si l'on n'y prenait garde. En France, le Centre Français de la Corrosion a évalué en 1987 les dégâts causés par la corrosion à 8 à 10 % de la production d'acier. Il est important donc de développer notre connaissance de la lutte contre la corrosion afin de mettre au point de nouveaux procédés de protection.

Depuis la plus haute Antiquité, les hommes ont essayé de se prémunir contre la corrosion, sans toutefois en connaître les processus. C'est vraisemblablement vers la fin du 18^e siècle que l'on a constaté scientifiquement une modification de l'eau au contact d'un métal qui, lui, se corrode.

Dès 1820 furent mises en place sur les coques des navires des pièces en zinc pour protéger les plaques de renfort en cuivre ou les blindages. L'anglais DAVY créa ainsi la première protection cathodique connue.

Pour assurer la protection contre la corrosion des structures métalliques soumises à des milieux corrosifs, il est souvent nécessaire d'associer plusieurs procédés. Ainsi, tout en protégeant par recouvrement l'acier, le zinc, déposé de façon la plus courante par galvanisation à chaud, confère au substrat une résistance à la corrosion liée à la protection cathodique.

La galvanisation à chaud est le procédé qui consiste donc à recouvrir l'acier par du zinc par immersion des pièces dans du zinc fondu. On distingue communément deux types de galvanisation: la galvanisation à façon et la galvanisation en continu.

Malheureusement, comme tout procédé, la galvanisation pose certains problèmes à ses utilisateurs. Parmi les plus importants, la formation de mattes, petits précipités qui se forment dans le liquide,

est très gênante, les produits galvanisés laissant apparaître de nombreux défauts à la surface du revêtement.

Le travail que nous allons exposer a pour but de caractériser de manière morphologique, thermodynamique et structurale les mattes de galvanisation industrielle. Le plan proposé est donc le suivant:

Chapitre I	Les mattes de galvanisation industrielle
Chapitre II	Etude expérimentale de la formation des mattes
Chapitre III	Le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C
Chapitre IV	Les systèmes quaternaires Fe-Zn-Ni-Si et Fe-Zn-Ni-Al

Chapitre I

*LES MATTES DE GALVANISATION
INDUSTRIELLE*

PLAN DU CHAPITRE I

LES MATTES DE GALVANISATION INDUSTRIELLE

INTRODUCTION	9
I.1. LES DIFFERENTS PARAMETRES DE LA GALVANISATION INDUSTRIELLE	12
<u>I.1.1. la galvanisation à façon</u>	12
I.1.1.1. techniques industrielles	12
<i>a/ le paramètre temps</i>	
<i>b/ le paramètre température</i>	
<i>c/ les cuves de galvanisation</i>	
<i>d/ le mode de chauffage des cuves</i>	
I.1.1.2. paramètres physico-chimiques	17
<i>a/ nature de l'acier à galvaniser</i>	
<i>+ rôle du silicium</i>	
<i>+ rôle du phosphore</i>	
<i>+ rôle des autres éléments d'alliage</i>	
<i>b/ nature du bain de galvanisation</i>	
<i>+ addition d'aluminium</i>	
<i>+ addition de nickel</i>	
<u>I.1.2. la galvanisation en continu</u>	28
I.1.2.1. présentation	28
I.1.2.2. paramètres industriels	30
<u>I.1.3. premières conclusions</u>	32

I.2. LES MATTES DE GALVANISATION INDUSTRIELLE	33
<u>I.2.1. le problème industriel</u>	33
I.2.1.1. en galvanisation à façon	33
a/ <i>présentation</i>	
b/ <i>influence des paramètres techniques</i>	
+ <i>le paramètre temps</i>	
+ <i>le paramètre température</i>	
+ <i>les cuves de galvanisation et le mode de chauffage</i>	
c/ <i>influence des paramètres physico-chimiques</i>	
I.2.1.2. en galvanisation en continu	39
<u>I.2.2. étude bibliographique</u>	43
<u>I.2.3. proposition d'étude</u>	45
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	47

INTRODUCTION

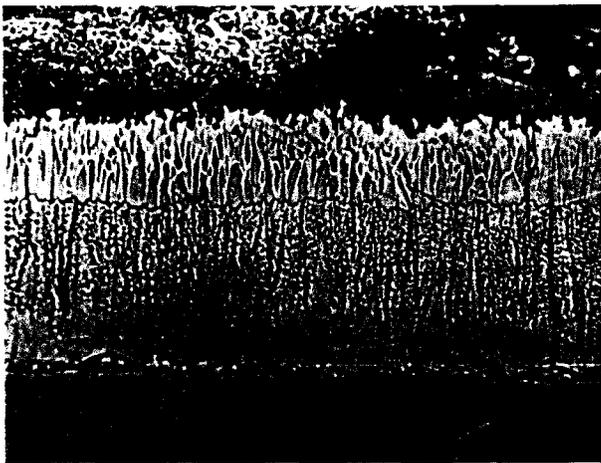
La galvanisation est le procédé qui consiste à recouvrir le fer ou l'acier par immersion dans un bain de zinc fondu. On distingue deux types de galvanisation: la galvanisation à façon, plus communément appelée "galvanisation au trempé" et la galvanisation en continu qui s'intéresse plus particulièrement aux produits destinés aux industries de transformation (tôles, fils, tubes).

La galvanisation à façon est basée sur l'immersion de produits finis dans un bain de zinc à une température voisine de 450°C afin de produire un revêtement à base de zinc dont l'épaisseur varie de 50 à 150 micromètres. Cette immersion s'effectue pour des temps variant de 3 à 15 minutes et s'accompagne de la formation d'un revêtement constitué de différents composés intermétalliques du système Fe-Zn (η , ζ , δ_1 , Γ_1). L'épaisseur des différentes couches de composés dépend essentiellement de la durée d'immersion dans le bain de zinc. Cette galvanisation à façon nécessite une préparation de surface des pièces immergées: le dégraissage, le décapage, le fluxage et le séchage. Le dégraissage est destiné à débarrasser les pièces de toute trace d'huile ou de graisses et s'effectue dans une solution alcaline; le décapage quant à lui s'effectue dans une solution acide de type HCl ou H₂SO₄ concentrée additionnée d'un inhibiteur de corrosion; le flux utilisé est généralement à base de chlorure de zinc ZnCl₂ et permet la protection de la surface décapée de l'oxydation pendant l'immersion. Il favorise également l'attaque de l'acier par le zinc fondu dans les premiers temps succédant à l'immersion du produit. A la sortie des pièces, celles-ci sont généralement refroidies à l'air ou trempées à l'eau.

En revanche, la galvanisation en continu est basée sur l'immersion automatisée de produits longs (tôles, fils). Ce procédé est généralement couplé à la préparation thermo-chimique de la surface de la tôle (recuit de prétraitement en atmosphère réductrice) et le temps d'immersion n'est que de quelques secondes. Les revêtements obtenus sur l'acier sont donc bien différents de ceux de la galvanisation à façon: ils ne sont formés que de zinc solidifié par de puissants jets d'air comprimé ou d'azote et éventuellement, le composé intermétallique δ_1

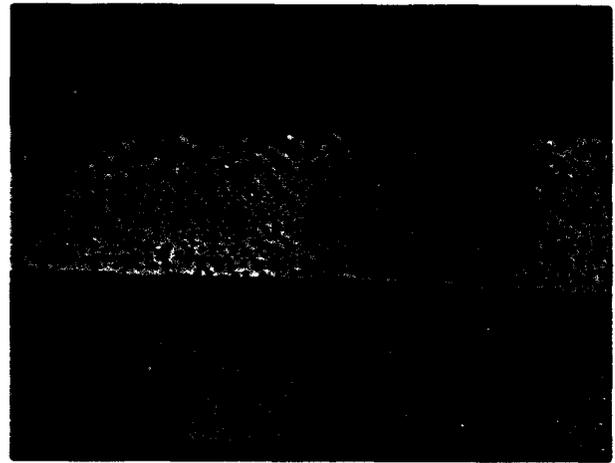
du système Fe-Zn est présent. Les épaisseurs obtenues sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Les micrographies de la figure 1.1 illustrent ces deux types de galvanisations industrielles.



50 μ m

a/



10 μ m

b/

Figure 1.1 : Revêtements obtenus en galvanisation à façon (a/)
et en galvanisation en continu (b/)

Parmi les deux types de galvanisation, il existe également de nombreux procédés se différenciant par l'utilisation de différentes installations industrielles ou de natures de bain de galvanisation. Chaque paramètre joue un rôle prépondérant vis-à-vis de la qualité du produit fini et peut être la cause de nombreux problèmes rencontrés par les galvanisateurs.

L'apparition de précipités au sein du bain ou collés aux revêtements galvaniques demeure pour beaucoup d'entre eux un des

problèmes les plus importants. En effet, ces précipités, plus communément appelés "mattes" dans le jargon des galvanisateurs, sont visibles à la surface des pièces galvanisées et sont totalement prohibés si la tôle ou la pièce est destinée à des futurs traitements tels que une peinture ou un laquage. Cette appellation des précipités fait référence à la notion de résidus indésirables que l'on retrouve dans certaines applications chimiques.

Cependant, avant de nous intéresser à l'interprétation de la formation de ces mattes de galvanisation, il est nécessaire de bien définir tous les paramètres industriels à considérer.

I.1. Les différents paramètres de la galvanisation industrielle

De nombreux paramètres interviennent lors de la galvanisation industrielle des aciers modernes: le temps d'immersion, la température du bain de galvanisation en sont les plus importants. Cependant, il ne faut pas sous-estimer le rôle joué par la nature des bains en fusion, de l'installation industrielle de galvanisation (cuves, chauffage...), et la nature de l'acier que l'on désire traiter dans celles-ci.

Avant de nous intéresser à l'influence de ces paramètres sur l'apparition de mattes au sein des bains de galvanisation, nous allons dans ce sous-chapitre voir leur effet sur la formation des revêtements eux-mêmes, en différenciant bien les deux types de galvanisation industrielle, à façon ou en continu.

I.1.1. la galvanisation à façon

Les paramètres que nous allons décrire sont de deux types: ceux liés à la technique industrielle, qui se rapportent aux modes de galvanisation, et ceux liés à la nature de l'acier à galvaniser.

I.1.1.1. Techniques industrielles

Intéressons nous dans un premier temps aux paramètres liés à la technique expérimentale de la galvanisation.

a/ le paramètre temps

Le paramètre temps qui régit les lois de croissance des revêtements diffusionnels obtenus en galvanisation à façon joue un rôle prépondérant et relativement bien connu par les galvanisateurs.

De nombreux auteurs ont étudié ces cinétiques de croissance en utilisant différentes méthodes. Ainsi, HERSMANN [1] suit la perte en fer d'un échantillon de fer plongé dans un bain de zinc entre 490 et 515°C. BROWN et MACKOWIAK [2] s'intéressent aux cinétiques des interactions entre le fer solide et le zinc liquide entre 570 et 740°C. CHAMPIGNY et al.[3] étudient l'influence de la nature et de la durée du traitement sur la composition superficielle et la résistance à la corrosion de tôle d'acier galvanisé. FERRIER [4] étudie de manière générale les cinétiques de formation des composés Fe-Zn lors de la galvanisation à chaud.

Cette loi cinétique s'exprime généralement en une loi puissance du type:

$$e = C t^n$$

où e exprime l'épaisseur du revêtement, la prise en poids ou la perte en fer et C une constante dépendant de nombreux paramètres dont la température du bain. Expérimentalement, la valeur de n peut prendre deux valeurs qui indiquent deux types de lois d'attaque:

- si $n = 0.5$, l'attaque est dite parabolique et traduit une diffusion en volume.

- si $n = 1$, l'attaque est dite linéaire et traduit une dissolution directe du substrat dans le liquide.

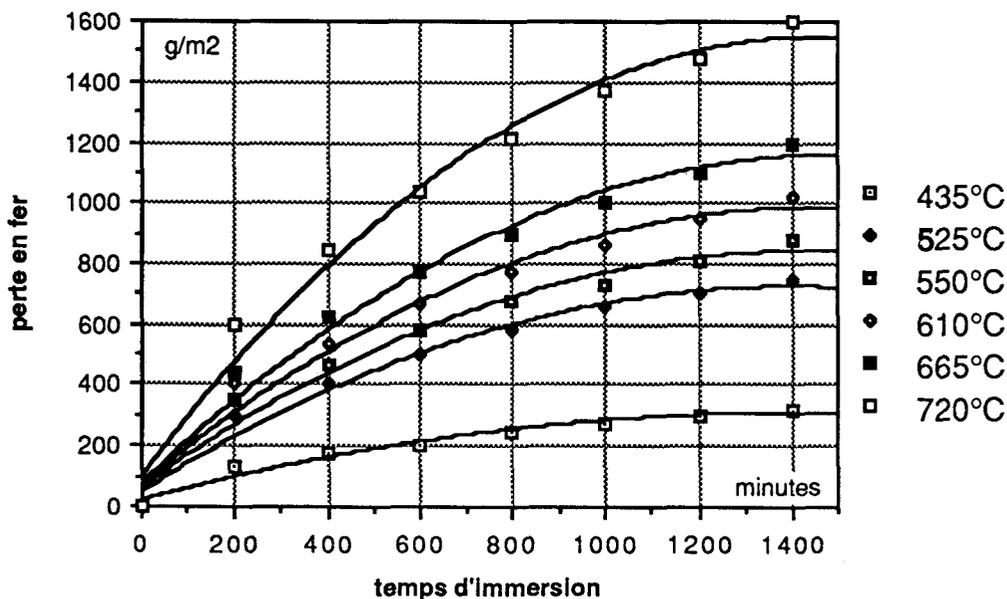


Figure I.2 : Perte en fer en fonction du temps d'immersion pour différentes températures de traitement [5]

Ainsi, HORSTMANN [5] teste des pertes en fer en fonction de la durée d'immersion à différentes températures et dresse les courbes représentées sur la figure I.2 pour l'immersion de fer pur dans du zinc pur. Cet aspect nous amène tout naturellement à nous intéresser au paramètre température.

b/ le paramètre température

L'influence du paramètre température sur la cinétique de galvanisation est basée essentiellement sur les différents diagrammes d'équilibre Fe-Zn établis. Le diagramme généralement admis par les galvanisateurs (figure I.3) a été établi par KUBASCHEWSKI [6]. Les lois de la diffusion et en particulier la loi de Fick dépendent également de la température.

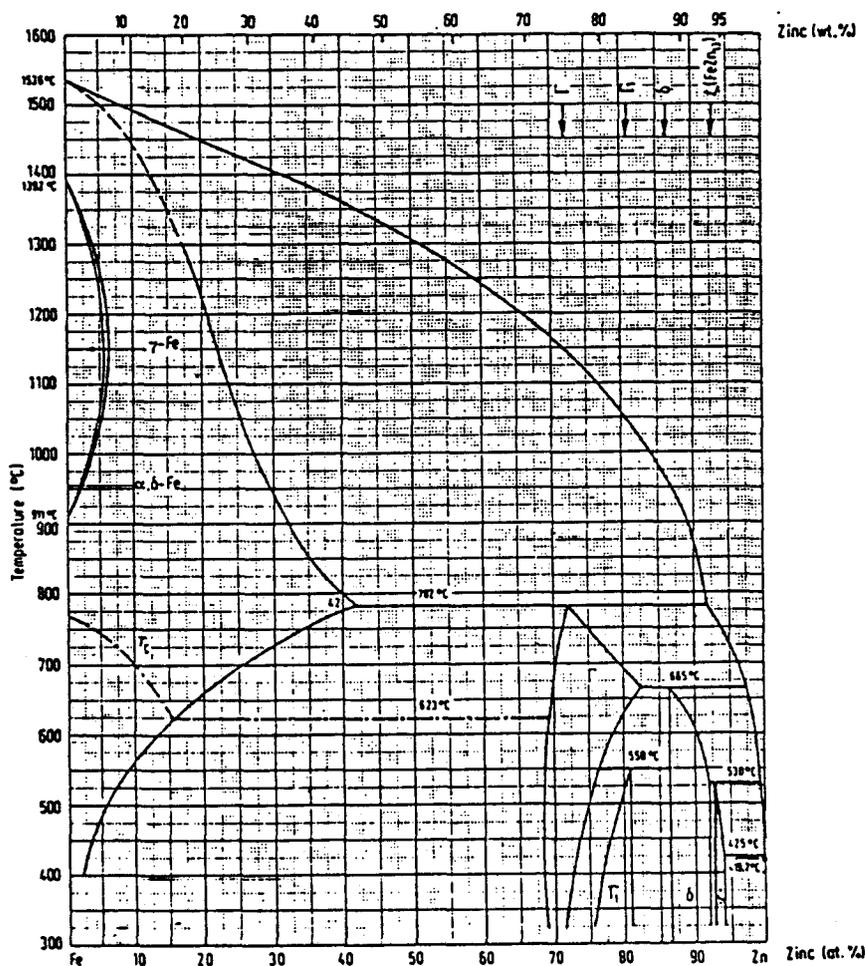


Figure I.3 : Diagramme Fe-Zn proposé par KUBASCHEWSKI [6]

PELERIN [7], quant à lui s'intéresse à la température de la surface des pièces une fois plongées dans un bain de zinc à 460°C. Cette température est généralement celle adoptée par de nombreux galvanisateurs. En effet pour des températures supérieures et en particulier au dessus de 485°C, l'attaque de l'acier est linéaire et la dissolution du substrat est donc très rapide. La galvanisation à température élevée est donc prohibée si les cuves industrielles sont en acier. Cette remarque nous suggère donc de considérer un autre paramètre important de la galvanisation industrielle: la nature et la forme des cuves.

c/ les cuves de galvanisation

En galvanisation à façon, il existe pratiquement deux types de cuves: les unes, en céramique, demeurent inattaquées par le zinc fondu, alors que d'autres, en acier, sont réactives et produisent un apport continu de fer dans le bain de zinc.

De plus, des cuves de taille très diverse sont en service chez les galvanisateurs, suivant les dimensions des pièces à traiter dans les bains. Ainsi, les produits longs (poutrelles, tubes...) sont galvanisés dans des cuves qui peuvent dépasser 12 mètres de long, alors que les petites pièces le sont dans des bains de taille beaucoup plus réduite. Cependant, les temps d'immersion dans ces dernières cuves sont beaucoup plus courts (2 à 5 minutes), bien que les galvanisations soient plus nombreuses. Dans les grandes cuves, les temps d'immersion sont relativement plus longs (15 minutes) car les pièces sont immergées lentement, mais les traitements sont moins fréquents. Nous pouvons également noter que la quantité de zinc est très importante et bien supérieure à celle que l'on rencontre en galvanisation en continu. Les cuves contiennent en effet souvent plus de 50 tonnes de zinc, avec un record européen détenu par la société MATRA qui galvanise ses produits dans une cuve de 1500 tonnes.

Nous verrons donc par la suite que la taille des cuves est un paramètre capital dans la formation des mattes dans les bains de galvanisation.

d/ le mode de chauffage des cuves

Le chauffage au gaz et le chauffage électrique sont les principaux modes de chauffage des cuves. Le chauffage au gaz par brûleurs est utilisé pour les deux types de cuve, quelle soit en céramique (figure 1.4) ou en acier. Par contre, le chauffage électrique peut être obtenu par induction (cuve acier), par résistance ou par thermoplongeur.

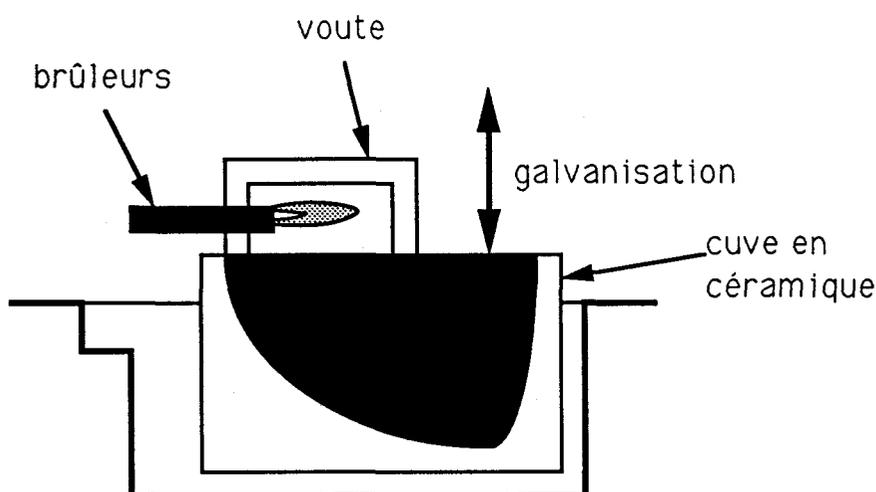


Figure 1.4 : Schéma d'une cuve en céramique

Avec un chauffage par induction, et contrairement aux autres modes de chauffage, il n'existe pratiquement pas de gradient thermique au sein du bain de zinc fondu car le chauffage s'effectue par le bain de zinc lui-même. Le chauffage par résistances s'effectuant par la cuve, une sur-chauffe des parois est très souvent observée.

De plus, à l'arrêt de fonctionnement des bains (week-end, vacances...), les galvanisateurs ont l'habitude de les couvrir pour éviter l'oxydation de la surface ou le dépôt d'impuretés, mais surtout pour diminuer les déperditions thermiques. De plus, par souci d'économie, ceux-ci baissent légèrement la température de consigne des régulateurs de température du bain. Cette variation de température de l'ordre de 10

à 20°C par rapport à la consigne habituelle est favorable à un état hors-équilibre perturbant ou modifiant les lois de formation des composés intermétalliques.

1.1.1.2. Paramètres physico-chimiques

Hormis les paramètres techniques de la galvanisation industrielle que nous avons exposés ci-dessus, la nature physico-chimique des aciers et la composition des bains sont à la base des nouveaux procédés de galvanisation récemment développés par les grandes industries.

a/ nature de l'acier à galvaniser

+ rôle du silicium

En 1940, SANDELIN [8] montre l'influence de la teneur en élément d'alliage, et en particulier celle du silicium sur la croissance des couches de revêtement. Ces essais ont été réalisés en bain de zinc pur pour des températures habituelles de galvanisation et ont montré une prise en zinc beaucoup plus importante pour des aciers à 0.07% Si (pic de SANDELIN). Ce phénomène est illustré sur la figure 1.5.

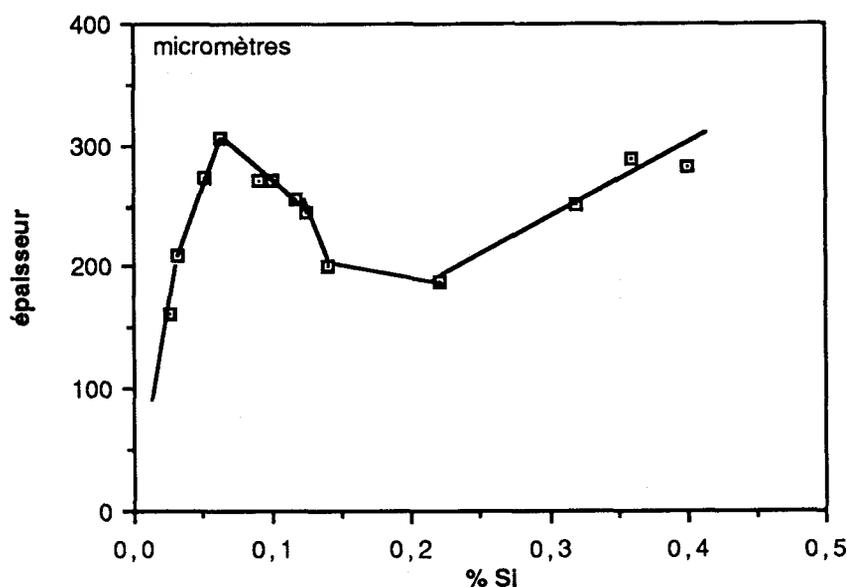


Figure 1.5 : Influence de la teneur en silicium dans l'acier pour des immersions de 5 minutes à 460°C en bain de zinc

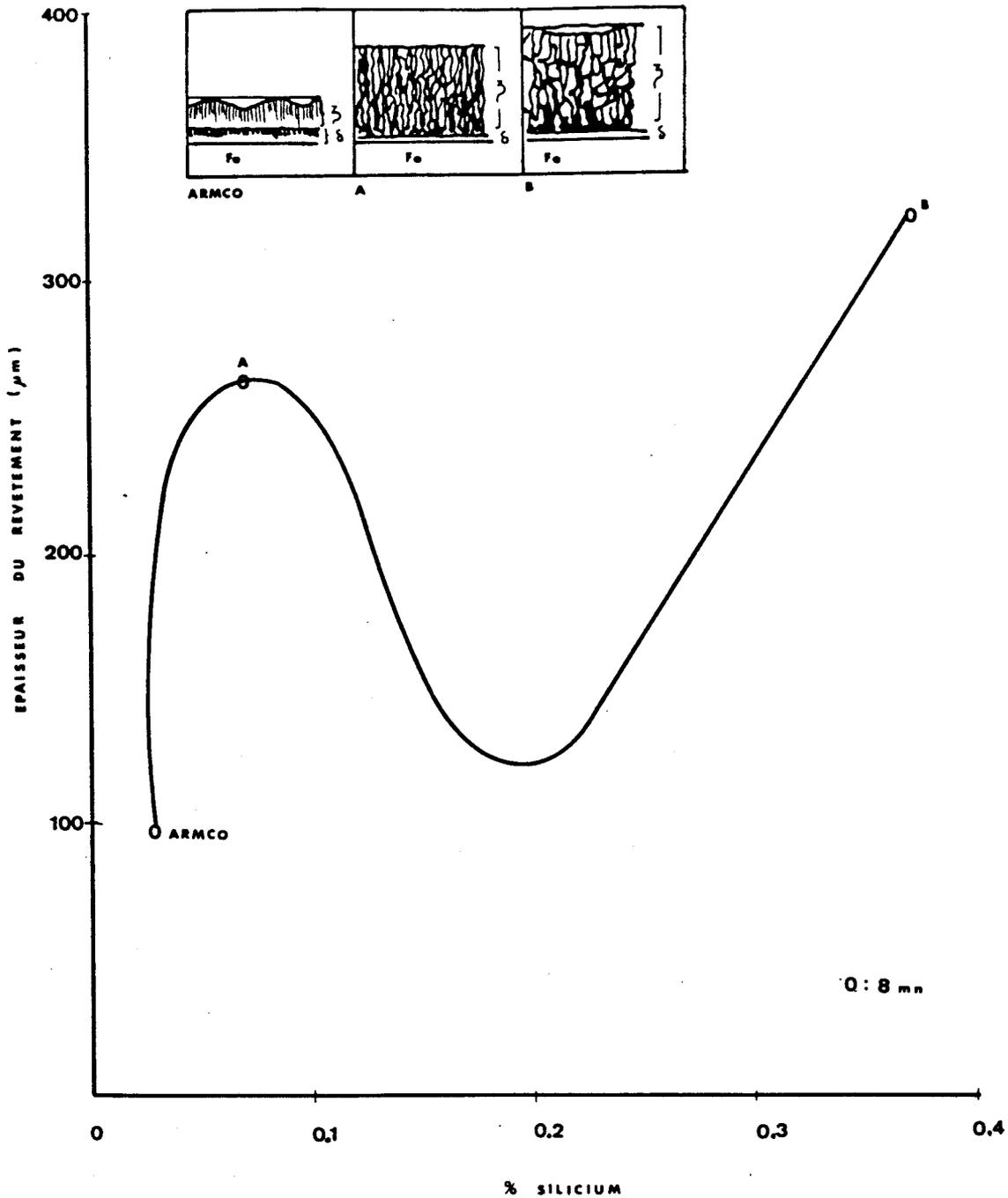


Figure I.6 : Evolution de l'épaisseur et de la morphologie du revêtement en fonction de la teneur en silicium (immersion de 8 minutes à 450°C)

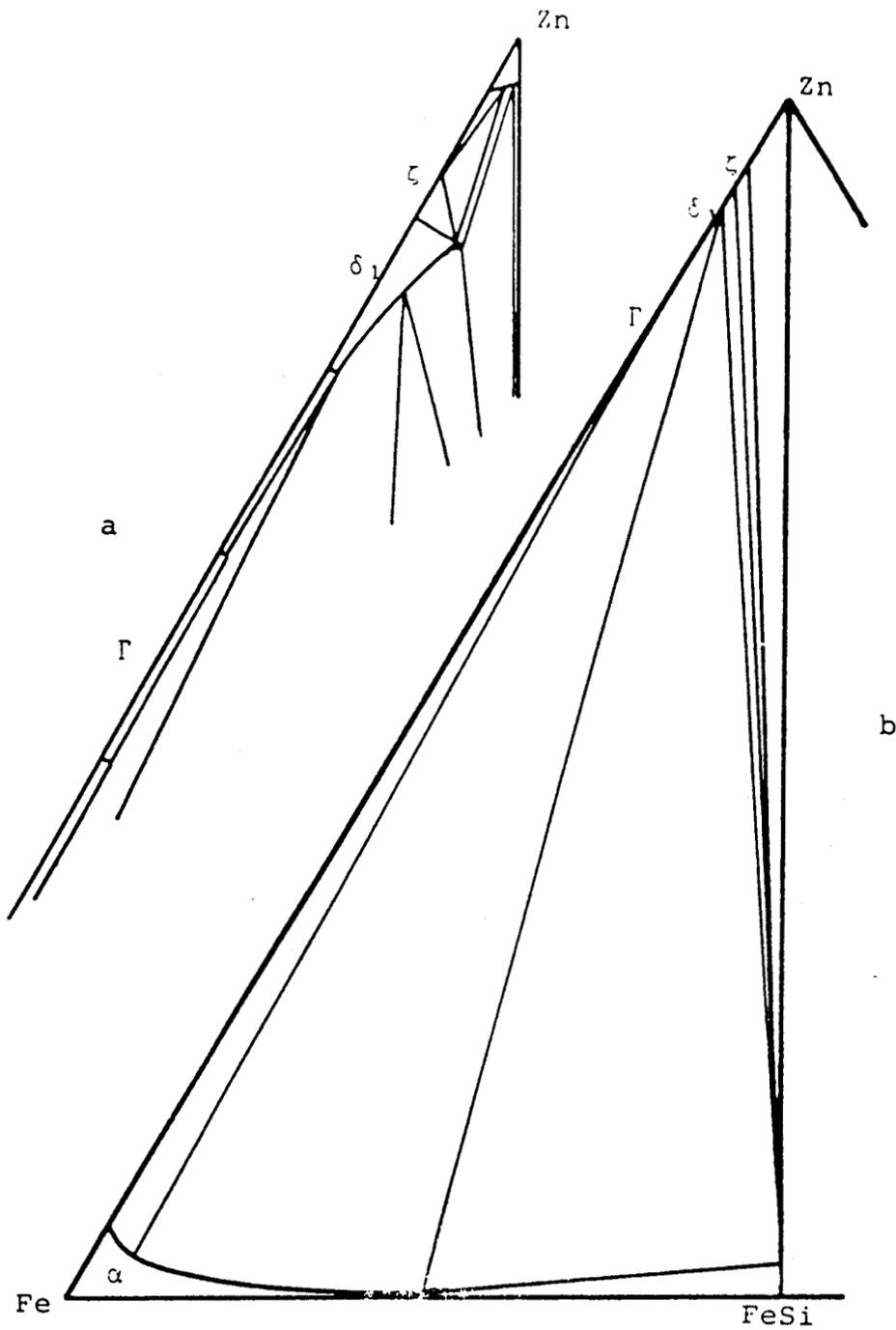


Figure 1.7 : Diagramme Fe-Zn-Si [9]
a/ à 500°C, b/ à 460°C

Cette étude est primordiale et a été suivie de nombreuses publications du fait de l'importance des aciers calmés ou semi-calmés au silicium sur le marché. Les morphologies et structures observées pour différents aciers à teneur en silicium variable sont présentées sur la figure I.6. BRETEZ [9] étudie le rôle du silicium des aciers dans la réaction fer-zinc et présente une étude basée sur l'établissement du diagramme ternaire Fe-Zn-Si à 460°C (figure I.7).

+ rôle du phosphore

Le phosphore améliore l'adhérence du zinc sur le substrat en augmentant notablement l'épaisseur de Γ_1 [10], quasiment invisible jusque là. FERRIER [11] a montré que celui-ci se concentre dans la phase δ_1 des revêtements et que la solubilité du phosphore dans le zinc est pratiquement nulle. PELERIN [12] a observé un pic analogue au pic de SANDELIN en tenant compte de la teneur en phosphore dans les aciers (figure I.8).

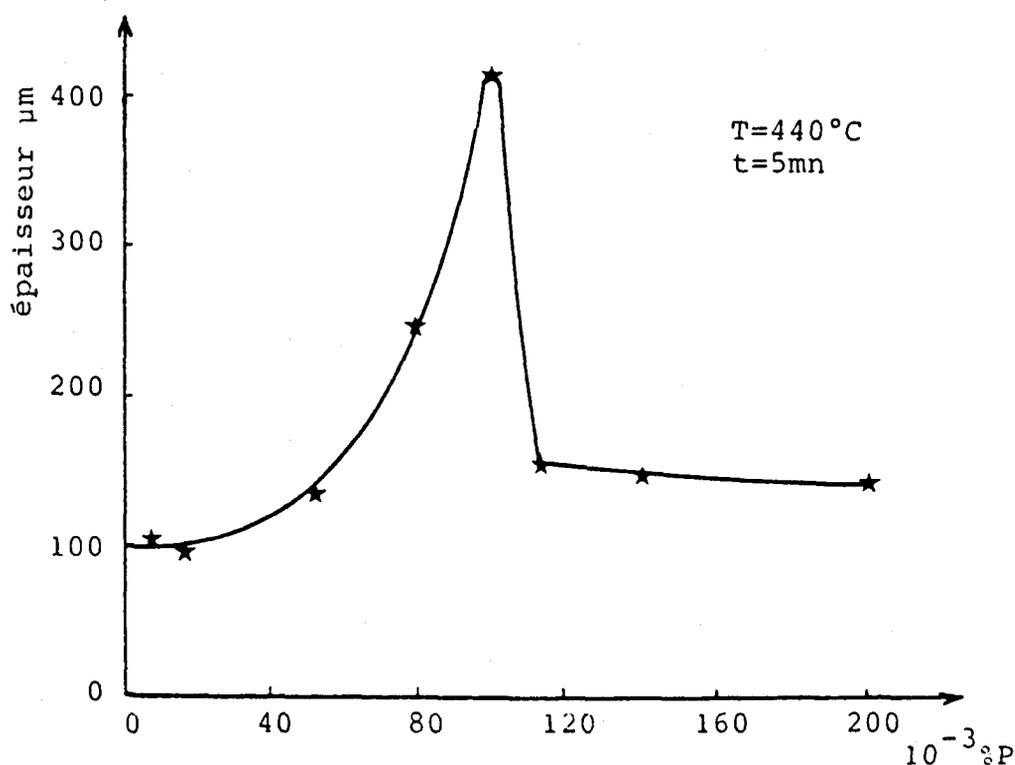


Figure I.8 : Influence de la teneur en phosphore de l'acier sur l'épaisseur des revêtements [12]

Son rôle conjugué au silicium a permis à PELERIN [7] d'établir le critère du silicium équivalent donné par la formulation:

$$\% \text{Si}_{\text{éq}} = \% \text{Si} + 2.5 \% \text{P}$$

Cette formulation et ce rôle conjugué du silicium et du phosphore ont été confirmés par WARNECKE [13] et HANSEL [14].

+ rôle des autres éléments d'alliage

Le carbone n'affecte que de manière très minime la morphologie des revêtements fer-zinc. Il intervient essentiellement par les microstructures qu'il confère au substrat lors des traitements thermiques préalables, modifiant ainsi notablement les cinétiques de réaction.

La teneur en manganèse comprise entre 3 et 5% a pour but de supprimer le domaine d'attaque linéaire qui réapparaît pour des teneurs supérieures à 8% et pour des températures comprises entre 420 et 450°C.

L'aluminium, peu étudié comme élément d'alliage au fer, semble réduire la vitesse d'attaque lorsque sa concentration est relativement importante.

b/ nature du bain de galvanisation

Avec l'utilisation d'aciers calmés ou semi-calmés au silicium et le problème des sur-épaisseurs, liées à l'existence du pic de SANDELIN, les galvanisateurs ont été conduits à élaborer des bains de zinc additionné d'autres éléments d'alliage tel que l'aluminium (POLYGALVA) ou le nickel (TECHNIGALVA¹).

¹Ces deux procédés ont été développés par la Société VIEILLE MONTAGNE

Les teneurs en élément d'alliage sont très faibles vis-à-vis de la solubilité dans le zinc de l'élément d'alliage considéré. Examinons ces deux procédés industriels et leurs principales caractéristiques.

+ addition d'aluminium

Nous avons plus particulièrement étudié le procédé POLYGALVA, technique destinée à résoudre les problèmes rencontrés avec la galvanisation de certains aciers de construction [7], [15] et commercialisée vers 1977.

De nombreux résultats bibliographiques concernant les mesures d'épaisseur des revêtements d'aciers galvanisés dans des bains à teneur variable en aluminium ont déjà été présentés par DREULLE [15], PEARCE [16], et GUTTMAN [17]. BRETEZ montre l'absence de revêtement sous-épais par traitement en bain de zinc additionné de 0.05% d'aluminium d'alliages Fe-Si [9] et s'intéresse donc aux problèmes de sous-épaisseurs remarquées sur certains aciers.

De manière générale, et contrairement au bain de zinc pur, l'addition d'aluminium en teneur supérieure à 0.05% modifie notablement la morphologie du revêtement (formation d'un composé "Δ diffus") et élimine les sur-épaisseurs visibles pour des aciers de composition voisine de celle du pic de SANDELIN. BRETEZ [9], DAUPHIN [18] étudient la diffusion d'aluminium lors de la galvanisation d'alliages Fe-Al en bain de zinc et en bain de zinc additionné d'aluminium. Ils affinent de façon expérimentale le diagramme ternaire Fe-Zn-Al à 460°C (figure I.9) précédemment établi par UREDNICEK [19]. PERROT [20] présente une étude thermodynamique du diagramme quaternaire Fe-Zn-Si-Al à 460°C, très utile pour expliquer les différents phénomènes observés en galvanisant des aciers au silicium en bain de zinc additionné d'aluminium (figure I.10).

Ce diagramme Fe-Zn-Si-Al² à 460°C présente les différents domaines mono-, bi-, tri- et tétra-phasés voisins du binaire Fe-Zn et la figure I.11a/ montre les volumes adjacents au domaine monophasé δ_1 . Le tableau b/ de la figure I.11 donne approximativement les limites de ce

²Ce diagramme a fait l'objet d'un travail présenté au colloque ID MAT 89 [21].

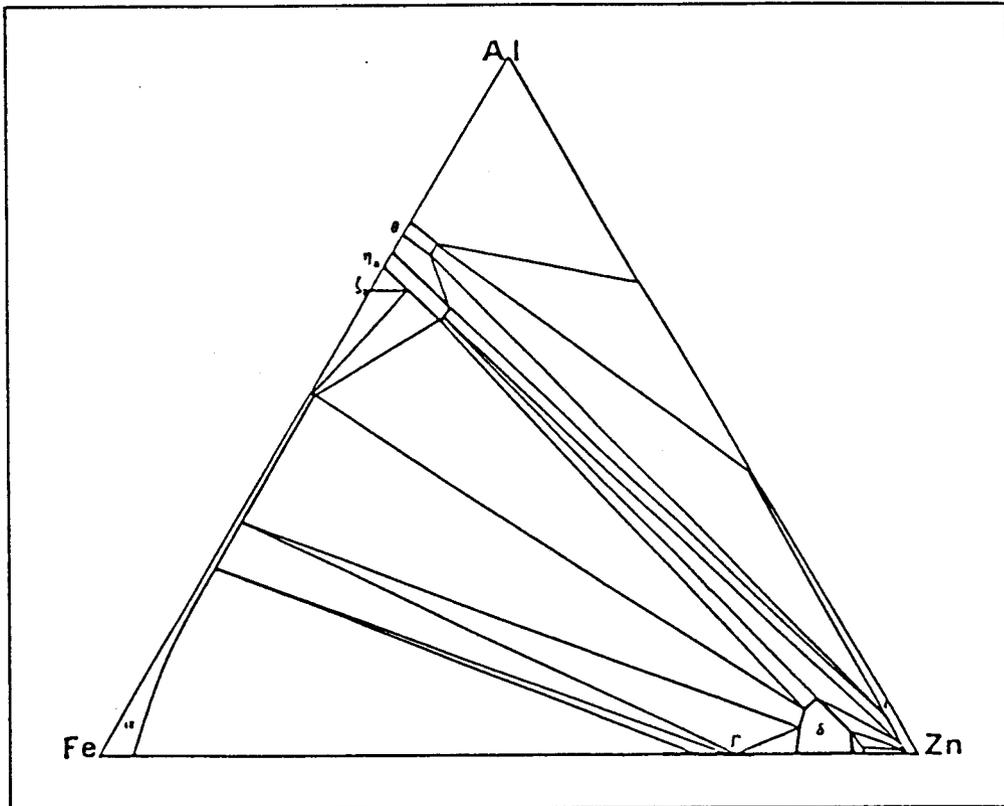


Figure 1.9 : Diagramme Fe-Zn-Al à 460°C [18]

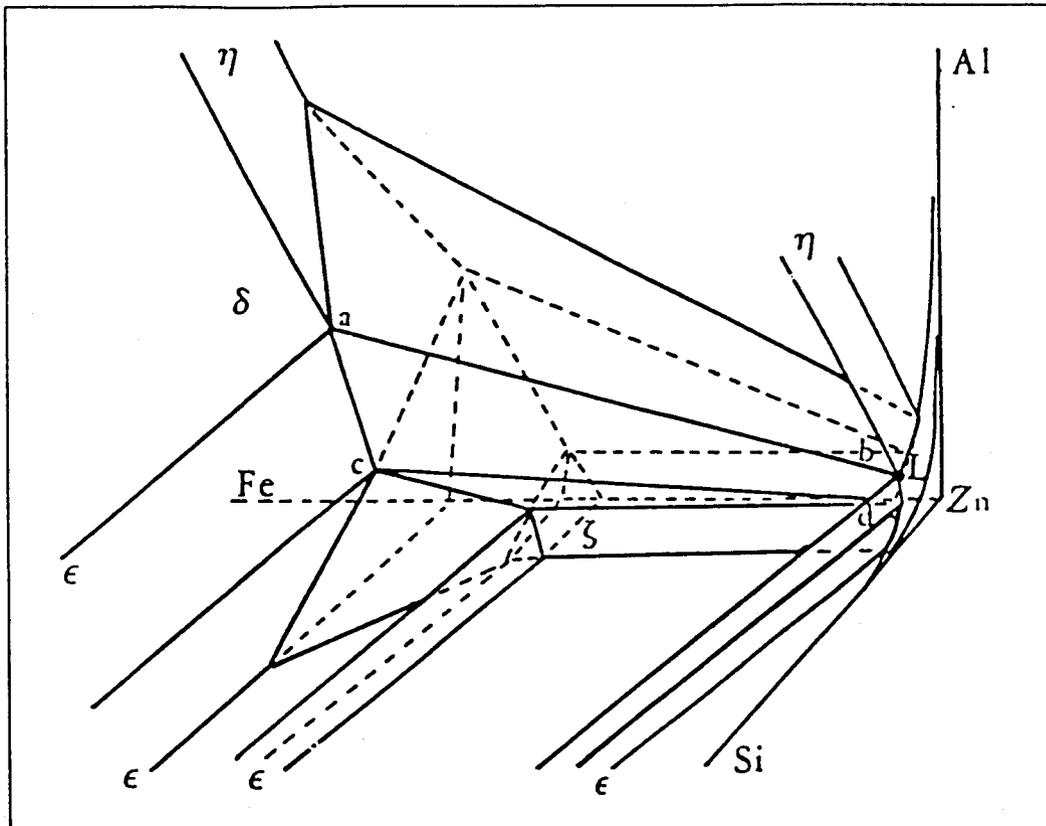
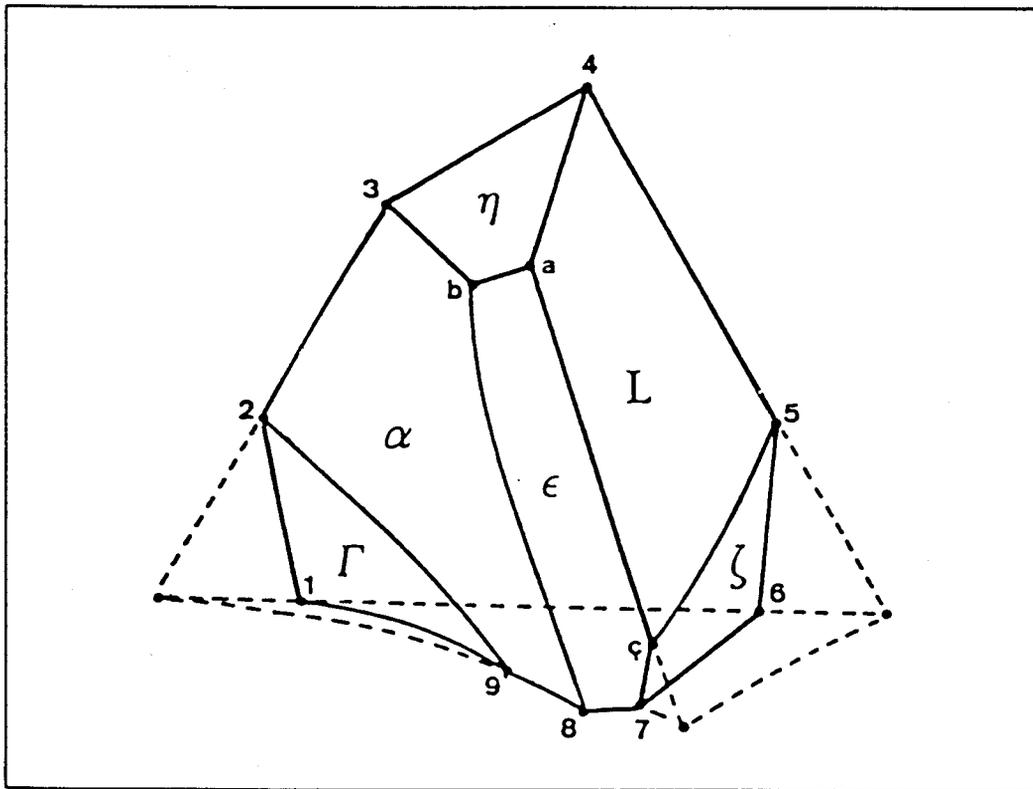


Figure 1.10 : Diagramme Fe-Zn-Al-Si à 460°C [20]



a/ Phases en équilibre autour du domaine δ_1 à 460°C dans le système Fe-Zn-Al-Si

points	% Zn	% Fe	% Al	% Si
a	87	8	5	<0.1
b	86	9	5	<0.1
c	91	8	<1	1
1	86	14	0	0
2	84	13	3	0
3	84	10	6	0
4	85	7	8	0
5	91	6	3	0
6	92	8	0	0
7	91	8	0	1
8	90	9	0	1
9	89	11	0	<0.1

b/ Tableau des concentrations des points limitant le domaine δ_1 du système Fe-Zn-Al-Si à 460°C

Figure I.11

domaine dans le système Fe-Zn-Si-Al. La figure 1.12 illustre un chemin d'analyse dans l'espace au travers une couche du composé δ_1 , en immergeant dans un bain de zinc additionné de 0.05% Al, un alliage Fe-Si à 0.7% Si pendant 8 minutes à 460°C. L'aspect très compliqué de ce chemin d'analyse n'est dû qu'au nombre important de points d'analyse dans δ_1 . Nous pouvons ainsi déterminer que, pour ce type de bain et ce type d'acier, les teneurs en Si et en Al dans δ_1 n'excèdent pas 0.4% en Si et 2% en Al.

D'autres procédés de galvanisation utilisant des bains à teneur en aluminium bien supérieure à 0.05% ont été employés mais concernent essentiellement la galvanisation en continu.

+ addition de nickel

L'addition de nickel au bain de zinc de galvanisation à façon est un procédé plus récent (1983) permettant, de manière identique à l'addition d'aluminium, de lutter contre les sur-épaisseurs de revêtements obtenus en traitant des aciers de teneur en silicium voisine de 0.07% Si (pic de SANDELIN). Les teneurs en nickel électrolytique dans le zinc fondu sont comprises entre 0.06% et 2% Ni [22], [23]; le procédé TECHNIGALVA propose l'utilisation de bain de zinc additionné de 0.1% de nickel.

NOTOWIDJOJO [24] et SOKOLOWSKI [25] étudient la galvanisation d'aciers au silicium dans un bain Zn-0.1%Ni et retracent une courbe de SANDELIN pour un tel bain (figures 1.13 et 1.14). En se référant à HORSTMANN [26], NOTOWIDJOJO [24] en conclue que l'effet du nickel se traduit par une précipitation incohérente du composé ζ du système Fe-Zn. En revanche, pour les basses teneurs en silicium dans l'acier, l'addition du nickel a pour résultat de diminuer l'épaisseur globale du revêtement et conduit parfois à des revêtements d'épaisseur insuffisante.

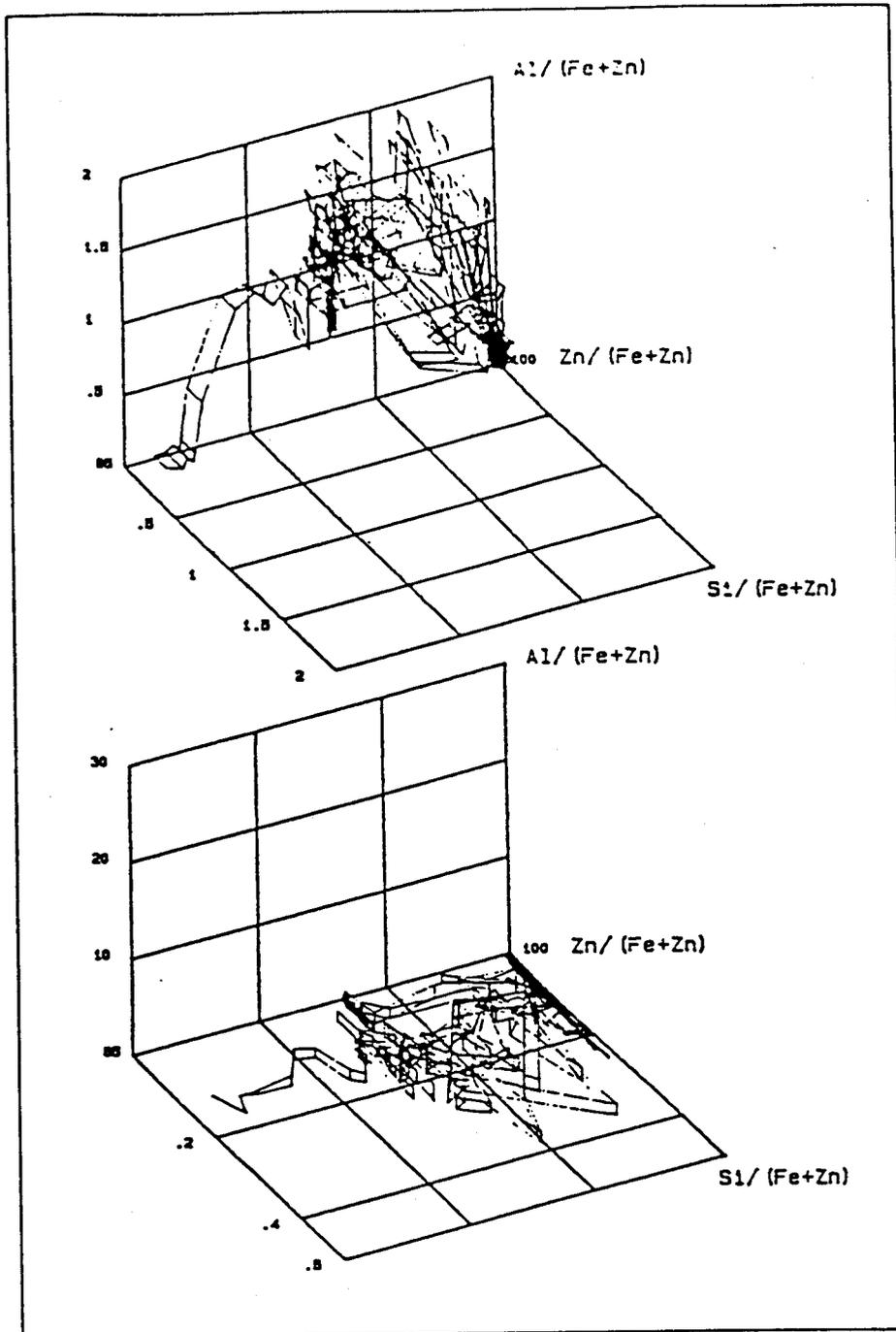


Figure I.12 : Chemins d'analyse à travers une couche galvanisée Fe-Si0.7% en bain de Zn-Al0.05%, 8 minutes, 460°C

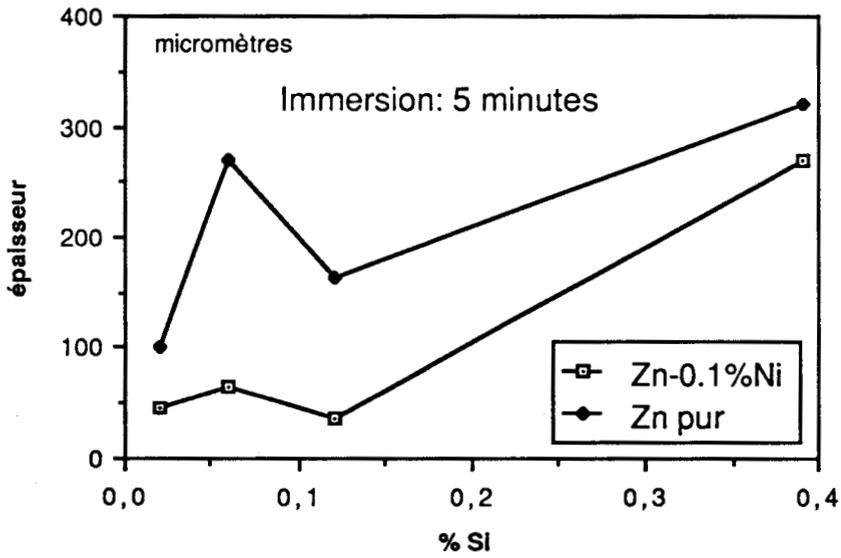


Figure I.13 : Influence de l'addition de nickel sur l'épaisseur de revêtement d'aciers au silicium [24]

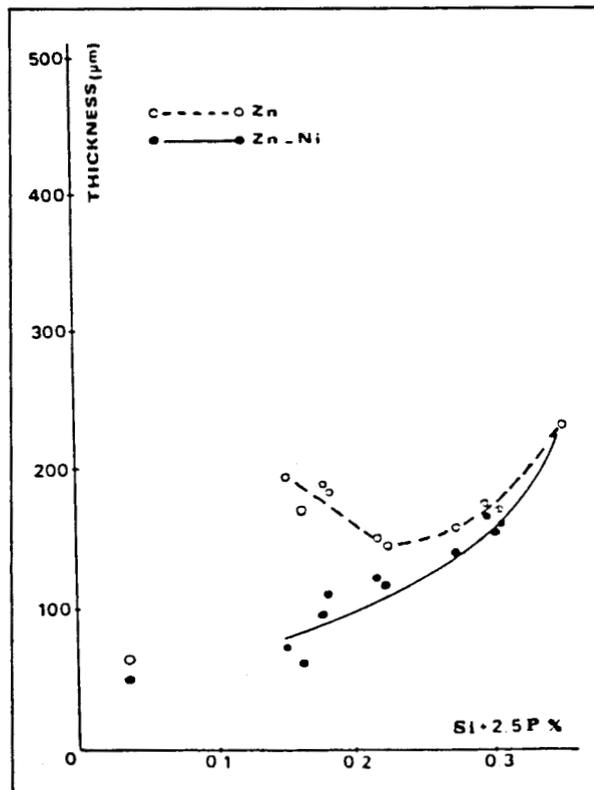


Figure I.14 : Influence d'addition de nickel sur l'épaisseur de revêtements d'aciers (immersion 5 minutes à 450°C) [25]

SKENAZI [27] s'intéresse à la galvanisation d'aciers semi-calmés en bain de zinc-nickel. Il reprend certains résultats de RAYNOR [28] et BHAN [29] concernant le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 370°C (figure I.15). Ceux-ci supposent l'existence d'un composé ternaire isomorphe à $Co_{11}Zn_{89}$, de formule $Fe_6Ni_5Zn_{89}$, en équilibre avec le zinc η . BELFRAGE [30], en immergeant un acier à 0.19% Si dans du zinc contenant 0.15% de nickel, décrit le revêtement obtenu comme la succession des composés intermétalliques du système Fe-Zn "surmontée" d'une couche de composé ternaire inconnu (figure I.16). Finalement, CHUNG [31] immerge des alliages Fe-Ni dans du zinc saturé ou non saturé en nickel, afin de décrire le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

I.1.2. La galvanisation en continu [32]

I.1.2.1. présentation

SENDZIMIR et SELAS ont été en 1936 les précurseurs de la galvanisation en continu. Les bandes d'acier galvanisées en continu par leurs procédés subissent un traitement de préparation de surface en atmosphère gazeuse. La séquence des traitements successifs varie suivant le procédé, mais elle se termine dans les deux cas par un passage dans une atmosphère réductrice N_2+H_2 .

Afin de permettre à la tôle galvanisée de subir les mêmes déformations mécaniques que celles de la tôle non revêtue, on a cherché à obtenir un revêtement plus malléable que celui réalisé à partir du zinc pur. L'addition d'aluminium au bain de zinc, en concentration inférieure à 0.3% a permis de bloquer le développement des couches fragiles (surtout la phase δ_1), ne laissant subsister que la phase η et éventuellement un alliage ternaire Zn-Fe-Al de faible épaisseur et identifié comme le composé intermétallique Fe_2Al_5 riche en zinc.

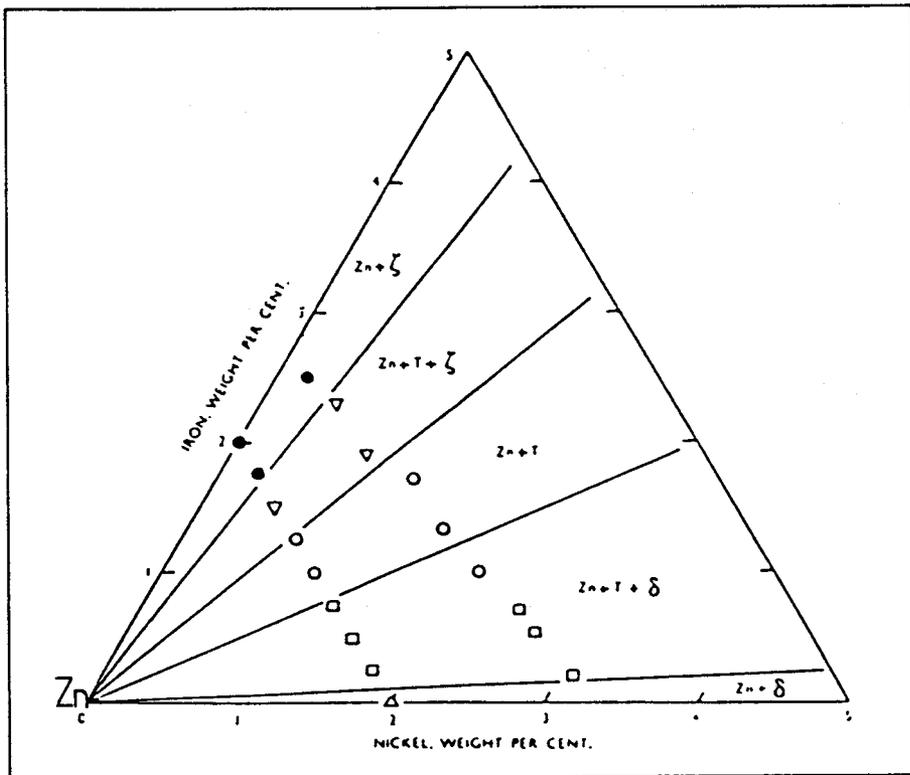


Figure I.15 : Diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 370°C [29]

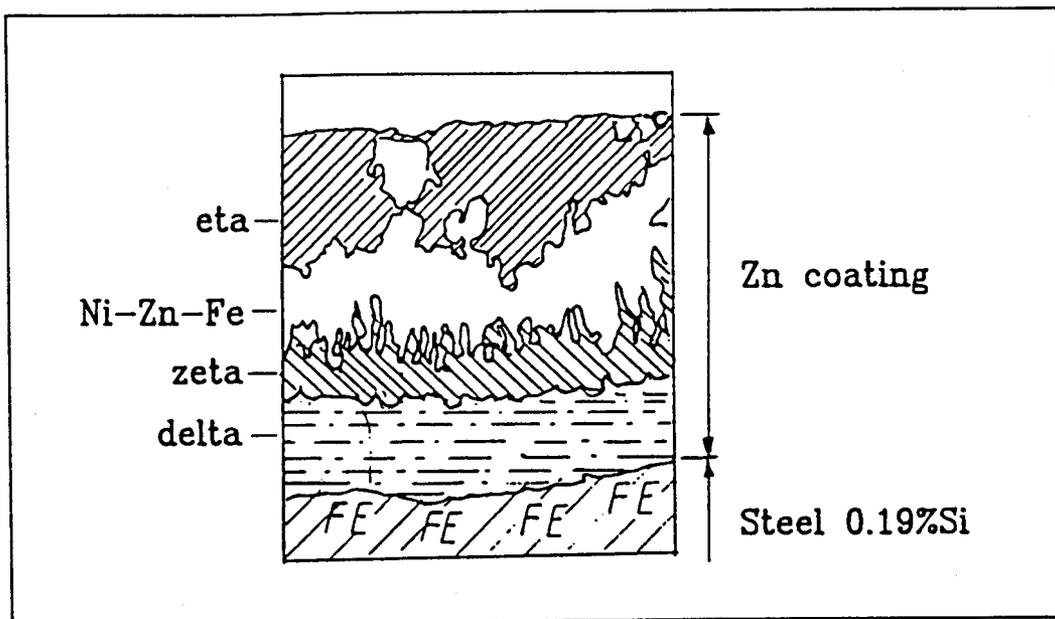


Figure I.16 : Schéma morphologique observé
Acier à 0.19% Si immergé en bain de Zn-0.15%Ni
pendant 4 minutes à 460°C

L'acier galvanisé obtenu dans de telles conditions développe alors par refroidissement une structure texturée de surface, caractérisée par de larges fleurs dénommées "fleurage normal". Si, par artifice (pulvérisation d'un mélange vapeur d'eau-sels ou pulvérisation de poudre de zinc) on multiplie les germes de solidification tout en accélérant la vitesse de refroidissement du dépôt de zinc, on empêche la formation de grands cristaux et on obtient l'aspect dénommé "fleurage minimisé".

Un autre traitement que peut subir la tôle galvanisée est un réchauffage à température élevée de très courte durée, par passage dans un four à rayonnement situé près du bain de zinc. Par ce traitement, et sous certaines conditions, on transforme volontairement le zinc de surface en un dépôt très homogène de phase ζ qui est la phase la moins fragile. Tout en préservant les bonnes propriétés de résistance à la corrosion, ce revêtement a une surface rugueuse donnant une excellente adhérence aux peintures et présente une conductibilité électrique assurant une très bonne aptitude à la soudure.

1.1.2.2. paramètres industriels

Les paramètres industriels de la galvanisation en continu sont tout aussi nombreux et tout aussi importants que ceux de la galvanisation à façon. Cependant, les installations étant totalement automatisées, ces paramètres varient peu et sont moins dépendants d'éventuelles erreurs de manipulation.

En galvanisation en continu, les prétraitements de chauffage et de réduction de la surface de la tôle, qui s'effectuent à des températures supérieures à 750°C, amènent le produit dans le bain de zinc à une température généralement supérieure à celle du liquide. La différence de température entre la tôle qui entre dans le bain de zinc et ce dernier est d'environ 10 à 15°C. Initialement, cette différence était un gain d'énergie, la tôle chaude servant même à conserver le zinc environnant à l'état liquide sans chauffage extérieur permanent. Cependant, la température de la tôle est généralement assez mal connue. La seule température connue, mesurée en sortie de four de traitement et à environ 10 mètres du bain, est de 490°C (figure 1.17).

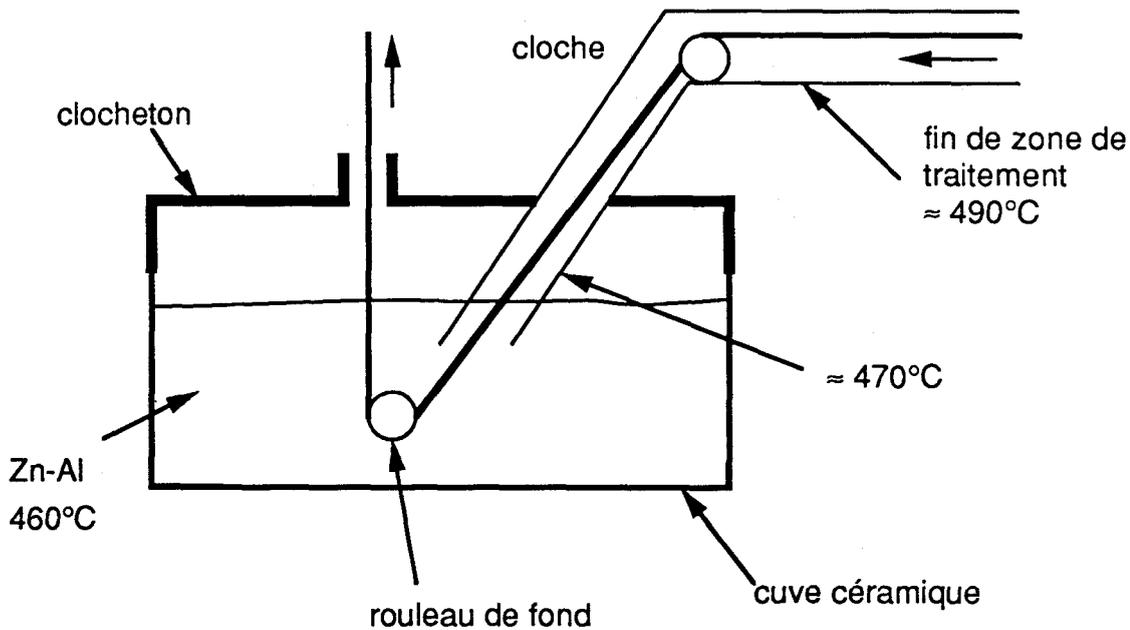


Figure I.17 : Schéma d'une cuve de galvanisation en continu

La plupart des installations de galvanisation en continu sont équipées de cuves en céramique, onéreuses mais qui offrent des avantages incontestables. Aucun flux de fer n'est possible vers le bain de zinc si ce n'est celui issu des tôles que l'on galvanise; le zinc dans ces cuves est en perpétuelle agitation par un chauffage supplémentaire par induction, procédé le plus souvent utilisé pour lutter contre les chocs thermiques des cuves, dûs à l'utilisation de brûleurs. Ce brassage continu du liquide a pour but d'offrir une très grande homogénéité thermique qui minimise les problèmes liés à ces phénomènes. De plus, les cuves en céramique, n'étant pas attaquées par le zinc, ont des longévités bien supérieures à celle des cuves en acier.

Au dessus de ces cuves, est généralement disposé un "clocheton" qui limite les déperditions de chaleur et minimise le gradient thermique à la surface du bain de zinc.

La tôle entre en continu dans ces bains à des vitesses très variables (45 à 90 mètres/minute et même 120 mètres/minutes) dépendant surtout de l'épaisseur. Le contact acier-liquide ne dure que quelques secondes (entre 4 et 12 secondes, suivant la vitesse et la

taille des cuves). Un refroidissement brutal par jets d'air comprimé ou d'azote des tôles galvanisées s'effectue en sortie de bain, juste au dessus du clocheton, en vue de réguler l'épaisseur de la tôle galvanisée.

Pour des questions d'adhérence, les galvanisateurs en continu utilisent généralement des bains de zinc allié d'environ 0.12 à 0.2% en poids d'aluminium. Le revêtement galvanisé présente alors une couche unique de zinc η sur le substrat d'acier avec éventuellement la présence du composé Fe_2Al_5 à l'interface acier-zinc sous forme de petits nodules "accrochés" à la tôle. Pour les temps les plus longs d'immersion (10 à 12 secondes), ces petits nodules sont remplacés par une très fine couche du composé intermétallique δ_1 du système Fe-Zn riche en aluminium.

1.1.3. Premières conclusions

Dans ces descriptions des différents types de galvanisation, de nombreux paramètres interviennent. Les éléments d'alliage du bain de zinc, l'existence de nombreux gradients de température au sein des cuves de galvanisation, la vitesse ou le temps d'immersion des produits, la forme des cuves, sont autant de paramètres pouvant jouer un rôle essentiel dans la résolution ou l'apparition de nouveaux problèmes en galvanisation industrielle. Dans la partie qui suit, nous verrons l'importance de ceux-ci sur la formation de mattes de galvanisation dans les bains de zinc industriels.

I.2. Les mattes de galvanisation

L'immersion d'aciers ou de fer dans un bain de zinc fondu additionné ou non d'éléments d'alliage, s'accompagne toujours de la formation de précipités au sein du liquide. Cette précipitation pose un gros problème aux galvanisateurs qui retrouvent ces particules de taille et de forme assez variables un peu partout dans leurs cuves et bien souvent collées aux revêtements de galvanisation. Ces précipités sont communément appelés "mattes de galvanisation".

Cette partie du chapitre s'intéresse à la description des mattes et à l'influence des paramètres techniques et physico-chimiques sur leur formation.

I.2.1. Le problème industriel

Les mattes de galvanisation se retrouvent généralement dans tous les procédés de galvanisation, que ce soit en galvanisation à façon ou en galvanisation en continu. Pour ces deux types de procédés, nous allons décrire, d'un point de vue industriel, l'influence des différents paramètres de galvanisation sur la formation de ces mattes.

I.2.1.1. en galvanisation à façon³

a/ présentation

Aux dires des galvanisateurs à façon, il existe deux types de mattes. Les unes, désignées sous le nom de "mattes flottantes", se situent un peu partout dans les cuves de galvanisation et semblent flotter dans le zinc liquide; les autres, se trouvant au fond des cuves de

³ Nous sommes redevables de discussions fructueuses avec Messieurs les Membres du groupe Zinc-Recherche.



Figure I.18 : Irrégularité de surface liée à la présence de mattes de galvanisation (a/) et mattes récupérées au fond de cuves de zinc pur (b/) et de zinc-nickel (c/)

galvanisation, généralement beaucoup plus importantes par leur taille et par leur quantité, sont appelées "mattes de fond".

Cette appellation de mattes de fond ou de mattes flottantes n'est liée qu'aux observations industrielles qui ont été faites. Dans la suite de notre présentation, nous conserverons ces nominations, mais nous verrons dans le chapitre II que ces conclusions hâtives sont discutables.

Les mattes flottantes sont susceptibles d'être entraînées par capillarité dans la mince couche de zinc liquide de surface et de rester collées aux revêtements des pièces galvanisées. Elles sont gênantes car elles laissent apparaître de nombreux défauts (piqûres, boursouflures illustrées à la figure I.18a/), inacceptables si les pièces galvanisées sont destinées à des traitements postérieurs de peinture ou de laquage. Relativement fines, ces mattes sont difficilement "écumées" et posent donc un énorme problème aux galvanisateurs.

Les autres photographies de la figure I.18, réalisées à la loupe binoculaire, illustrent les différentes formes de mattes récupérées après démattage dans le fond des cuves de galvanisation. Enrobées dans leur gangue de zinc, elles apparaissent tantôt sous forme d'aiguille (bain de type zinc pur Z7) ou sous forme de gros polyèdres (bain de zinc additionné de nickel).

Les mattes de fond, plus facilement récupérables lors du "démattage" des cuves de galvanisation, ne sont que peu gênantes, étant donné leur situation relativement éloignée des pièces à traiter.

Cependant, dans les deux cas, il est évident que la formation de ces mattes est liée à l'apport de fer dans le bain de galvanisation.

b/ influence des paramètres techniques

+ le paramètre temps

La durée d'immersion d'une pièce (quelques minutes) n'étant absolument pas comparable au temps de travail d'un bain de

galvanisation industrielle (plusieurs semaines, voire plusieurs mois), il est inutile de chercher une corrélation entre le nombre et la taille des mattes d'une cuve industrielle et le temps d'immersion d'une pièce. Par contre, le temps de travail d'une cuve, étroitement lié au nombre de pièces traitées, à leur taille et au tonnage d'acier galvanisé, est primordial dans l'étude des mattes des bains de galvanisation à façon.

Ainsi, certaines remarques concernant les cadences de travail (travail en "trois postes") montrent que les problèmes sont plus importants lorsque le bain ne se repose pas. Ce fait confirme le rôle joué par l'apport de fer des pièces que l'on galvanise. En effet, si le bain de zinc travaille en continu, l'apport de fer est tel que les mattes formées n'ont pas le temps de décanter au fond des cuves et demeurent en suspension dans le liquide.

+ le paramètre température

La température du bain de galvanisation est un paramètre très important pour la formation des mattes. Les galvanisateurs ont noté un nombre plus important de mattes, collées aux pièces traitées ou au fond des cuves après démattage, lorsque la température est différente de celle de travail (au repos des bains, la température est légèrement baissée). Cette différence de température s'accompagne de variations de solubilité au sein du bain de zinc qui sont propices à la formation de mattes.

Ce phénomène est lié à la totale dépendance entre la température et la viscosité du bain de zinc fondu: lorsque la température diminue, la viscosité du bain augmente, ce qui ralentit la décantation des mattes flottantes et augmente l'effet de capillarité de surface. La solubilité du bain influe également sur la précipitation de composés intermétalliques du système Fe-Zn et ceci conformément aux critères de sursaturation en fer des bains de zinc. Ainsi, la formation de gros paquets de mattes aux endroits les plus froids (surface du bain, parois des cuves...) nous montre que ces phénomènes sont en étroite relation avec la saturation des bains.

+ les cuves de galvanisation et le mode de chauffage

Contrairement aux cuves en céramique, les cuves de galvanisation à façon en acier constituent un milieu favorable à la formation de mattes. Celles-ci sont principalement des mattes de fond, puisque l'apport continu de fer des parois et du fond de la cuve favorise leur formation. Dans de telles cuves, les démattages devront être plus fréquents.

Les sursaturations en fer sont donc beaucoup plus importantes au niveau des parois des cuves et donnent naissance à de gros paquets de mattes près des pourtours. Ce phénomène est accentué par le mode de chauffage de ce type de cuve qui est généralement basé sur l'emploi de résistances externes (figure I.19).

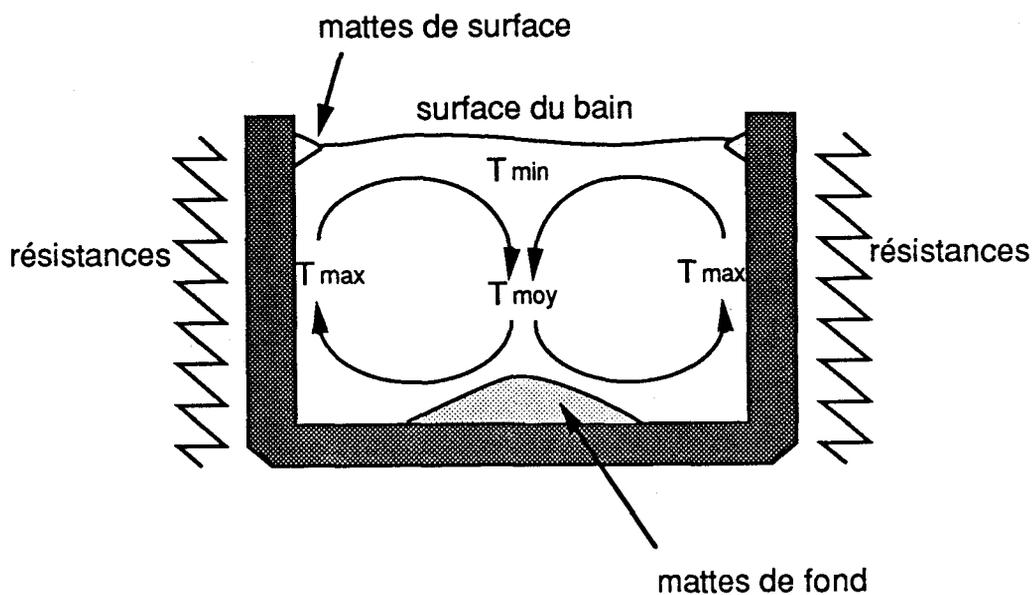


Figure I.19 : Schéma d'une cuve de galvanisation à façon chauffée par résistance - Approximation des courants de convection

Sur cette figure, la température moyenne du bain, notée T_{moy} , est obtenue en surchauffant les parois de la cuve à une température maximale du bain notée T_{max} . Le refroidissement de surface entraîne une température minimale T_{min} en surface du bain. Les courants de convection schématisés viennent "lécher" les parois et entraînent éventuellement des mattes qui s'y sont formées. De plus, les

différentes températures sont en effet propices à la formation de sursaturations locales en fer, génératrices de mattes.

Ce phénomène est réduit avec l'utilisation de chauffage par induction puisqu'aucune paroi n'est chauffée directement, ce qui diminue les risques de surchauffe.

Les cuves en céramique, pourvues de chauffage par la voûte (brûleurs à gaz), sont sujettes, elles aussi, à la formation de mattes flottantes, résultat de gradient de température (figure 1.4). Ces gradients peuvent favoriser également les courants de convection dans le liquide et donc une mauvaise décantation de certaines mattes (les plus légères, c'est à dire celles que l'on trouve le plus souvent collées aux revêtements).

La taille des cuves de galvanisation est également un facteur non négligeable pour la formation des mattes. Comme nous avons pu le voir précédemment, les petits bains, aux galvanisations plus nombreuses, sont sujets à la formation de mattes flottantes engendrées par les sursaturations et les états hors-équilibre à l'immersion des pièces à traiter.

c/ influence des paramètres physico-chimiques

La nature de l'acier et ses différents éléments d'addition ne sont pas connus pour avoir un rôle significatif sur la germination et la nature des mattes. Seul le silicium peut former une très fine précipitation du composé FeSi enrichi en zinc lors de la dissolution du fer dans le zinc. Cet aspect a été étudié par BRETEZ [9] qui trace différents chemins de diffusion dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Si à 460°C à partir de revêtements obtenus en immergeant des alliages Fe-Si dans du zinc.

La nature du bain de galvanisation demeure le paramètre essentiel relatif à la formation des mattes au sein du liquide. De manière générale, les trois bains utilisés en galvanisation à façon donnent naissance à trois types différents de mattes. Dans la suite de notre

exposé (chapitre II), nous décrivons plus en détail les mattes industrielles fournies par les galvanisateurs.

Les mattes des bains de zinc pur sont de forme tubulaire et allongée alors que celles des bains additionnés de nickel ou d'aluminium sont beaucoup plus massives et en forme de pavés polyédriques. On retrouve cependant des mattes tubulaires dans ces derniers bains à la surface du zinc liquide, accrochées aux parois supérieures de la cuve. Les bains de zinc additionné d'aluminium donnent naissance à un deuxième type de mattes, très fines, se situant préférentiellement dans la partie supérieure des cuves.

Quelque soit la nature du bain de galvanisation, les mattes que l'on retrouve accrochées aux revêtements des pièces traitées, sont de nature, de forme et de taille identique aux mattes flottantes de la cuve du procédé de galvanisation considéré, entraînées à la sortie des pièces.

1.2.1.2. galvanisation en continu [32]

En galvanisation industrielle en continu, le problème des mattes est aussi important qu'il l'est en galvanisation à façon. Des remarques identiques peuvent être faites au sujet des irrégularités de surface très gênantes pour des traitements de peinture. Chaque paramètre décrit dans la première partie de ce chapitre a une influence sur leur formation, voire leur nature.

En plus des caractéristiques de formation des mattes des cuves en céramique déjà présentées au chapitre 1.2.1.1.b/, la galvanisation en continu est basée sur la circulation de la tôle dans le bain. Les cuves ne sont donc plus des centres préférentiels de germination et de plus, les inducteurs, qui brassent le liquide, favorisent l'élimination des petites mattes qui viennent de se former et qui sont entraînées par la tôle et son revêtement sans toutefois être gênantes à cause de leur petitesse. De même, cette agitation inductive favorise une bonne répartition en température dans le bain et ce phénomène minimise les gradients de température susceptibles de créer localement des sursaturations en éléments d'alliage, bases de toute précipitation. De plus, le clocheton qui chapeaute la cuve minimise les gradients de température entre le

liquide et l'atmosphère environnante. La formation des mattes en surface sera donc quasiment inexistante.

Cependant, le procédé consistant à immerger la tôle à une température supérieure à celle du bain est, dans les premiers temps de la galvanisation un facteur prépondérant. Cet aspect est d'autant plus important que le temps d'immersion est très court et que l'on ne peut vraisemblablement pas parler d'équilibre. En effet, la tôle entrant à environ 470°C, la solubilité du fer dans le zinc aux alentours de l'acier est plus importante que dans le bain à 460°C. Cet aspect sera favorable au piégeage de germes susceptibles de grossir et de former des mattes.

L'utilisation de bains de zinc additionné d'aluminium, dont l'affinité pour le fer est très grande, a donc pour effet de former le composé intermétallique Fe_2Al_5 sous forme de mattes. Celles-ci remontent vers la surface du bain et nécessitent de fréquents démattages de la surface. Les teneurs en aluminium visées dans les bains sont de l'ordre de 0.15% en poids d'Al. A cause des démattages de Fe_2Al_5 et donc de la perte importante en aluminium, cette teneur visée n'est obtenue industriellement que par l'addition de zinc beaucoup plus riche en aluminium. Le schéma 1.20 ci-dessous illustre les deux méthodes industrielles d'alimentation des bains en zinc et en aluminium.

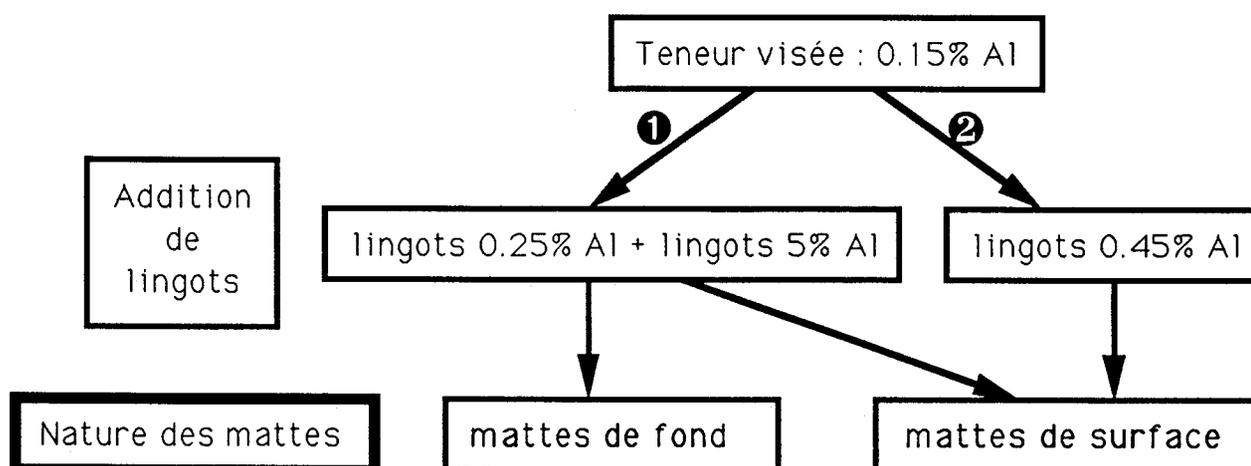


Figure 1.20 : Méthodes industrielles de recharge du bain de galvanisation en aluminium par addition de lingots

La méthode numérotée (1), basée sur l'ajout simultané de lingots à 0.25% Al et de lingots très riches en aluminium (5% Al - lingots de GALFAN) donne naissance à des mattes de deux types distincts: des mattes de fond et des mattes qui remontent à la surface du bain. Cette méthode a été employée pour obtenir rapidement la teneur de 0.15% en poids d'aluminium dans le bain, mais le bilan aluminium est catastrophique. A partir de 1985, sur les lignes de galvanisation en continu de la Fabrique de Fer de Maubeuge, la méthode numérotée (2), consistant à additionner un alliage Zn-Al à 0.45% d'aluminium fut mise au point. Les seules mattes visibles après de tels approvisionnements furent celles de surface, les mattes de fond ayant totalement disparu. Avec l'utilisation de cette deuxième méthode, la quantité de mattes a diminué considérablement: de 50 à 60 kg de mattes par tonne de zinc consommé, la perte en zinc est passée à 35 kg de mattes.

Le tableau I.21 donne pour ces deux procédés d'alimentation les analyses globales de lingots de mattes prélevés en surface et au fond des cuves de galvanisation sur une ligne en continu. Ces lingots contenant à la fois des mattes et leur gangue de zinc sont destinés au retraitement de récupération du zinc. Ces analyses ne visent donc qu'à mesurer la pureté du zinc récupéré et sa pollution en fer et en aluminium.

		% Fe	% Al
①	surface	4%	3.8-5%
	fond	3.7%	1%
②	surface	1.8-2.5%	2-4.2%

Tableau I.21 : Analyses globales de lingots de mattes industrielles

Avec ces différentes valeurs, nous remarquons que la quantité des mattes de surface diminue avec l'utilisation de la méthode (2) et que

les mattes de fond disparaissent totalement. Les proportions entre le fer et l'aluminium nous indiquent que vraisemblablement les mattes de surface sont bien du type Fe_2Al_5 et que celles de fond semblent être de type δ_1 (qui peut contenir près de 5 % at. Al). La formation de ce composé semble être liée à l'alimentation du bain en zinc plus pauvre en aluminium qui a tendance à baisser localement la teneur en aluminium.

Le refroidissement brutal de la tôle galvanisée est également un facteur essentiel dans la formation des mattes, notamment à la surface du bain, dans les cuves de galvanisation en continu. En effet, il existe une zone "froide" autour de la tôle où les mattes de type Fe_2Al_5 sont, d'une part plus nombreuses et d'autre part plus gênantes, puisqu'elles sont susceptibles d'être emportées sur le produit. Les démattages devront donc être beaucoup plus nombreux.

De plus, suivant l'épaisseur, à la galvanisation de tôles épaisses ($e = 2$ mm), la vitesse de défilement est diminuée environ de moitié par rapport aux tôles fines de 0.5 mm (45 contre 90 mètres/ minute). De gros blocs de mattes sont donc susceptibles d'être entraînés et d'être visibles après refroidissement.

Les observations microscopiques de tôles galvanisées en continu dans des bains de zinc additionné d'aluminium montrent la formation du composé Fe_2Al_5 sur l'acier aux premiers instants de l'immersion. Ce composé s'observe sous la forme de petites aiguilles qui semblent peu adhérentes au substrat d'acier. Ces faits tendent à montrer qu'une partie des mattes des cuves pourrait être générée par décrochement de ces précipités qui peuvent ensuite grossir dans le bain. Le brassage favoriserait également ce phénomène. De plus, les mattes de type Fe_2Al_5 sont beaucoup plus nombreuses sur la surface de la tôle en contact avec le rouleau du fond de la cuve. Par contre, les germes de l'autre face pourront facilement être éjectés, les turbulences thermo-hydro-mécaniques étant très importantes et sans doute beaucoup plus que les phénomènes chimiques de germination des composés connus.

En résumé, dans les cuves de galvanisation en continu, la formation des mattes est principalement régie par des phénomènes thermiques d'immersion de tôles plus chaudes que le bain et de refroidissement local de surface, par des phénomènes hydrauliques de

brassage du bain par la circulation de la tôle et les phénomènes inductifs. De plus, les lois de formation des composés intermétalliques sont considérablement modifiées à cause des temps très courts d'immersion. Nous sommes en mesure d'expliquer certains de ces derniers phénomènes, cependant la simulation, très difficile au laboratoire, de la galvanisation en continu ne nous permet pas de conclure définitivement au sujet des autres processus. Nous pouvons cependant émettre quelques suppositions allant dans le sens de nos observations industrielles.

1.2.2. Etude bibliographique

Malgré l'importance des problèmes industriels et économiques [31] que posent les mattes des bains de galvanisation, peu d'auteurs ont étudié leur formation. Cette précipitation est dûe à une réaction entre le zinc liquide et le fer soluble qui se combinent pour donner des mattes.

D'après SJOUKES [34], BABLIK [35] et BOUSQUET [23], le fer des mattes est introduit dans le procédé de galvanisation à partir du flux, des réactions entre le zinc liquide et l'acier, de l'attaque des cuves de galvanisation par le zinc, et des impuretés présentes dans les lingots de zinc que l'on fond.

YAMAGUCHI [36], [37] s'intéresse à l'origine des mattes et suppose que celles-ci sont des cristaux de ζ qui, plus lourds que le zinc liquide coulent au fond des cuves et forment des mattes par précipitation. NOTOWIDJOJO [38] confirme les conclusions de YAMAGUCHI et précise que la formation des mattes est en étroite relation avec le diagramme de phases du système Fe-Zn: pour des concentrations en fer supérieures à 0.05% dans le zinc liquide à 460°C (limite de solubilité), des cristaux de ζ précipitent et forment des mattes. Dans d'autres articles, NOTOWIDJOJO [39], [40] s'intéresse aux mattes des bain de zinc additionné de 0.1% de nickel et les identifie au composé ζ riche en nickel ($\approx 0.5\%$ Ni).

S'intéressant à la galvanisation d'aciers au silicium, NIMEN [41] explique l'influence des prétraitements de l'acier en bains de NaOH et NaOH+KOH sur la formation des mattes. GONCALVES [42] étudie de manière systématique les différents flux utilisés en galvanisation industrielle à façon et leur incidence sur la formation de mattes. Sur le même sujet, COOK [43], SCHMIDT [44], PEISSKER [45], CHAY [46] préconisent l'utilisation d'un flux aux chlorures $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$.

PUECH [47] et NAGAI [48] préconisent, afin de limiter la formation de mattes de galvanisation, de faire "buller" un gaz inerte dans le bain de zinc en fusion. Cette agitation du bain rejoint l'idée de ICHIKAWA [49] qui étudie l'influence de vibrations émises à la surface par l'intermédiaire de plaques perforées. L'utilisation de gaz inerte à la surface du bain de zinc a fait l'objet d'une étude de YU [50].

KAWABE [51], TSUTSUMI [52] et KUREKO [53] envisagent des post-traitements à la galvanisation basés sur une vaporisation de zinc limitant la formation des mattes. HARPER [54] imagine même des galvanisations à des températures beaucoup plus élevées, de l'ordre de 560°C . KUSUHASHI [55], en additionnant à la fois de l'aluminium et du nickel au zinc, obtient des résultats intéressants concernant la proportion de mattes formées.

En galvanisation en continu, les mattes identifiées au composé Fe_2Al_5 riche en zinc par YAMAGUCHI [56], [57] et HARVEY [58] ont fait l'objet d'études destinées à empêcher leur formation. DOMINGUEZ [59] propose un procédé visant à reconvertir le zinc emprisonné dans les mattes. KAWASHIMA [60] et RYAN [61] proposent des méthodes d'attaque acide pour récupérer le zinc des mattes de type Fe_2Al_5 . GIBSON [62], [63], YAMADA [64], HOGAN [65] préconisent l'utilisation de four à mattes fonctionnant entre 460 et 850°C , susceptible de retraiter les mattes de surface. CHANDLER [66] étudie la galvanisation double face et la qualité de surface des produits et en particulier celle liée à la formation des mattes. L'utilisation de morceaux d'aluminium flottants à la surface du bain afin d'éviter les mattes de fond a fait l'objet d'une étude particulière de NAKAMURA [67]. Une méthode ultrasonique a été proposée par ANDO [68]. KAWAMURA [69], SUHARA [70] proposent de diminuer le nombre des mattes en faisant circuler du zinc liquide autour des tôles.

D'après cette étude bibliographique, nous nous rendons compte que peu d'auteurs ont étudié de façon théorique la nature et la formation des mattes des baigns de galvanisation. Par contre, beaucoup d'études ont donné suite à des brevets basés sur des techniques de recyclage du zinc emprisonné dans les mattes ou à des procédés visant à réduire le nombre de ces mattes.

1.2.3. Proposition d'études

Etant donné le peu de renseignements et de résultats bibliographiques concernant l'étude des mattes de galvanisation, les problèmes de la formation et de la nature des précipités restent entiers. La galvanisation industrielle fait intervenir de nombreux paramètres, inhérents au procédé ou à l'installation technique, qui semblent influencer de manière différente sur la germination et surtout la nature des mattes.

Nous avons étudié en particulier les mattes de bain de zinc additionné de nickel, mais aussi celles des baigns de zinc pur et de zinc allié à l'aluminium.

A l'inverse des affirmations de certains auteurs, étant donné les différentes morphologies observées sur les mattes industrielles de différents types de baigns de galvanisation, nous ne pouvons nous résigner à croire que toutes ces mattes ont la même origine. De plus, les réactivités du nickel et de l'aluminium du bain sont bien différentes vis-à-vis du fer ou de l'acier à traiter. Nous nous proposons donc dans un premier temps, d'identifier de façon claire les mattes des cuves fonctionnant selon différents procédés. Ensuite, nous tenterons de répondre aux questions industrielles concernant la "vie" de ces précipités dans les cuves en nous intéressant à leur formation, à leur croissance et à leur sensibilité aux paramètres industriels. Toutes ces considérations reposant sur des équilibres entre phase, nous construirons les diagrammes de différents systèmes ternaires et quaternaires à 450°C, qui sont étroitement liés à la galvanisation d'aciers et au problème des mattes.

Bien que nous ne puissions simuler au laboratoire la galvanisation industrielle en continu, nous décrirons et identifierons les mattes que l'on y rencontre. Le chapitre II, qui repose sur l'identification et l'explication des phénomènes industriels de la galvanisation à façon, nous permettra d'envisager certains procédés susceptibles de minimiser les problèmes liés à la formation des mattes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- | 1 | **A.A. HERSMANN**
8 inter. conf. on hot dip galvanizing, London (1967)
- | 2 | **W.N. BROWN, J. MACKOWIAK**
Corr. Sci., vol.5 (1965), p.779-785
- | 3 | **F. CHAMPIGNY, E. BUSCARLET, E.A. GARCIA, C. CODDET**
Mém. Et. Sci. Revue Mét. (1986), 10, p.499-506
- | 4 | **A. FERRIER**
Mém. Et. Sci. Revue Mét. (1978), 5, p.307-326
- | 5 | **D. HORSTMANN, F.K. PETERS**
Arch. Eisenhüttenwes, 40 (1969), p.621-626
- | 6 | **O. KUBASCHEWSKI**
Binary Iron All. Phase Diag., Springer Verlag, Berlin (1982)
- | 7 | **J. PELERIN**
Thèse, Lille (1983)
- | 8 | **R.W. SANDELIN**
Wire Et. Wire Prod., 15 (1940), p.721-749
- | 9 | **M. BRETEZ**
Thèse, Lille (1986)
- | 10 | **P.J. GELLINGS**
Seminar on Galvanizing of Silicon containing Steels, Liège (1975)
- | 11 | **A. FERRIER, F. GALDON**
Convention CECA, Rapport IRSID (1979)
- | 12 | **J. PELERIN, J. HOFFMANN, V. LEROY**
Metall. Helf 9, 35 (1981), Seite 870
- | 13 | **WARNECKE, MEYER, SELIGE**
Intergalva, London (1982)
- | 14 | **HÄNSEL**
Intergalva, London (1982)
- | 15 | **N. DREULLE, P. DREULLE, J.C. VACHER**
Rapport Compagnie Royale Asturienne des Mines
- | 16 | **D.C. PEARCE**
Seminar on Galvanizing of Silicon containing Steels, Liège (1975)
- | 17 | **H. GUTTMAN, P. NIESSEN**
Seminar on Galvanizing of Silicon containing Steels, Liège (1975)
- | 18 | **J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, P. PERROT, J.C. TISSIER, A. LIMARE, P. PIESSEN, J. WEGRIA**
Intergalva, Rome (1988), GC4/1-7
- | 19 | **M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY**
Z. Metallkde Bd 64 (1973), H6, p.419-427
- | 20 | **P. PERROT, J. FOCT, J.Y. DAUPHIN**
Intergalva, Rome (1988), GC3/1-9
- | 21 | **J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, A. LIMARE, P. PERROT, G. REUMONT, J.C. TISSIER**
Colloque ID MAT, Paris (1989)
- | 22 | **T. DOVEY**
Nickel/Zinc Project, Joseph Ash and Son Ltd. (1984)
- | 23 | **A. BOUSQUET**
European General Galvanizing Association, Dublin (1987)
- | 24 | **B. NOTOWIDJOJO, A.L. WINGROVE, N.F. KENNON**
Material Forum (1989),13, p.153-157

- | 25 | **R. SOKOLOWSKI**
Intergalva, Rome (1988), GE1/1-8
- | 26 | **D. HORSTMANN**
XIV Int. Conf. on hot dip galvanizing, Munich (1985)
- | 27 | **A.F. SKENAZI, D. ROLLEZ**
Intergalva, Rome (1988), GE2/1-5
- | 28 | **G.V. RAYNOR, J.D. NODEN**
J. Inst. Met. (1957)
- | 29 | **S. BHAN, K.C. JAIN, M. SINGH**
J. Alloy Phase Diagrams (1987)
- | 30 | **S. BELFRAGE, P. ÖSTRÖM**
Intergalva, Rome (1988), GE3/1-13
- | 31 | **I.W. CHUNG**
Thèse, Lille (1989)
- | 32 | **G. DURAND, M. BRETEZ**
Fabrique de Fer de Maubeuge, Louvroil, Communication personnelle
- | 33 | **S.D. AGARWAL, A.R. KESKAR**
Corr. Maint. (1982), 5, 2, p. 129-150
- | 34 | **F. SJOUKES**
Electroplating Met. Finishing (1974), 27, p. 17-21
- | 35 | **H. BABLIK**
3rd ed., E. & F.N. Spon Ltd., London (1950), 189
- | 36 | **A. YAMAGUCHI, Y. HISAMATSU**
J. Met. Finishing Soc., Japan (1977), 28, p. 27-29
- | 37 | **A. YAMAGUCHI, Y. HISAMATSU**
Testu-to-Hagane (1973), 59, 11, S553-S554 (HB. Translation n°9260)
- | 38 | **B. NOTOWIDJOJO, A.L. WINGROVE, N.F. KENNON**
Materials Forum (1989), 13, p. 69-72
- | 39 | **B. NOTOWIDJOJO, A.L. WINGROVE, N.F. KENNON**
SEAIQ. Q. apr 1989, 18-2, p. 64-70
- | 40 | **B. NOTOWIDJOJO, A.L. WINGROVE, N.F. KENNON**
Materials Forum (1989), 13, p. 73-75
- | 41 | **F. NIMEN**
Metall (1981), 35, 9, p. 857-864
- | 42 | **A.R. GONCALVES, P.C. MAGALHAES DE SOUZA**
patent n°84/221 BRASIL (1985)
- | 43 | **T.H. COOK**
Met. Finish. (1979), 77, 7, p. 47-49
- | 44 | **G.H. SCHMIDT, W.D. SCHULZ**
Metall (Berlin), 42(9), 885-888 (1988)
- | 45 | **P. PEISSKER, G.H. SCHMIDT, W.D. SCHULZ, M. SCHUMANN**
patent n°248252 G.D.R. (1987)
- | 46 | **D.M. CHAY**
patent n°476135 U.S.A. (1979)
- | 47 | **M. PUECH**
Intergalva, Rome (1988), GF3/1-2
- | 48 | **K. NAGAI, K. SOTOOKA**
patent n°62/185863 JAPAN (1987)
- | 49 | **Y. ICHIKAWA, S. YAMADERA, M. FURUHASHI, Y. ENDO**
patent n°52/116722 JAPAN (1977)
- | 50 | **K.F. YU**
patent n°1319282 GB (1973)
- | 51 | **J. KAWABE, S. OKANO, N. SHIRAISHI, H. IKETANI, N. IIDA, K. DOI**
patent n°63/109150 JAPAN (1988)
- | 52 | **M. TSUTSUMI, K. KOJIMA, M. KAMIOKA, Y. TSUDA**
patent n°62/151553 JAPAN (1987)
- | 53 | **T. KUREKO, A. YAMAUCHI, N. KIMIWADA, K. ANDO**
patent n°62/37362 JAPAN (1987)

- | 54 | **S. HARPER, R.S. BROWNE**
12th Int. Galvanizing Conf., 175-180 (1979)
- | 55 | **H. KUSUHASHI, K. FUJINAWA, N.TANAKA, Y. TAKANO**
patent n°60.248855 JAPAN (1985)
- | 56 | **H. YAMAGUCHI, Y. HISAMATSU**
Tetsu-To-Hagane, 60(1), p. 96-103 (1974)
- | 57 | **H. YAMAGUCHI, Y. HISAMATSU**
Tetsu-To-Hagane, 59(1), p. 131-141 (1973)
- | 58 | **G.J. HARVEY, P.D. MERCER**
Met. Trans., 4(2), 619-621 (1973)
- | 59 | **A. DOMINGUEZ**
14th International Galvanizing Conference, Munich (1985), paper 9
- | 60 | **M. KAWASHIMA, H. AWAJI, K. FURUYA, T. KAWATANI**
patent n°62/47434 JAPAN (1987)
- | 61 | **G.J. RYAN**
patent n°554391 AUSTRALIA (1986)
- | 62 | **A.F. GIBSON, J.C. HOGAN**
Off. Gaz. (1981), patent n°US4269398 (USA)
- | 63 | **A.F. GIBSON, J.C. HOGAN**
Off. Gaz. (1980), patent n°US4221591 (USA)
- | 64 | **M. YAMADA, J. TAMOTO, Y. TOKUNAGA**
patent n°62/142755 JAPAN (1987)
- | 65 | **J.C. HOGAN, A.F. GIBSON**
SECSI 2 (1979)
- | 66 | **H.E. CHANDLER**
Met. Prog. (1980), 117, 7, p. 48-51
- | 67 | **T. NAKAMURA, A. INOUE**
patent n°63/206458 JAPAN (1988)
- | 68 | **Y. ANDO**
patent n°63/114982 JAPAN (1988)
- | 69 | **M. KAWAMURA**
patent n°63/109148 JAPAN (1988)
- | 70 | **M. SUHARA, Y. AZUMA, M. NAKAYAMA, Y. SHIMOKAWA**
patent n°63/69956 JAPAN (1988)

Chapitre II

*ETUDE EXPERIMENTALE
DE LA FORMATION DES MATTES*

PLAN DU CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FORMATION DES MATTES

II.1. ETUDE MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE DES MATTES DES BAINS DE GALVANISATION	5 6
<u>II.1.1. Différents échantillons</u>	5 7
II.1.1.1. échantillonnage	5 7
II.1.1.2. présentation	5 7
II.1.1.3. élaboration des mattes de laboratoire	5 8
<u>II.1.2. Etude micrographique</u>	6 0
II.1.2.1. échantillonnage	6 0
II.1.2.2. examens en micrographie optique et électronique à balayage	6 0
<u>II.1.3. Technique expérimentale d'obtention de mattes</u>	6 4
II.1.3.1. description	6 5
II.1.3.2. essais sur les différents échantillons	6 5
<u>II.1.4. Diffraction des rayons X</u>	6 8
II.1.4.1. analyses	6 8
II.1.4.2. discussion	7 3
<i>a/ mattes des bains de zinc pur</i>	
<i>b/ mattes des bains de zinc additionné de nickel</i>	
<i>c/ mattes des bains de zinc additionné d'aluminium</i>	
<u>II.1.5. Analyse par microsonde électronique</u>	7 6
II.2. INFLUENCE DES PARAMETRES TEMPS ET TEMPERATURE LORS DE LA GALVANISATION EN BAIN DE Zn-Ni 0.1%	8 1
<u>II.2.1. Etude cinétique de la réaction</u>	8 1
II.2.1.1. influence du temps	8 1
<i>a/ expériences réalisées</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.1.2. immersion de longue durée	8 5
<i>a/ manipulation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.1.3. premières conclusions à l'étude cinétique	8 5

<u>II.2.2. Etude thermique de la réaction</u>	86
II.2.2.1. influence de la température	86
<i>a/ expériences réalisées</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.2. immersions à 480°C	89
<i>a/ manipulation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.3. galvanisation en présence d'un gradient vertical de température	93
<i>a/ les différentes expériences</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.2.2.4. influence d'un refroidissement de surface	97
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats</i>	
II.2.2.5. influence du mode de refroidissement	98
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
<u>II.2.3. Conclusions</u>	102
II.3. INFLUENCE DES VIBRATIONS	103
<u>II.3.1. Manipulations</u>	103
<u>II.3.2. Résultats</u>	103
<u>II.3.3. Conclusions</u>	106
II.4. INFLUENCE DE L'ADDITION D'ELEMENT D'ALLIAGE	107
<u>II.4.1. Addition d'élément d'alliage au fer ARMCO</u>	107
II.4.1.1. Aciers C.T.U.A.	107
<i>a/ présentation des aciers</i>	
<i>b/ expériences effectuées</i>	
<i>c/ examens</i>	
<i>d/ résultats</i>	
II.4.1.2. Alliage Fe-3.25%Si	117
<i>a/ échantillonnage, techniques expérimentales</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.4.1.3. Alliage synthétique Fe-Mn-Si	118
<i>a/ élaboration</i>	
<i>b/ résultats</i>	
<i>c/ discussion</i>	
<u>II.4.2. Addition d'élément d'alliage au bain de Zn-0.1%Ni</u>	124
II.4.2.1. Addition de sodium	124
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	

II.4.2.2. Addition de titane	126
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
II.4.2.3. Addition d'aluminium	129
<i>a/ expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
<u>II.4.3. Conclusions</u>	141
II.5. DISCUSSION-CONCLUSION AU CHAPITRE II	142
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	144

II.1. Etude morphologique et structurale des mattes des bains de galvanisation

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, chaque type de bain de galvanisation donne naissance à des mattes qui lui sont propres. Dans ce chapitre, nous nous proposons de les décrire afin de les différencier entre elles.

Nous ne disposons malheureusement que de peu de renseignements sur la nature des mattes. Certains auteurs semblent les avoir décrites, tantôt de structure identique à ζ (mattes des bains de zinc pur ou de zinc-nickel), tantôt de structure identique à Fe_2Al_5 . Il semble donc que ces mattes sont isomorphes à un composé intermétallique des systèmes étudiés. Dans le tableau ci-dessous, nous présentons la densité de ces composés vis-à-vis du zinc liquide. Ce paramètre nous semble extrêmement important si nous désirons expliquer les phénomènes observés en galvanisation industrielle.

composé	densité
zinc liquide	6,48
Fe_2Al_5	4,17
ζ	7,18
δ_1	7,25
Γ_2	7,20
Γ_1	7,36
α	7,80

D'après ces résultats, nous pouvons nous rendre compte que seul le composé Fe_2Al_5 sera en mesure de flotter dans le zinc liquide. Les autres composés, plus denses que le zinc liquide, couleront si nous les immergeons dans du zinc en fusion.

Dans un premier temps, nous décrirons les différents échantillons en fonction de leur provenance; ensuite, nous comparerons d'un point de vue morphologique, cristallographique et microanalytique, les mattes étudiées.

II.1.1. Différents échantillons

II.1.1.1. Echantillonnage

Notre échantillonnage se compose des mattes industrielles fournies par les galvanisateurs et de mattes obtenues au laboratoire.

La principale différence vient de ce que, contrairement aux mattes industrielles, les mattes "de laboratoire" ont "une histoire" que l'on peut aisément connaître. Par contre, étant donné la difficulté de connaître tous les paramètres de la galvanisation industrielle, il nous est très difficile d'évaluer celle de ces mattes. Ainsi, comme nous l'avons expliqué au chapitre I, l'évaluation du temps de travail d'un bain industriel est très difficile à connaître. De même, la quantité d'acier (tonnage) qui a été traité dans ce bain est très imprécise.

II.1.1.2. Présentation

De manière générale, les mattes fournies par les galvanisateurs se présentent sous la forme de gros lingots directement prélevés dans les bains. Ces mattes sont, bien entendu, enrobées dans une matrice de zinc et il s'est révélé impossible d'en extraire une, afin de l'étudier en particulier (en revanche, elles sont très nombreuses et il est évident que nous pouvons nous en procurer énormément).

Les mattes que nous fabriquons au laboratoire sont, bien entendu, produites en quantité plus modeste et sont généralement collées aux revêtements à l'interface ζ -liquide des couches galvanisées. Cependant, il nous est possible d'en fabriquer des quantités importantes (quelques cm³!) selon des méthodes que nous allons décrire par la suite.

II.1.1.3. Elaboration des mattes au laboratoire

Afin de fabriquer des mattes au laboratoire, nous disposons de différents procédés de galvanisation d'échantillon de fer ARMCO ou d'acier.

La première méthode consiste à immerger de façon classique du fer ARMCO, à une température supérieure à la température de fusion du zinc (nous utiliserons très souvent la température de 450°C) et pendant des temps relativement longs, supérieurs aux temps de galvanisation industriels (qui sont de l'ordre de 5 à 15 minutes). Ces galvanisations s'effectuent généralement en gros creusets en sillimanite contenant environ 10 à 12 kilogrammes de zinc liquide pur ou allié. Les échantillons ainsi traités sont refroidis soit à l'air, soit par trempe à l'eau. Par cette méthode, seules les mattes aux alentours du revêtement galvanisé sont exploitables. Celles qui se sont décollées du revêtement ou qui se forment dans le bain ne peuvent être étudiées.

La deuxième méthode s'intéresse à des galvanisations plus "réduites" : en effet, nous utilisons de petits creusets de graphite contenant 100 à 150 grammes de zinc. La galvanisation s'effectue ensuite de manière classique après avoir décapé, fluxé et séché les échantillons. Dans cette méthode, nous refroidissons par trempe à l'eau (on fige la réaction fer-zinc), l'ensemble du creuset contenant l'échantillon. On peut alors observer ce qui se passe sur l'ensemble du bain, non seulement au voisinage, mais assez loin de l'échantillon et de son revêtement. Une telle galvanisation est schématisée sur la figure II.1. Les mêmes résultats peuvent également être obtenus en galvanisant du fer ou de l'acier dans un tube de silice scellé sous vide. Cette méthode a l'avantage de minimiser au maximum l'oxydation de surface puisque l'échantillon et le bain sont introduits très propres dans le tube. De plus, nous avons la possibilité de galvaniser les pièces sans fluxage préalable.

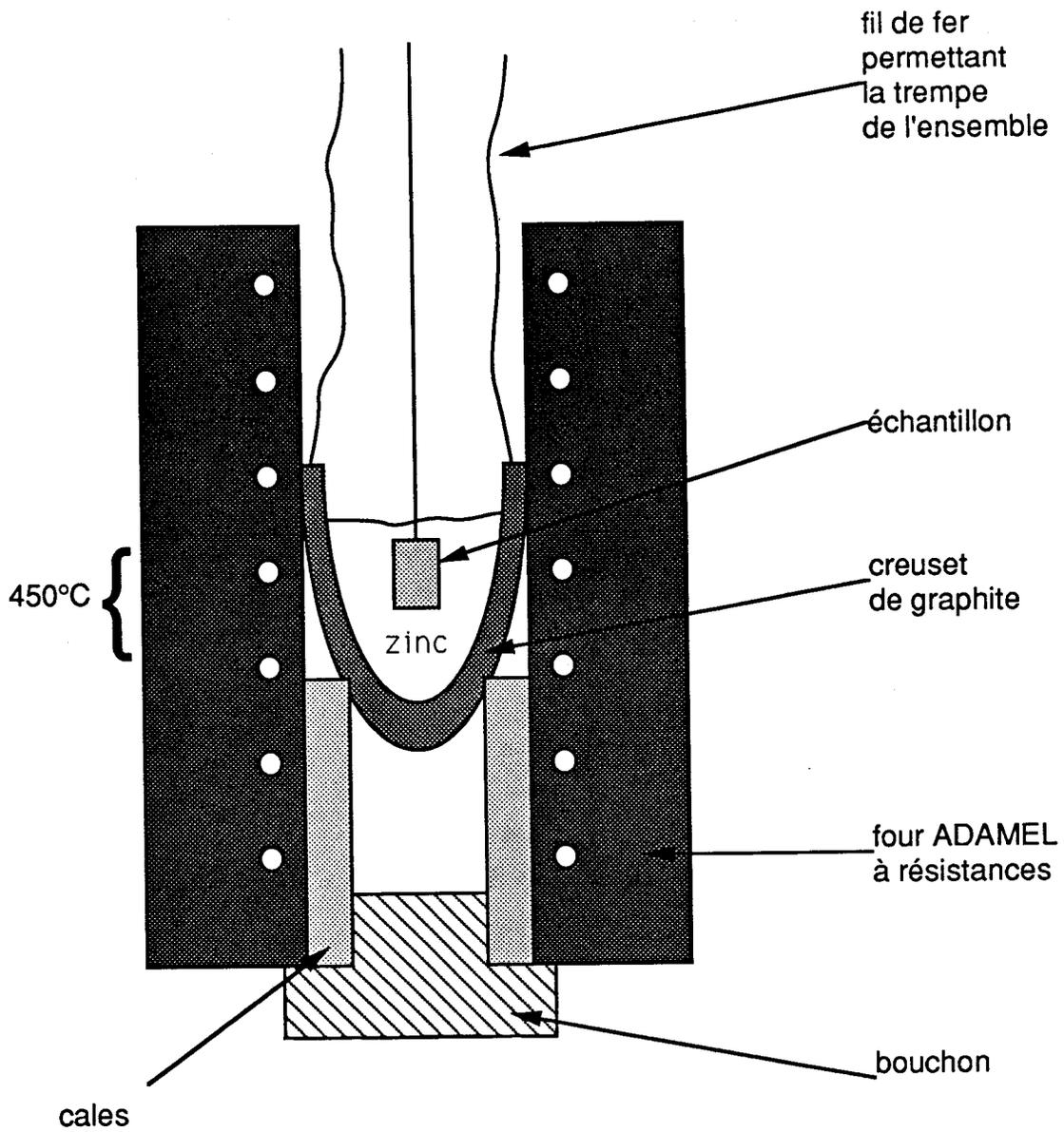


Figure II.1 : Galvanisation d'un petit creuset permettant la trempe à l'eau de l'ensemble

II.1.2. Etude micrographique

II.1.2.1. Echantillonnage

Nous avons observé les échantillons suivants:

	repère	fournisseur	analyses
lingots	VM1		3.25%Fe 1.20%Ni
industriels	VM2	Vieille Montagne	2.20%Fe 1.75%Ni
	POLY	Asturienne des Mines ¹	
	FFM	Fabrique de Fer de Maubeuge	2%Fe 3%Al
	repère	bain	caractéristiques
mattes de "laboratoire"	MZN	Zn-0.1%Ni	durée de travail: 1 mois
	MZ7	Zn pur	au repos pendant 15 jours

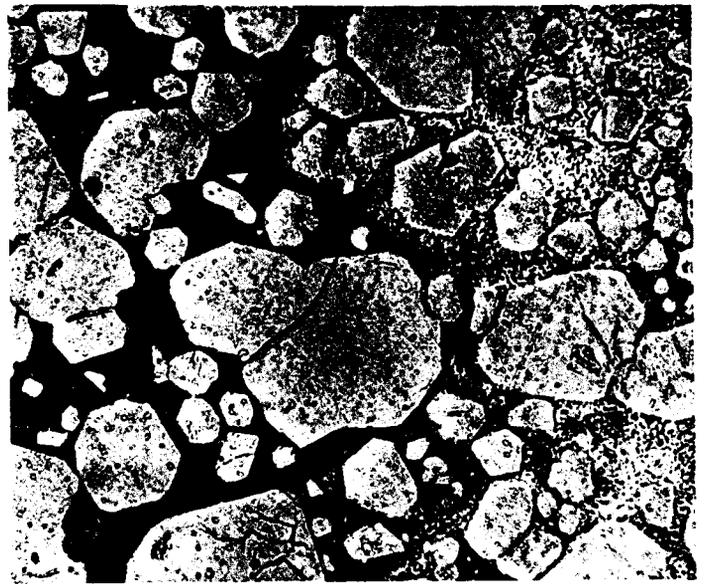
Les mattes de "laboratoire" ont été prélevées au fond d'un bain de zinc additionné de nickel en ce qui concerne les mattes repérées MZN et à la surface d'un bain de zinc pur pour les mattes MZ7.

II.1.2.2. Examens en microscopie optique et électronique à balayage

Après découpe, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au Nital pendant quelques secondes, nous avons observé ces échantillons en microscopie optique et électronique. Les figures II.2 et II.3 sont représentatives des résultats observés.

Les mattes issues des bains de zinc pur (échantillon MZ7) sont de forme allongée, tubulaire et se différencient bien des mattes des bains de zinc additionné de nickel (échantillons VM1, VM2, MZN) qui sont de

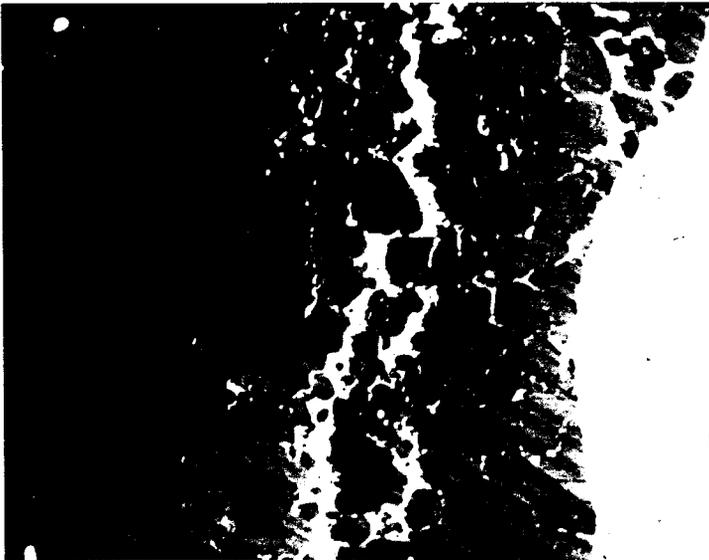
¹les mattes repérées POLY proviennent du revêtement d'une cuve de galvanisation utilisant le procédé POLYGALVA et ayant fonctionnée plus de 1000 heures.



a/ mattes repérées VM1

200 μ m

b/ mattes repérées VM2



δ ζ

c/ mattes d'une cuve POLYGALVA ayant travaillée 1000 heures

200 μ m

Figure II.2 : Mattes de galvanisation industrielle



a/ mattes de surface repérées MZ7



c/ mattes de galvanisation en continu repérées FFM



b/ mattes de fond repérées MZN

200 μm

Figure II.3 : Mattes de galvanisation en continu et mattes fabriquées au laboratoire

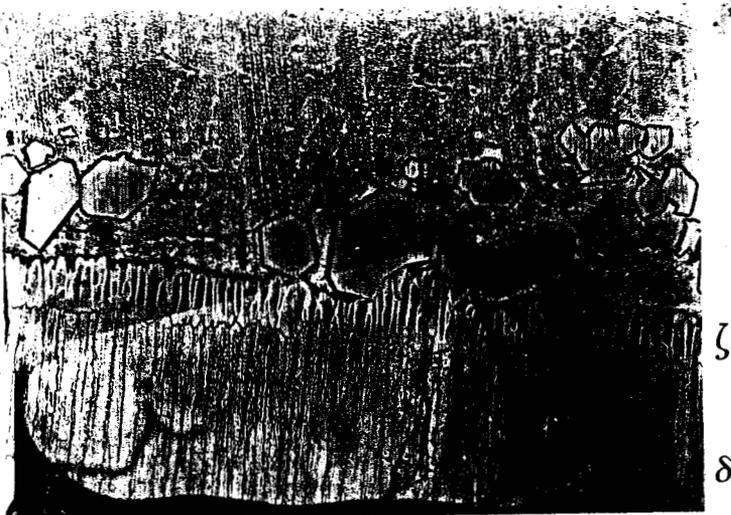
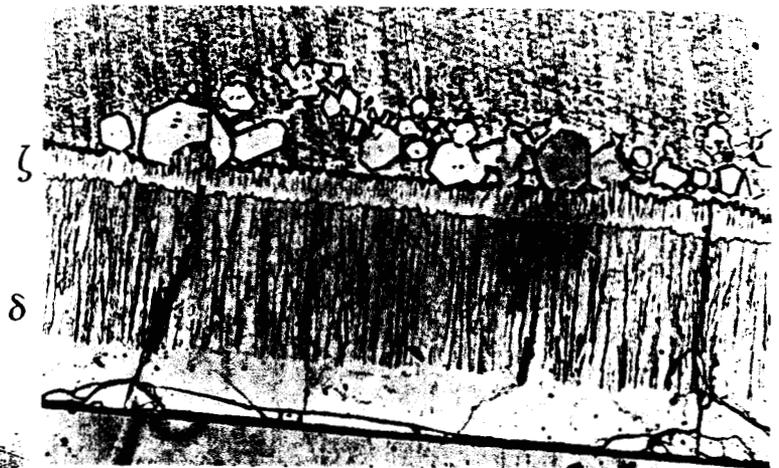
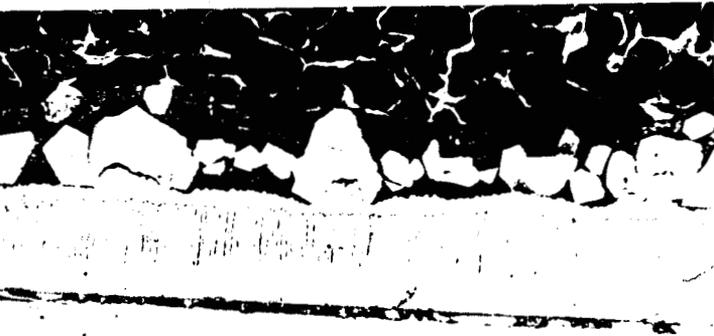


Figure II.4 : Mattes collées au revêtement
en galvanisation en bain de Zn-Ni

forme plus massive et régulière. Certaines de ces dernières laissent apparaître des trous qui semblent avoir contenu du zinc liquide (VM1).

Les mattes des revêtements sont identiques à celles que l'on peut trouver dans les bains de galvanisation. Sur les échantillons galvanisés en bain de zinc pur (figure I.1a/), des mattes semblables au composé intermétallique ζ du système Fe-Zn sont de forme allongée avec des angles vifs et supérieurs à 90° . De même, les échantillons immergés en bain de zinc additionné de nickel (figure II.4) indiquent la présence de grosses mattes polyédriques semblables à celles que l'on trouve dans les bains de Zn-0.1%Ni. Certaines de ces dernières présentent une cavité orientée vers le substrat et remplie par des cristaux du composé intermétallique ζ dont l'épaisseur, à cet endroit, est plus importante que sur le reste de l'échantillon.

La micrographie II.2c/ présente les mattes de galvanisation d'une cuve utilisant le procédé POLYGALVA et ayant travaillé plus de 1000 heures. Nous observons de grosses mattes au contact de la couche ζ . D'autres, plus petites, flottent dans le liquide.

La forme des mattes dépend donc du plan de coupe ou de polissage. Ainsi, dans les bains de zinc pur, toutes les mattes sont de forme allongée, même si certaines, en métallographie, semblent beaucoup plus petites que d'autres. De même, dans les bains de zinc additionné de nickel, toutes les mattes collées au revêtement sont de forme polyédrique et sont jointives au composé ζ .

II.1.3. Technique expérimentale de séparation de mattes

Le problème du nombre, de la taille et de la nature des mattes des bains de galvanisation industrielle a nécessité la recherche d'une technique particulière de séparation des mattes de la matrice du zinc qui les entoure.

II.1.3.1. description

Cette technique basée sur une évaporation sous vide d'un lingot contenant une forte proportion de mattes, permet d'enlever totalement le zinc tout en ne conservant que la phase intermétallique intéressante.

Le montage réalisé est schématisé sur la figure II.5. Un tube de silice de diamètre intérieur 25 mm est relié à une pompe à vide. La partie inférieure de ce tube où se trouve l'échantillon, est portée à 450°C à l'aide d'un four ADAMEL vertical. Au niveau de la partie supérieure du tube, nous avons installé un piège à zinc afin d'éviter toute remontée de zinc dans la pompe. Ce doigt froid, constitué d'un tube de cuivre enroulé en spirale, permet le dépôt du zinc à sa surface du fait de sa basse température.

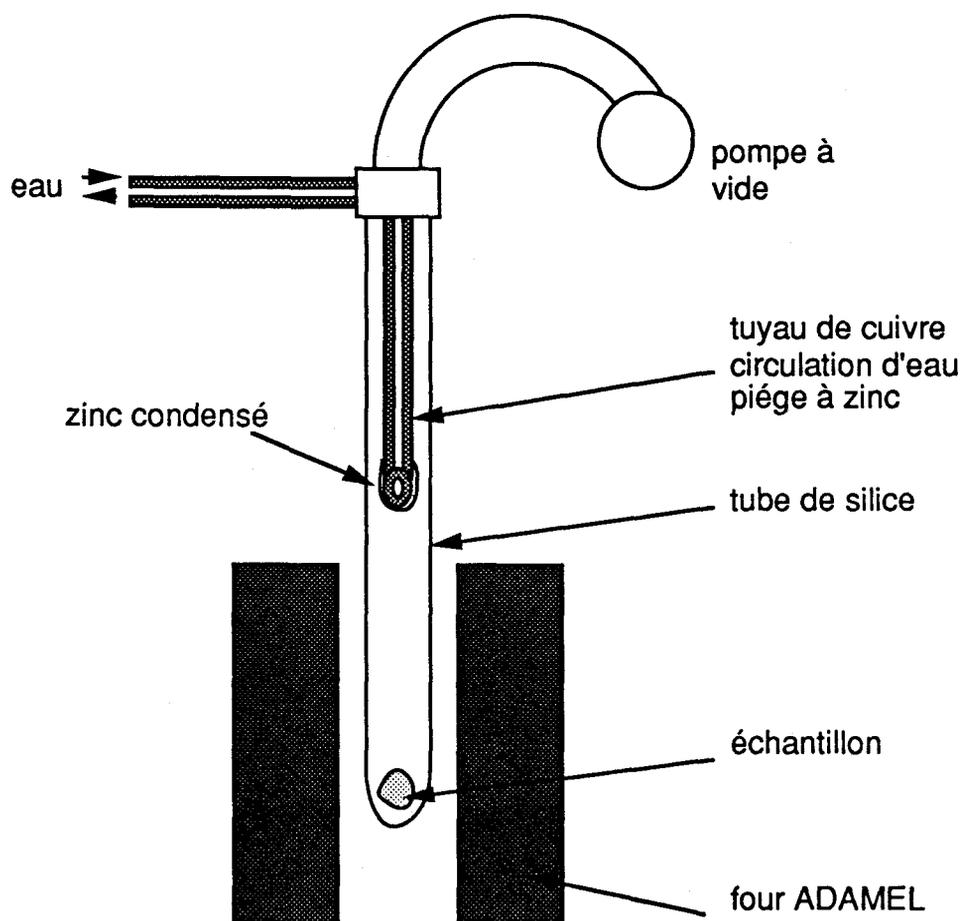


Schéma II.5 : Montage réalisé pour la manipulation d'évaporation sous vide

Le but poursuivi par ce dispositif est d'évaporer sélectivement le zinc et de recueillir au fond du tube de silice une matte pure, débarrassée de son zinc. pour cela, on joue sur la différence de volatilité entre le zinc pur et le zinc combiné avec un autre métal.

II.1.3.2. essais sur les différents échantillons

La toute première manipulation a été réalisée sur un lingot de zinc provenant du revêtement développé sur une cuve industrielle de galvanisation POLYGALVA et contenant de ce fait une forte proportion de mattes.

Après 1 heure de traitement sous vide à 450°C, le produit obtenu garde la forme initiale du morceau introduit, mais est constitué d'un agglomérat de très fines particules qui le rend très friable.

Une manipulation identique effectuée sur un morceau de lingot contenant des mattes de type ζ n'a donné qu'une poussière de fer, les mattes étant totalement décomposées et le zinc totalement sublimé. Il est donc à noter que ce dispositif se révèle "trop" efficace en ce sens que le zinc de composés intermétalliques tels que ζ peut s'évaporer laissant une matrice de fer.

Les mattes des bains de zinc additionné de nickel donnent un résultat identique aux mattes à l'aluminium: à 450°C pendant 1 heure de pompage, un petit morceau de zinc contenant une forte proportion de mattes au nickel (repérées VM2) a donné une masse "spongieuse" exempte de zinc.

Les différents produits obtenus ont fait l'objet d'une étude particulière en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à balayage.

Ainsi, après cette manipulation réalisée sur des échantillons de type VM et FFM, les résultats de microscopie électronique à balayage sont assez spectaculaires: on obtient après une heure de pompage un



VM2



FFM

100 μ m

Figure II.6 : Mattes VM2 et FFM obtenues en évaporant un lingot de zinc

empilement compact de monocristaux de forme polyédrique, très symétriques. Ces micrographies électroniques sont présentées sur la figure II.6.

II.1.4. Diffraction des rayons X

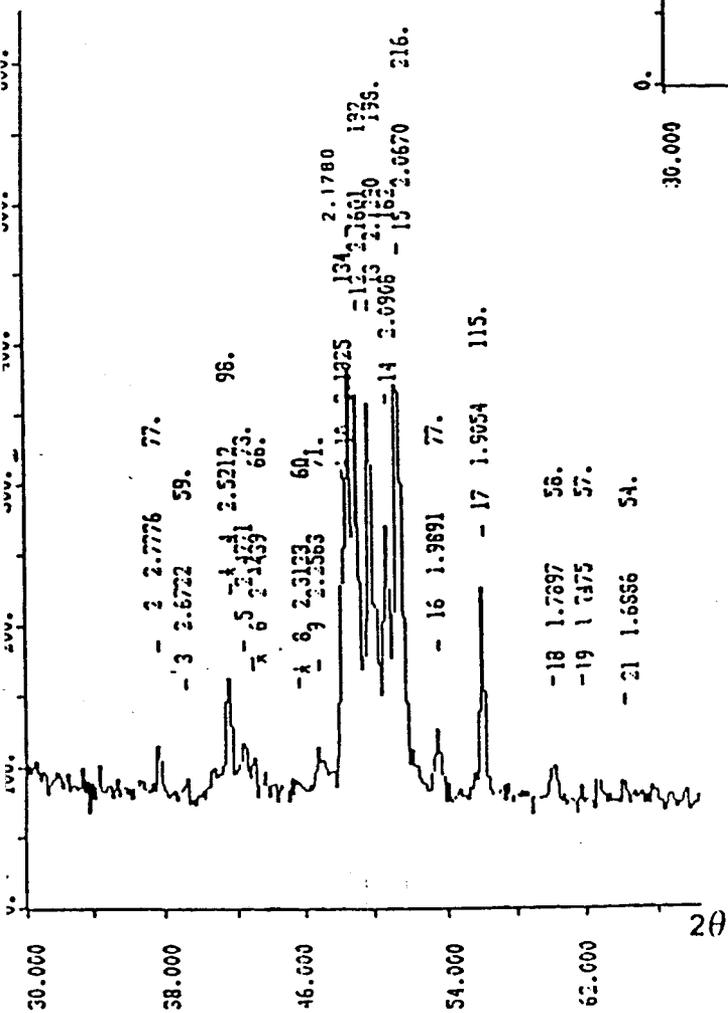
Les modes opératoires en diffraction des rayons X utilisés au laboratoire sont décrits dans l'annexe 1.

II.1.4.1. Analyses

La diffraction des rayons X a été mise en oeuvre sur de nombreux lingots industriels contenant une forte proportion de mattes de toutes origines, ainsi que sur des poudres obtenues en concassant des mattes recueillies dans leur gangue de zinc (mattes en aiguilles repérées MZ7). Afin d'identifier ces mattes, nous avons également étudié les composés intermétalliques ζ , δ_1 , Γ_1 , Γ_2 du système Fe-Zn, ainsi que δ_2 et γ du système Ni-Zn. Ces composés ont été obtenus par polissages successifs des revêtements galvanisés très épais formés sur du fer ou du nickel immergé en bain de zinc à 450°C.

Les diffractogrammes des différents composés sont présentés sur les figures II.7, II.8 et II.9. Les diffractogrammes identiques ne sont pas reproduits.

Nous avons également étudié en diffraction X les produits issus des manipulations d'évaporation sous vide de lingots industriels contenant une forte proportion de mattes. Les diffractogrammes des différents produits sont présentés sur la figure II.10.



← b/ diffractogramme de ζ

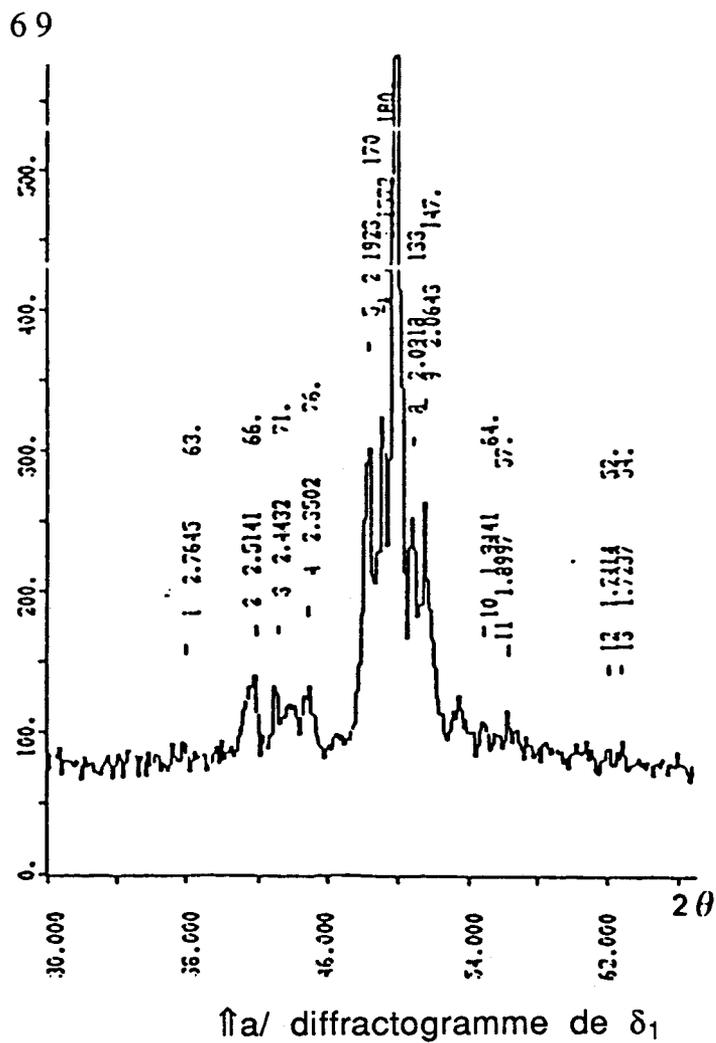
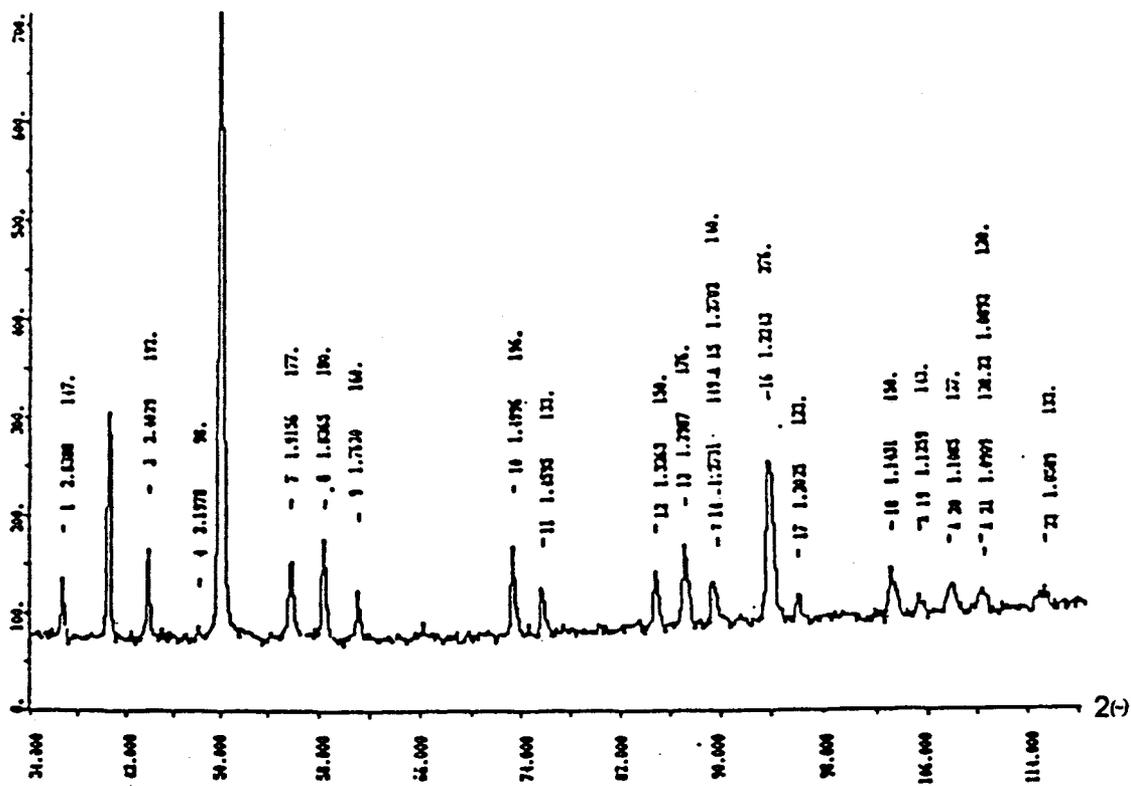
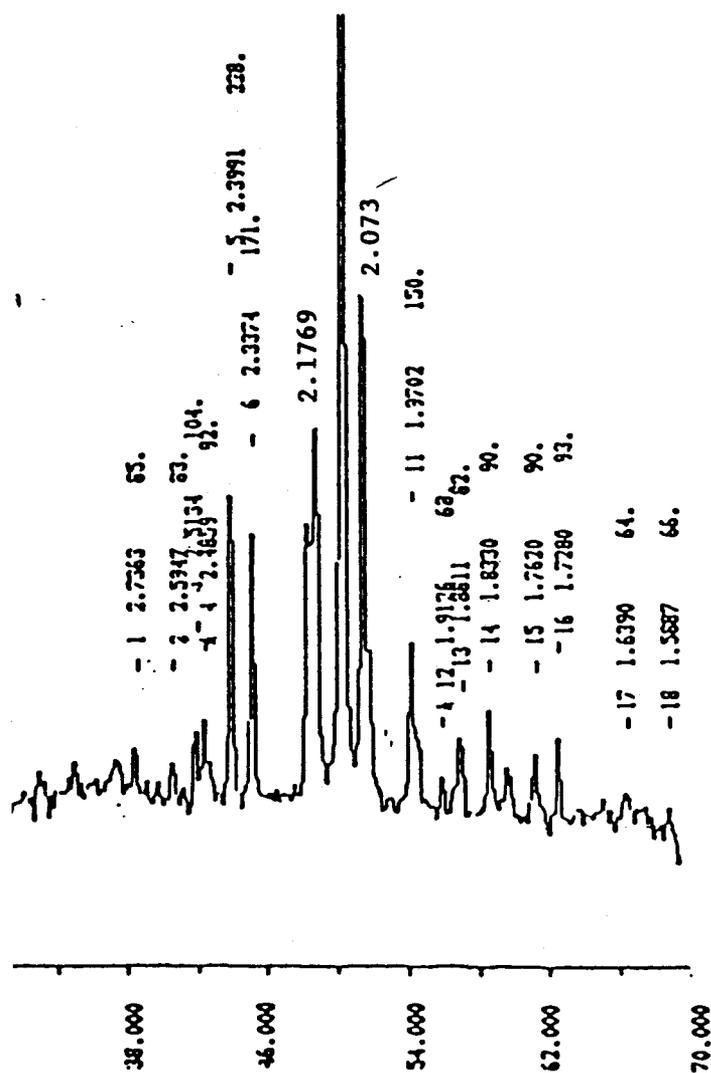


Figure II.7 : Diffractogramme des composés du système Fe-Zn



↑c/ diffractogramme de Γ_1



↑d/ diffractogramme de Γ_2

Figure II.8 : Diffractogramme des composés du système Fe-Zn

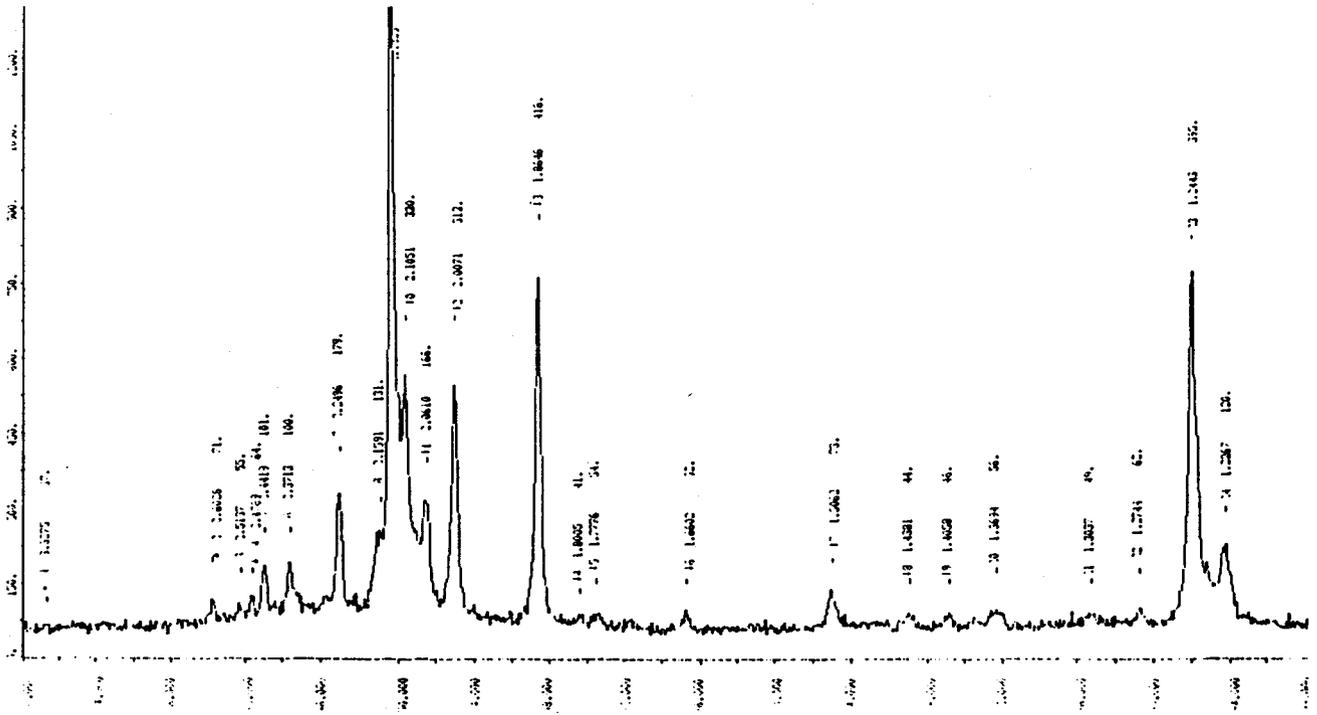
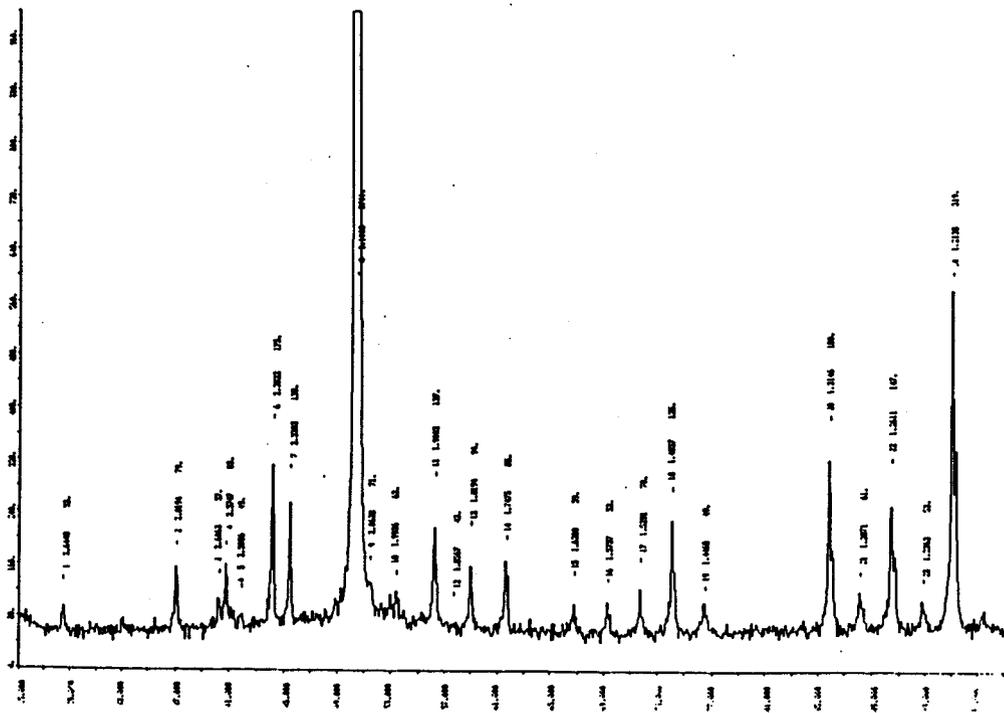
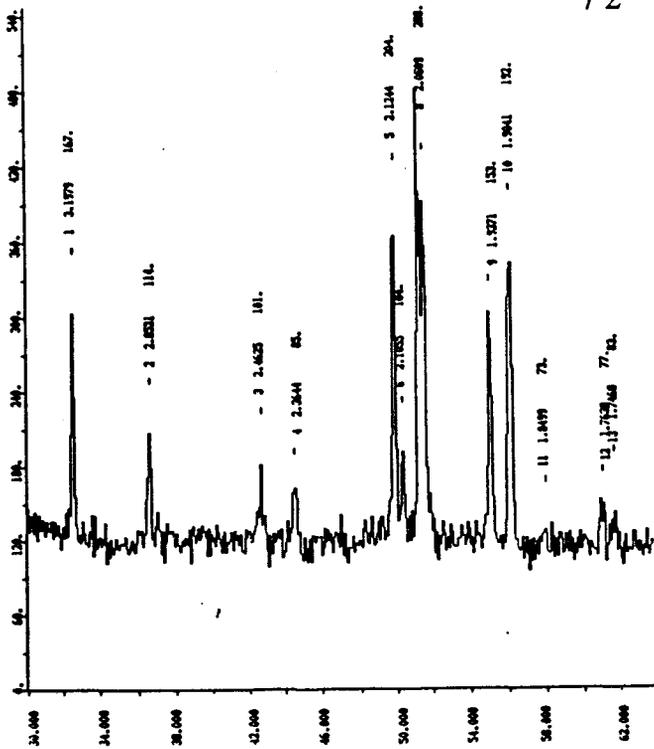
a/ diffractogramme de δ_2 b/ diffractogramme de γ

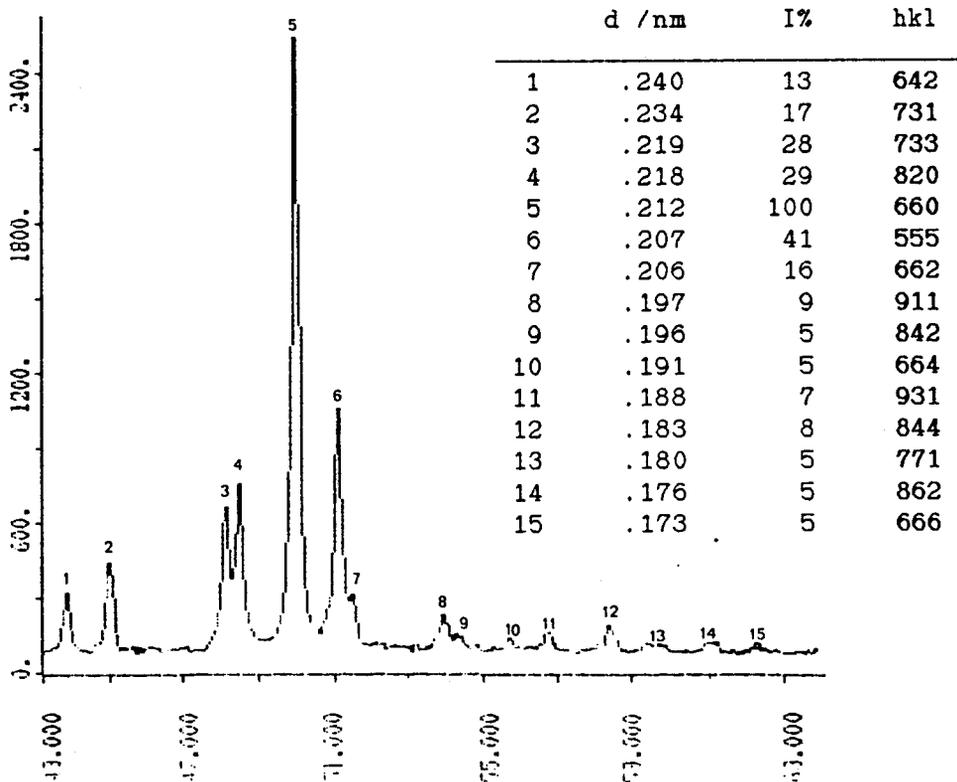
Figure II.9 : Diffractogramme des composés du système Ni-Zn



d (Å)	hkl
3,20	020, 111
2,39	310
2,11	002
2,05	130
1,94	112
1,90	400
1,84	202
1,76	022

Fiche ASTM de Fe₂Al₅
d'après [1]

a/ échantillon FFM évaporé de spectre identique à Fe₂Al₅
indexation de Fe₂Al₅



b/ échantillon VM2 évaporé de spectre identique à Γ_2
indexation de Γ_2

Figure II.10 : Diffractogramme des échantillons évaporés à 450°C pendant 1 heure

II.1.4.2. Discussion

Tous les diffractogrammes des lingots industriels présentent les pics du zinc pur (diffractogramme figure II.11a/ et fiche A.S.T.M. tableau II.11b/). L'étude par diffraction X de certains échantillons s'est révélée impossible, tant le zinc pur prenait une part importante dans l'intensité diffractée et du fait de la teneur trop faible en mattes.

Cependant, les mattes issues des lingots de bains de zinc pur, de zinc additionné de nickel ou de zinc additionné d'aluminium ont pu être comparées aux composés intermétalliques des systèmes binaires Fe-Zn et Ni-Zn.

a/ mattes des bains de zinc pur

Les mattes de forme allongée des bains de zinc pur sont de structure identique au composé intermétallique ζ du système Fe-Zn. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études et notamment par BROWN [3] et GELLINGS [4]. Il cristallise dans le système monoclinique de paramètres de maille:

$$a = 1.0862 \text{ nm}$$

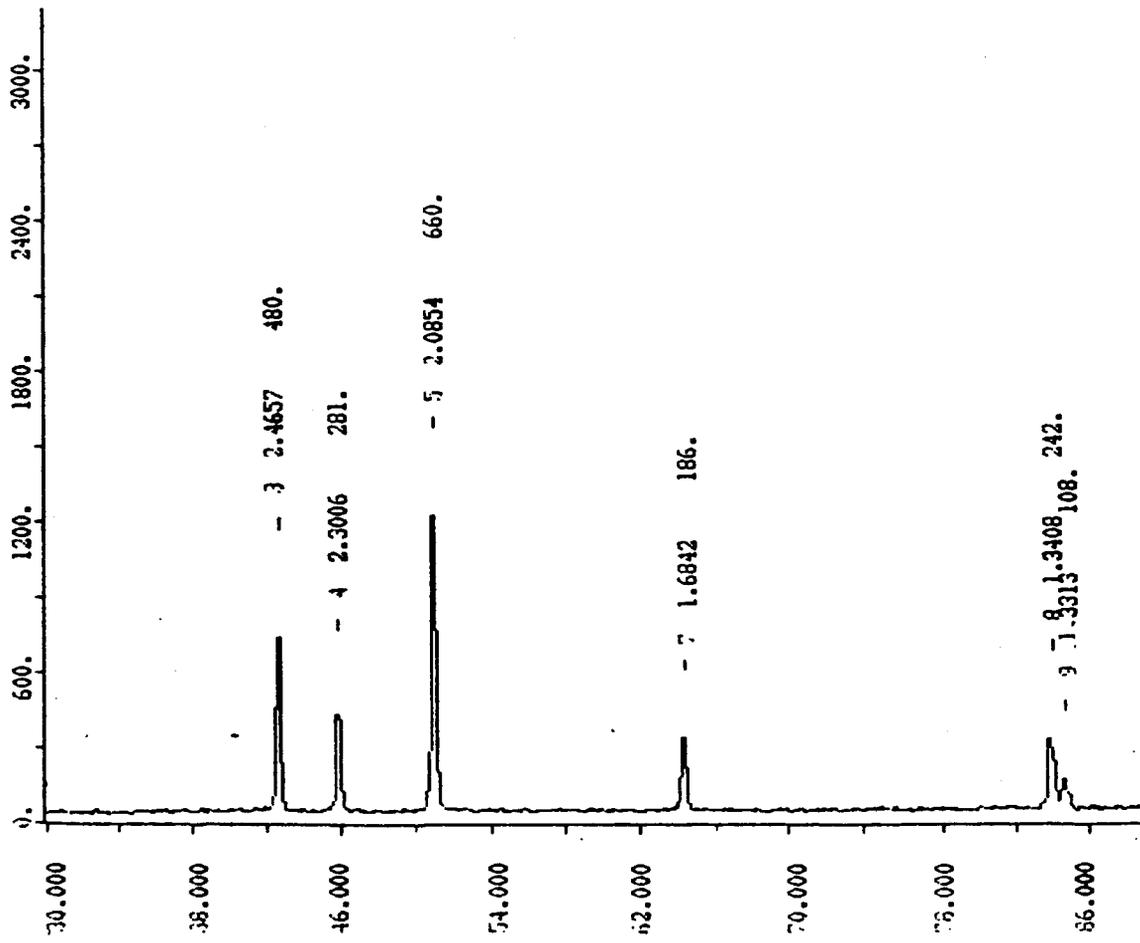
$$b = 0.761 \text{ nm}$$

$$c = 0.510 \text{ nm}$$

$$\beta = 100^{\circ}32'$$

avec 28 atomes par maille, une masse volumique 7.18 g/cm^3 et une microdureté 150 HV25 .

Le diffractogramme du produit obtenu après évaporation sous vide d'un lingot de zinc pur contenant des mattes de type ζ ne présente que les pics caractéristiques de la ferrite α .



d (Å)	hkl
2,473	002
2,308	100
2,091	101
1,687	102
1,324	103
1,332	110
1,237	004
1,173	112

Figure II.11 : Diffractogramme et fiche ASTM du zinc pur [2]

b/ mattes des bains de zinc additionné de nickel

Les grosses mattes polyédriques des bains de zinc additionné de nickel sont de structure identique à celle du composé Γ_2 du système Fe-Zn. Cette identification a été une surprise, ce composé intermétallique étant très rarement visible dans les revêtements diffusionnels. Nous avons donc dû élaborer le composé Γ_2 : après dosage, compactage, frittage à 450°C pendant plusieurs jours, nous avons obtenu ce composé homogène à 81.7% de zinc, que nous avons mis en poudre afin de l'étudier par diffraction des rayons X.

Ce composé a été étudié par KOSTER [5] et plus récemment en spectrométrie Mössbauer par ABDESSEMED [6]. Il cristallise dans un système cubique à faces centrées de paramètre $a = 1.8$ nm, comporte 408 atomes par maille, a une masse volumique de 7.20 g/cm³ et une microdureté de 550 HV25 [5], [7]. Une indexation est présentée dans le tableau de la planche II.10. Ce composé est décrit comme une forme ordonnée complexe du composé Γ_1 , de maille double [8].

Le produit obtenu après évaporation sous vide d'un morceau de lingot repéré VM2 est sans aucun doute le composé Γ_2 pur. Ce fait nous montre que contrairement aux mattes de type ζ , le zinc contenu dans celles des bains de zinc additionné de nickel est difficilement extractible, le nickel stabilisant les composés intermétalliques du système Fe-Zn.

c/ mattes des bains de zinc additionné d'aluminium

Les mattes des bains industriels de zinc additionné d'aluminium (mattes prélevées en surface) ont pu être comparées au composé Fe₂Al₅ (tableau II.10). Ce composé est bien entendu mélangé à une importante quantité de zinc et sa mise en évidence a nécessité l'utilisation de la technique d'évaporation sous vide décrite plus haut.

Le diffractogramme de ce produit présenté sur la figure II.10 est celui du composé Fe₂Al₅ mis en évidence.

II.1.5. Analyse à la microsonde électronique

Sur bon nombre de nos échantillons, ainsi que sur les mattes industrielles, nous avons réalisé un examen à la microsonde de Castaing. Le tableau II.12 regroupe les résultats principaux des analyses qui ont été réalisées sur les échantillons de mattes industrielles.

éch.	élément	au centre	à la périphérie	dans une poche de zinc
VM1	% Fe	6.97 %	6.72 %	0.66 %
	% Ni	1.79 %	1.64 %	0.41 %
	% Zn	91.24 %	91.64 %	98.93 %
VM2	% Fe	4.95 %	4.70 %	pas de poche de zinc
	% Ni	3.21 %	3.47 %	
	% Zn	91.84 %	91.83 %	
FFM	% Fe % Al % Zn	24 % 65 % 11 %	mattes de type Fe ₂ Al ₅	
POLY1	% Fe % Al % Zn	7.5 % 6.3 % 86.2 %	mattes de type δ 1	
POLY2	% Fe % Al % Zn	24 % 65 % 11 %	mattes de type Fe ₂ Al ₅	

Tableau II.12: Composition des différentes mattes industrielles

Dans le tableau II.12, nous avons différencié les deux types de mattes observées sur l'échantillon extrait de la cuve POLYGAVA. Les mattes repérées POLY1 sont les grosses mattes visibles sur la figure II.2.c/, les mattes POLY2 étant les plus petites qui flottent dans le

liquide. Ces deux types de matte font donc parti du même échantillon repéré POLY.

Les mattes des bains de zinc additionné de nickel (VM1 et VM2) présentent des compositions relativement variées, fonction du point analysé : nous pouvons attribuer ces irrégularités au fait que les analyses près d'une interface ne sont pas significatives compte tenu de l'étendue du volume ionisé de la microsonde (schéma II.13).

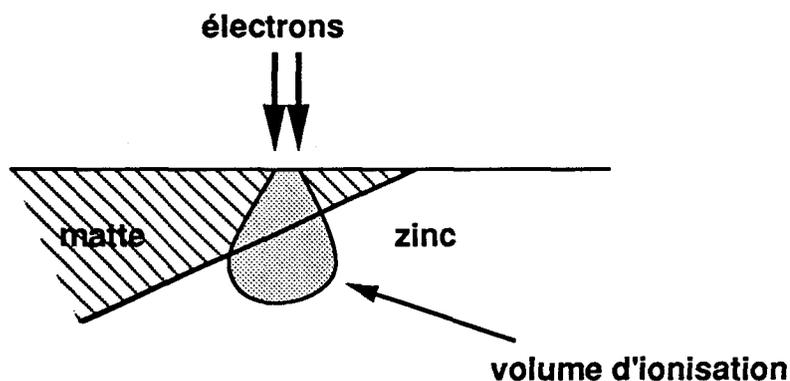


Schéma II.13 : Importance de la taille du volume ionisé en microanalyse des mattes de galvanisation

De même, pour l'échantillon VM1, l'analyse des poches de liquide formées dans les mattes peut varier. Cependant, les teneurs en nickel sont de l'ordre de 2% pour ces mattes. Ce fait est confirmé par le profil de diffusion que nous avons tracé pour une matte collée à l'interface ζ -liquide d'un revêtement diffusionnel issu d'un morceau de fer ARMCO immergé pendant 25 heures en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel. Nous remarquons de plus que le composé ζ s'enrichit en nickel jusque 1% environ alors que les autres composés du système Fe-Zn n'en contiennent pratiquement pas.

Les mattes issues des bains de galvanisation utilisant de l'aluminium présentent des teneurs en aluminium variables. Ainsi, les mattes extraites du revêtement formé sur une cuve "POLYGALVA",

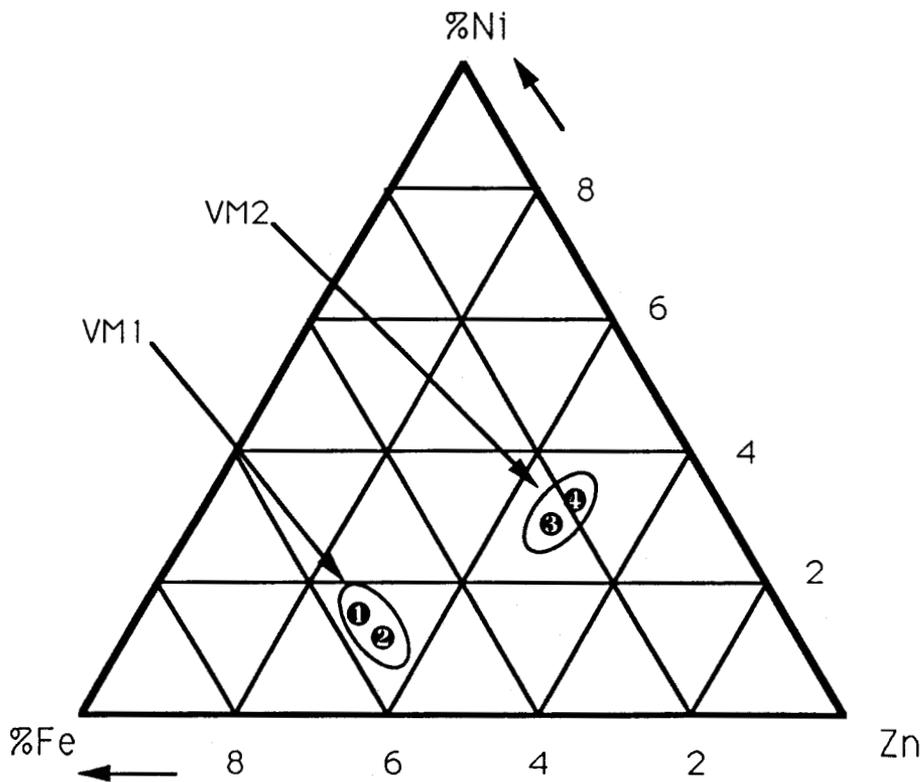
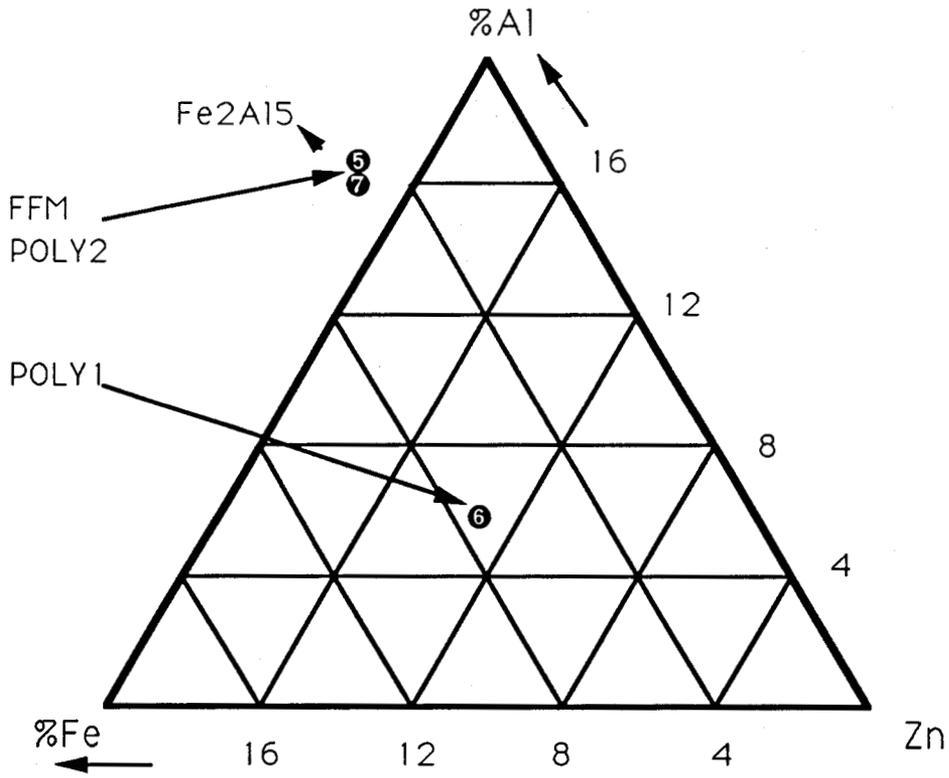


Figure II.14 : Représentation dans les diagrammes des mattes industrielles de galvanisation

décrites dans le tableau initial, présentent de gros cristaux en pavés caractéristiques du composé δ_1 riche en aluminium (environ 6%at) et de petits nodules de Fe_2Al_5 contenant environ 11%at de zinc (tableau II.12 et figure II.2). En revanche, les mattes des bains de galvanisation en continu (FFM) ne sont que du type Fe_2Al_5 contenant 11% de zinc.

Nous avons, au regard des compositions en éléments d'alliage du tableau II.12, placé les différents points représentatifs des mattes industrielles de galvanisation dans les diagrammes ternaires Fe-Zn-Ni et Fe-Zn-Al (figure II.14). Nous verrons, dans la suite de notre exposé et particulièrement dans le dernier chapitre de ce mémoire, toutes les conséquences que l'on peut en tirer.

II.2. Influence des paramètres temps et température lors de la galvanisation en Zn-Ni 0.1%

Afin d'étudier la cinétique de croissance des couches de composés intermétalliques du système fer-zinc et la formation des mattes dans la réaction fer-zinc-nickel, nous avons immergé du fer ARMCO dans du zinc additionné de 0.1% de nickel à différentes températures, pendant des temps plus ou moins longs. L'analyse chimique du fer ARMCO, effectuée par spectrographie, est présentée dans le tableau II.15. Le paramètre important est le teneur en silicium et si l'on considère la somme %Si+2.5%P, on aboutit à 0.09%, qui situe bien ce fer ARMCO dans le domaine "hypo-Sandelin".

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Sn
.04	.04	.19	.02	.02	.03	.03	-	.01	.02

Tableau II.15 : Analyse chimique du fer ARMCO de référence

II.2.1. Etude cinétique de la réaction

II.2.1.1. influence du temps

a/ expériences réalisées

Après une préparation classique des échantillons (annexe 3), des échantillons de fer ARMCO ont été immergés dans du zinc additionné de 0.1% de nickel à la température de 450°C et pendant des temps variant de une minute à 48 heures.

Les échantillons galvanisés ont ensuite été découpés sur leur longueur, enrobés à chaud avec de la résine conductrice au cuivre, polis au grade 2 μm et attaqués au Nital 2% quelques secondes. Les examens

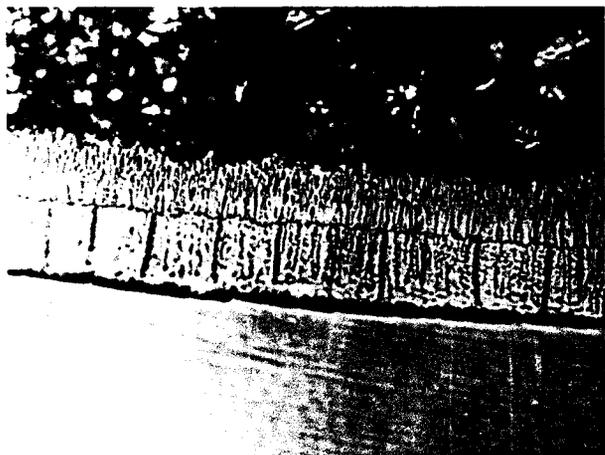


a/ immersion de 1 minute



b/ immersion de 2 minutes

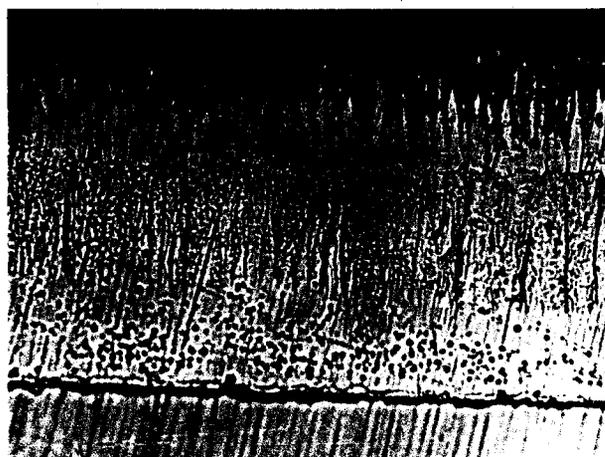
50 μ m



c/ immersion de 4 minutes

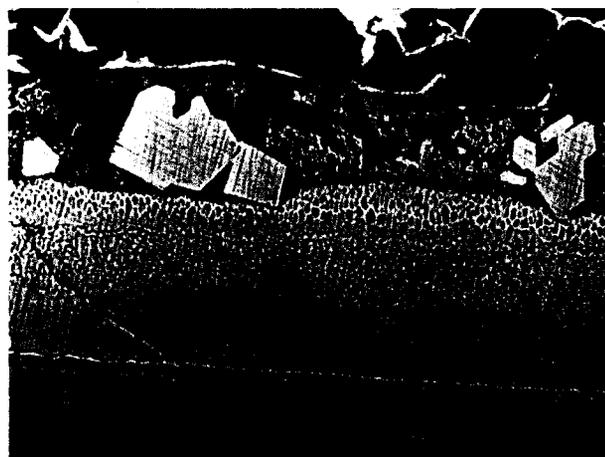


d/ immersion de 8 minutes



e/ immersion de 30 minutes

50 μ m



f/ immersion de 60 minutes

100 μ m

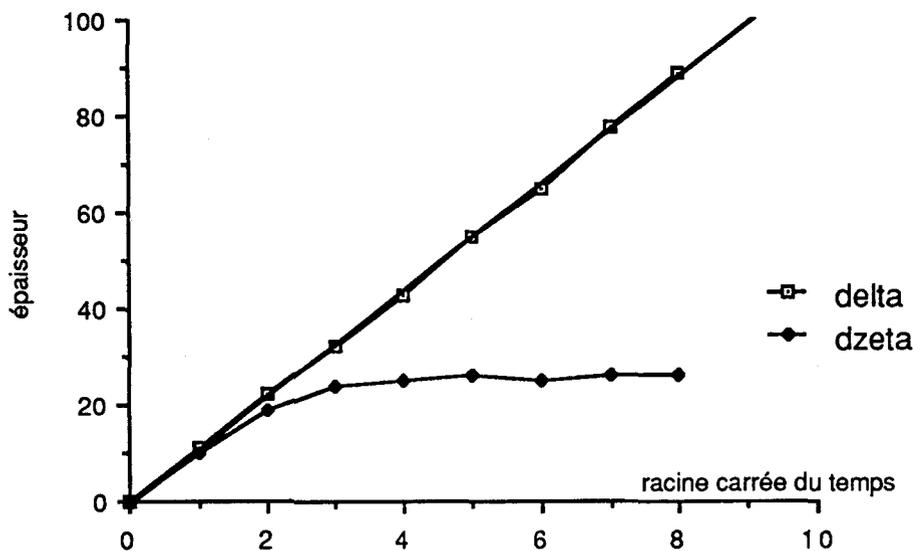
Figure II.16 : Influence du paramètre temps
Galvanisation à 450°C de fer ARMCO en Zn-0.1%Ni

micrographiques sont présentés sur la figure II.16 pour les temps variant de une à 60 minutes.

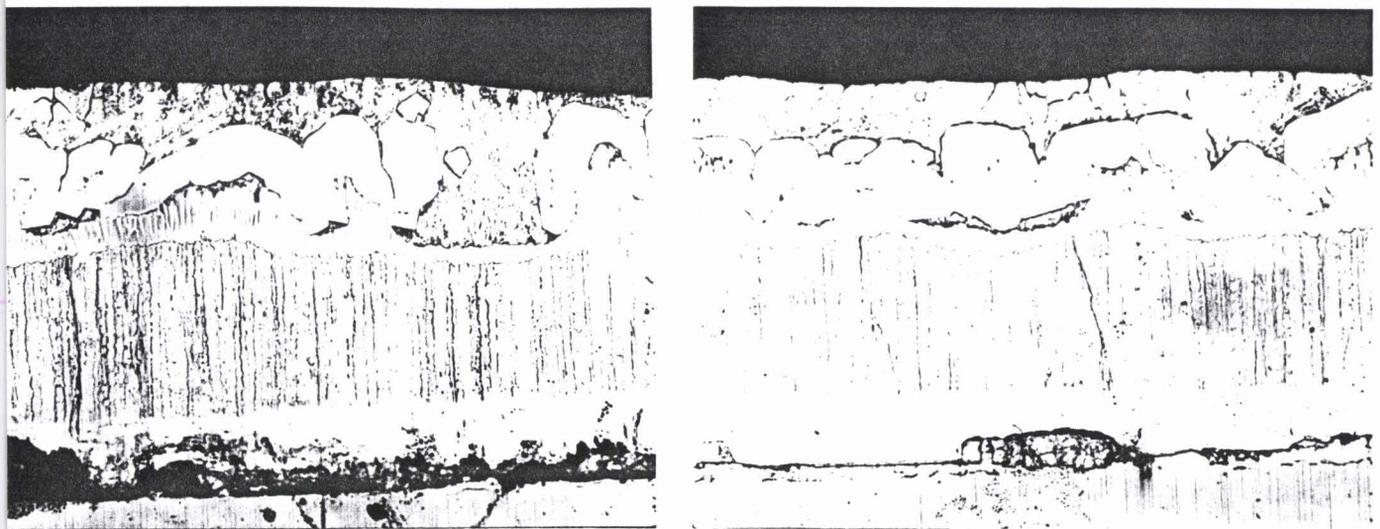
b/ résultats présentés

Hormis la présence classique des différents composés intermétalliques ζ et δ_1 , nous pouvons remarquer la formation de mattes pour des temps compris entre 15 et 30 minutes.

Les épaisseurs des différents composés intermétalliques sont représentées sur la figure II.17 en fonction de la racine carrée du temps de traitement. L'épaisseur du composé ζ reste constante (20 μm) à partir d'un temps estimé à 15 minutes, alors que celle de δ_1 croît linéairement avec la racine carrée du temps de traitement.



Courbe II.17 : Epaisseur des couches de composé δ_1 et ζ en fonction de la racine carrée du temps d'immersion du fer ARMCO en Zn-0.1%Ni à 450°C



Micrographies optiques

200 μ m

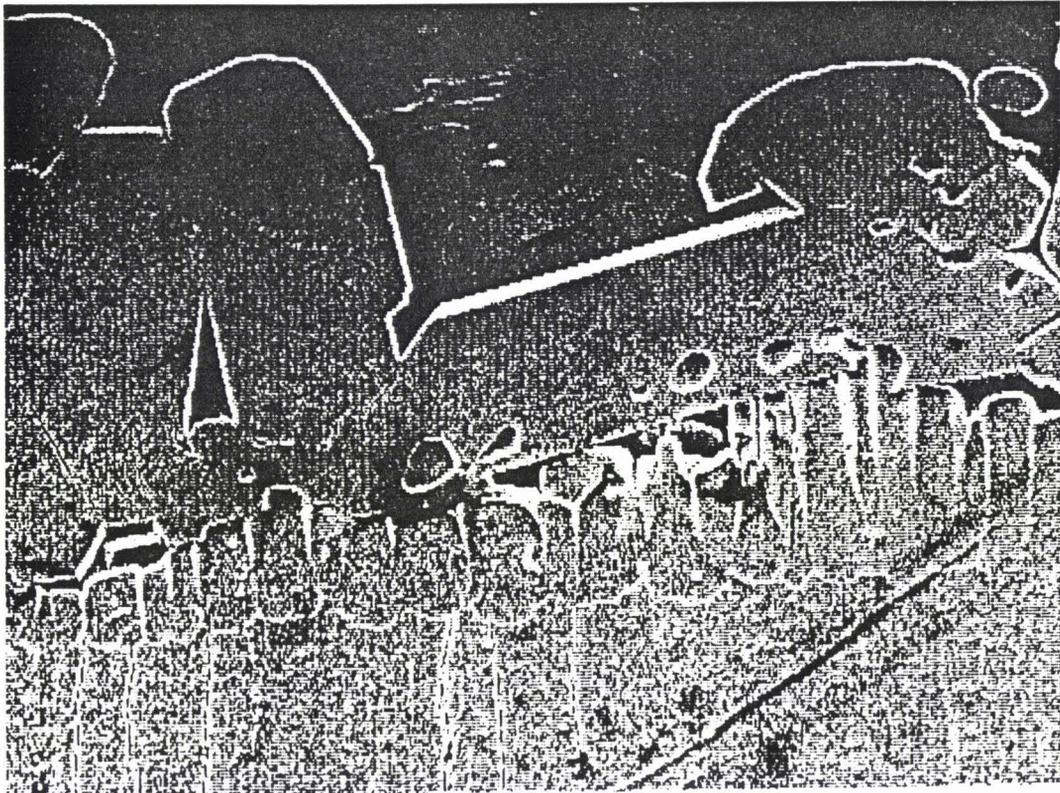


Figure II.18 : Immersion de longue durée
Echantillon de fer ARMCO immergé en bain de Zn-0.1%Ni
pendant 48 heures à 450°C (saturation)

II.2.1.2. immersion de longue durée

Afin de définir plus précisément la forme des mattes présentes à l'interface dzeta-liquide des revêtements galvanisés en bain de zinc additionné de nickel (0.1%), nous avons étudié l'effet d'une galvanisation de longue durée dans un tel bain.

a/ manipulation

Dans un petit creuset contenant environ 200 grammes de Zn-0.1%Ni, nous avons immergé un morceau de fer ARMCO, préalablement décapé et fluxé, destiné à saturer le bain en fer. Cette saturation s'est effectuée pendant 24 heures à 450°C. Après découpe, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au Nital, nous avons réalisé différents examens micrographique, optique et électronique, du revêtement.

b/ résultats présentés

Les examens micrographiques et une analyse d'image sont présentés sur la figure II.18.

Nous remarquons tout d'abord une croissance normale des couches de composés intermétalliques Γ_1 (quelques μm), δ_1 et ζ du système fer-zinc. A l'interface ζ -liquide, une couche quasi continue de mattes au nickel est présente et fait partie intégrante du revêtement diffusionnel. Cette couche ressemble beaucoup à celle observée par BELFRAGE [9]. Toutefois, nous n'observons aucune matte loin de cette interface ou de cette nouvelle couche de composé intermétallique.

II.2.1.3. premières conclusions à l'étude cinétique

A la vue de ces premiers résultats, nous pouvons d'ores et déjà tirer certaines conclusions sur l'influence du paramètre temps.

Tout d'abord, les mattes ne se forment qu'au bout d'un temps de réaction estimé à 15 minutes, temps qui correspond également au palier que l'on observe sur la cinétique de croissance du composé

intermétallique ζ (figure II.17). Il est bon de rappeler que ce composé se forme le premier lors de la réaction fer-zinc [10]. En revanche, il semblerait qu'après 15 minutes, la vitesse d'apparition du composé δ_1 soit supérieure à la vitesse de disparition du composé ζ et qu'il s'établisse donc un régime stationnaire de croissance de cette dernière couche. La logique nous laisserait penser qu'il en est de même pour les mattes au nickel qui se développent au détriment du composé ζ .

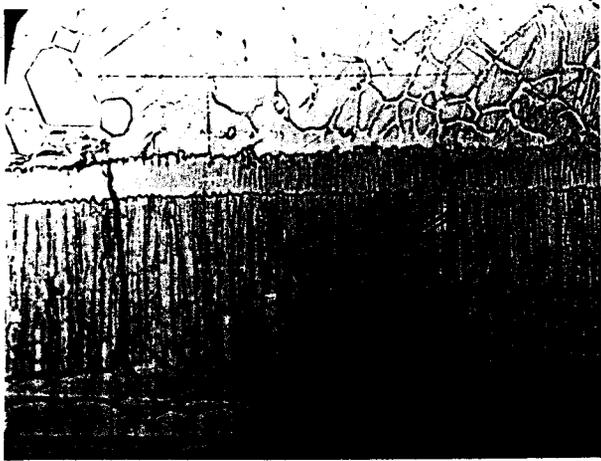
En effet, la forme compacte de la couche Γ_2 (figure II.18) nous indique que ce composé fait bien partie de la couche diffusionnelle du revêtement au même titre que les autres composés intermétalliques. De plus, celui-ci se forme au contact de la couche ζ , là où la germination de mattes est la plus probable. Cependant, les formes irrégulières de cette couche nous interdisent d'en évaluer l'épaisseur et on ne peut donc pas corréler ces éventuels résultats avec une cinétique quelconque de croissance des mattes Γ_2 .

II.2.2. Etude thermique de la réaction

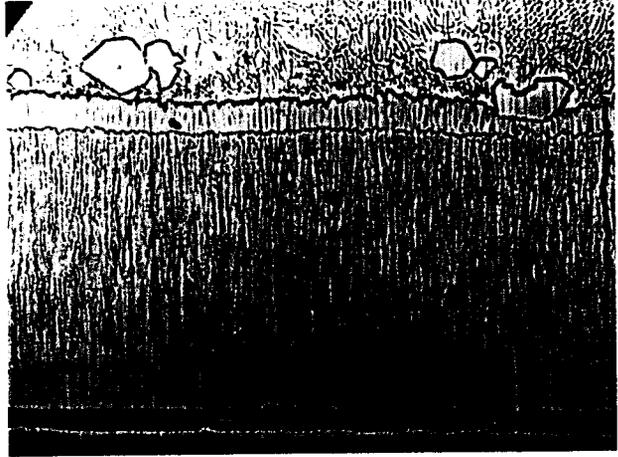
II.2.2.1. influence de la température

a/ expériences réalisées

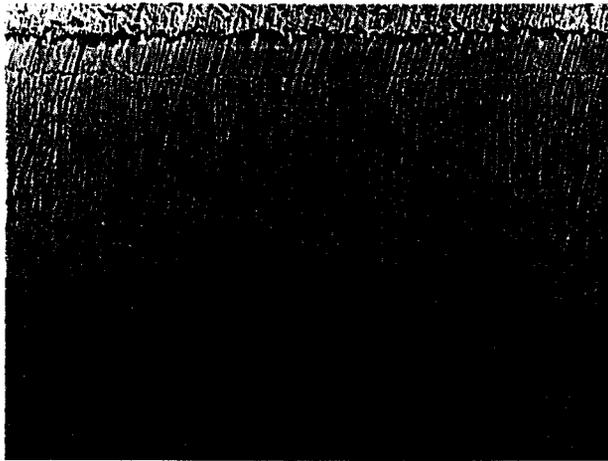
Pendant un temps de 48 heures, et à des températures variant de 440°C à 490°C, nous avons immergé du fer ARMCO dans du zinc additionné de 0.1% de nickel en tubes de silice scellés sous vide afin d'éviter toute oxydation possible du zinc. Ces échantillons ont été brutalement trempés à la fin du temps de traitement de façon à observer les différentes phases à plus haute température et éviter ainsi toute transformation au refroidissement. Ces échantillons ont ensuite été sectionnés longitudinalement afin d'observer à la fois la coupe de l'échantillon et le volume de zinc entourant celui-ci. Après polissage au grade 2 μm et attaque chimique au Nital 2% pendant quelques secondes, un examen micrographique a été réalisé. Ces micrographies sont présentées sur la planche II.19.



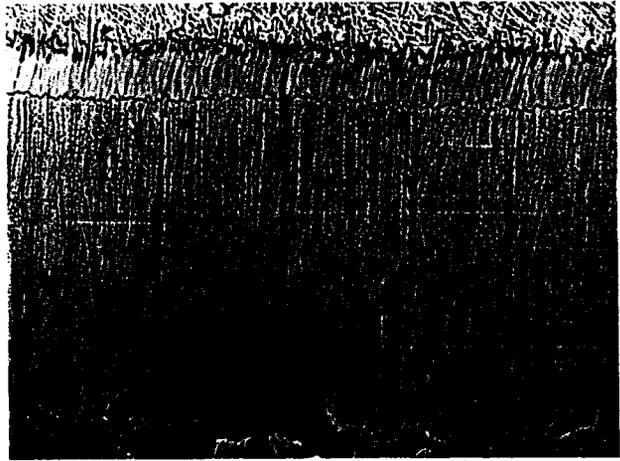
a/ immersion à 440°C



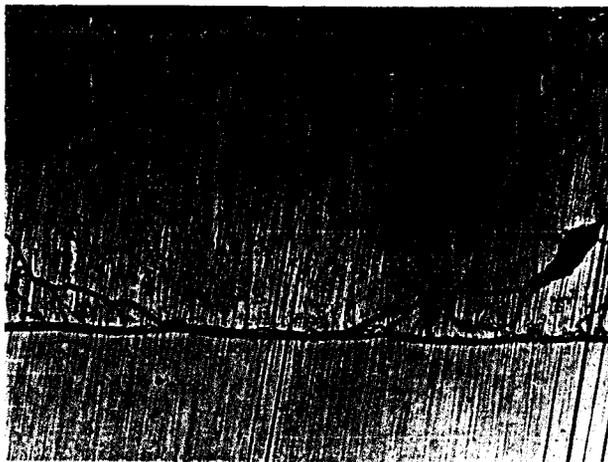
b/ immersion à 450°C



c/ immersion à 470°C



d/ immersion à 480°C



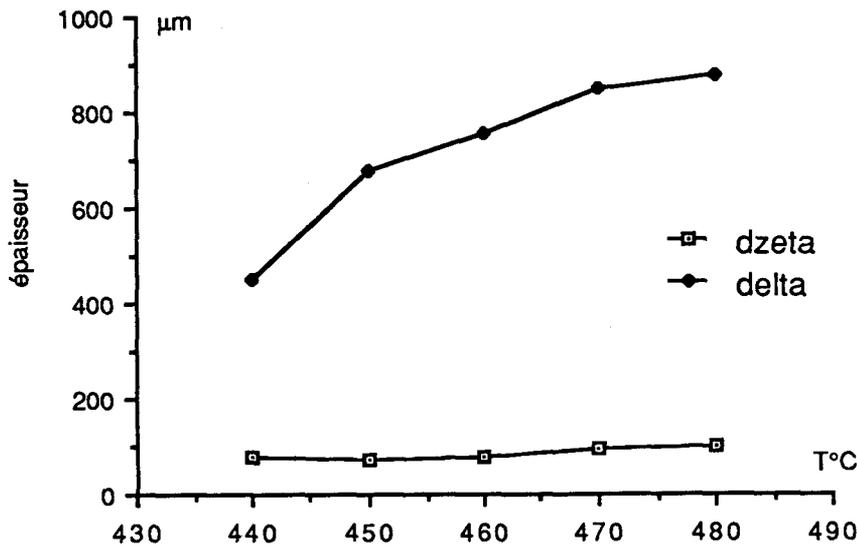
e/ immersion à 490°C

400 μm

Figure II.19 : Influence de la température
Galvanisation de fer ARMCO en Zn-0.1%Ni pendant 48 heures

b/ résultats présentés

On observe la présence de mattes "collées" à l'interface ζ -liquide aux températures de manipulation les plus basses (440 et 450°C). De plus, à ces températures, l'épaisseur de la couche δ_1 est plus faible. Par contre, celle de la phase ζ demeure constante quelle que soit la température de la réaction. Ces courbes, illustrant l'influence de la température de traitement sur les épaisseurs des différents composés intermétalliques, figurent sur la planche II.20.



Courbe II.20 : Influence de la température sur l'épaisseur des composés ζ et δ_1 (galvanisation de fer ARMCO 48 heures)

Il est à remarquer, que pour des temps de traitement très longs (48 heures), il ne se forme aucune ou tout au moins, pratiquement pas de mattes pour des températures d'immersion supérieures à 460°C. Cette piste, très intéressante, a donc fait l'objet de nouvelles expériences basées sur l'immersion pendant des temps variables de pièces de fer ARMCO à des températures supérieures à la température habituelle 450°C.

II.2.2.2. immersions à 480°C

Cette nouvelle étude a été menée afin de comparer les résultats de galvanisation à la température habituelle de 450°C à ceux effectués à 480°C, température limite industrielle. En effet, au-delà de cette température, l'attaque linéaire de l'acier par le zinc conduit à une forte dissolution du substrat. Industriellement, avec l'utilisation de cuves en acier, cette température n'est quasiment jamais dépassée.

a/ manipulation

Nous avons étudié, de manière plus approfondie, la galvanisation du fer ARMCO à 480°C. Les examens micrographiques et microanalytiques s'intéressent aux cinétiques de croissance des couches de composés intermétalliques à 480°C.

Nous avons immergé à 480°C dans du zinc additionné de 0.1% de nickel saturé en fer contenu dans un petit creuset (figure II.1), des échantillons de fer ARMCO préalablement traités suivant la procédure décrite dans l'annexe 3. Les temps d'immersion (5, 30, 60 et 120 minutes) ont été choisis afin de comparer les morphologies, les épaisseurs et les analyses à la microsonde aux résultats obtenus à 450°C.

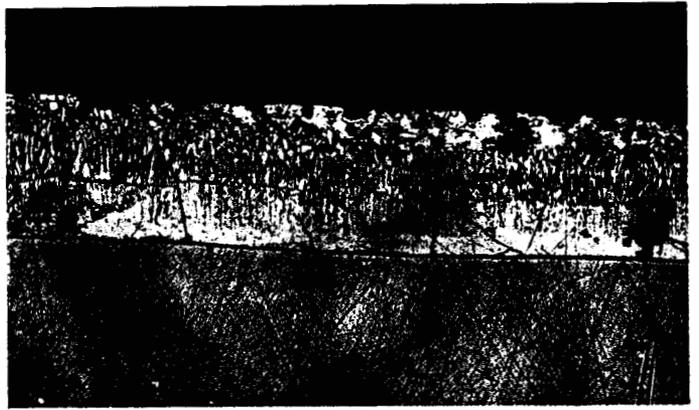
Pour éviter toute transformation de phase entre 480°C et la température ambiante, tous les échantillons ont été refroidis par trempe à l'eau depuis la température de traitement.

b/ résultats présentés

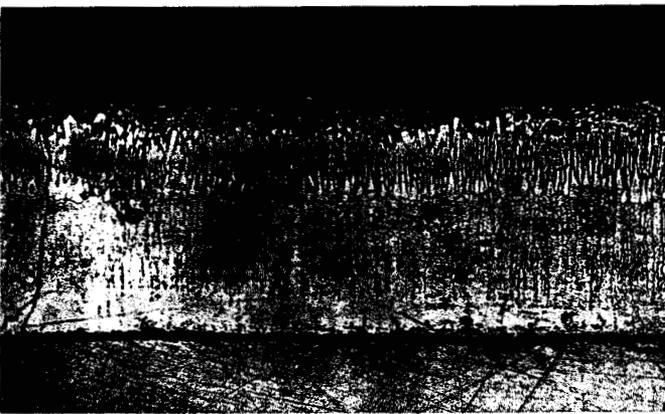
Les micrographies des échantillons de fer ARMCO traités à 480°C en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel pendant 5, 30, 60 et 120 minutes sont présentées sur la figure II.21. Les mesures d'épaisseur des couches de composés intermétalliques δ_1 et ζ , ainsi que l'épaisseur totale du revêtement sont présentées sur la figure II.22 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion exprimé en minutes.



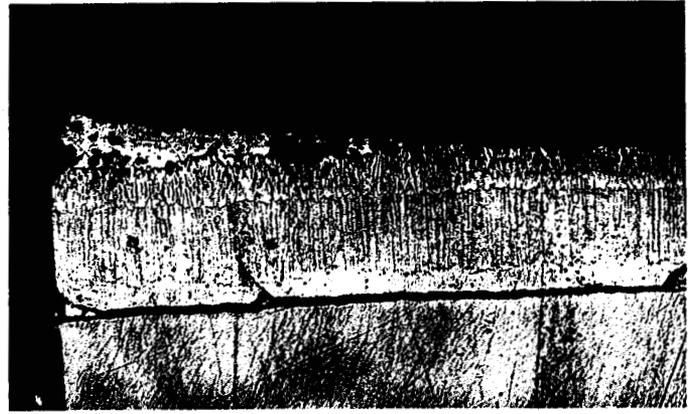
immersion de 5 minutes 100μm



immersion de 30 minutes 100μm



immersion de 60 minutes 100μm



immersion de 120 minutes 200μm

Figure II.21 : Micrographies optiques des échantillons de fer ARMCO immergés en bain de Zn-0.1%Ni à 480°C

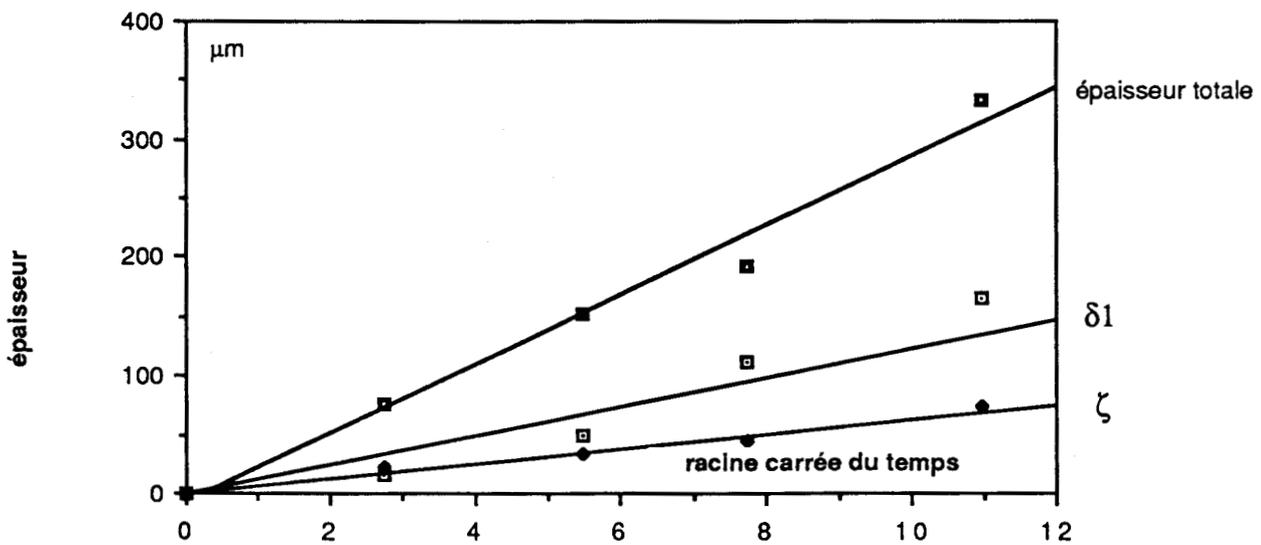


Figure II.22 : Epaisseur des couches en fonction de la racine carrée du temps d'immersion du fer ARMCO en Zn-0.1%Ni à 480°C

L'étude comparative à 450°C et à 480°C en microscopie électronique à balayage et à la microsonde électronique de Castaing est présentée sur la figure II.23.

Les cinétiques de croissance de la figure II.22 nous confirment que l'attaque du substrat suit une loi diffusionnelle en \sqrt{t} et qu'à la température de 480°C, celle-ci n'est pas encore linéaire. Par contre, en comparant cette figure avec la figure II.17, on remarque que l'attaque est beaucoup plus rapide, quelle que soit le composé intermétallique considéré. Cette observation s'explique par le fait que la croissance est un phénomène thermiquement activé.

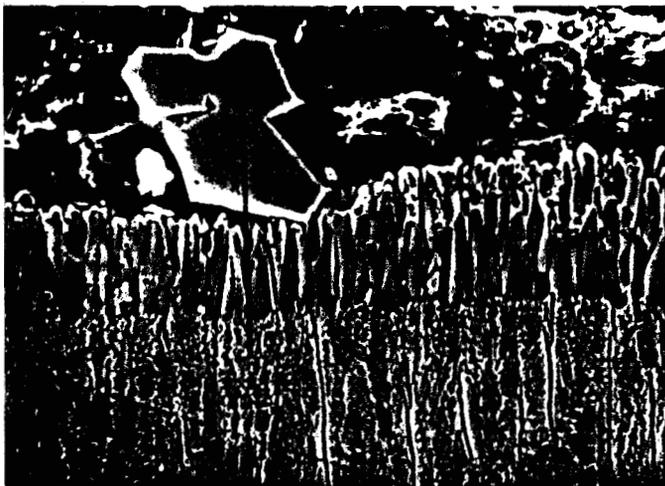
De plus, le composé intermétallique ζ n'a plus une croissance en palier, mais croît de façon linéaire avec la racine carrée du temps. Cette observation nous indique donc que les phénomènes de diffusion sont différents de ceux à 450°C.

Cette différence est confirmée par les examens micrographiques de la figure II.21. Nous n'observons plus de mattes de type Γ_2 riches en nickel à l'interface ζ -liquide, et ceci quelque soit le temps d'immersion. De plus, l'échantillon ayant servi à la saturation du bain ne présente aucune précipitation à cette interface.

Les examens par micrographie électronique à balayage nous confirment cet aspect en comparant deux échantillons de fer ARMCO immergés pendant 30 minutes en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel à 450 et à 480°C. Ainsi, à 450°C, le chemin d'analyse passe tantôt par une matte de type Γ_2 , tantôt par de petites mattes de type ζ . A 480°C, seul le chemin de diffusion substrat- δ_1 - ζ -liquide peut être obtenu.

Afin de vérifier la validité de notre investigation, nous avons immergé à 480°C pendant 15 minutes en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel un acier à 0.07% Si repéré (A) sur la courbe de Sandelin de la figure I.6. L'épaisseur totale du revêtement obtenu atteint environ

immersion à 450°C



immersion à 480°C

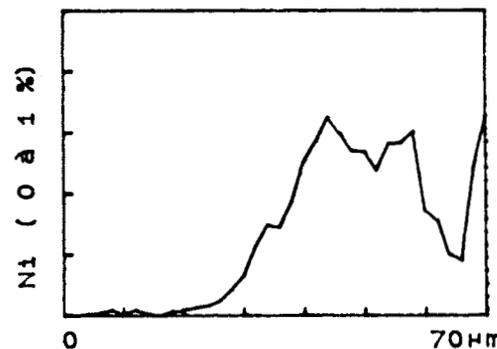
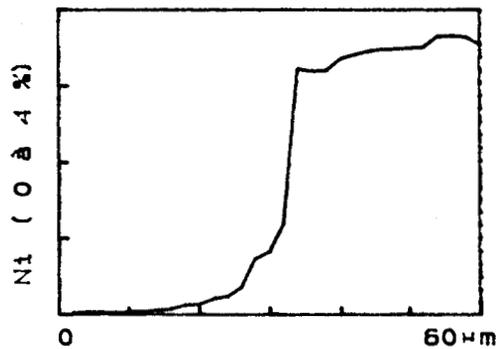
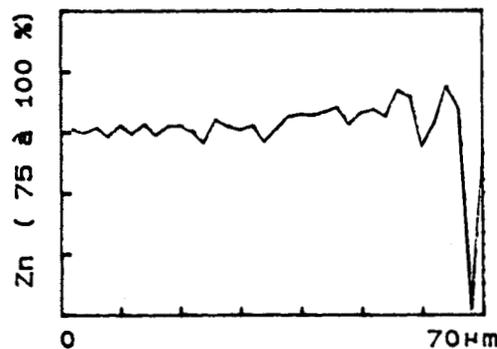
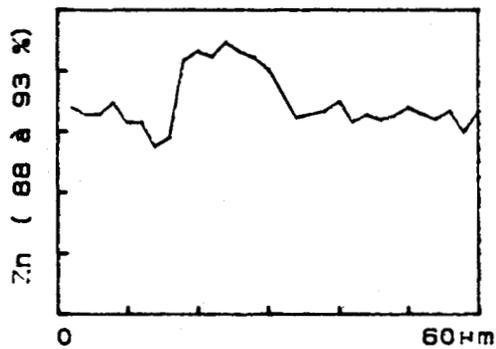
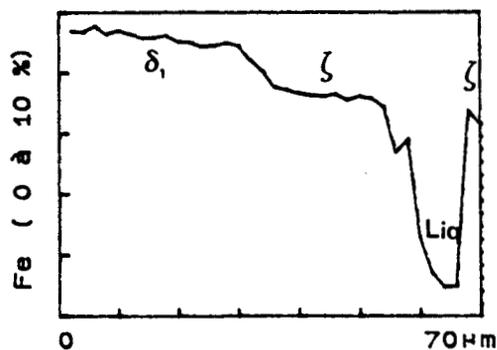
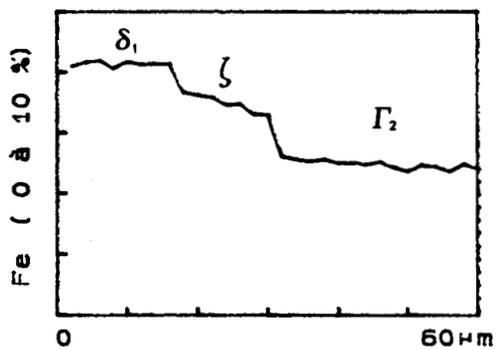


Figure II.23 : Micrographies électroniques et chemins d'analyse des échantillons de fer ARMCO immergés en bain de Zn-0.1%Ni à 450°C et à 480°C pendant 30 minutes

300 μm . La mesure réalisée sur cet acier immergé en bain de zinc pur à 450°C est estimée à 500 μm . Nous pouvons donc en conclure qu'à 480°C l'effet du nickel est atténué par rapport à la température habituelle de galvanisation en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, mais l'épaisseur demeure néanmoins en dessous de celle du pic de SANDELIN mesurée dans un bain de zinc pur. Les avantages liés à l'utilisation du nickel, quoique amoindris, sont donc partiellement conservés.

Les profils de diffusion de la figure II.23 passant successivement par les couches de composés intermétalliques δ_1 , ζ , le liquide, et s'arrêtant dans une matte, présentent des différences significatives. Ainsi, en dépit du fait que δ_1 ne contienne aucune trace de nickel et que la teneur en nickel dans ζ est voisine de 1 at%, à 450 comme à 480°C, les mattes visibles à l'interface ζ -liquide sont nettement différentes. A 450°C, la grosse matte polyédrique a une teneur en nickel de 3.75 at%; à 480°C, les petites mattes ont des analyses identiques au composé ζ qui forme le revêtement. De plus, sur les micrographies électroniques, on distingue nettement à 480°C une zone compacte de ζ et une où ce composé s'observe sous la forme de petites mattes.

Nous verrons donc dans le chapitre III l'interprétation que l'on peut faire à l'observation de ces résultats.

II.2.2.3. galvanisation en présence d'un gradient vertical de température

Afin de simuler l'effet de la température sur une cuve de galvanisation chauffée de façon non homogène, nous avons réalisé au laboratoire des essais de galvanisation en présence d'un gradient de température. Ces essais nous permettront de mieux appréhender les phénomènes complexes que l'on observe en milieu industriel.

a/ les différentes expériences

Deux types d'expérience ont été réalisées :

* la première, destinée à simuler le refroidissement de surface d'une cuve industrielle, est basée sur un gradient de température entre 420°C et 450°C , contrôlée par thermocouple différentiel.

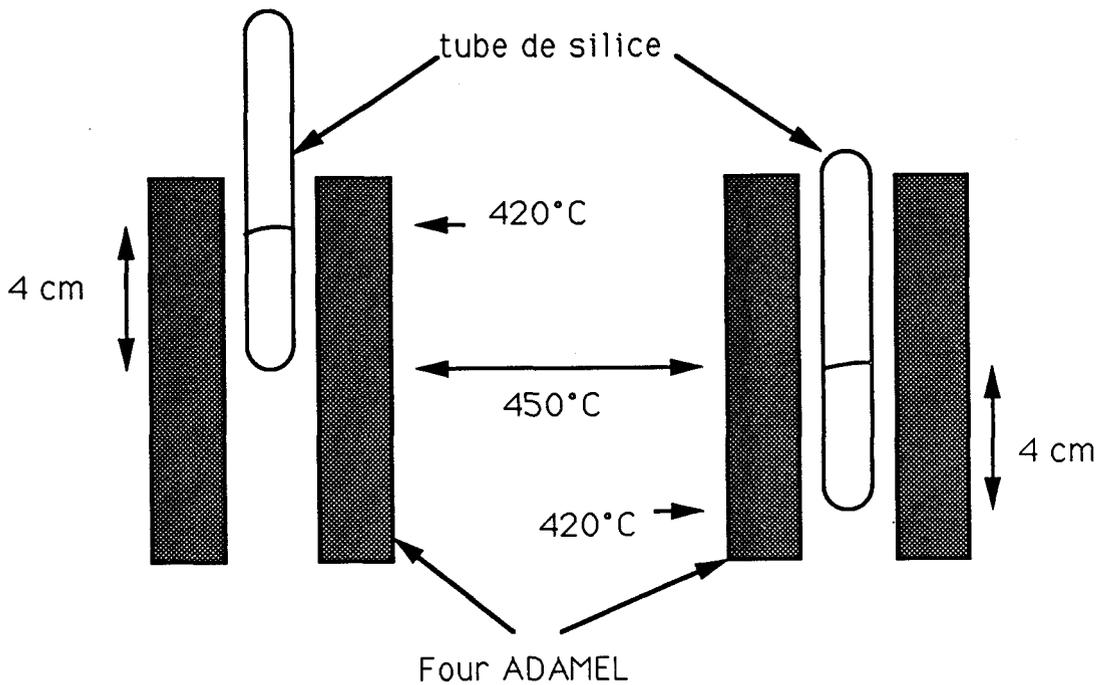


Schéma II.24 : Gradients thermiques réalisés à partir d'un four ADAMEL

Un échantillon de fer ARMCO décapé a été plongé dans un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, pendant 25 heures, dans un tube de silice scellé sous vide. L'ensemble a été soumis au gradient de température de telle sorte que la température la plus froide soit dans la partie supérieure de l'ensemble et la température la plus chaude dans

sa partie inférieure comme l'indique le schéma II.24. Cette manipulation a été réalisée en testant et en effectuant une cartographie thermique d'un four ADAMEL vertical.

* la deuxième, destinée à vérifier le rôle éventuel des courants de convection à l'intérieur d'un bain de galvanisation, a été réalisée de la même manière en inversant le gradient de température précédent (schéma II.24).

b/ résultats présentés

Après réaction pendant 25 heures dans les tubes scellés sous vide, les échantillons ont été trempés à l'eau, tronçonnés sur leur longueur, enrobés, polis au grade 2 μm et observés en microscopie optique.

Les coupes longitudinales sont comparées sur la planche II.25.

Le schéma II.25a/ relatif au gradient 420°C(haut) / 450°C(bas) nous montre l'existence de mattes au fond du tube. Nous observons également la formation de mattes Γ_2 directement au contact de la couche ζ , au niveau de la partie supérieure du tube de silice, là où la température est la plus basse. La couche du composé ζ en présence de nickel présente une morphologie caractéristique que nous qualifierons de "festonnée".

Le schéma II.25b/ relatif au gradient 450°C(haut) / 420°C(bas) nous montre que les mattes Γ_2 ne se situent que dans la partie inférieure du tube de silice, c'est à dire là où la température est la plus basse. Aucune matte ne se forme au dessus de 440°C, mais par contre elles se développent à l'interface ζ -liquide au alentours de 420°C, puis coulent au fond du tube.

Pour les deux manipulations, le fait que ni la composition déterminée à la microsonde électronique, ni les raies de diffraction ne distinguent les différents types de mattes laisse penser qu'elles ont toute la même nature et la même origine. Pour la première expérience, la température plus élevée de la partie inférieure, en réduisant la

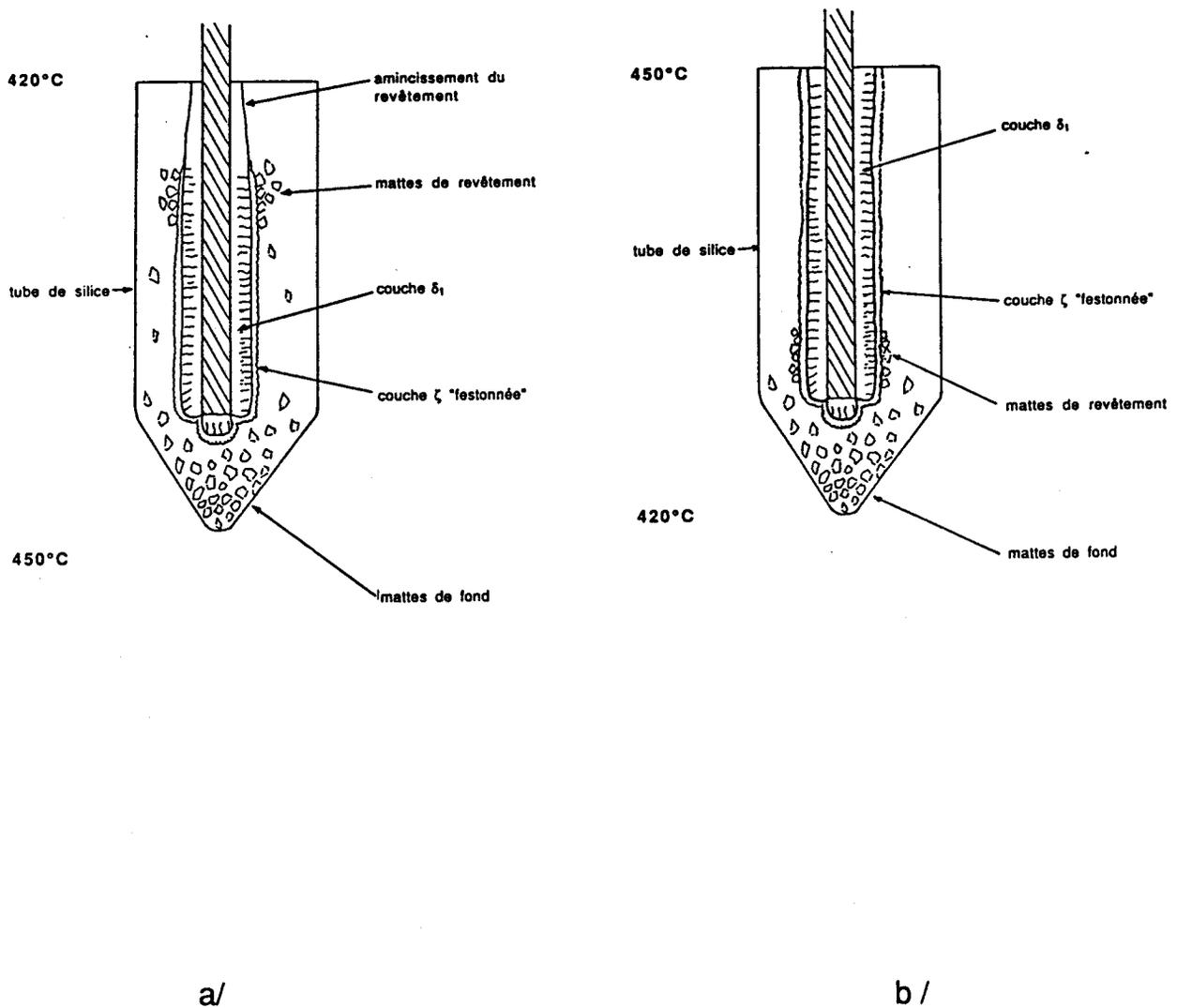


Figure II.25 : Influence d'un gradient de température vertical
Fer ARMCO immergé en bain de Zn-0.1%Ni pendant 25 heures

viscosité et la densité du bain, explique en partie la distribution non homogène des mattes sur la hauteur du tube.

II.2.2.4. influence d'un refroidissement de surface

Afin de simuler le plus possible les conditions industrielles, une immersion de fer ARMCO en présence d'un puissant refroidissement de surface du bain de zinc a été réalisée.

a/ expérimentation

L'expérience réalisée est schématisée sur la figure II.26. Un morceau de fer ARMCO a été immergé dans un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel à 450°C pendant 15 minutes, en présence d'un refroidissement de surface du bain obtenu par courant d'air comprimé. La bonne régulation de l'ensemble du bain est obtenue en utilisant la technique du "bain-marie" de zinc à 450°C. Un thermocouple chromel-alumel protégé par un tube de silice de petit diamètre mesure la température du bain de galvanisation à 5 mm de la surface de zinc.

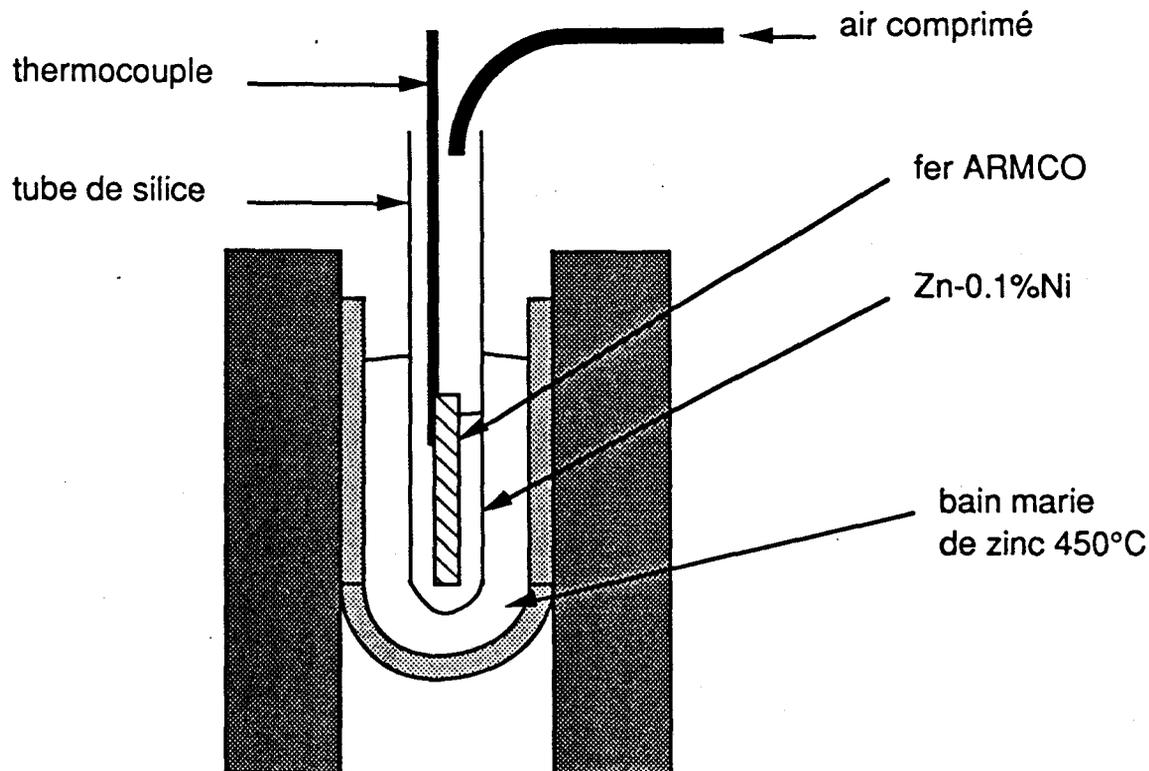


Schéma II.26 : Influence d'un refroidissement de surface
Schéma de la manipulation

A la fin du temps de traitement, le tube de silice contenant le zinc-nickel a été trempé afin de figer la réaction.

b/ résultats

Pour un temps de 15 minutes d'immersion, les composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation ont des épaisseurs classiques.

Même pour un refroidissement brutal par jet d'air comprimé, la température à 5 mm de la surface du bain demeure constante à 450°C. Par contre, à l'extrême surface (quelques centaines de μm), il se forme une importante quantité de mattes de type Γ_2 qui n'ont pas le temps de couler étant donné la courte durée d'immersion ou qui demeurent accrochées en surface aux parois. Une micrographie de ces mattes est présentée sur la figure II.27.

II.2.2.5. influence du mode de refroidissement

Afin de vérifier que la morphologie particulière des mattes obtenues en bain de zinc additionné de nickel n'est pas liée à la variation de solubilité du fer et du nickel dans le zinc lors de la solidification du bain, nous avons étudié l'influence des conditions de solidification, donc de la vitesse de refroidissement, sur la germination et la croissance des mattes.

a/ expérimentation

Dans un petit creuset en carbure de silicium contenant environ 100 grammes de zinc additionné de 0.1% de nickel, nous avons immergé à 450°C et pendant une heure un morceau de fer ARMCO préalablement dégraissé, décapé et fluxé.

Cette manipulation a été reproduite quatre fois; l'ensemble (creuset + échantillon) a été refroidi selon quatre modes qui figurent dans le tableau II.28 .



100 μ m



Figure II.27 : Influence d'un refroidissement de surface
Micrographies de la coupe de l'échantillon de fer ARMCO
immérgé en bain de Zn-0.1%Ni pendant 15 minutes

mode de refroidissement	vitesse
trempe à l'eau	125°C/mn
refroidi à l'air	35°C/mn
refroidi à l'air	100°C/h
refroidi à l'air	5°C/h

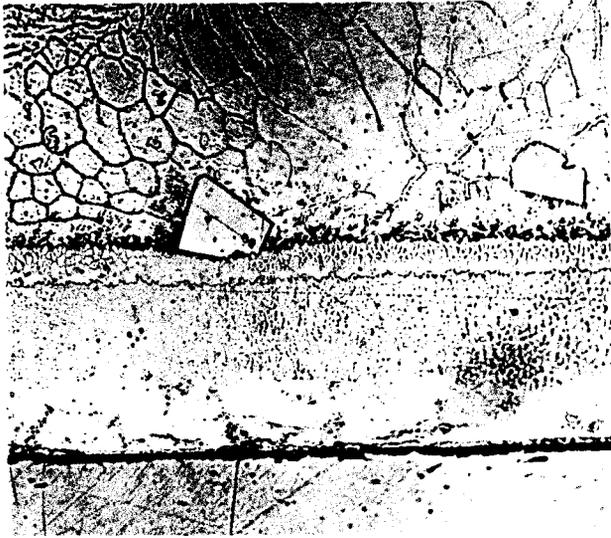
Tableau II.28 : Modes de refroidissement des creusets contenant les échantillons de fer ARMCO en bain de Zn-0.1%Ni

b/ résultats présentés

Après tronçonnage des échantillons dans leur lingot de zinc, polissage au grade 2 μm , attaque au Nital quelques secondes, nous avons entrepris une étude en micrographie optique (figure II.29).

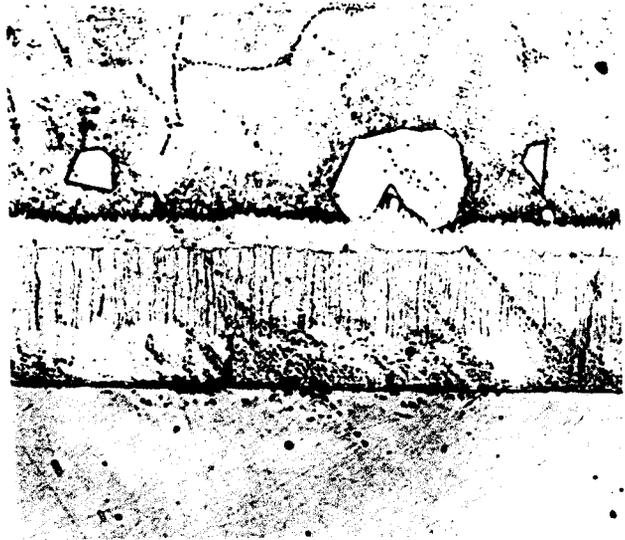
A l'examen de ces résultats, nous pouvons remarquer tout d'abord que même aux refroidissements les plus lents, aucune matte ne se forme dans le zinc liquide loin de l'interface ζ -liquide et ceci malgré des temps d'immersion relativement longs. En revanche, ces mattes apparaissent à l'interface ζ -liquide et ceci quelque soit le mode de refroidissement.

Elles ont toutes sensiblement la même taille compte tenu des différents plans de coupe (cf II.1.2.) des mattes. Cependant, celles-ci sont beaucoup plus nombreuses aux deux refroidissements les plus lents (100 et 5°C/h) comme le laissent prévoir les durées de réaction plus longues lors du refroidissement (le zinc restant liquide pendant environ 7 heures pour le refroidissement le plus lent).



a/ trempé à l'eau (125°C/min.)

100 μm



b/ refroidi à l'air (35°C/min.)



c/ refroidi à l'air (100°C/heure)



d/ refroidi à l'air (5°C/heure)

500 μm

Figure II.29 : Influence du mode de refroidissement
Galvanisation à 450°C pendant 1 heure en bain de Zn-0.1%Ni
de fer ARMCO

II.2.3. Conclusions

Par des expériences appropriées, nous avons montré que les mattes des bains de zinc additionnés d'environ 0.1% Ni se forment toujours à l'interface ζ -liquide, là où l'apport de fer est le plus important. Aucune de ces mattes ne se forme par cristallisation du liquide lors de la sortie des pièces galvanisées des bains.

Le nombre beaucoup plus important de ces mattes sur des échantillons refroidis très lentement provient de ce que le zinc est conservé liquide plus longtemps: la réaction de galvanisation se poursuit de façon sensible de 450°C à 420°C, domaine où l'on a montré une vitesse non négligeable de formation de mattes en conditions isothermes.

Par contre ces mattes Γ_2 apparaissent préférentiellement aux plus basses températures : lors de galvanisations industrielles, elles peuvent se former aux endroits les plus froids (les plus proches de la surface) et décanter par la suite. Cependant, comme nous avons pu le voir, ces mattes ne se redissolvent pas à plus haute température et donc, en milieu industriel, même si le refroidissement très localisé est générateur de mattes, la température moyenne de 450°C ne peut donner lieu à une disparition des mattes. Par contre, nos expériences à 480°C nous conduisent à des résultats très intéressants, puisque, à cette température et pour des temps très longs d'immersion, il ne se forme aucune matte à l'interface ζ -liquide. Nous expliquerons ce phénomène dans le chapitre III.

Aux conditions industrielles, pour des temps d'immersion courts (15 minutes), les mattes au nickel relativement isolées à la surface de ζ , peuvent aisément se décoller sous l'effet des turbulences du zinc liquide. Leur densité comparée à celle du zinc explique leur situation au fond des cuves de galvanisation industrielles, malgré une température plus élevée qu'en surface du bain.

II.3. Influence des vibrations

Nous avons décrit dans le début de ce chapitre II, les mattes des bains de zinc additionné de nickel comme "posées" sur le composé ζ . Ces mattes, qui semblent germer à l'interface ζ -liquide, sont peu adhérentes à ζ et y semblent peu accrochées.

En considérant les divers résultats présentés au chapitre I, cette étude a été entreprise dans le but de limiter la formation des mattes dans les bains de zinc additionnés ou non de nickel, en bouleversant les conditions de germination de celles-ci par des vibrations mécaniques des pièces.

II.3.1. Manipulations

Le montage réalisé est représenté sur le schéma II.30. L'échantillon de fer ARMCO de forme coudée, initialement décapé et fluxé, a été installé sur une tige de Pythagoras permettant une bonne isolation thermique. A la partie supérieure de cette tige, un guidage lisse et un système à ressort permettent à l'ensemble de vibrer par l'intermédiaire d'une came montée sur un moteur tournant à la fréquence de 20 tours/seconde. L'amplitude du mouvement alternatif est de 1,5 mm.

La manipulation a été réalisée en utilisant successivement un bain de zinc pur saturé en fer et un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel saturé en fer. Des expériences supplémentaires ont été réalisées sur des échantillons-témoin en l'absence de vibration. Différents temps d'immersion dans les bains à 450°C ont été testés, de 15 minutes à 1 heure.

II.3.2. Résultats

Les essais de 15 minutes n'ont pas donné de différences significatives. Cependant les essais d'une heure se sont révélés très intéressants.

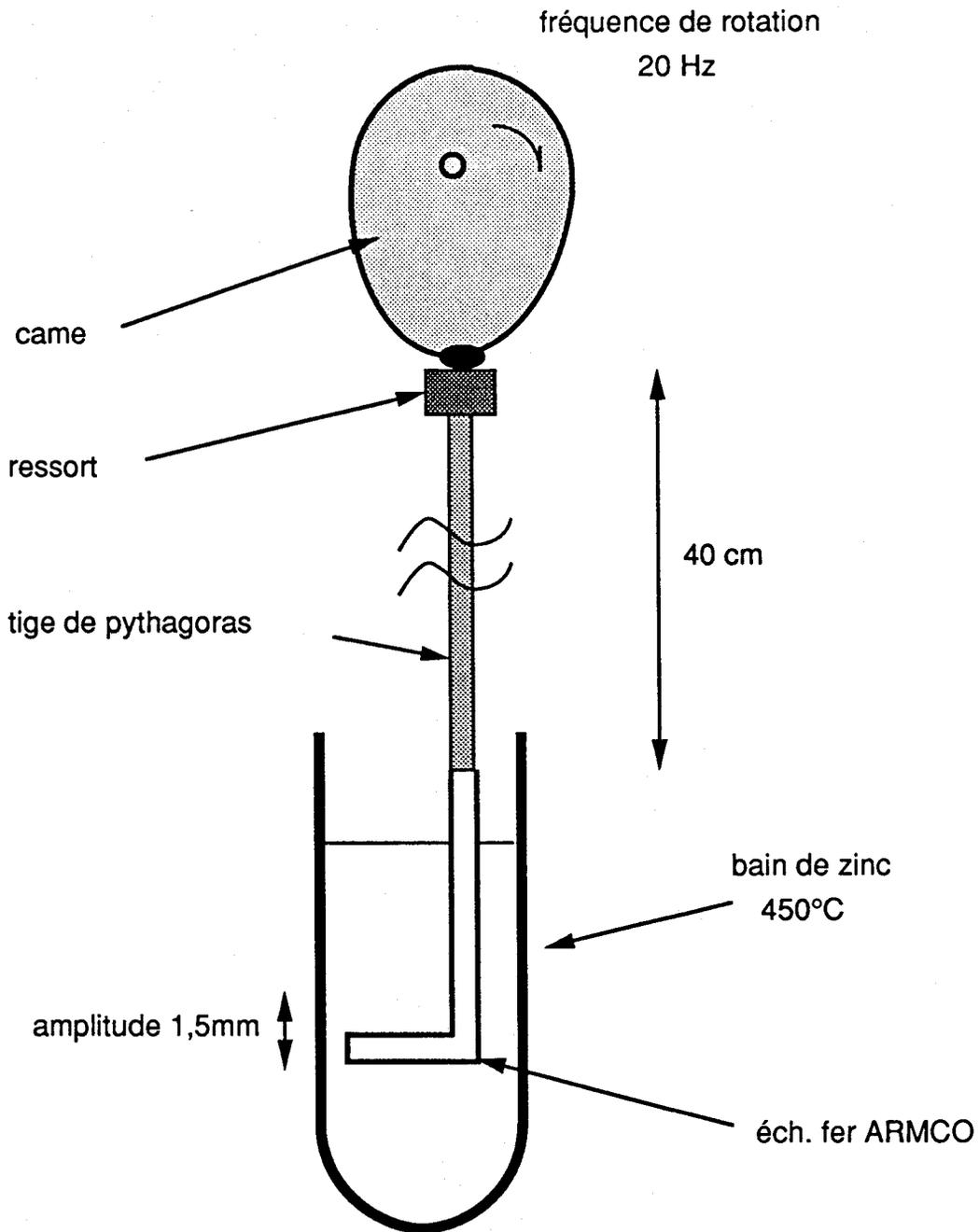
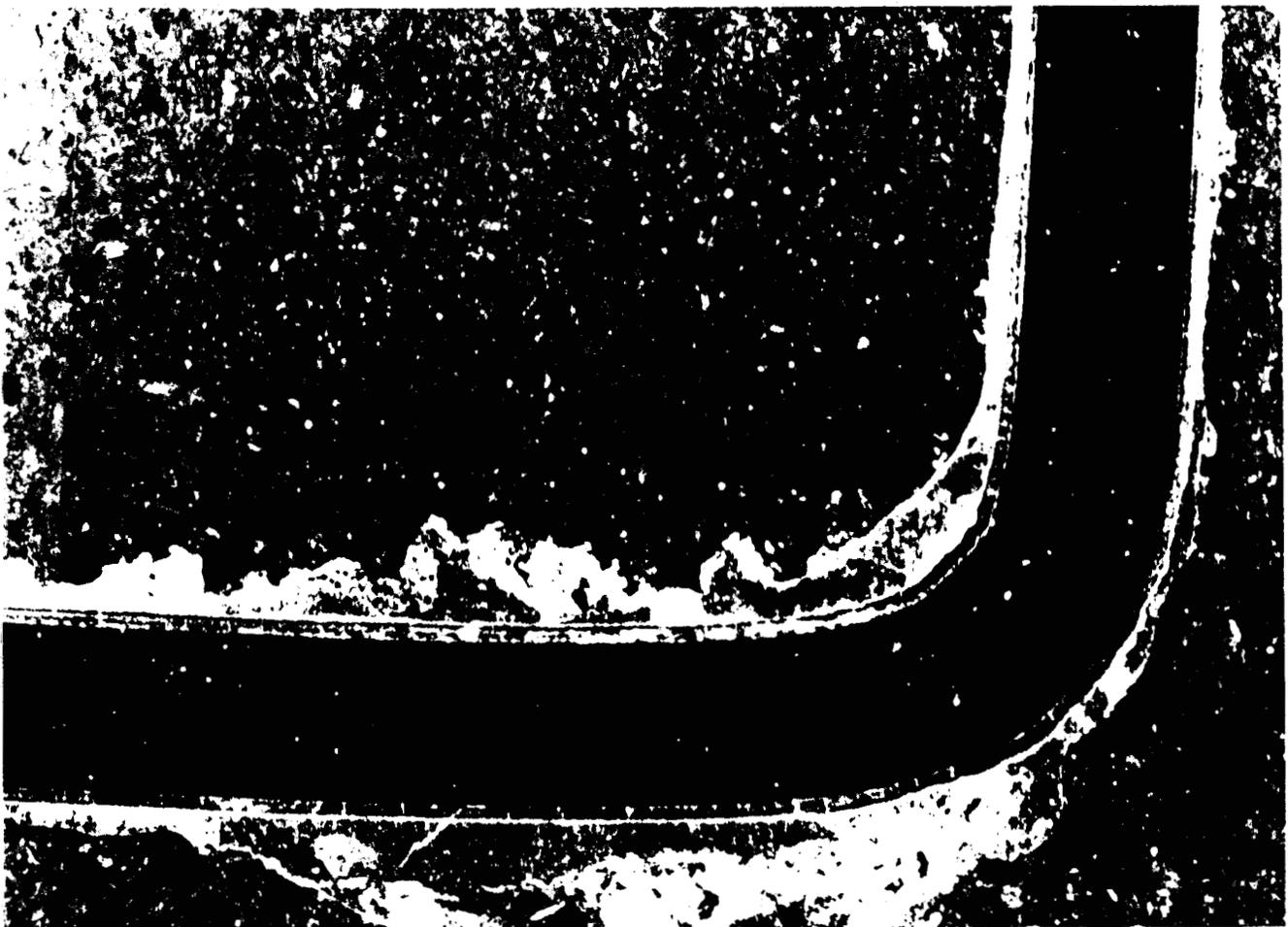


Schéma II.30 : Influence de sollicitations mécaniques
Montage réalisé



500 μ m

Figure II.31 : Essai de vibration
Galvanisation en Zn-0.1%Ni de fer ARMCO pendant 1 heure

Les vibrations diminuent considérablement le nombre et la taille des mattes. Ce phénomène est particulièrement évident avec l'utilisation de bain de zinc additionné de nickel. Par contre, on n'observe pas de différences notables sur la formation et la croissance des couches de composés intermétalliques δ_1 et ζ du système fer-zinc (épaisseurs et morphologies classiques).

Les micrographies caractéristiques observées sur un échantillon de fer ARMCO soumis, dans un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, à des vibrations pendant 1 heure, figurent sur la planche II.31.

II.3.3. Conclusions

La diminution du nombre et de la taille des mattes dans les bains de zinc additionné de nickel est donc un résultat prometteur puisqu'il peut être envisagé dans l'industrie de faire vibrer non pas les pièces mais les bains de galvanisation par des méthodes ultrasoniques par exemple.

Les vibrations ne modifient cependant pas la croissance des couches de composés intermétalliques mais peuvent éventuellement modifier l'épaisseur de la couche de zinc liquide à la surface des couches par la diminution des gradients de concentration dans le liquide.

L'absence de mattes collées au revêtement ne signifie cependant pas leur disparition, puisqu'un nombre important se retrouve au fond des bains : les vibrations favorisent donc le décollement des mattes "au nickel".

II.4. Influence de l'addition d'éléments d'alliage

Dans nos essais de simulation de la galvanisation industrielle, deux façons d'additionner des éléments d'alliage sont envisageables. La première consiste à incorporer au bain de zinc différents éléments d'alliage de la même manière que celle présentée au chapitre I. Ce procédé concerne particulièrement les galvanisateurs. La seconde s'intéresse à l'élaboration de l'acier à galvaniser et concerne donc la sidérurgie: l'addition au sein du métal de différents éléments d'alliage tels que le silicium ou le manganèse.

L'élaboration des aciers industriels s'accompagne des traitements de désoxydation basés sur l'addition d'éléments tels que le silicium, l'aluminium ou le manganèse à l'acier en fusion. Cette étape a pour conséquence de former des oxydes que l'on retrouve dans le laitier (SiO_2 , Al_2O_3 et Mn_2O_3). Cependant, après calmage, nous retrouvons une partie de ces éléments d'addition dans nos aciers et pour cette raison, nous étudierons en particulier l'influence du silicium et du manganèse sur la formation de mattes de galvanisation.

II.4.1. Addition d'éléments d'alliage au fer ARMCO

II.4.1.1. aciers C.T.U.A.

Ces aciers nous sont fournis par le Centre de Recherche d'UNIMETAL. Il s'agit d'aciers à faible teneur en silicium, inférieure à celle de notre fer ARMCO de référence.

a/ présentation des aciers

Nous disposons de trois types d'acier élaborés par UNIMETAL. Les différentes analyses chimiques de ces aciers, réalisées par spectrométrie d'étincelle figurent dans le tableau II.32.

Les aciers repérés 6 et 7 sont issus de la filière électrique, alors que l'acier repéré 9 provient de la filière fonte. Il en résulte des différences de composition au niveau des teneurs en carbone, manganèse, silicium et phosphore que l'on peut considérer comme les éléments les plus importants en galvanisation d'aciers industriels.

rep.	C	Mn	Si	P	S	Al	Ni	Cr	Cu	Sn	Mo
6	.076	1.04	.034	.008	.029	.005	.106	.148	.226	.014	.035
7	.073	1.06	.024	.008	.028	.005	.105	.148	.226	.014	.035
9	.118	.563	.020	.023	.006	.052	.047	.033	.048	.005	.005

Tableau II.32 : Analyses chimiques des aciers 6, 7 et 9 élaborés par UNIMETAL

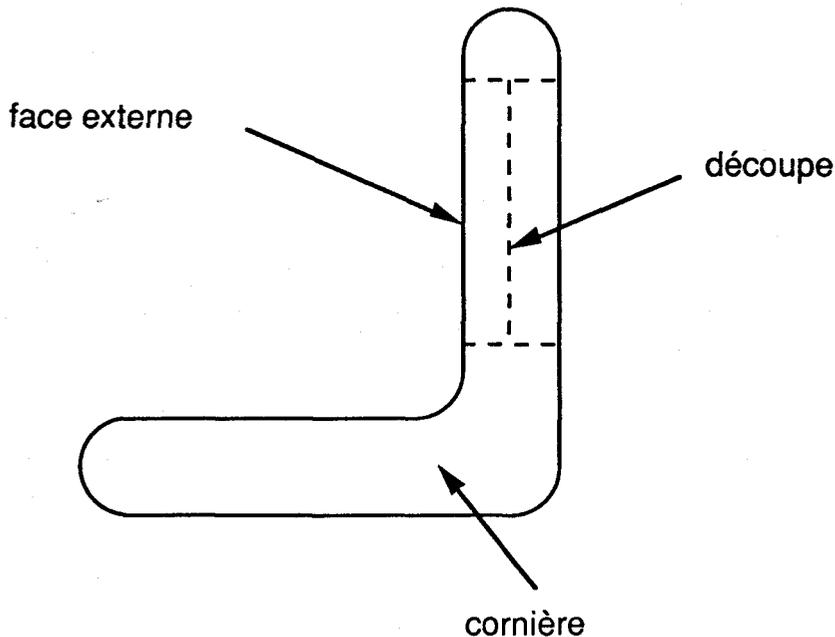


Schéma II.33 : Découpe des cornières fournies par le Centre de Recherche d'UNIMETAL

b/ expériences effectuées

Nous avons, dans un premier temps, découpé les cornières de façon à pouvoir étudier l'influence de l'état de surface de l'acier sur la galvanisation (schéma II.33). La découpe de la face interne de chaque cornière est suivie du polissage de cette face au papier de grade 120. Après perçage (schéma II.34), chaque échantillon est décapé, fluxé et séché.

Les différents types d'échantillon sont ensuite galvanisés en bain de zinc pur saturé en fer et en bain de zinc additionné de nickel saturé en fer pendant 5, 10, 15 et 60 minutes.

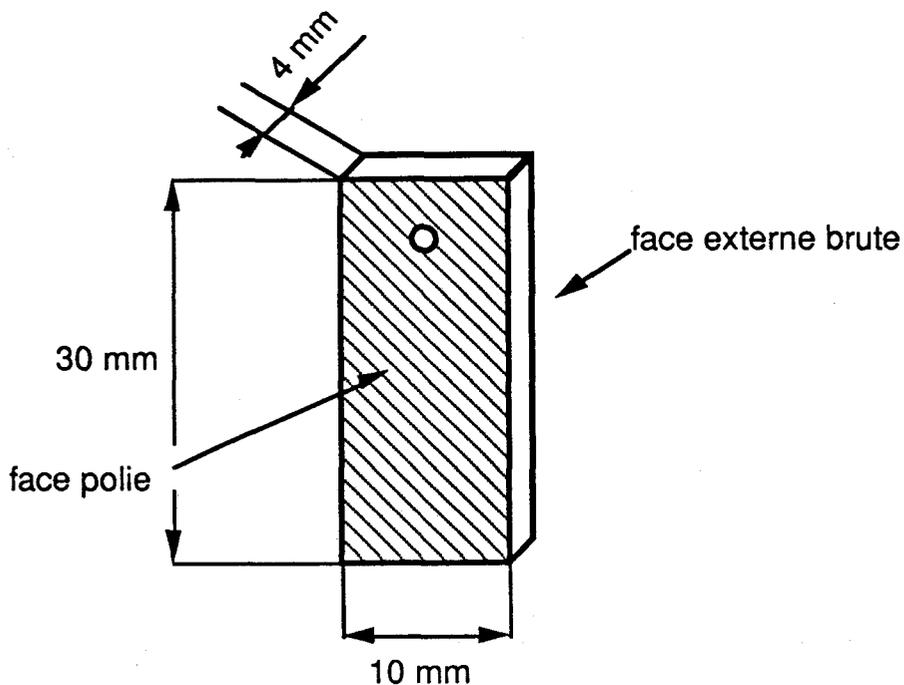


Schéma II.34 : Echantillon avant galvanisation

c/ examens

Après découpe, enrobage, polissage au grade $2 \mu\text{m}$ et attaque chimique au nital, les échantillons galvanisés sont étudiés par

micrographie optique et électronique, analysés à la microsonde électronique et les épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre optique.

Les micrographies des échantillons galvanisés en bain de zinc pur et en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel pendant 15 et 60 minutes à 450°C sont présentées sur les figures II.35 et II.36. Les micrographies des immersions de 5 et 10 minutes, ne fournissant pas de renseignement supplémentaire, ne sont pas présentées.

Les mesures d'épaisseur des différentes couches de composés intermétalliques Γ_2 , δ_1 , ζ ainsi que l'épaisseur totale du revêtement (γ compris la couche de zinc η) sont présentées sur la figure II.37. Les histogrammes de cette figure représentent les cinétiques de croissance des composés intermétalliques pour les trois nuances d'acier, dans les deux types de bain de galvanisation utilisés.

Les microanalyses électroniques présentées sur les figures II.38 et II.39 se rapportent aux aciers repérés 7 et 9 immergés en bain de zinc additionné à 0.1% de nickel pendant 15 minutes.

d/ résultats

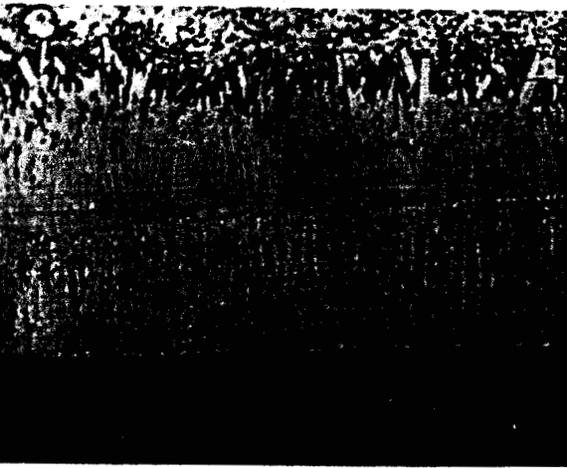
A l'observation micrographique, il n'existe pratiquement aucune différence entre les aciers 6, 7 et 9 par rapport à notre fer ARMCO de référence. En comparant les deux types de bain utilisés, nous confirmons les observations déjà citées dans le paragraphe II.1; de plus, en bain de zinc additionné de nickel, les mattes n'apparaissent qu'à partir de 15 minutes.

Les faces non polies, présentant de nombreux défauts de surface, donnent naissance à un revêtement très anarchique et irrégulier (figure II.40a/), alors que les couches de composés intermétalliques sur les faces polies croissent de façon régulière. Ce phénomène s'apparente à la croissance des composés du système fer-zinc que l'on peut observer sur des pièces anguleuses (figure II.40b/).

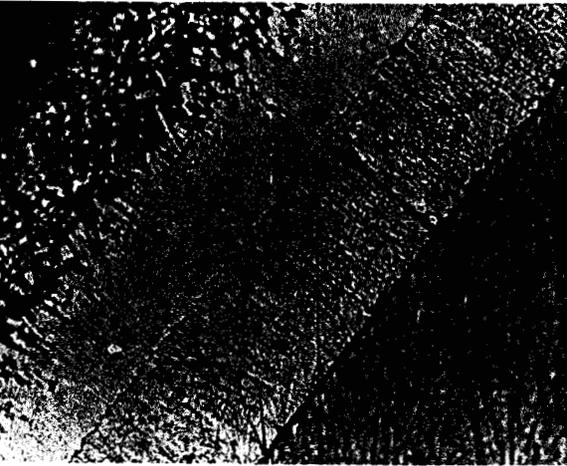
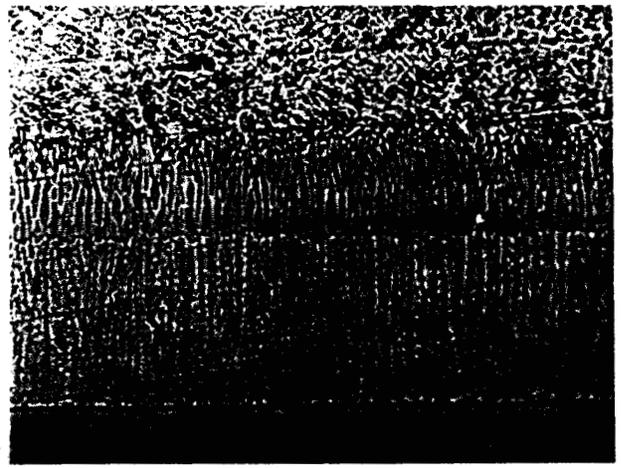
De manière générale, et sauf quelques cas exceptionnels dûs à des défauts de surface du substrat, la couche de composé intermétallique δ_1

immersion en bain de Zn

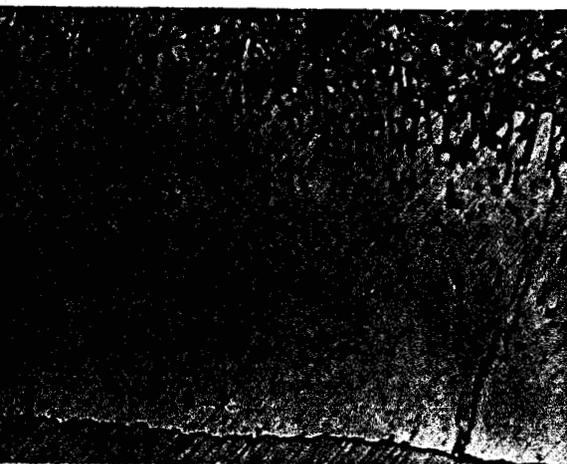
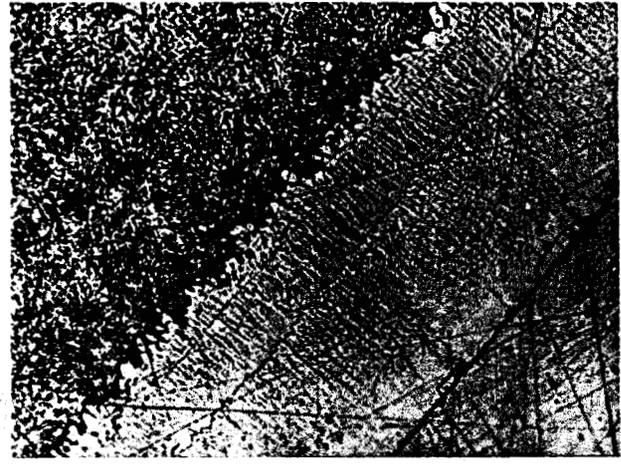
immersion en bain de Zn-0.1%Ni



acier -6-



acier -7-



acier -9-

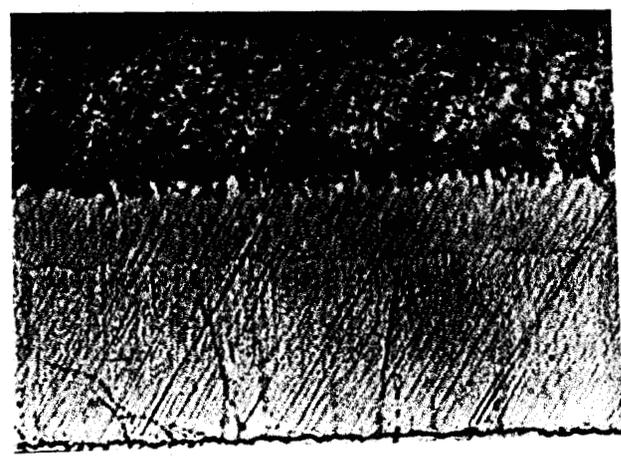
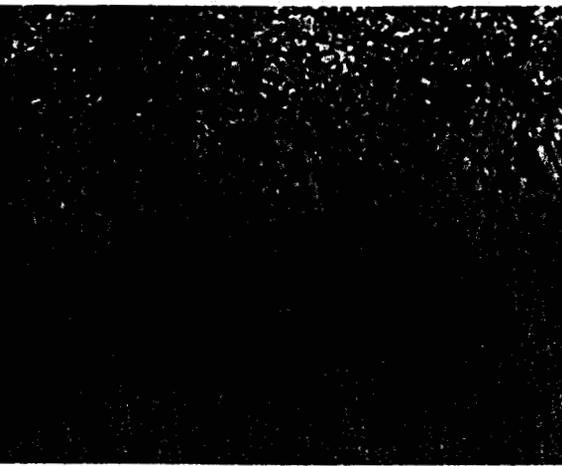


Figure II.35 : Immersion des aciers C.T.U.A. pendant 15 minutes
en bain de zinc pur et Zn-0.1%Ni

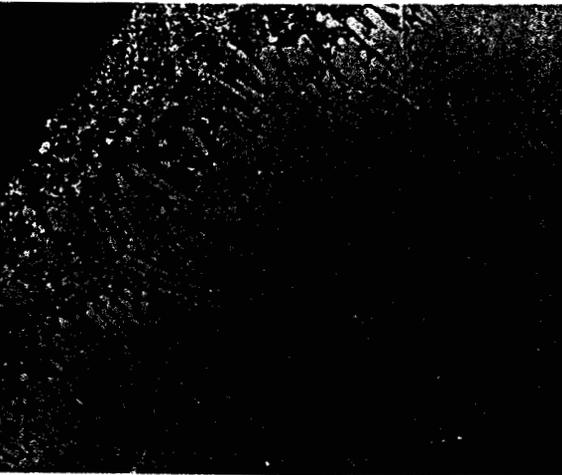
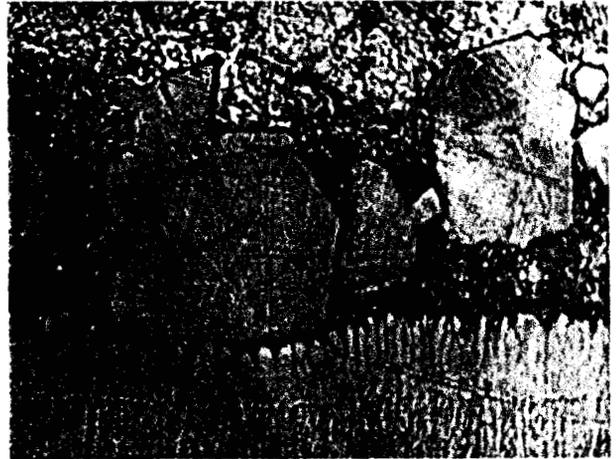
50 μ m

immersion en bain de Zn

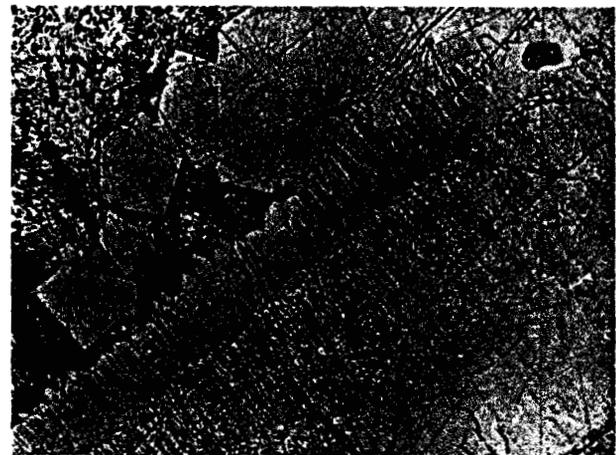
immersion en bain de Zn-0.1%Ni



acier -6-



acier -7-



acier -9-

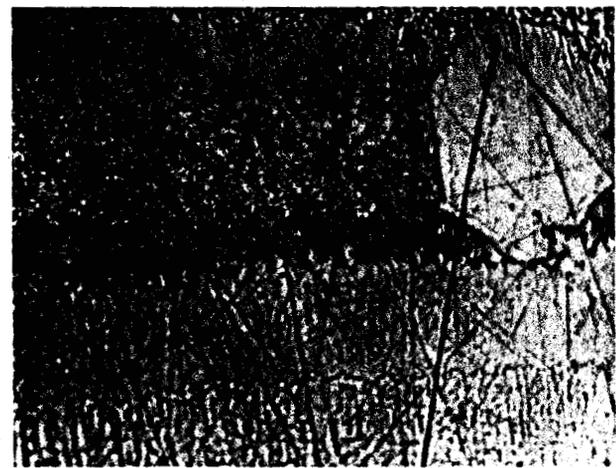


Figure II.36 : Immersion des aciers C.T.U.A. pendant 60 minutes
en bain de zinc pur et Zn-0.1%Ni

50 μ m

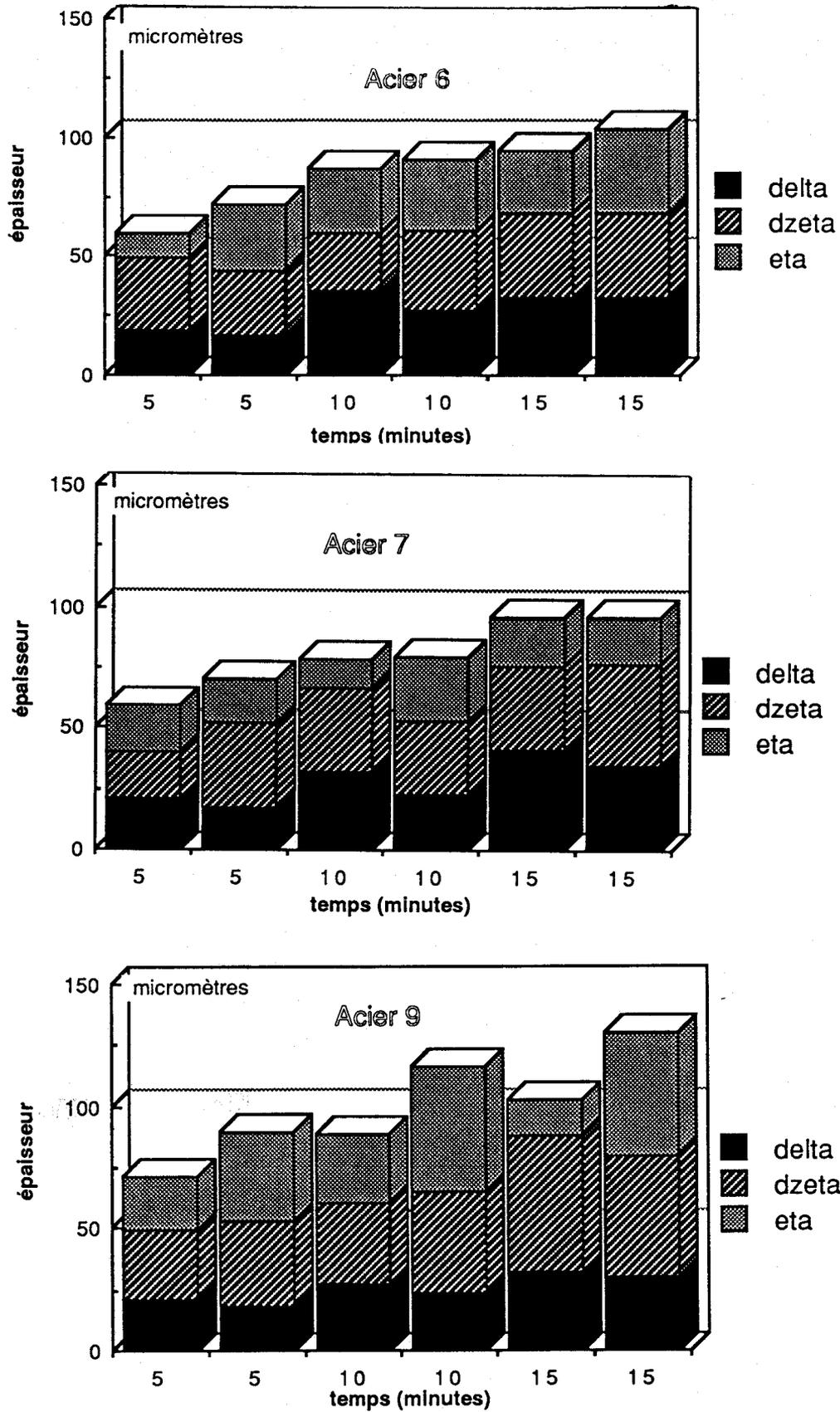


Figure II.37 : Histogrammes des épaisseurs mesurées sur les aciers C.T.U.A. comparaison bain Zn-0.1%Ni / bain Zn pur

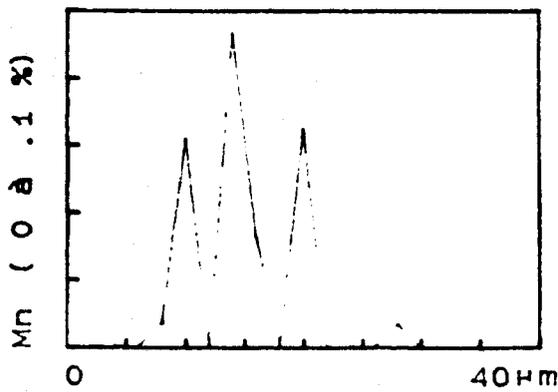
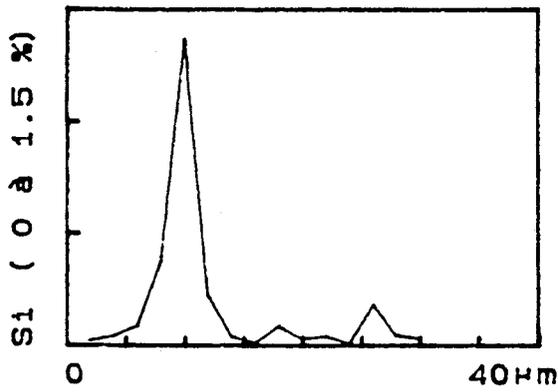
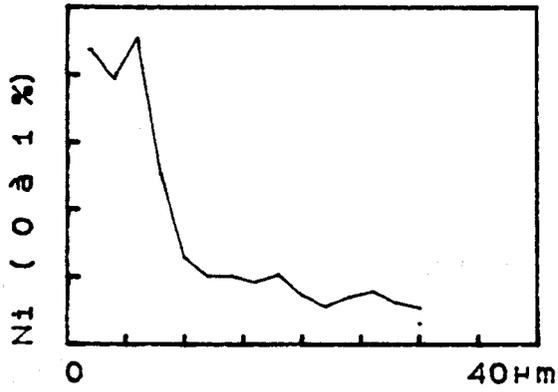
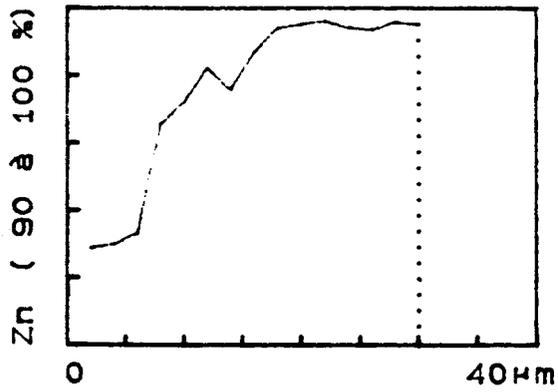
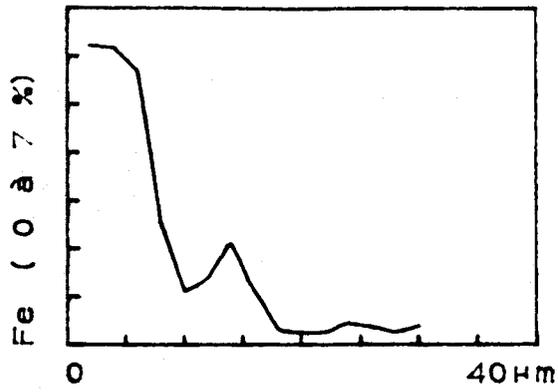


image en électrons secondaires

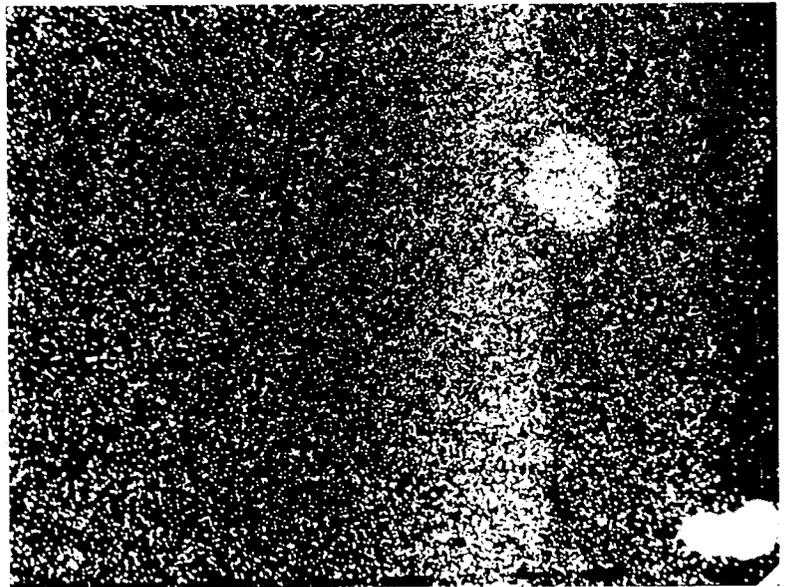


image X en nickel

Figure II.38 : Acier repéré -7- galvanisé en Zn-0.1%Ni à 450°C pendant 15 minutes

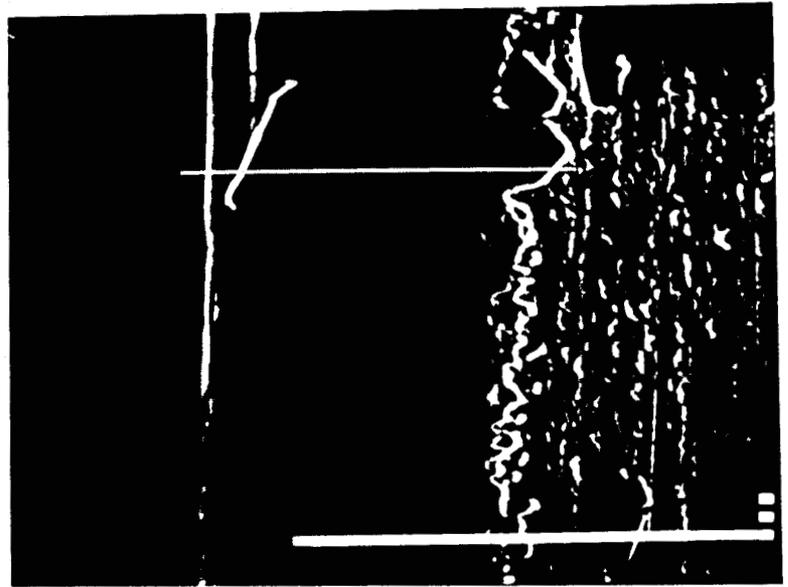
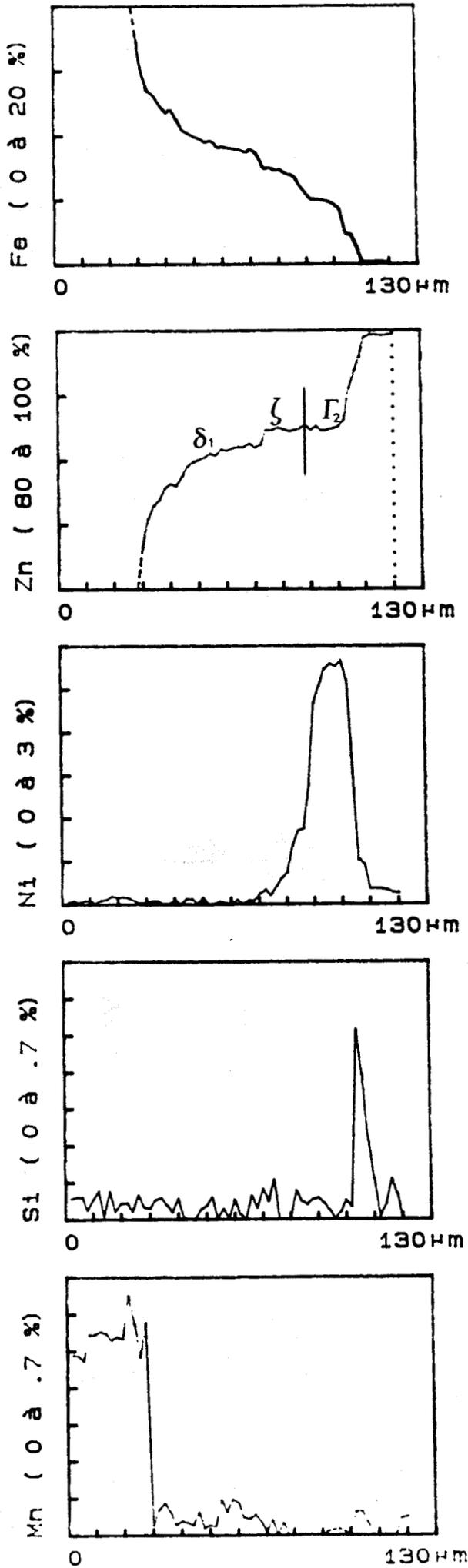


image en électrons secondaires

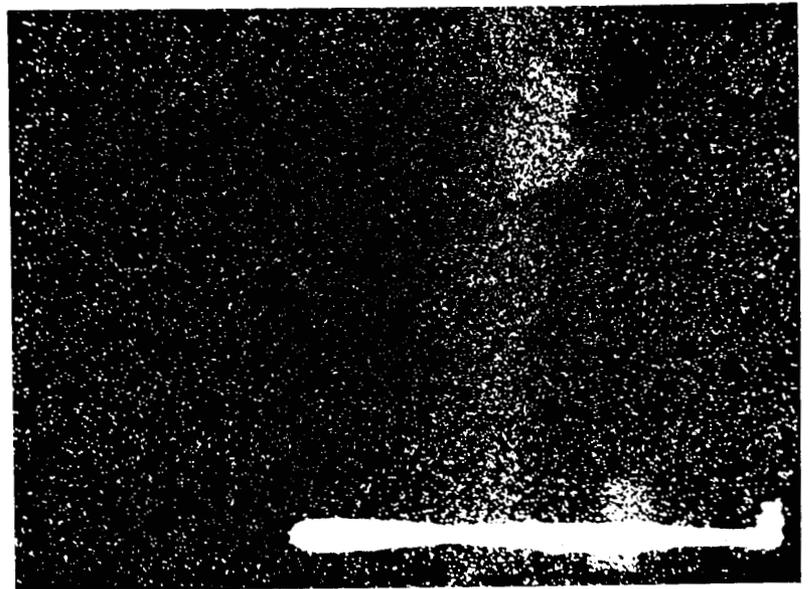


image X en nickel

Figure II.39 : Acier repéré -9- galvanisé en Zn-0.1%Ni à 450°C pendant 15 minutes

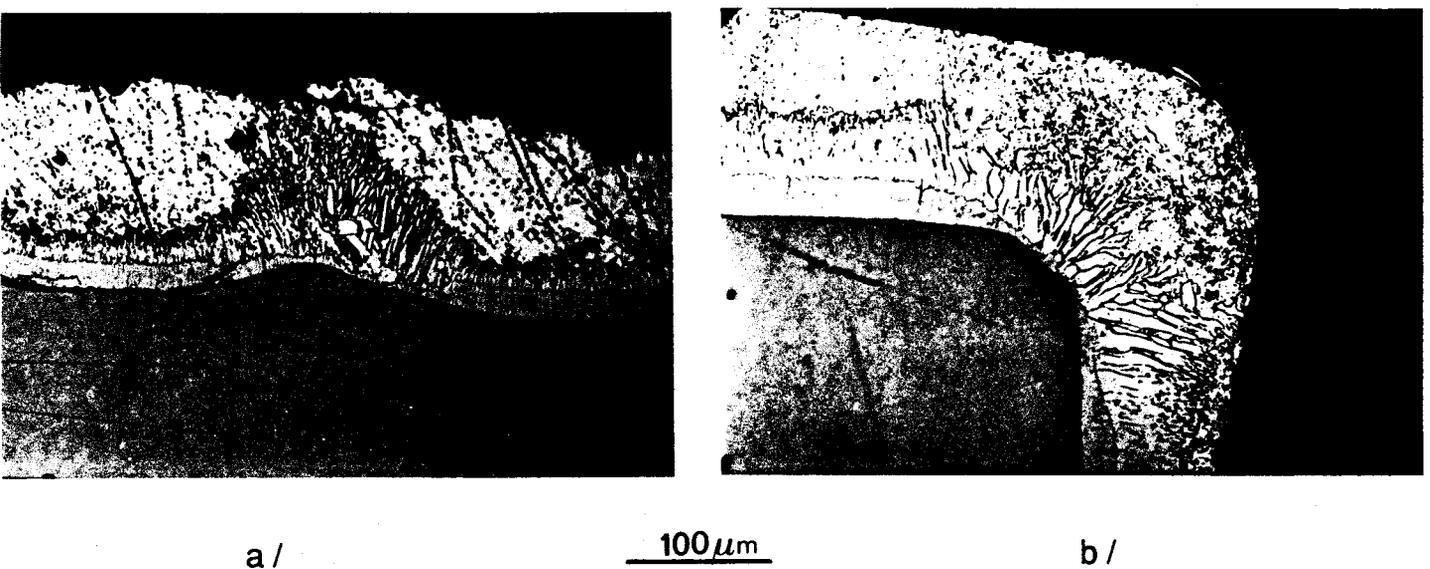


Figure II.40 : Analogie morphologique
entre les défauts de revêtement engendré par un "burst" (a/)
et la croissance du revêtement sur une pièce angulaire (b/)

croît linéairement avec la racine carrée du temps d'immersion. Cette observation, ainsi que la croissance linéaire puis en palier de la couche du composé ζ confirme les résultats présentés au paragraphe II.2.1. Bien entendu, et compte tenu de l'influence du nickel dans le bain de galvanisation, les cinétiques de croissance sont modifiées d'un bain à l'autre.

II.4.1.2. alliage Fe-3.25%Si

Après avoir étudié l'influence de faibles teneurs, nous nous intéressons ensuite aux alliages à teneur importante en silicium.

a/ échantillonnage, techniques expérimentales

Les échantillons sont issus d'une tôle de 1 mm d'épaisseur contenant une forte teneur en silicium (acier pour tôle de transformateur). L'analyse chimique réalisée par spectrométrie d'étincelage est présentée dans le tableau II.41.

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Co	V	W	Cu	Sn
.04	3.25	.18	.02	.03	.06	.07	.02	.04	.11	.07	.05	.03

Tableau II.41 : Analyse chimique de l'alliage à Fe-3.25%Si

Après découpe, les plaquettes d'acier décapées et fluxées sont immergées en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel à 450°C pendant 5 et 15 minutes.

Nous avons également immergé pendant 4 heures un morceau de la tôle précédente à 450°C dans un petit creuset contenant 150 grammes de zinc additionné de 0.1% de nickel.

Les plaquettes galvanisées, ainsi que le lingot entier de zinc contenant la tôle et trempé à l'eau, ont été découpés et polis au grade 2 μm .

Nous avons étudié les plaquettes galvanisées en microscopie électronique et par examen à la microsonde de Castaing, et le lingot en microscopie optique.

b/ résultats présentés

Les micrographies optiques de la tôle immergée dans le lingot sont présentées sur la figure II.42. Nous observons une croissance régulière des composés intermétalliques Γ_2 et δ_1 et un développement anarchique sous forme de bâtonnets ou de pavés du composé ζ dans le zinc liquide. De plus, des mattes semblables aux mattes Γ_2 sont quasiment visibles partout à l'interface ζ -liquide.

Des analyses ponctuelles à la microsonde électronique et des micrographies électroniques de la tôle immergée pendant 5 minutes sont présentées sur la figure II.43. On y observe les différents composés intermétalliques du système fer-zinc enrichis ou non de nickel et de silicium.

Ces résultats seront plus amplement commentés dans le chapitre IV en décrivant le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C.

II.4.1.3. alliage synthétique Fe-Mn-Si

Afin de mettre en évidence l'influence conjuguée du silicium et du manganèse également présent dans de nombreux aciers industriels, nous avons élaboré un alliage synthétique Fe-Mn-Si.

a/ élaboration

Cet alliage a été réalisé à partir de fer, de silicium et de manganèse purs (%impuretés < 0.001) que nous avons fondu par induction et sous flux N_2+H_2 (afin d'éviter une oxydation rapide à haute

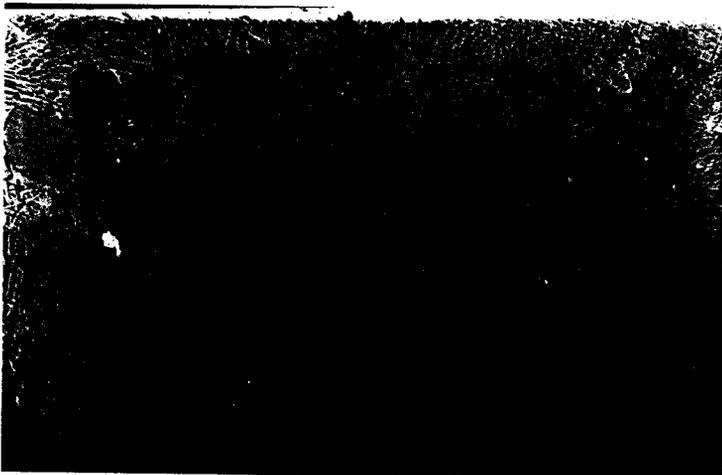
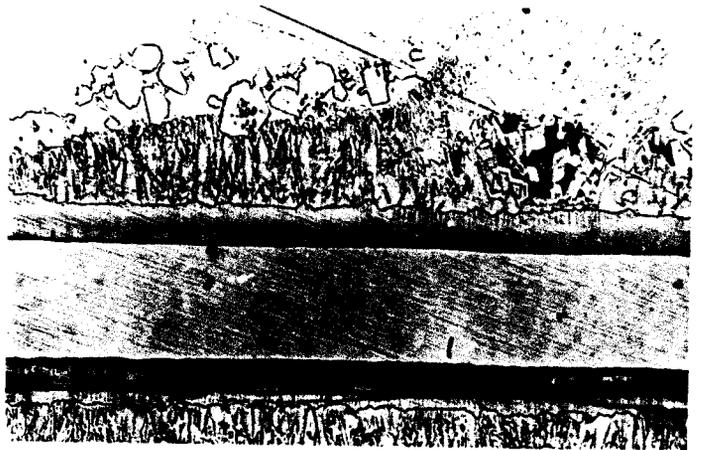
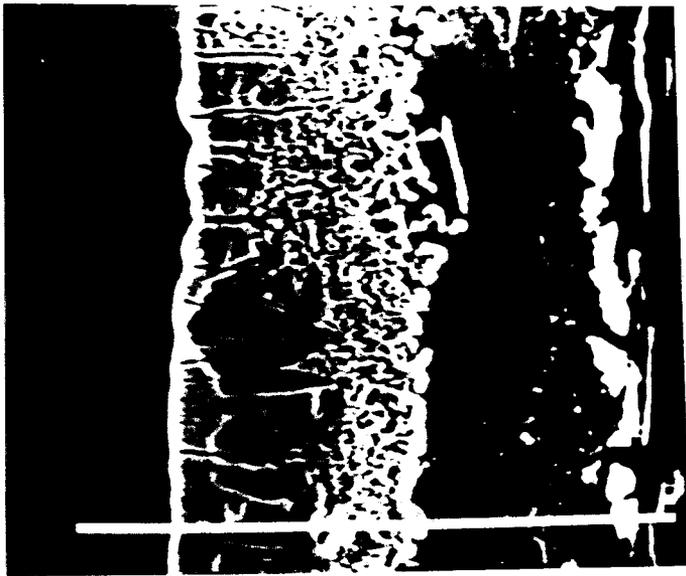


Figure II.42 : Micrographies optiques du revêtement obtenu en immergeant un alliage Fe-3.25%Si dans du Zn-0.1%Ni 4 heures à 450°C

immersion 5 min.



immersion 15 min.



pt.	% Fe	% Zn	% Ni	% Si
1	93,27	0,20	0,10	3,03
2	90,12	0,45	0,07	2,99
3	89,60	1,07	0,03	2,96
4	13,60	80,07	0,04	0,97
5	9,01	86,14	0,02	0,54
6	7,11	87,96	0,03	0,55
7	6,53	89,16	0,26	0,47
8	6,19	85,17	1,51	0,40
9	6,00	87,03	1,51	0,17
10	5,12	87,09	1,81	0,09
11	5,32	89,49	1,91	0,10
12	3,46	91,31	1,48	0,10
13	0,24	98,29	0,19	0,00
14	4,23	90,56	2,81	0,04

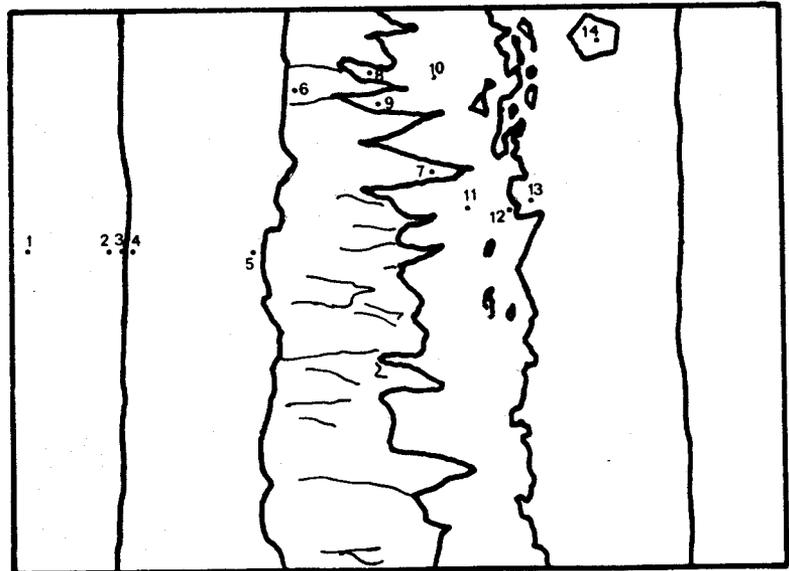


Figure II.43 : Analyses à la microsonde du revêtement obtenu en immergeant un alliage Fe-3.25%Si dans du Zn-0.1%Ni 5 et 15 minutes à 450°C

température) suivant des proportions désirées. De plus, afin d'homogénéiser les concentrations en éléments d'alliage, le lingot d'alliage obtenu après fusion a été traité à 1200°C pendant 24 heures sous flux d'argon. Cette homogénéisation a été contrôlée à la microsonde électronique.

Les teneurs des éléments les plus importants de l'alliage Fe-Mn-Si figurent dans le tableau II.44.

C	Si	Mn	P	S	Ni
.08	.20	2.12	.03	.01	.06

Tableau II.44 : Analyse chimique de l'alliage Fe-Mn-Si élaboré au laboratoire

Cet alliage a été galvanisé pendant 1, 15, 30 et 60 minutes en bain de zinc pur et en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel afin de comparer l'influence conjuguée du silicium et du manganèse.

b/ résultats

Après découpe, enrobage, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au nital, les échantillons ont été étudiés en micrographie optique et électronique. Une analyse à la microsonde électronique a également été réalisée sur l'alliage immergé 1 heure en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel et sur celui immergé 30 minutes en bain de zinc pur.

Les micrographies comparées de l'alliage immergé dans les deux bains pendant 15 minutes sont présentées sur la figure II.45. Les analyses ponctuelles réalisées sur les deux échantillons étudiés à la microsonde électronique sont présentées sur la figure II.46.



a/ en bain de Zn pur



b/ en bain de Zn-0.1%Ni

Figure II.45 : Micrographies comparées de l'alliage Fe-Mn-Si immergé 15 minutes à 450°C

t.	% Fe	% Zn	% Ni	% Si	% Mn
1	97,88	0,13	0,01	0,31	1,67
2	54,45	44,49	0,00	0,22	0,84
3	14,53	85,14	0,00	0,12	0,20
4	8,35	91,50	0,00	0,03	0,12
5	7,38	92,35	0,12	0,05	0,09
6	6,40	92,18	1,29	0,04	0,09
7	5,06	92,05	2,80	0,09	0,00
8	4,90	91,86	3,18	0,06	0,00
9	4,76	92,19	2,98	0,00	0,07
0	0,53	99,03	0,26	0,14	0,04
1	0,75	98,78	0,39	0,09	0,00
2	6,70	92,53	0,72	0,05	0,00

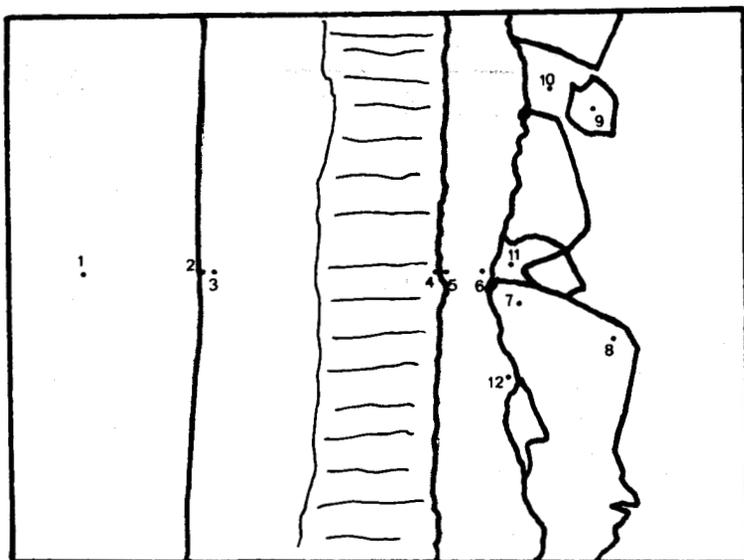


Figure II.46 : Analyses ponctuelles à la microsonde de l'alliage Fe-Mn-Si immergé à 450°C pendant 1 heure en bain de Zn-0.1%Ni

c/ discussion

Après 15 minutes d'immersion en bain de zinc pur, le revêtement issu du substrat Fe-Si-Mn est très épais (500 μm) et la morphologie est caractéristique des couches de galvanisation d'acier à forte teneur en silicium. Cependant, l'aspect, indiquant la présence du composé Δ_{diffus} , est plus proche d'une structure des couches de type "Sandelin", qu'hyper-Sandelin comme le laisserait prévoir le silicium équivalent de 0.275% calculé à partir de la formule établie par PELERIN [11]:

$$\% \text{Si}_{\text{éq}} = \% \text{Si} + 2.5 \% \text{P} \quad (1)$$

Ceci peut être attribué à un effet modérateur du manganèse et fait penser que la formule (1) ci-dessus devrait être écrite:

$$\% \text{Si}_{\text{éq}} = \% \text{Si} + 2.5 \% \text{P} - A \% \text{Mn} \quad (2)$$

Le coefficient A de cette formule (2) est affecté du signe moins qui traduit l'effet antagoniste du silicium et du phosphore et va dans le sens de nos observations.

Cependant, on peut noter que cet effet du manganèse doit être assez modéré puisque plus de 2% de cet élément n'atténuent que faiblement l'effet du silicium.

Après 15 minutes d'immersion, il n'existe pas de ségrégation importante de cet élément dans le revêtement. Le manganèse se distribue donc de façon homogène et régulière vers le bain de zinc où il est rapidement dilué puisque le bain ne contient initialement pas de manganèse. Son effet est donc quasiment identique à celui du fer lorsqu'on immerge un acier dans un bain de zinc.

En bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, l'effet connu du nickel est très bien observé sur l'alliage Fe-Si-Mn: les épaisseurs sont normales (80 μm en 15 minutes) et la morphologie des revêtements montre une couche de δ_1 et une couche de ζ très régulières. Les mattes de type Γ_2 sont également visibles à la surface du revêtement à partir

de 15 minutes de traitement et aucun détail ne permet de conclure à un effet notable du manganèse quant à leur formation.

II.4.2. Addition d'élément d'alliage au bain de Zn-0.1%Ni

Toujours avec l'objectif de diminuer le nombre des mattes des bains de zinc additionné de nickel, nous avons essayé d'ajouter au bain de Zn-0.1%Ni différents éléments d'alliage et d'en étudier leur influence. Ce sujet demeure très vaste étant donné que nous aurions pu essayer d'ajouter au bain de Zn-0.1%Ni beaucoup d'éléments, même en se limitant aux plus courants.

Nous avons montré qu'avec l'utilisation de bain de zinc additionné de nickel que la formation de mattes de galvanisation de type Γ_2 traduit une affinité entre le nickel et le fer; nous avons envisagé de créer d'autres composés stables en présence de zinc et de nickel. Ainsi, après examen thermodynamique, l'addition de titane ou de sodium semblait convenir. L'aluminium, déjà utilisé dans certains procédés a également été choisi. Chronologiquement, nous avons donc étudié l'influence d'addition de sodium, de titane et enfin d'aluminium au bain de zinc additionné de nickel, toujours dans l'idée de modifier les chemins de diffusion qui gouvernent la formation de mattes de type Γ_2 .

II.4.2.1. Addition de sodium

a/ expérimentation

Nous avons immergé à 450°C pendant 120 minutes, dans un tube de silice scellé sous vide, un échantillon de fer ARMCO initialement poli au papier 120, dans un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel auquel nous avons ajouté 1% en masse de sodium. Le tout, après traitement, a été trempé à l'eau afin de figer la réaction.

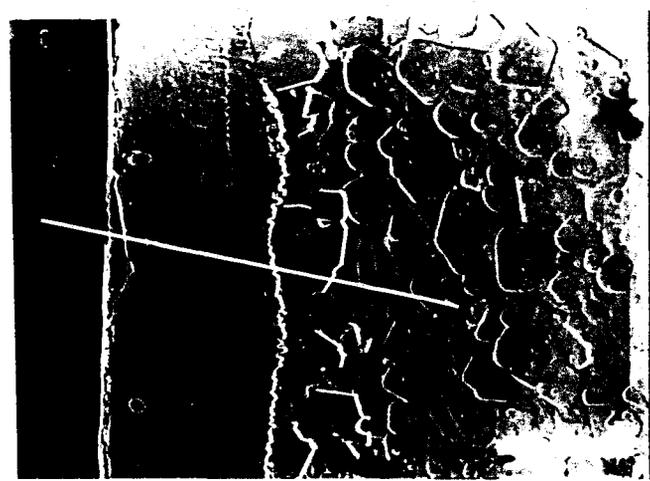
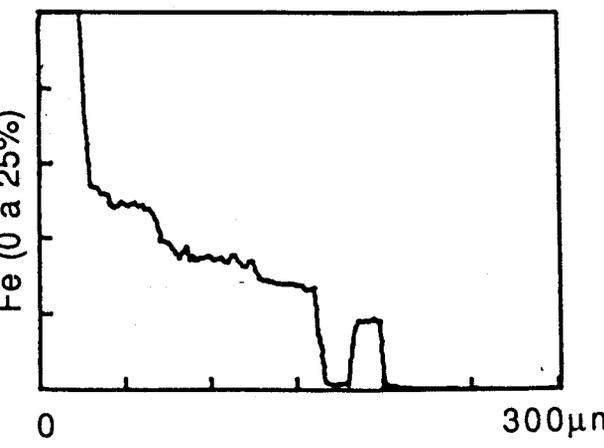
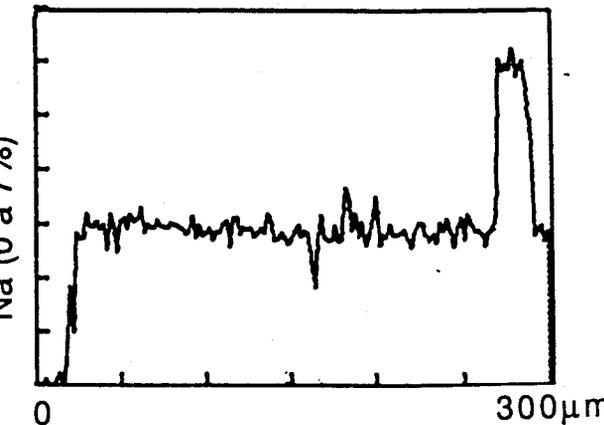
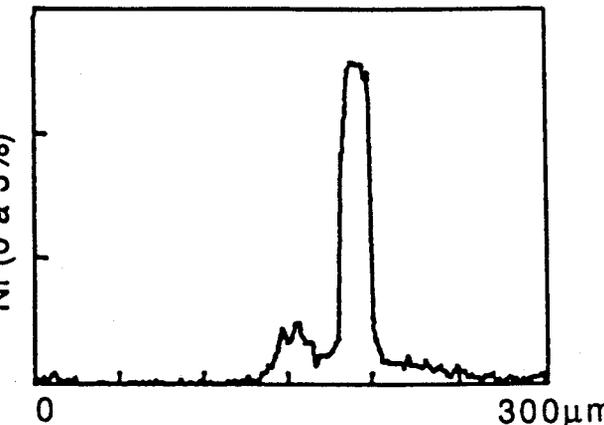
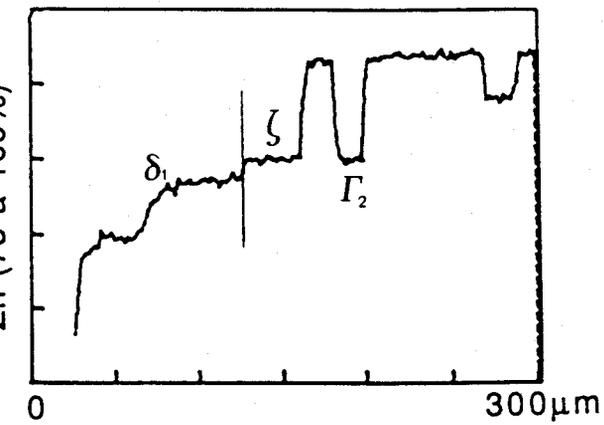


image en électrons secondaires
g = 200

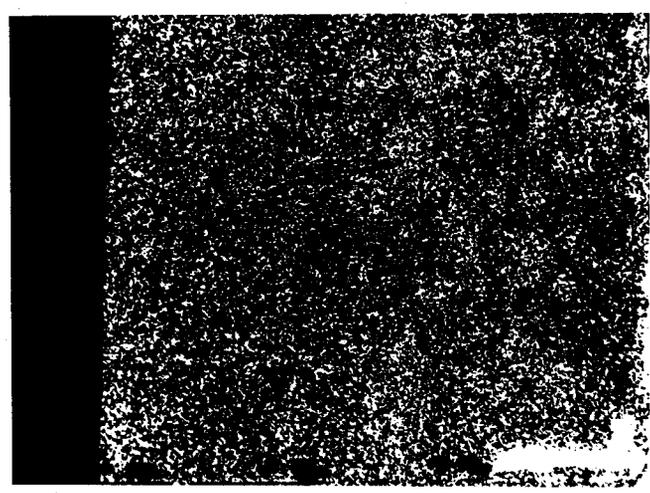


image X en sodium
g = 200

Figure II.47 : Profil d'analyse
Fer ARMCO immergé 2 heures à 450°C
en bain Zn-0.1%Ni-1%Na

b/ résultats présentés

Après découpe longitudinale, enrobage, polissage au grade $2\mu\text{m}$ et attaque chimique au nital, l'échantillon de fer ainsi traité a été examiné à la microsonde électronique.

Un profil de diffusion est présenté sur la figure II.47. Sur l'image électronique, nous distinguons nettement la présence de deux types de mattes situées dans le liquide au voisinage du revêtement formé de tous les composés intermétalliques du système fer-zinc. Certaines, plus massives et nettement discernables, sont juste à l'interface ζ -liquide et ressemblent beaucoup aux mattes de type Γ_2 . Les autres, plus petites, se retrouvent partout dans le liquide. Celles-ci sont très nombreuses ce qui laisse déjà prévoir que le procédé consistant à additionner du sodium sera peu attractif. L'image X en sodium montre, quant à elle, que le sodium a diffusé rapidement dans le revêtement galvanisé.

Le profil de concentration confirme bien la présence de deux types de matte dans le liquide : le premier concerne les mattes de type Γ_2 pouvant accepter environ 3% de sodium; le second type "au sodium" se trouve disséminé dans le liquide; elles s'apparentent au composé NaZn_{13} du système binaire Na-Zn [9]. Les autres composés intermétalliques du système Fe-Zn peuvent dissoudre jusqu'à 3% de sodium.

II.4.2.2. Addition de titane

a/ expérimentation

Nous avons immergé à 450°C et pendant 15 minutes un morceau de fer ARMCO décapé et fluxé dans du zinc additionné de 0.1% de nickel et saturé en titane. A la fin du traitement, l'échantillon galvanisé a été trempé afin de figer la réaction.

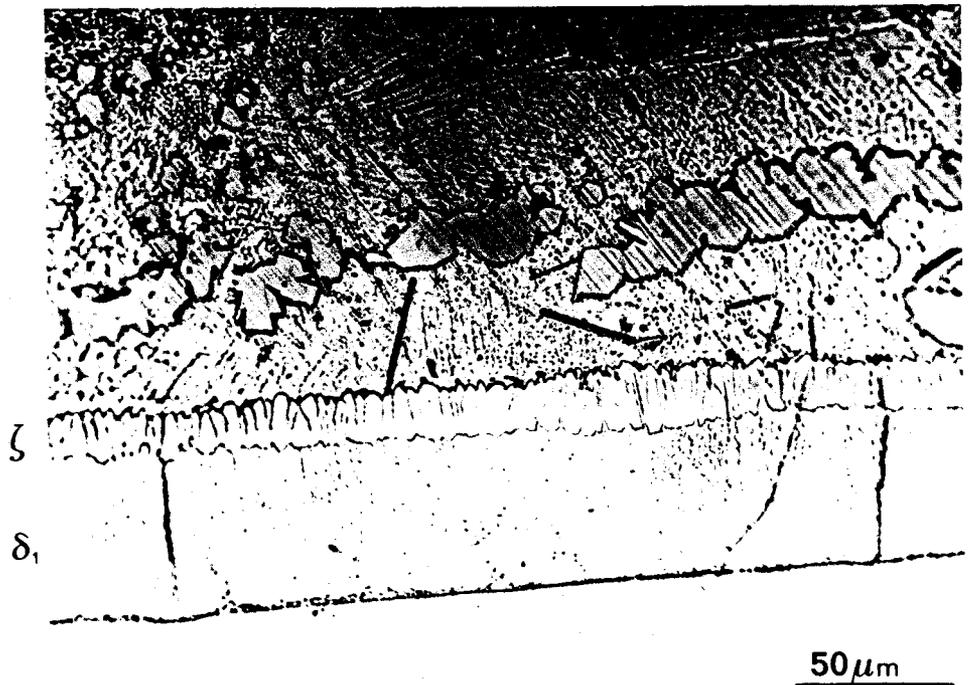
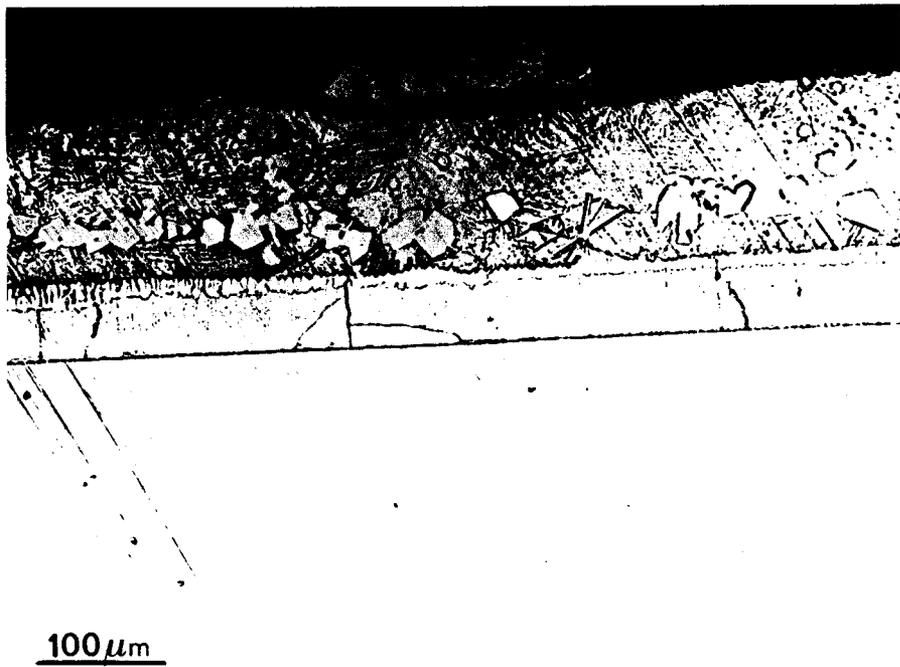


Figure II.48 : Influence morphologique de l'addition
de titane au bain de Zn-0.1%Ni
Immersion de fer ARMCO à 450°C dans ce bain saturé en Ti

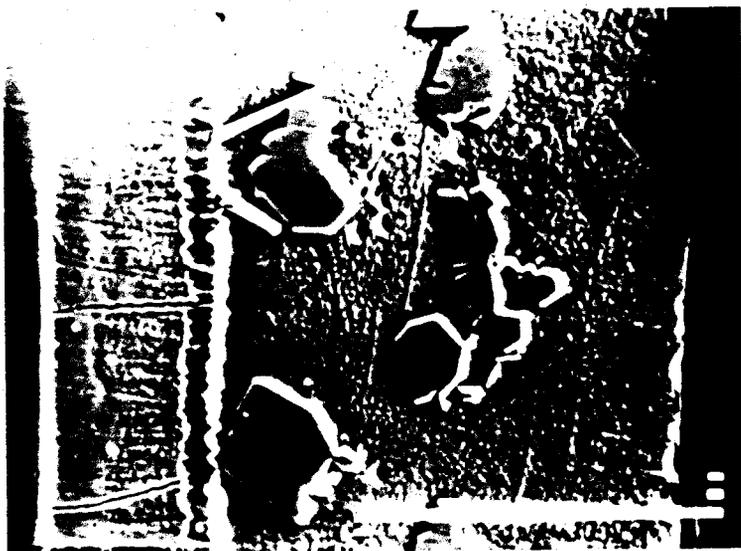
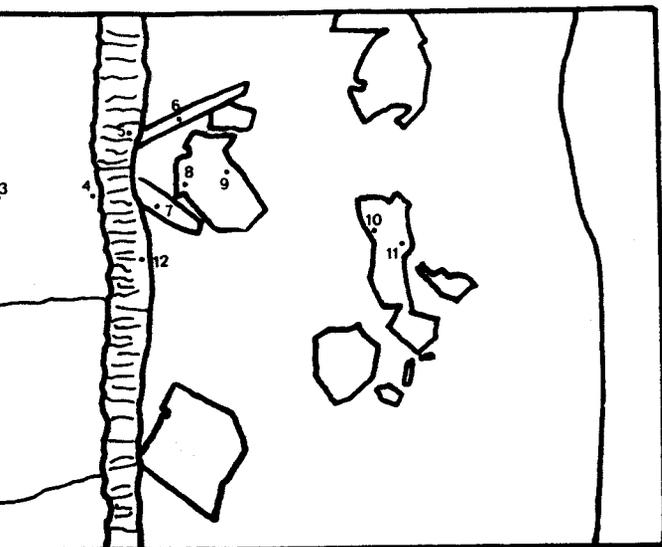


image en électrons secondaires
g = 500

	% Fe	% Zn	% Ni	% Ti	% Si
	100	-	-	-	-
	24,3	72,95	0,01	0,01	0,04
	13,6	87,88	0,01	-	0,05
	8,11	95,61	0,03	-	0,05
	6,71	95,89	0,05	-	0,01
	4,86	92,72	1,99	3,41	0,03
	5,22	91,28	1,74	3,17	0,02
	4,37	93,67	1,79	2,92	0,01
	5,18	91,94	1,99	3,40	-
0	4,51	92,80	2,18	3,21	0,02
1	5,17	91,83	2,00	3,34	0,01
2	6,44	95,90	0,05	0,01	0,01



image X en nickel
g = 500

Figure II.49 : Profil d'analyse
Fer ARMCO immergé 15 minutes à 450°C
en bain Zn-0.1%Ni saturé Ti

b/ résultats présentés

Après découpe, enrobage, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au nital, nous avons étudié l'échantillon en micrographie optique et électronique, ainsi qu'en microanalyse.

Les micrographies optiques de cet échantillon sont présentées sur la figure II.48. On y observe de nombreuses formes de matte, les unes en pavé s'apparentant aux mattes de type Γ_2 , les autres en bâtonnet aux mattes de type ζ (comme dans les bains de zinc pur) et enfin certaines sous la forme d'un front presque continu dans le liquide et que l'on ne peut identifier à d'autres mattes.

Les analyses ponctuelles à la microsonde de Castaing sont présentées sur la figure II.49, ainsi qu'une image en microscopie électronique et que des images X en Ni et en Ti de la zone analysée. Nous pouvons remarquer tout d'abord que les composés intermétalliques du système Fe-Zn n'acceptent pas beaucoup de titane ($\% \text{Ti} < 0.01\%$); par contre, toutes les autres mattes contiennent en moyenne 3 à 3.5% de titane, ce qui est élevé par comparaison aux teneurs en nickel ne dépassant pas 2%. En fait, les différentes analyses ponctuelles nous montrent qu'il n'existe que deux types de mattes : les premières sont à l'interface ζ -liquide et peuvent s'apparenter aux mattes de type Γ_2 riches en titane ($\approx 3.1\% \text{ Ti}$); les autres, formant un front presque continu, sont assimilables à un composé intermétallique Ti-Zn riche en nickel ($\approx 2\% \text{ Ni}$).

De la même manière que le sodium, le titane a pour effet de former de nouvelles mattes sans pour autant faire disparaître celles caractéristiques des bains de zinc additionné de nickel. Ces essais intéressants d'un point de vue théorique ne sont cependant guère encourageants et n'ont donc pas été poursuivis.

II.4.2.3. Addition d'aluminium

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre I, l'utilisation de bain de zinc additionné d'aluminium est une pratique courante. La teneur

en aluminium ne dépasse alors pas 0.2% sauf dans les procédés Galfan (4.5% en poids d'Al) et Galvalume (55% en poids d'Al) intéressant la galvanisation en continu. Nous avons également vu que ces bains donnent des mattes de type Fe_2Al_5 ou δ_1 .

L'aluminium a été choisi pour différentes raisons : son effet inhibiteur de croissance du revêtement est identique à celui du nickel et, de plus, la formation très probable de composés Ni-Al pourrait éviter l'apparition des mattes riches en nickel.

Afin d'étudier l'influence de l'addition d'aluminium au bain de Zn-0.1%Ni et de tenter de modifier la nature ainsi que les conditions d'apparition des mattes de type Γ_2 , nous avons donc mélangé suivant différentes proportions un bain de Zn-0.1%Ni et un bain de Zn-0.16%Al.

a/ expérimentation

Tout d'abord, nous avons préparé les différents bains de galvanisation utilisés à partir des différents mélanges de Zn-0.1%Ni et de Zn-0.16%Al. Le tableau II.50 regroupe les différentes concentrations en élément d'alliage rencontrées dans les bains de galvanisation. Trois types de concentration en Ni et Al ont été visées : la première et la seconde se rapportent à une teneur en nickel prépondérante vis à vis de celle en aluminium; la troisième est visée de telle façon d'avoir des concentrations massiques équivalentes.

repère	%Ni	%Al
1	0.09	0.016
2	0.074	0.041
3	0.063	0.058

Tableau II.50 : Différents types de bain de Zn-Ni-Al

Nous avons immergé dans ces bains préalablement saturés en fer, du fer ARMCO à 450°C pendant 5, 15, 60 et 120 minutes.

Afin de comparer nos essais effectués avec le fer ARMCO, nous avons également immergé à 450°C pendant 15 minutes dans le bain repéré 2, l'acier 6 fourni par le C.T.U.A. et un acier repéré Z contenant 0.23% de silicium (acier de type "Sandelin") et dont la composition figure dans le tableau II.51.

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu
.14	.23	.80	.02	.01	.10	.07	-	.05

Tableau II.51 : Analyse chimique de l'acier repéré Z

b/ résultats présentés

Après découpe, enrobage, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au nital, nous avons étudié en microscopie optique et à la microsonde électronique ces échantillons. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par micrométrie optique et figurent dans le tableau II.52.

Les micrographies optiques obtenues avec différents bains sont présentées sur les figures II.53, II.54 et II.55 en ce qui concerne le fer ARMCO. Celles des aciers 6 et Z sont présentées sur la figure II.56. L'étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée sur l'échantillon 3.60 (fer ARMCO galvanisé en bain Zn-0.06%Ni-0.06%Al pendant 1 heure) et est présentée sur la figure II.57.

Les micrographies optiques et électroniques nous amènent à différentes observations intéressantes :

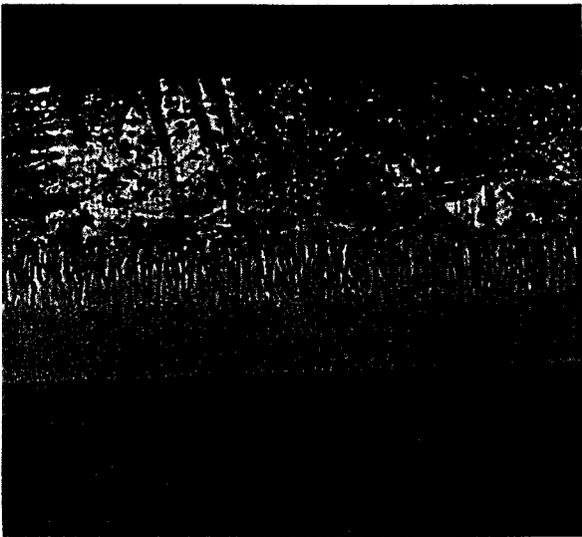
* l'aspect de la couche de ζ se modifie considérablement avec l'apport d'aluminium qui lui fait perdre son aspect régulier décrit au chapitre II.1., avec apparition de "dents". Cette transformation devient très nette avec le bain repéré 3 contenant le plus d'aluminium.

* le nombre de mattes riches en nickel diminue fortement avec l'apport d'aluminium et ceci quel que soit le temps d'immersion.

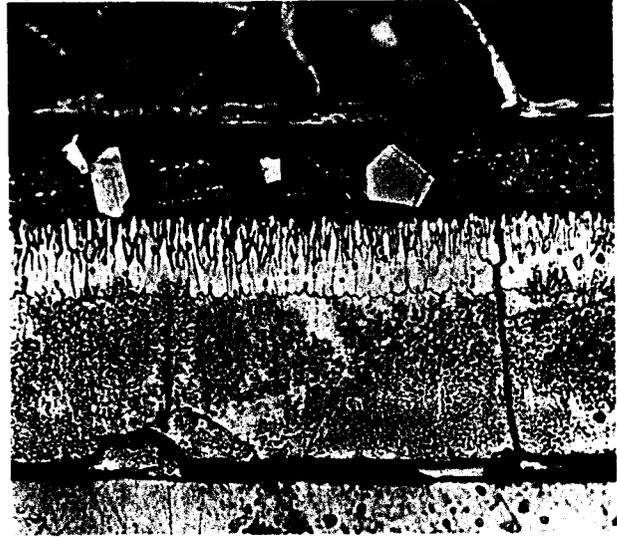
rep.	ép.totale	ép.delta	ép.dzeta
1.5	71 μm	22 μm	15 μm
1.15	86 μm	38 μm	18 μm
1.60	184 μm	76 μm	20 μm
1.120	243 μm	100 μm	26 μm
2.5	69 μm	17 μm	20 μm
2.15	118 μm	44 μm	20 μm
2.60	152 μm	84 μm	24 μm
2.120	220 μm	126 μm	24 μm
3.5	80 μm	17 μm	18 μm
3.15	162 μm	47 μm	14 μm
3.60	175 μm	87 μm	22 μm
3.120	167 μm	126 μm	28 μm
acier 6	118 μm	45 μm	20 μm

Tableau II.52 : épaisseur des couches de composés intermétalliques - influence de l'addition d'Al (repérage : x.yyy signifie bain n°x pendant yyy minutes)

* on voit apparaître pour les plus fortes teneurs en aluminium dans le bain, des petites particules flottantes dans le liquide, au voisinage de la couche ζ et allant même au contact de la couche de δ_1 . Ce fait est caractéristique des phénomènes de diffusion à l'intérieur d'un système quaternaire où l'on peut avoir un équilibre entre trois phases distinctes.

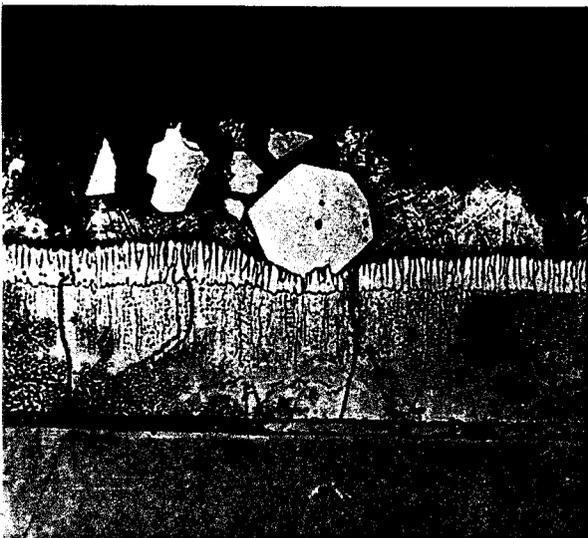


immersion 5 minutes

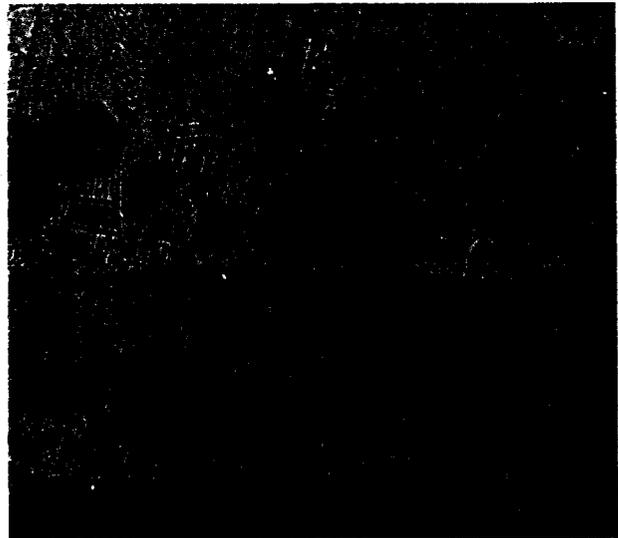


immersion 15 minutes

50 μm



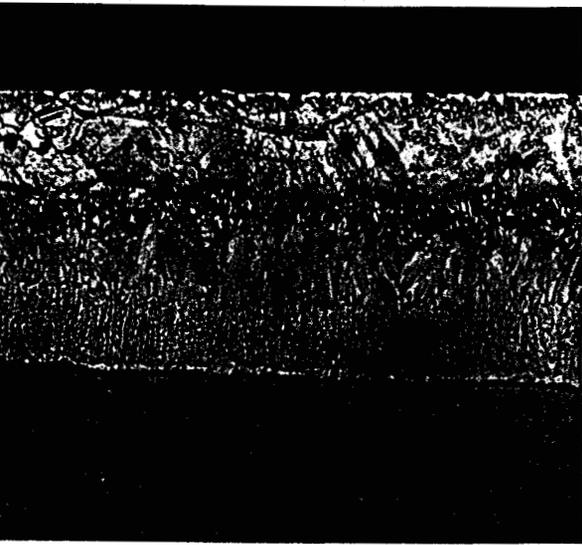
immersion 60 minutes



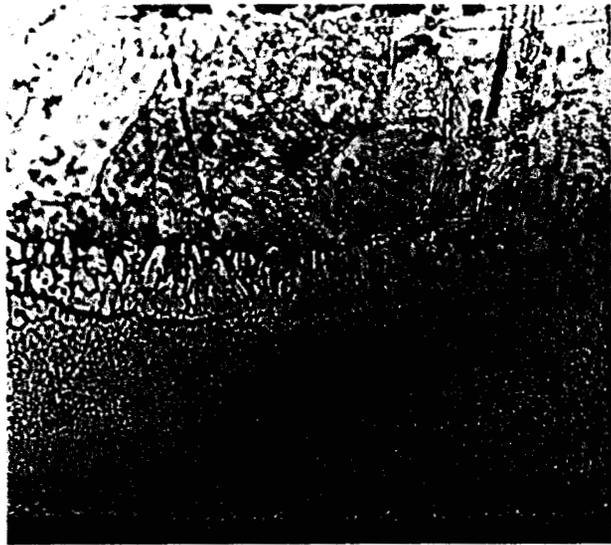
immersion 120 minutes

100 μm

Figure II.53 : Addition d'aluminium au bain de zinc-nickel
Galvanisation à 450°C de fer ARMCO
en bain de Zn - Ni0.09% - Al0.016%

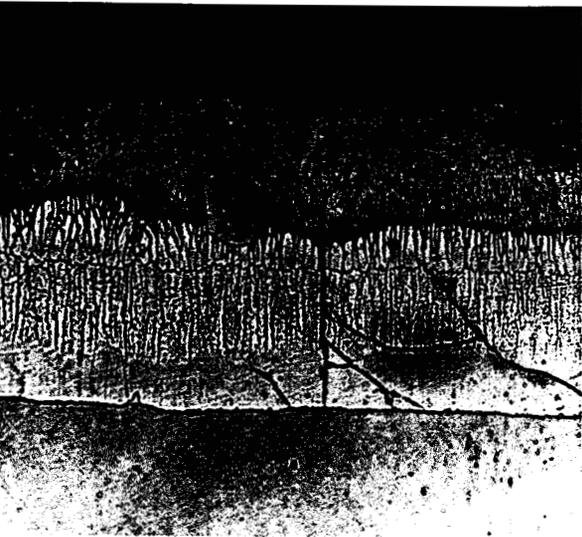


immersion 5 minutes



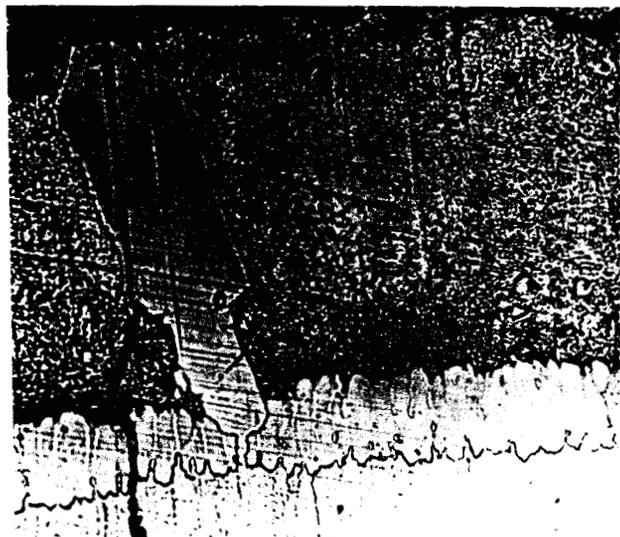
immersion 15 minutes

50 μm



immersion 60 minutes

100 μm



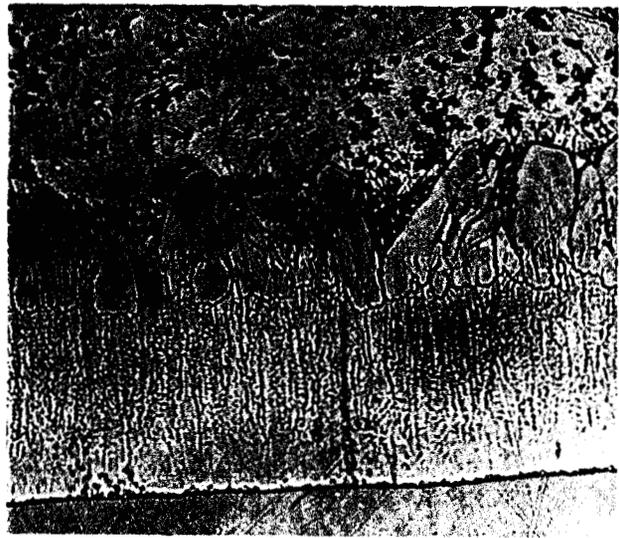
immersion 120 minutes

50 μm

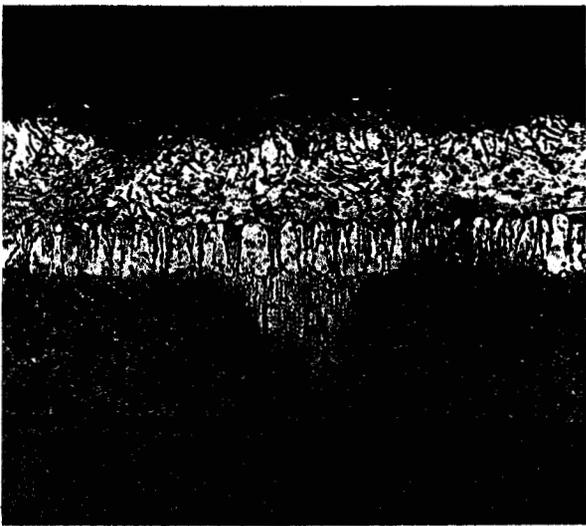
Figure II.54 : Addition d'aluminium au bain de zinc-nickel
Galvanisation à 450°C de fer ARMCO
en bain de Zn - Ni0.074% - Al0.041%



immersion 5 minutes

50 μ m

immersion 15 minutes



immersion 60 minutes

100 μ m

immersion 120 minutes

Figure II.55 : Addition d'aluminium au bain de zinc-nickel
Galvanisation à 450°C de fer ARMCO
en bain de Zn - Ni0.063% - Al0.058%

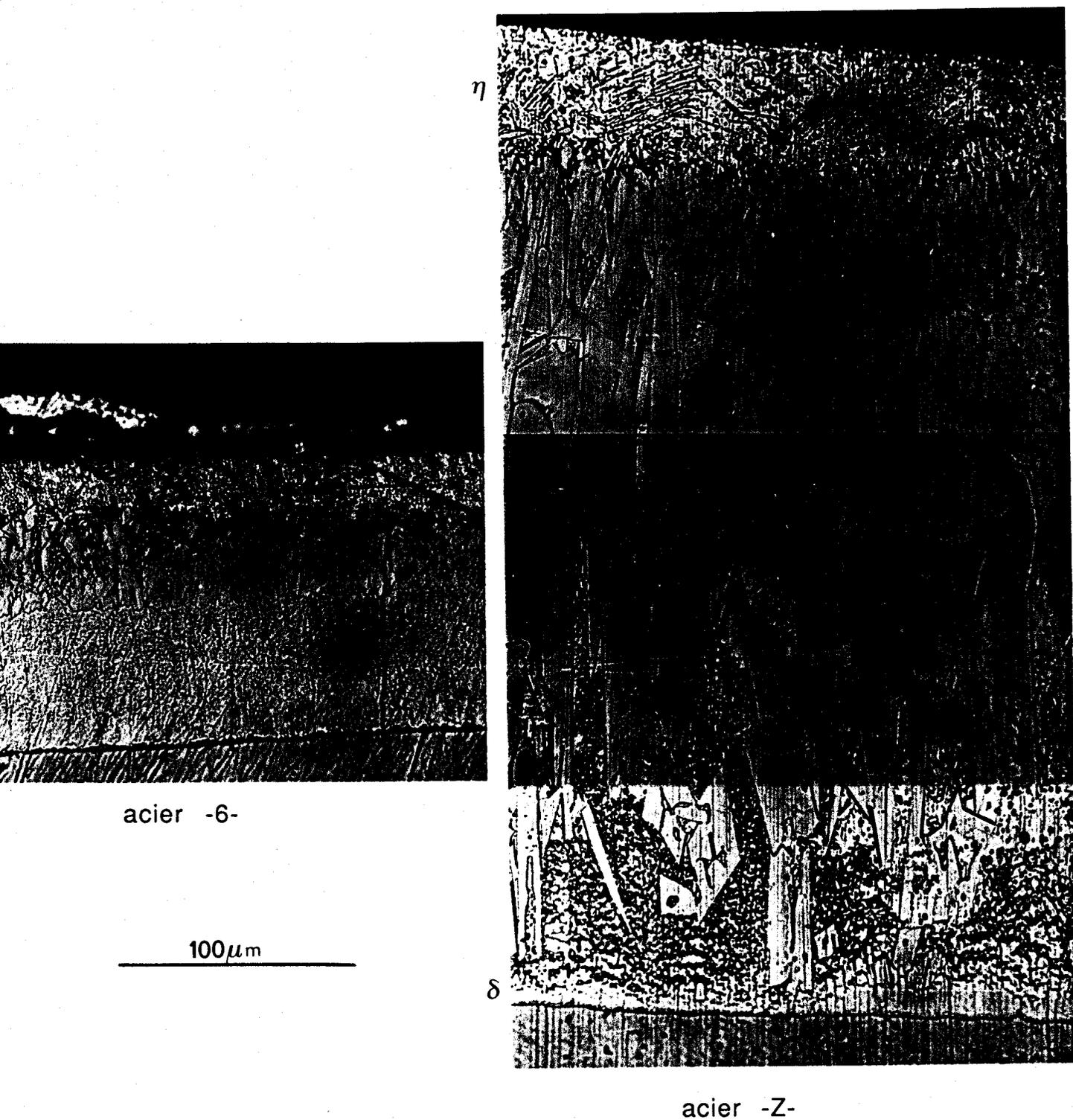


Figure II.56 : Addition d'aluminium au bain de zinc-nickel
Galvanisation à 450°C de l'acier 6 et de l'acier Z pendant 15 minutes
en bain de Zn - Ni0.074% - Al0.041%

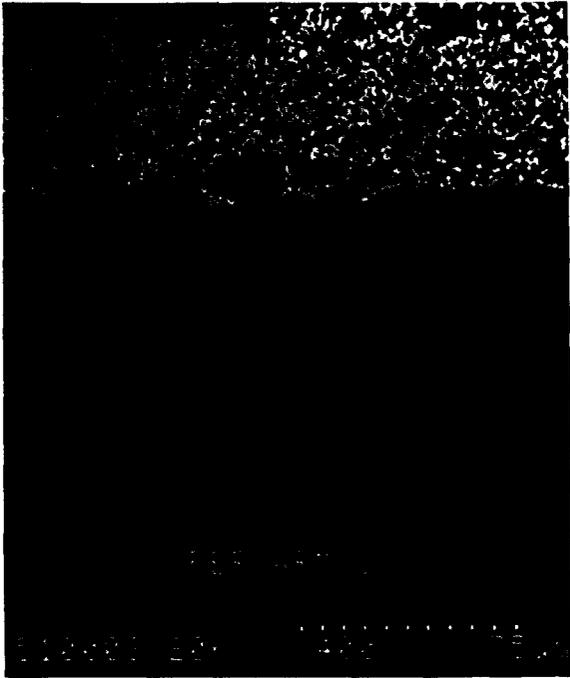


Figure II.57 : Images en microscopie électronique à balayage de l'échantillon de fer ARMCO immergé en bain de Zn-0.063%Ni-0.058%Al à 450°C

La courbe présentée sur la figure II.58 donne l'influence de la teneur en aluminium dans le bain de zinc additionné de nickel, pour une galvanisation à 450°C pendant 15 minutes, en considérant la somme %Al + %Ni comme constante.

Nous pouvons remarquer qu'en augmentant la teneur en aluminium du bain, l'épaisseur de la couche de δ_1 croît légèrement tandis que celle de ζ a plutôt tendance à diminuer. Par contre, l'épaisseur totale du revêtement augmente nettement avec l'apport d'aluminium. Cependant, même pour des fortes teneurs en aluminium, celle-ci demeure compatible avec les exigences industrielles présentées au chapitre I.

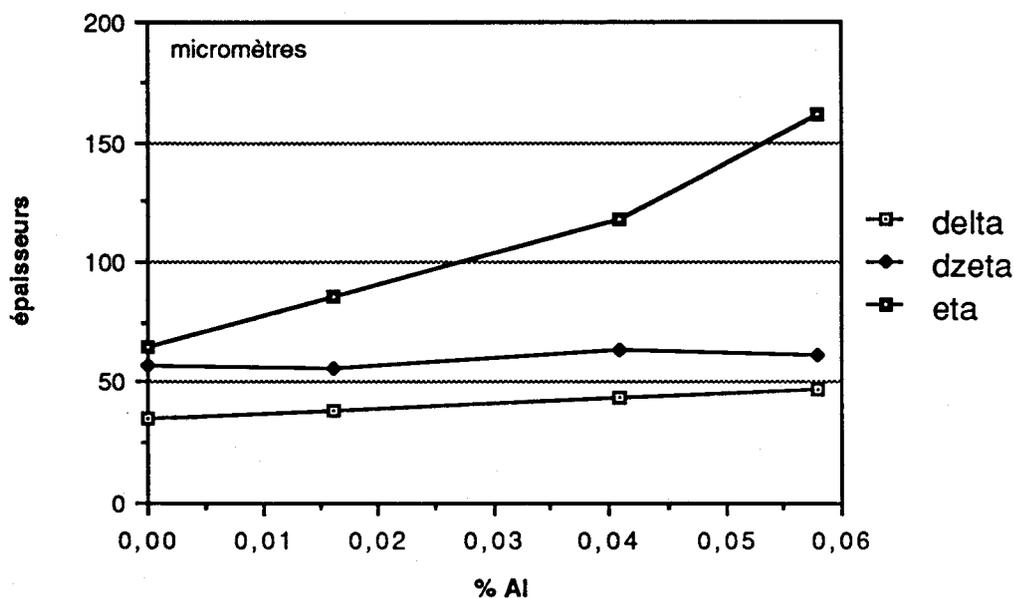


Figure II.58 : Influence de la teneur en Aluminium dans le bain de zinc-0.1%nickel immersion de fer ARMCO à 450°C pendant 15 minutes

L'échantillon repéré 3.60 a été étudié également par microanalyse. Celle-ci révèle que les grosses mattes riches en nickel contiennent 1.5% Ni et 0.7% Al; les petites particules éparpillées dans le liquide ou au contact de ζ ont une teneur identique en aluminium et en nickel, de l'ordre de 0.8%. Il s'agit donc du composé intermétallique δ_1 du système Fe-Zn, ce qui confirme nos observations micrographiques précédentes.

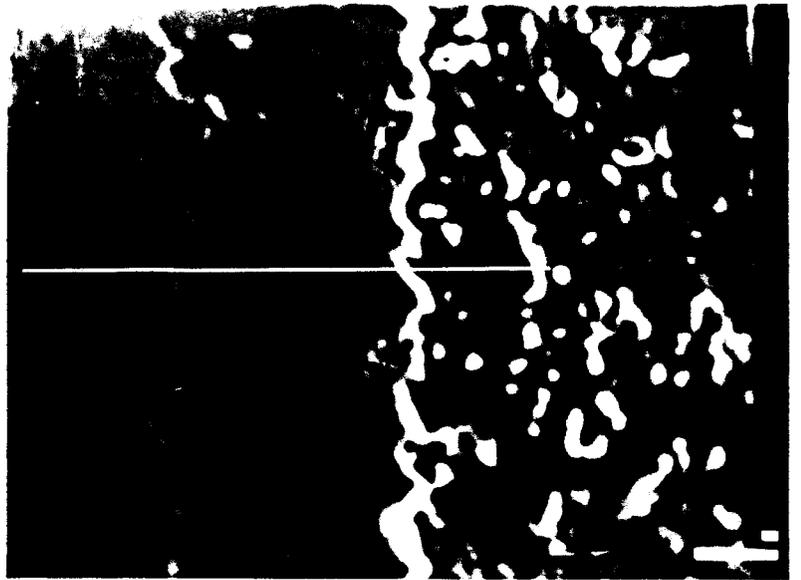
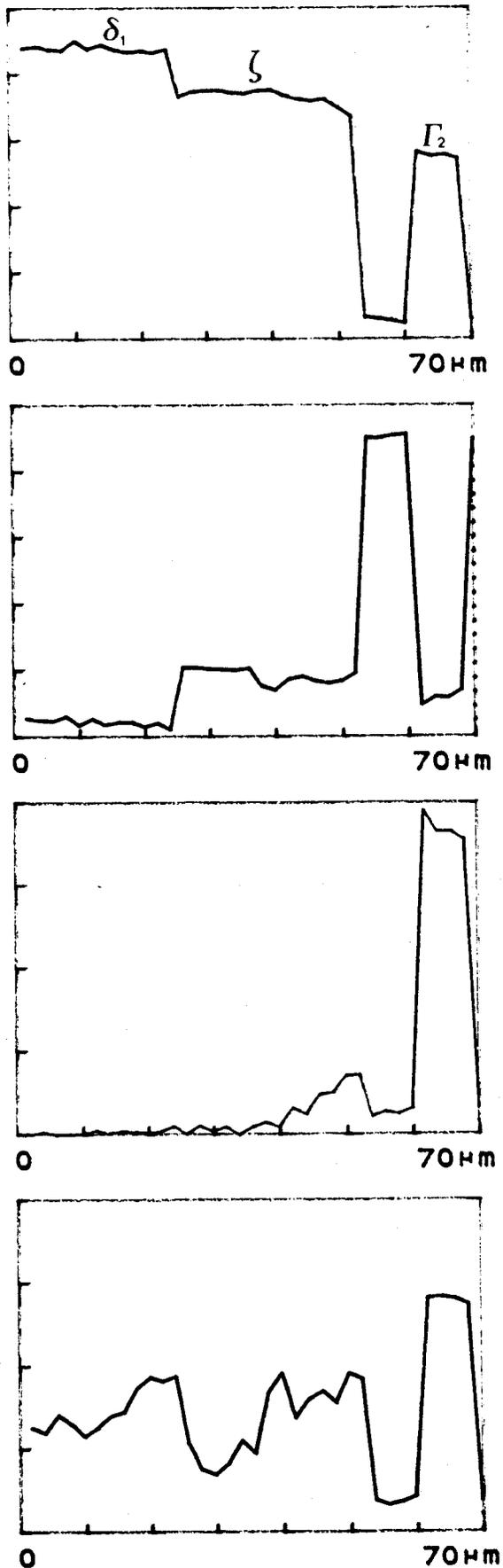


image en électrons secondaires
g = 1000

Figure II.59 : Profil d'analyse
Fer ARMCO immergé 1 heure à 450°C
en bain Zn-0.06%Ni-0.06%Al

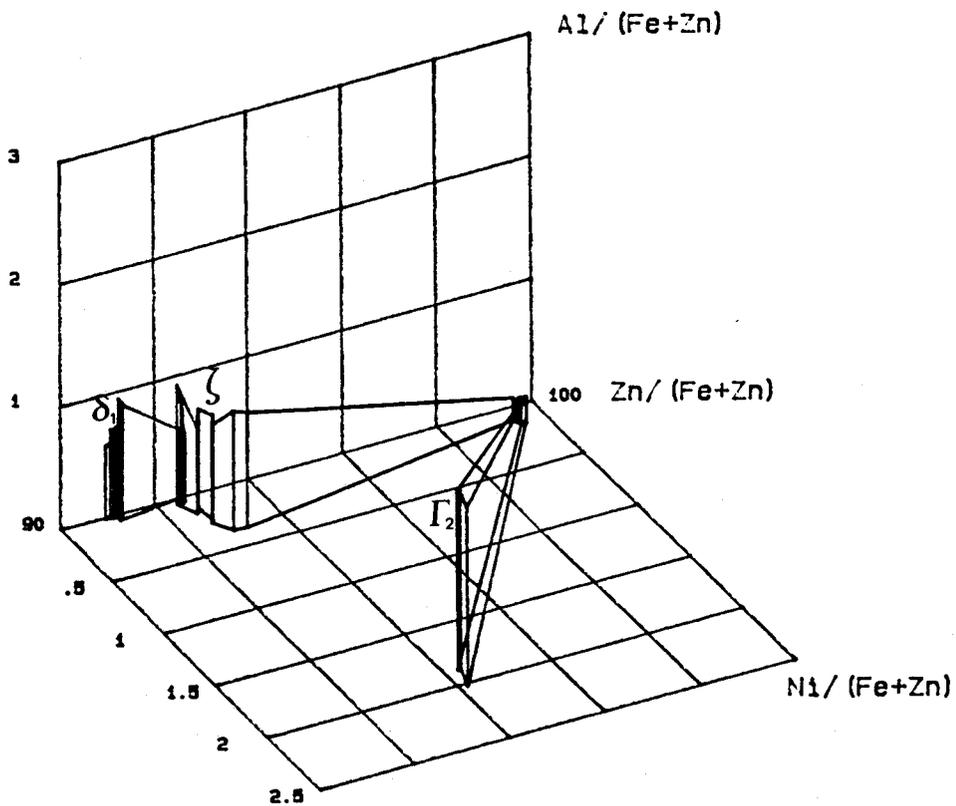
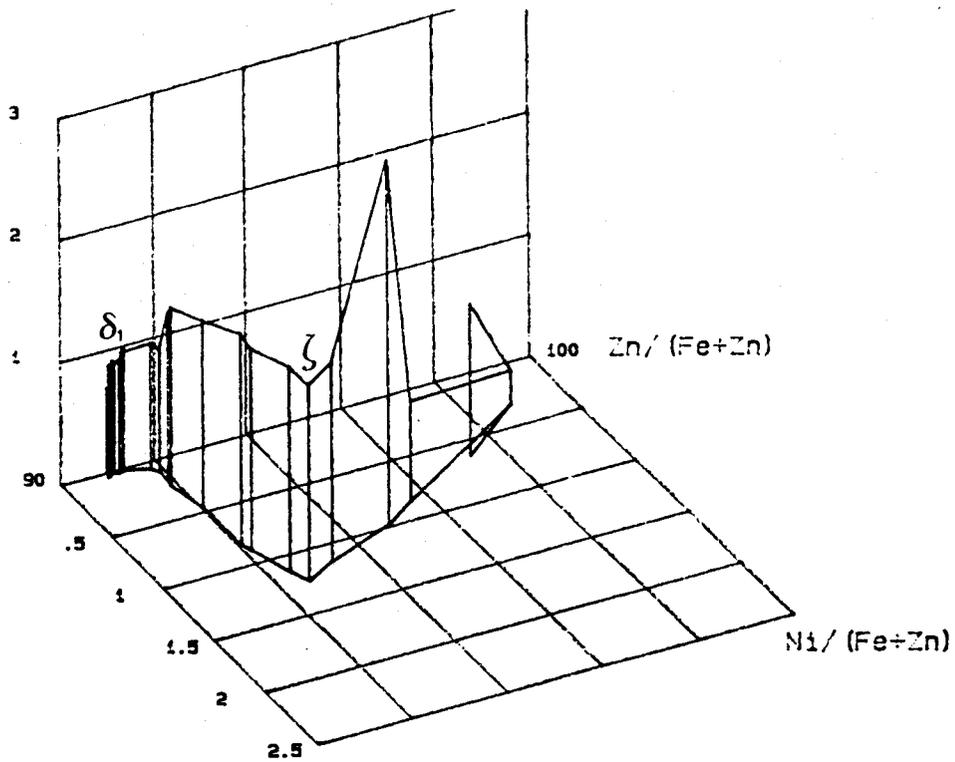


Figure II.60 : Chemins d'analyse dans le diagramme quaternaire
Fe-Zn-Ni-Al à 450°C
Immersion de fer ARMCO dans du Zn-0.06%Ni-0.06%Al

Un trajet d'analyse δ_1 - ζ -liquide, dont un à travers une matte de type Γ_2 riche en nickel nous a permis de vérifier nos affirmations : les profils de concentration sont présentés sur la figure II.59 et les tracés à 450°C, dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al sur la figure II.60. On y remarque le passage dans les différents domaines monophasés δ_1 , ζ , η et Γ_2 .

II.4.3. Conclusions

Le but poursuivi dans cette partie était de comprendre l'influence de l'addition d'élément d'alliage, soit d'un point de vue sidérurgique (addition à l'acier), soit d'un point de vue galvanisation (addition au bain).

Nos premières conclusions concernent les aciers doux industriels, généralement utilisés en galvanisation classique : les teneurs en silicium et en manganèse ne sont pas suffisantes pour influencer de façon sensible la galvanisation en bain de zinc additionné de nickel. Par contre, avec des teneurs plus importantes, la galvanisation d'alliages synthétiques a donné des résultats intéressants, quoique la formation des mattes de galvanisation ne semble pas influencée par les éléments d'alliage.

L'addition au bain de zinc additionné de nickel d'éléments d'alliage tels que le sodium ou le titane n'a pas donné de résultats intéressants étant donné que ces éléments sont générateurs d'autres types de mattes tout aussi importantes en taille et de même localisation. Cependant, l'addition d'aluminium dans le bain supprime l'apparition des mattes en raison de son affinité relativement importante pour le fer et pour le nickel. L'aluminium présente également l'intérêt d'éliminer les sous-épaisseurs engendrées par le nickel lors de la galvanisation d'acier à faible teneur en silicium.

II.5. Discussion-Conclusion du chapitre II

Nous avons discuté dans cette partie de l'influence de paramètres tels que le temps, la température de galvanisation, l'addition d'élément d'alliage et les vibrations des pièces sur la formation et la croissance des mattes des bains de zinc additionné de nickel.

En résumé, nous avons montré par une manipulation ayant trait à la cinétique du phénomène, que les mattes ne se forment qu'à partir d'un temps évalué à 15 minutes. Ce temps correspond également à la brusque rupture de pente visible sur la croissance de ζ .

Au tout premier temps de la galvanisation, juste après l'immersion de la pièce dans le zinc nickel, FERRIER et GALDON [10] ont montré que c'est le composé ζ qui se forme le premier puisque c'est lui le composé le plus riche en zinc. Ensuite, et pour des temps inférieurs à 15 minutes, le composé δ_1 se forme aux dépens de ζ . La vitesse du front ζ -liquide étant constante, on observe donc un fléchissement de l'épaisseur de cette couche ζ alors que δ_1 suit une loi classique de diffusion à l'état solide en racine du temps. Au bout de 15 minutes, par des phénomènes de sursaturation locale en Fe et en Ni, des germes de Γ_2 peuvent se développer. Ces germes donnent naissance à une nouvelle couche discontinue de composé intermétallique, comme l'a montré l'expérience de saturation. La croissance de cette couche inhibe de façon totale ou quasi-totale la croissance de ζ et pour cette raison, nous observons un palier ou une très faible augmentation de l'épaisseur de ζ .

De plus, la formation des mattes de galvanisation est étroitement liée à la température d'immersion. La précipitation est favorisée par un abaissement de température comme l'ont montré nos expériences basées sur les gradients de température qui simulent les conditions industrielles de galvanisation.

En résumé, hormis les mattes qui se forment sur les parois des cuves, celles susceptibles d'être gênantes se forment généralement sous l'influence de gradients thermiques. Ceux-ci donnent naissance,

d'après les lois d'équilibre, à des sursaturations en éléments d'alliage. La précipitation, que se soit dans le système binaire Fe-Zn ou dans tout autre système ternaire Fe-Zn-X, est donc favorisée par ce phénomène.

Après avoir identifié les mattes des différents bains de galvanisation, en les extrayant de leur gangue de zinc, nous sommes donc en mesure de présenter certains résultats qui expliquent leur formation. Malheureusement, ces différents phénomènes sont inhérents aux procédés utilisés (différents bains) et aux différentes installations (cuves, chauffage, cadences industrielles...). Nous avons donc envisagé deux méthodes afin de modifier la nature ou tout au moins le nombre des mattes. Les essais de vibrations des pièces ont donné des résultats très intéressants et prometteurs puisque cette méthode a d'ores et déjà été testée en sites industriels. La seconde méthode, basée sur l'utilisation simultanée de nickel et d'aluminium comme éléments d'addition au bain de zinc, nous laisse entrevoir une piste qu'il ne faut pas négliger. Les mattes sont toujours présentes, mais de taille plus modeste et de nature différente. Les mesures d'épaisseur ont montré d'excellents résultats au regard des aciers couramment utilisés en galvanisation.

Cependant, toutes ces considérations sont basées sur l'établissement des différents diagrammes d'équilibre entre phases, qu'ils soient binaires, ternaires ou quaternaires. Une meilleure connaissance de ceux-ci ne peut que nous mener à une bonne compréhension des phénomènes observés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- | 1 | **HANAWALT et al**
Anal. Chem., 10, 475-512 (1938)
- | 2 | **SWANSON, TATGE**
J.C. FEL. Reports, NBS (1951)
- | 3 | **P.J. BROWN**
Acta Cryst. (1962), 15, 608
- | 4 | **P.J. GELLINGS, E.W. DEBREE, G. GIEMAN**
Z. Metallkde, Bd 70 (1979), HS p.312
- | 5 | **A.S. KOSTER, J.C. SCHOONE**
Acta Cryst. (1981), B37, 1905-1907
- | 6 | **O.ABDESSEMED**
Thèse, Lille (1987)
- | 7 | **G. BASTIN, F.J.J. VAN LOO, G.D. RIECK**
Z. Metallkde, Bd65 (1974), H.10
- | 8 | **U.G. TCHISSAMBOT**
Thèse, Lille (1988)
- | 8 | **S. BELFRAGE, P. OSTROM**
15th Int. Galvanizing Conf., GE3, 1-13, Rome (1988)
- | 9 | **A. FERRIER, F. GALDON**
Convention CECA, rapport IRSID 1979
- | 10 | **J. PELERIN**
Thèse, Lille (1983)

Chapitre III

LE DIAGRAMME TERNNAIRE
Fe-Zn-Ni

PLAN DU CHAPITRE III LE DIAGRAMME TERNAIRE Fe-Zn-Ni

INTRODUCTION	149
III.1. LE DIAGRAMME TERNAIRE EXPERIMENTAL	150
<u>III.1.1. Les diagrammes binaires</u>	150
III.1.1.1. le diagramme Fe-Zn	150
<i>a/ bref historique du diagramme</i>	
<i>b/ description du diagramme</i>	
III.1.1.2. le diagramme Fe-Ni	153
III.1.1.3. le diagramme Ni-Zn	154
III.1.1.4. conclusions	156
<u>III.1.2. Expériences réalisées</u>	156
III.1.2.1. alliages Fe-Ni immergés dans du zinc	157
<i>a/ élaboration des alliages - expérimentation</i>	
<i>b/ résultats présentés</i>	
<i>c/ discussion</i>	
III.1.2.2. couples de diffusion à l'état solide et immersion d'un composite Fe-Ni	164
<i>a/ couple de diffusion δ_1-Ni</i>	
<i>b/ rivet de Fe-Ni</i>	
III.1.2.3. chemins de diffusion et équilibres entre phases	169
<u>III.1.3. Le diagramme ternaire à 450°C</u>	169
III.2. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE	171
<u>III.2.1. Le système Fe-Zn</u>	171
III.2.1.1. description du diagramme en considérant les composés comme stoechiométriques	172
III.2.1.2. description du diagramme en considérant les composés comme non stoechiométriques	173
III.2.1.3. conclusions principales	176
<u>III.2.2. Le système Ni-Zn</u>	177
III.2.2.1. introduction aux calculs thermodynamiques	177
<i>a/ métaux purs</i>	
<i>b/ la solution solide et la solution liquide</i>	

III.2.2.2. description stoechiométrique du système Ni-Zn	180
III.2.2.3. relations activité-composition	182
<u>III.2.3. Liquidus du ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C</u>	184
III.2.3.1. hypothèses simplificatrices	185
III.2.3.2. méthodes de calcul	185
III.2.3.3. résultats	186
III.2.3.4. interprétation de la formation des mattes au nickel	188
<u>III.2.4. Evaluation thermodynamique du diagramme Fe-Zn-Ni</u>	189
<u>III.2.5. Interprétation de la manipulation d'évaporation</u>	191
III.2.5.1. grandeurs caractéristiques d'une cryopompe	193
III.2.5.2. paramètres expérimentaux	194
III.2.5.3. interprétation	195
III.3. CONCLUSIONS	197
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	198

Introduction

L'interprétation des phénomènes observés lors de la galvanisation d'aciers au silicium en bain de zinc additionné de nickel, nécessite la connaissance préalable des équilibres de phase dans le système Fe-Zn-Ni à la température de 450°C.

Le seul travail effectué sur ce système ternaire Fe-Zn-Ni est celui de RAYNOR [1] qui signale à 370°C, l'existence d'une phase ternaire de composition $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$, analogue à $\text{Co}_{11}\text{Zn}_{89}$. Cette description en phase solide a été reprise dans une revue présentée par BHAN [2], mais aucun domaine d'existence n'est proposé pour cette nouvelle phase, alors que les composés intermétalliques binaires présentent tous une non stoechiométrie importante.

Plus récemment, SKENAZI [3], étudiant la galvanisation d'aciers semi-calmés au silicium en bain de zinc additionné de nickel, signale la formation de mattes dites ternaires mais sans apporter plus de précision quant à leur nature et leur composition.

Nous nous proposons donc d'analyser les équilibres de phases dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Ni à 450°C, susceptibles d'intéresser les phénomènes mis en jeu en galvanisation.¹

¹ Cette étude a fait l'objet d'une publication aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences [26].

III.1. Le diagramme ternaire expérimental

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les travaux qui nous ont servis à l'établissement du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Cette étude a été menée en considérant les diagrammes binaires Fe-Zn, Fe-Ni et Ni-Zn, en estimant les limites de phase des composés intermétalliques en présence et les différents équilibres entre eux.

III.1.1. Les diagrammes binaires

Nous allons passer en revue les différents diagrammes binaires considérés et présenter les composés intermétalliques des différents systèmes. Les hypothèses et calculs thermodynamiques feront l'objet d'une étude particulière dans le chapitre III.2.

III.1.1.1. le diagramme Fe-Zn

a/ bref historique du diagramme

Le diagramme de phase du système Fe-Zn a fait l'objet de nombreuses études et n'a cessé d'évoluer au cours du temps. Même aujourd'hui, il semble qu'il ne soit pas encore définitif, en dépit des travaux réalisés jusqu'alors.

Successivement, HANSEN [4], TRUESDALE [5] et SCHRAMM [6] décrivent en 1936 ce diagramme et présentent les composés intermétalliques que nous connaissons actuellement : η , ζ , δ , et Γ .

Par la suite, les travaux de STADELMAIER [7] et de BUHLER [8] fixèrent les compositions de ces différentes phases et notèrent des différences morphologiques suffisantes dans la phase δ_1 pour la séparer

en deux phases distinctes δ_{1p} et δ_{1k} (1970). HORSTMANN [9] présente également un nouveau diagramme la même année.

En 1972, GHONIEM [10] différencie δ_{1p} et δ_{1k} par microscopie et mesures de microdureté. Par contre, GHONIEM ne retrouve pas la phase δ_1 à haute température signalée par SCHRAMM [6], qui est depuis abandonnée.

BASTIN [11] propose en 1974 un diagramme incluant entre δ_1 et Γ une nouvelle phase baptisée Γ_1 , apparentée à Γ , dont la température de disparition est proche de 550°C.

En 1978, FERRIER [12] précise les compositions des frontières des phases Fe-Zn, et c'est finalement en 1982 que KUBASCHEWSKI [13], par une synthèse des travaux antérieurs, présente le diagramme de la figure I.3 largement usité.

b/ description du diagramme

Le diagramme de phases du système Fe-Zn, présenté sur la figure I.3 et proposé en 1982 par KUBASCHEWSKI [13], est constitué de différentes phases précédemment décrites dans nos différentes études.

Outre la phase α , deux phases Γ , baptisées Γ_1 et Γ_2 , s'étendent entre 68 et 81 at% Zn. La phase Γ_2 se décompose au dessus de 550°C en Γ_1 et δ_1 , alors que la phase Γ_1 disparaît au dessus de 782°C.

La phase δ_1 , unique, disparaît à 665°C et se situe dans la gamme de composition 86.6%-92.1 at% Zn.

La phase ζ , décrite par DAUPHIN [14], BROWN [15] et GELLINGS [16], s'étend entre 92.5 et 94% atomique en zinc.

Les caractéristiques de ces différentes phases Fe-Zn sont présentées dans le tableau III.1. Il est à noter que seule la phase Γ_2 se décompose en Γ_1 et δ alors que les autres phases ont une fusion non congruente.

phase	limites %at. Zn	symbole de Pearson	paramètres de maille (nm)	masse vol.	microdureté HV25
η	99.98	hP2 P6 ₃ /mmC	a = 0,266 c = 0,495	7.14	52
ζ	92.5 - 93.93	mC28 C2/m	a = 1,0862 b = 0,761 c = 0,510 $\beta = 100^{\circ}32'$	7.18	150
δ_1	86.5 - 92	hP555 P6 ₃ mc	a = 1,28 c = 5,7	7.25	320 à 400
Γ_2	78.57 - 81	CF408 F4 ₃ m	a = 1,7963	7.20	550
Γ_1	68.2 - 73.9	CI52 I4 ₃ m	a = 0,898	7.36	326
α	0 - 3.92	CI2 Im $\bar{3}$ m	a = 0,287	7.8	70 à 104

Tableau III.1 : Caractéristiques des phases Fe-Zn à 450°C

A 450°C, température habituelle de galvanisation, tous les composés intermétalliques du système Fe-Zn devraient être présents dans les couches de diffusion. Cependant, les composés Γ_1 et surtout Γ_2 ne sont pas visibles ou sont d'épaisseur très réduite.

III.1.1.2. le diagramme Fe-Ni

Le diagramme de phase du système Fe-Ni a été étudié par HANSEN [17] et KUBASCHEWSKI [18]. Ce dernier diagramme est présenté sur la figure III.2. La réaction péritectique entre la phase liquide et le fer- δ pour donner la forme γ a été étudiée par analyse à la microsonde électronique par SCHURMANN [19].

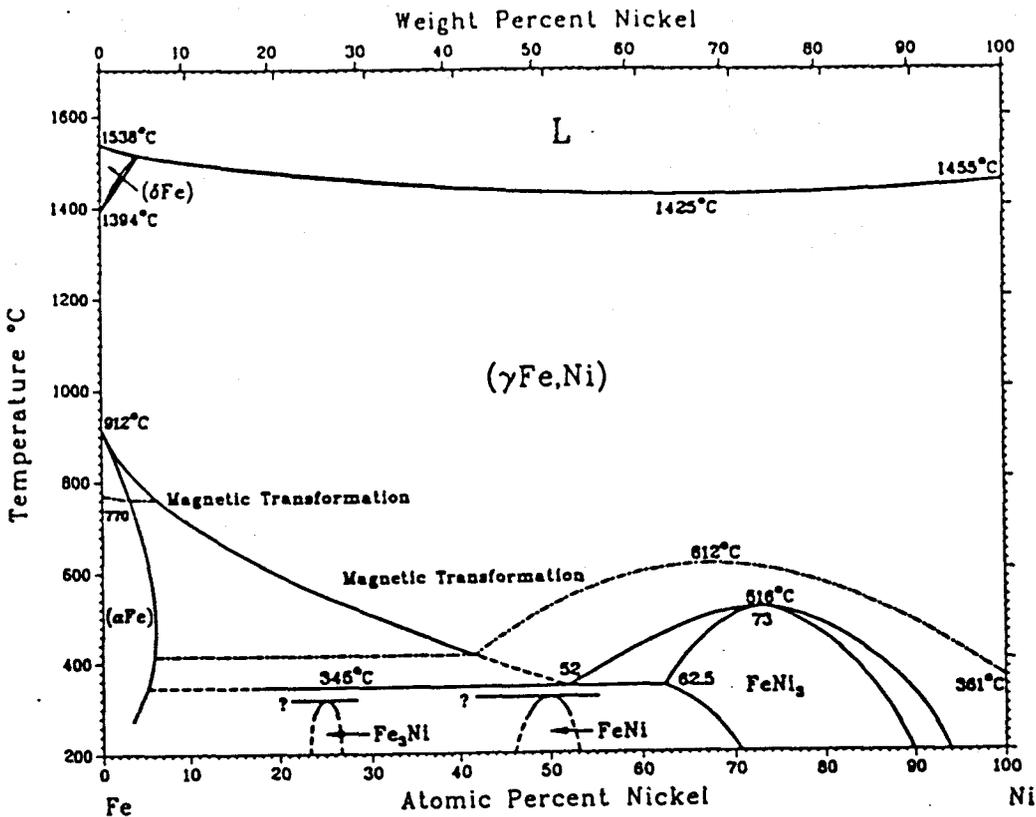


Figure III.2 : Diagramme d'équilibre Fe-Ni [18]

L'existence possible de phases ordonnées Fe_3Ni et FeNi en plus de FeNi_3 est proposée par HANSEN, qui ne les inclue cependant pas dans son diagramme. En revanche, CHAMBEROD [20] les présente, quoique les équilibres se rapportent à des phases irradiées. Le diagramme de phases établi par KUBASCHEWSKI [18] est celui généralement accepté (figure III.2). Aux plus basses températures, la transformation congruente du composé FeNi_3 a lieu vers 516°C.

III.1.1.3. le diagramme Ni-Zn

Le diagramme de phases du système Ni-Zn a fait l'objet de nombreuses investigations, notamment de la part de HANSEN [17], SCHRAMM [21], BUDUROV [22], MORTON [23] et récemment de NASH [24].

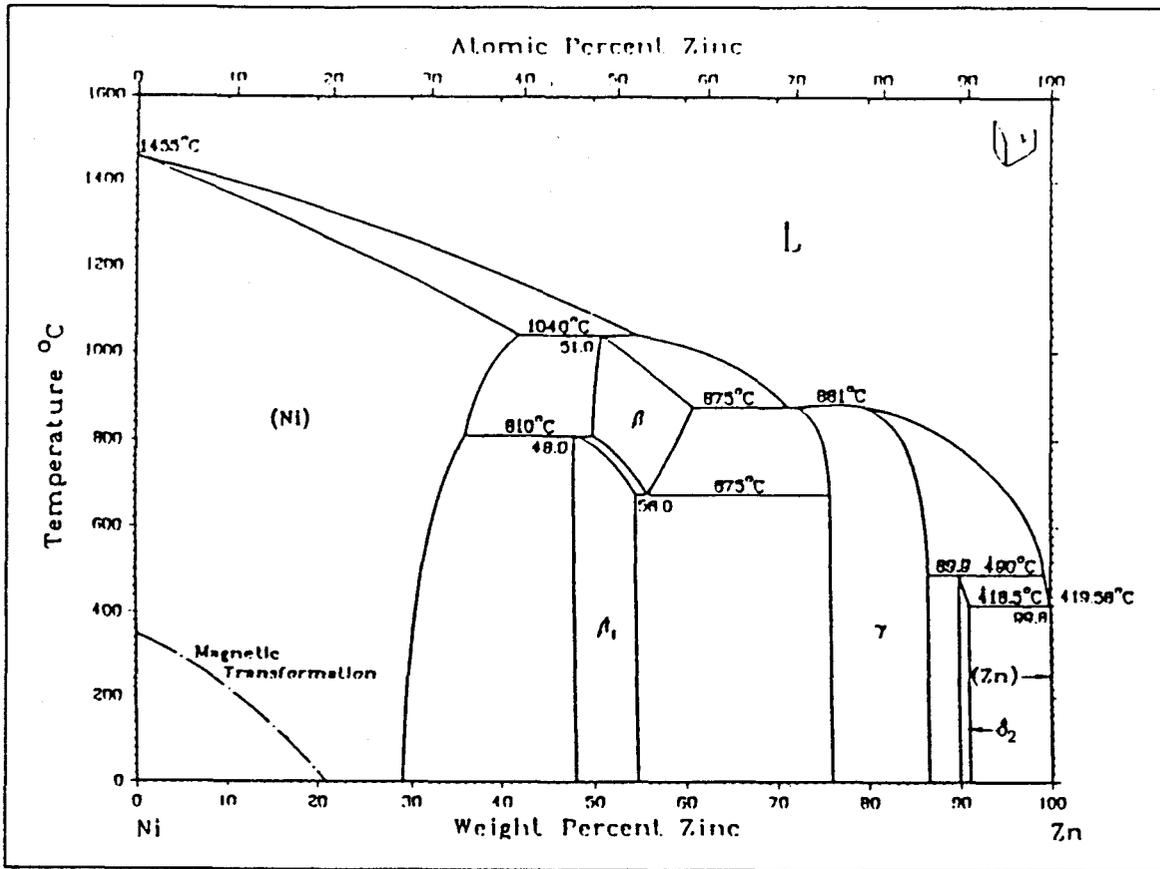


Figure III.3 : Diagramme d'équilibre Ni-Zn

Ce diagramme est présenté sur la figure III.3 et est constitué d'équilibres entre différents composés intermétalliques. Au premier abord, ce diagramme présente de grandes ressemblances avec celui du système Fe-Zn. Les caractéristiques des composés intermétalliques figurent dans le tableau III.4.

remarque : par convention et afin de ne pas le confondre avec le composé intermétallique δ_1 du système Fe-Zn, nous baptisons δ_2 le composé du système Ni-Zn à 90% atomique en zinc.

phase	limites %at. Zn	système cristallin	paramètres de maille (nm)
δ_2	88.22 - 89	mC50 C2/m	a = 1,337 b = 0,747 c = 0,765 $\beta = 111^\circ 3'$
Γ	70 - 84.97	CI52 I43m	a = 0,892
β_1	45.5 - 52	tI2 I4/mmm	a = 0,2747 c = 0,3190
β	47.5 - 58.5	CP2 Pm3m	a = 0,2914
γ -Ni	0 - 39.5	CF4 Fm3m	a = 0,3535

Tableau III.4 : Caractéristiques des phases Ni-Zn

La solution solide γ -Ni peut dissoudre jusqu'à 39.5 at% Zn à 1040°C. La solution solide β de structure identique à CsCl provient de la réaction péritectique à 1040°C :



En dessous de 675°C, β se dissocie par transformation eutectoïde en β_1 , analogue à NiZn, et Γ . A 810°C, β_1 disparaît par transformation péritectoïdique en (Ni) et β . Le composé δ_2 de structure monoclinique occupe un étroit domaine de composition. La solubilité du nickel dans le zinc liquide à 450°C est d'environ 0.6 at%.

III.1.1.4. Conclusions

L'étude bibliographique des diagrammes de phases des systèmes binaires Fe-Zn, Fe-Ni et Ni-Zn, fait ressortir l'existence de nombreux composés intermétalliques.

Certains, tels que ζ du système Fe-Zn et δ_2 du système Ni-Zn, isomorphe à CoZn_{13} , se ressemblent du point de vue structural bien que leurs systèmes cristallins soient différents. Par contre, le composé Γ_1 du système Fe-Zn et son vis-à-vis Γ du système Ni-Zn semblent identiques.

Cependant, d'après l'étude diffractométrique réalisée au chapitre II, nous pouvons d'ores et déjà affirmer que les composés ζ et δ_2 ne sont pas miscibles. Par contre, l'étude de JOHANSSON [25] concernant les analogies cristallographiques de Γ_1 -(Fe-Zn) et Γ -(Ni-Zn) montre une parenté certaine entre ces phases.

III.1.2. Expériences réalisées

Afin d'établir le diagramme ternaire Fe-Ni-Zn à 450°C et compte tenu des composés intermétalliques des différents systèmes en présence, nous avons réalisé de nombreuses immersions destinées à étudier la réaction des alliages Fe-Ni avec le zinc. Nous avons été amenés également à étudier ces réactions à partir de couples de diffusion formés de composés intermétalliques des systèmes Fe-Zn et Ni-Zn à 450°C².

III.1.2.1. alliages Fe-Ni immergés dans du zinc

Tout d'abord, et afin d'évaluer les réactions du zinc avec un substrat constitué d'un alliage fer-nickel, nous avons étudié les profils

² Cette étude a fait l'objet de deux publications [26] et [27].

de diffusion obtenus en immergeant ces alliages dans du zinc pur ou du zinc additionné de 0.1% de nickel.

a/ élaboration des alliages - expérimentation

Les échantillons synthétiques ont été élaborés par fusion sous pression réduite d'Argon, au four à induction à partir de fer et de nickel purs. Les alliages ont ensuite été homogénéisés sous argon à 1200°C pendant plusieurs jours. La vérification de l'homogénéité des produits a été réalisée à la microsonde électronique. Le tableau III.5 présente les divers échantillons obtenus et les bains de zinc utilisés.

%Ni dans l'alliage Fe-Ni :	1	12	25	50	75	95
bains de galvanisation utilisés :	Zn pur		Zn-0.1%Ni			

Tableau III.5 : Alliages Fe-Ni élaborés et bains de galvanisation utilisés

Les alliages ont subi les divers traitements chimiques classiques avant immersion dans le bain de galvanisation (Annexe 3).

Les alliages ont été galvanisés en bain de zinc pur ou en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel à 450°C pendant des temps variant de 15 minutes à 2 heures.

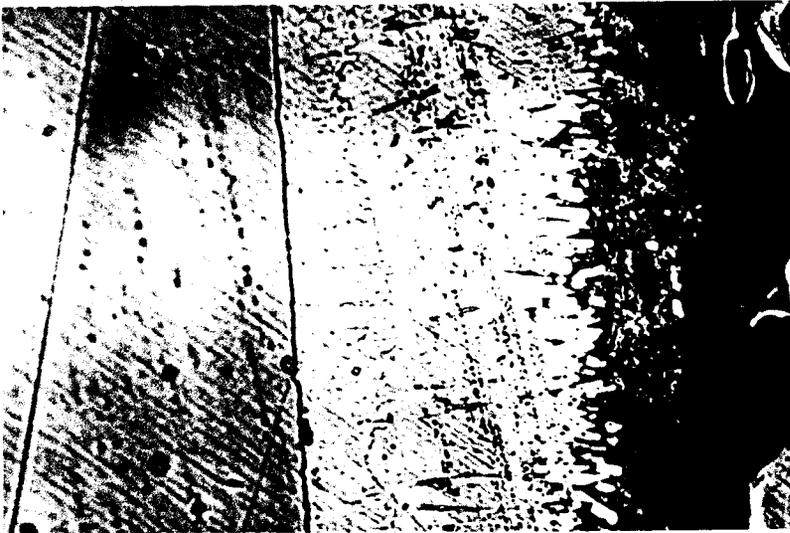
b/ résultats présentés

Après découpe, enrobage, polissage au grade 2 μ m et attaque chimique au Nital, les couches de galvanisation ont été observées par micrographie optique et électronique; les chemins de diffusion à travers les couches sont déterminés par analyse à la microsonde électronique.

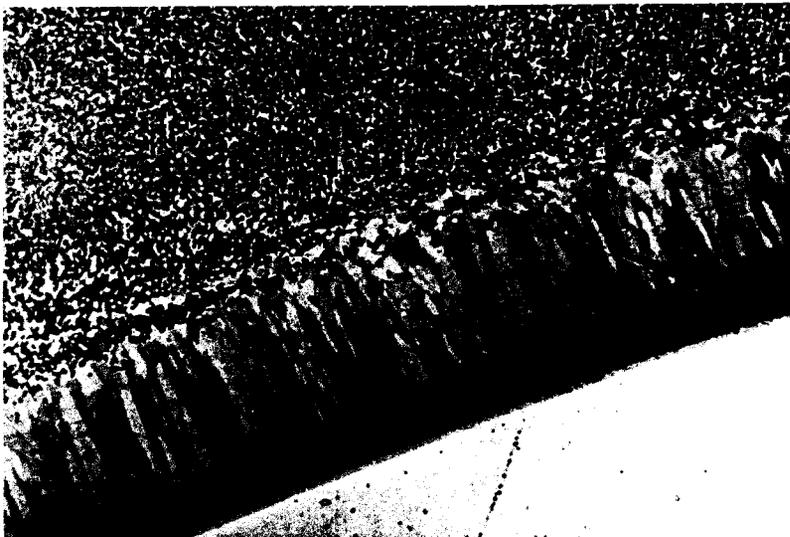
Les morphologies observées sont de trois types, dépendant de la teneur en nickel dans l'alliage qui sert de substrat :

- jusqu'à 12% de nickel dans l'alliage, le revêtement est identique à celui observé sur des aciers ou du fer pur galvanisés en bain de zinc pur (figure III.6a/). Ces morphologies ont été décrites dans le chapitre II. Nous notons simplement la présence de mattes adjacentes à la couche du composé intermétallique ζ du système Fe-Zn. Ces mattes sont celles décrites au chapitre II et identiques au composé Γ_2 .
- au-delà de 95% de nickel dans l'alliage, la morphologie observée (figure III.6b/) est identique à celle obtenue lors de la galvanisation de nickel pur : on y retrouve la succession des composés intermétalliques du système Ni-Zn décrit par NASH [24] (β_1 , Γ et δ_2).
- les alliages de composition intermédiaire présentent des couches de morphologie particulière (figure III.6c/) : sur le substrat se développe une importante couche de Γ au dessus de laquelle se forme un mélange biphasé constitué de zinc liquide et d'un composé ternaire.

Les profils de diffusion obtenus avec les trois types de revêtement sont présentés sur les figures III.7, III.8 et III.9. Les chemins d'analyse obtenus à partir des essais de diffusion sont représentés sur la figure III.10. Chaque point sur cette figure représente la composition moyenne d'un volume de quelques μm^3 et les lignes tracées à travers les trajets d'analyse représentent les chemins de diffusion caractéristiques des alliages considérés.

δ_1 ζ η 

a/ alliage Fe-1%Ni
galvanisé 15 minutes



η
 δ_2
 γ
 β_1 b/ alliage Fe-95%Ni
galvanisé 15 minutes

100 μm



$\Gamma_2+\eta$
 γ c/ alliage Fe-50%Ni
galvanisé 2 heures

500 μm

Figure III.6 : Micrographies optiques observées
sur différents échantillons Fe-Ni immergés à 450°C
en bain de zinc ou zinc-nickel

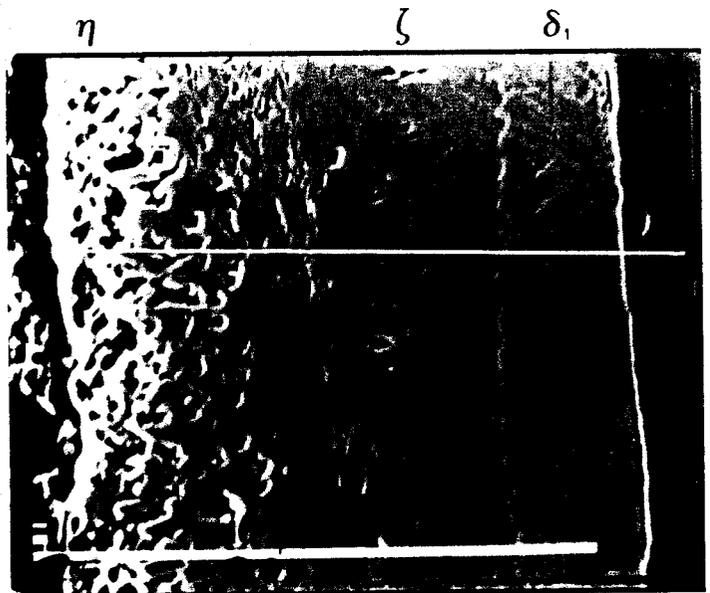
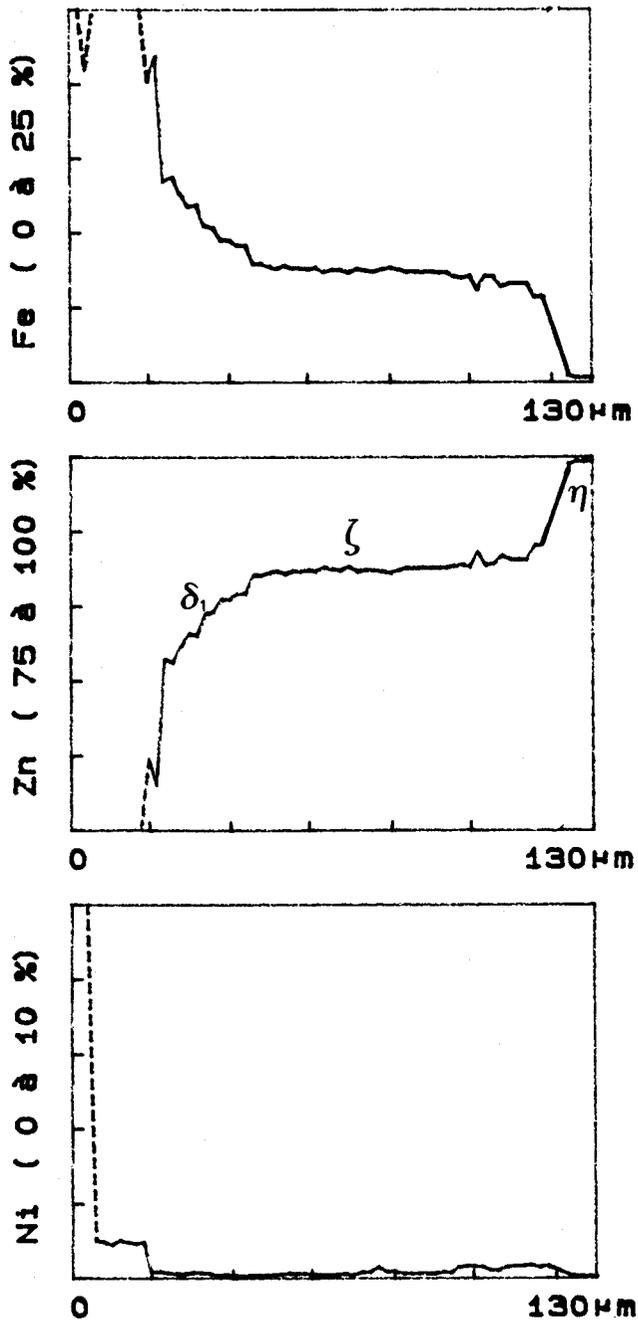


Image en électrons secondaires
g = 800

Figure III.7 : Profil d'analyse
Alliage Fe-1%Ni immergé à 450°C
pendant 15 minutes en bain de Zn-0.03%Ni

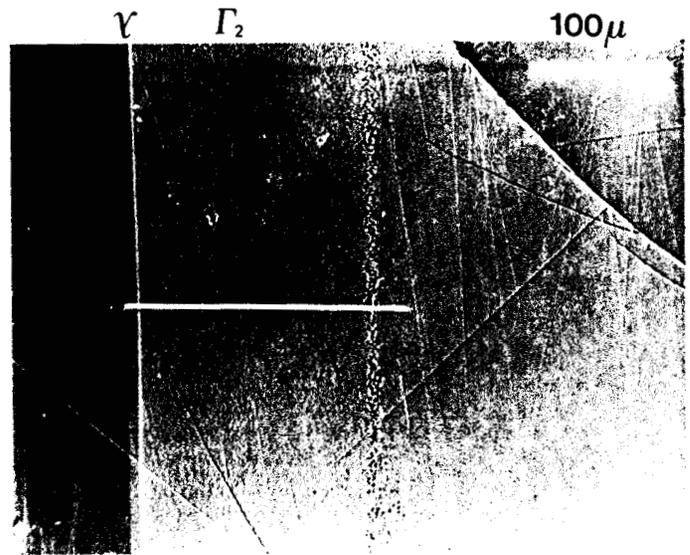
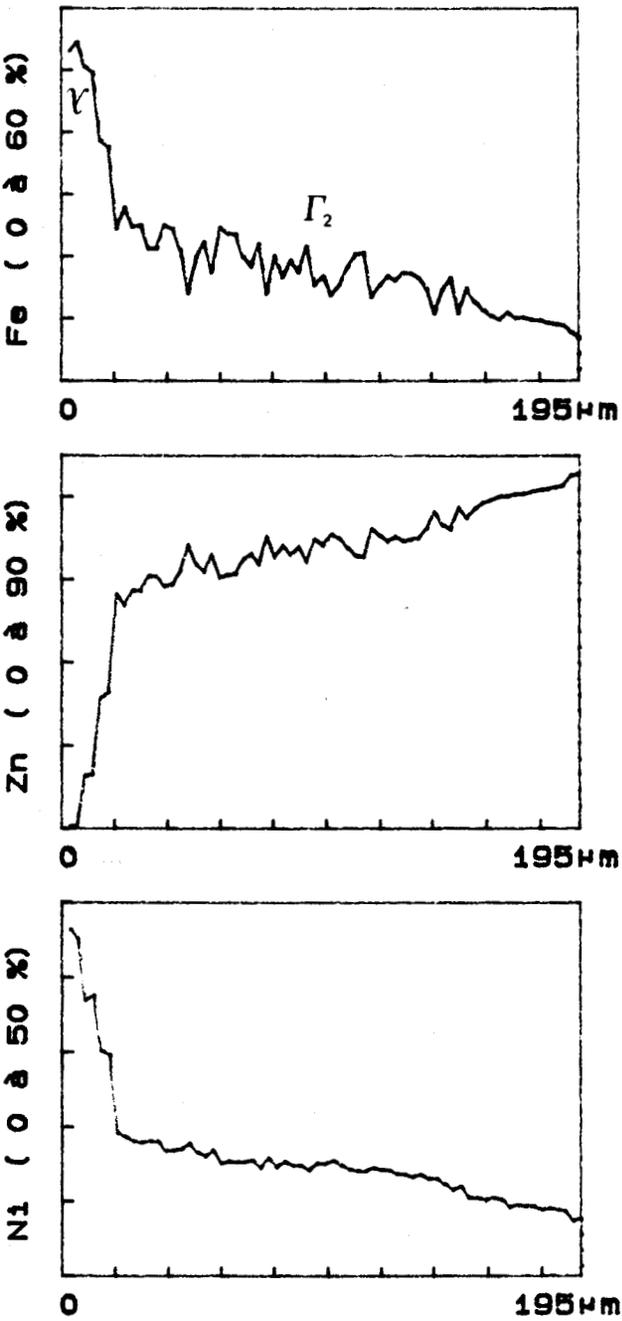


Image en électrons secondaires
g = 200

Figure III.8 : Profil d'analyse
Alliage Fe-50%Ni immergé à 450°C
pendant 48 heures en bain de Zn saturé en Ni

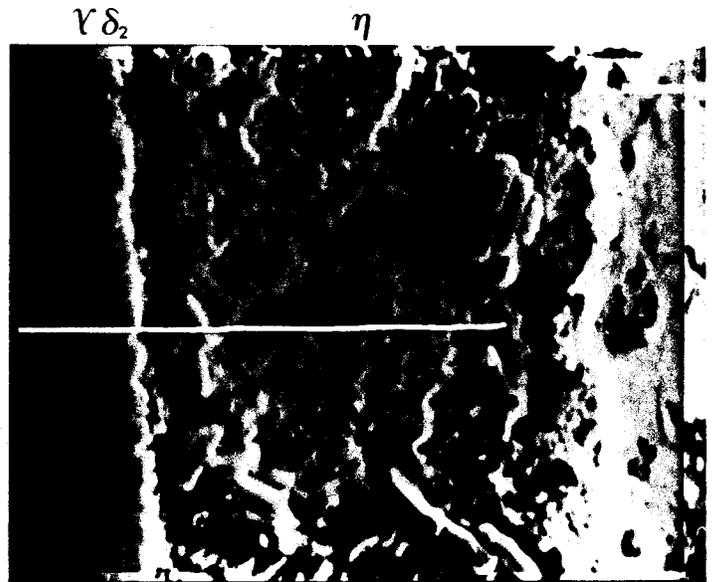
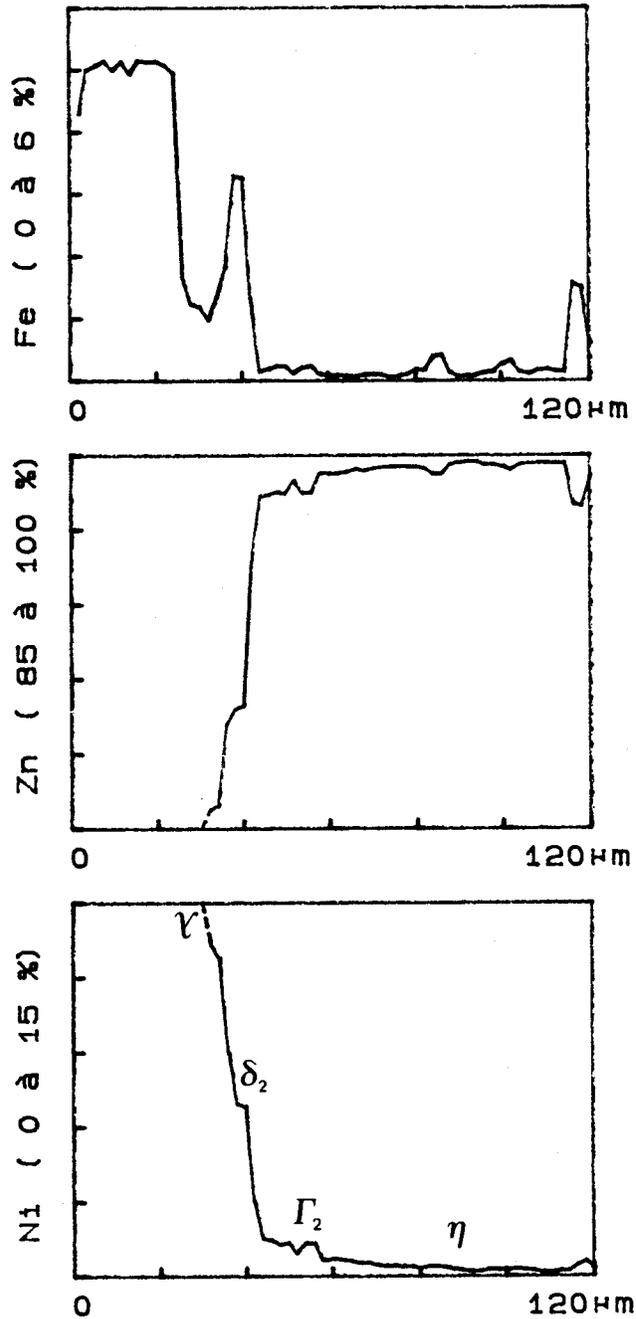


Image en électrons secondaires
10 μm g = 800

Figure III.9 : Profil d'analyse
 Alliage Fe-95%Ni immergé à 450°C
 pendant 15 minutes en bain de Zn-0.1%Ni

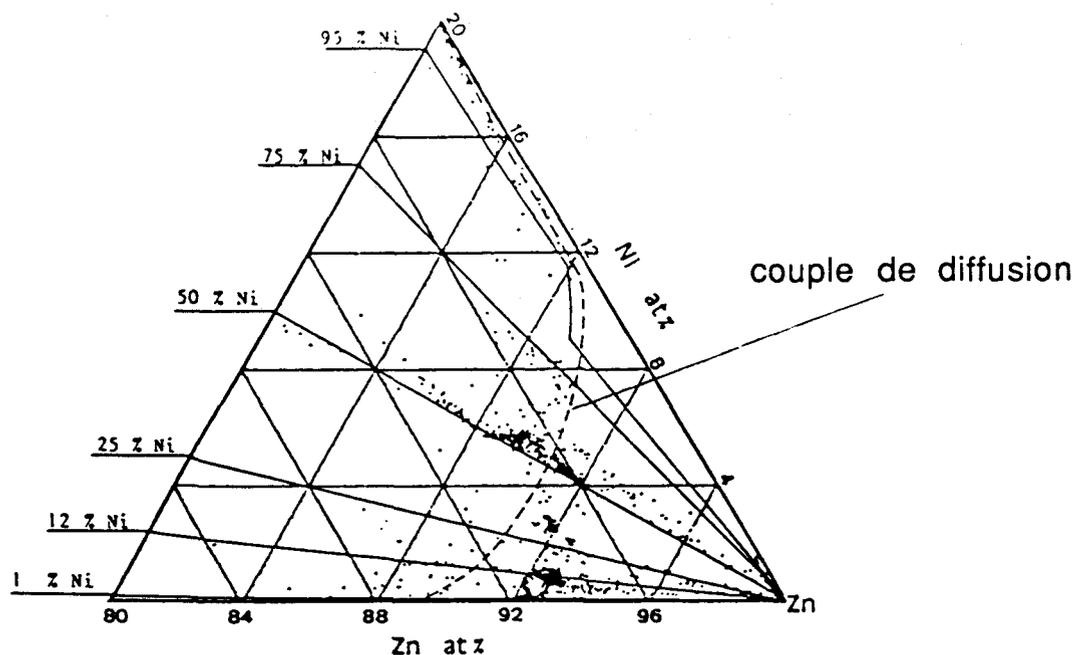


Figure III.10 : Chemins de diffusion observés à l'immersion d'alliage Fe-Ni en bain de Zn où Zn-0.1%Ni

c/ discussion

Le composé ternaire qui se forme par galvanisation d'alliages de composition intermédiaire ($12 < \%Ni < 95$), occupe un large domaine dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Isolé par recuit prolongé de la couche galvanisée pendant 5 jours à 450°C, ce composé possède un diffractogramme identique aux mattes des bains de zinc additionné de nickel et, s'indexe donc aisément dans le système cubique à faces centrées du composé intermétallique Γ_2 du système Fe-Zn (cf. chapitre II.1.).

Les chemins de diffusion observés sont en général linéaires, ce qui est un comportement tout à fait exceptionnel que l'on ne retrouve pas par exemple sur les couches de galvanisation d'alliages Fe-Si ou Fe-Al (cf. chapitre I.). La cassure observée sur le profil de diffusion de l'alliage à 95% en nickel correspond à la traversée de l'interface δ_2 - Γ_2 .

En revanche, la traversée de l'interface $\Gamma_1-\delta_2$ ne se traduit pas par une cassure dans le tracé du chemin d'analyse dans le triangle Fe-Zn-Ni, mais simplement par une discontinuité linéaire dans la composition traduisant la succession des couches.

III.1.2.2. couples de diffusion à l'état solide et immersion d'un composite Fe-Ni

Afin de différencier les morphologies obtenues dans les réactions fer-zinc avec ou sans nickel, des expériences de galvanisation ont été réalisées sur différents types de couple de diffusion.

a/ couple de diffusion δ_1 -Ni

Le schéma de l'ensemble constituant le couple de diffusion δ_1 -Ni est présenté sur la figure III.11. Le composé δ_1 a été obtenu par polissage d'un revêtement galvanisé épais et est directement au contact d'une plaque de nickel pur.

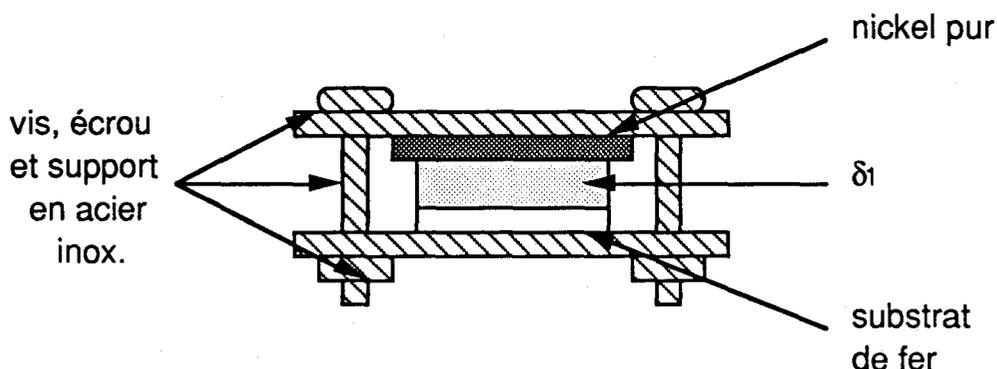
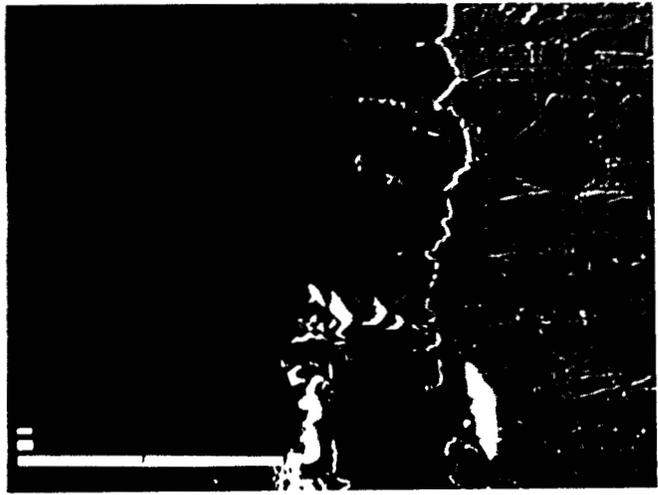


Figure III.11 : Montage du couple de diffusion δ_1 -Ni

L'ensemble a été traité dans une ampoule scellée sous vide, pendant plusieurs jours à 450°C.

Après traitement, découpe, enrobage, polissage au grade 2 μm et attaque chimique au Nital quelques secondes, l'échantillon a été étudié en micrographie optique et a été examiné à la microsonde électronique.



a/ micrographie optique
g = 200

b/ image en électrons secondaires
g = 400

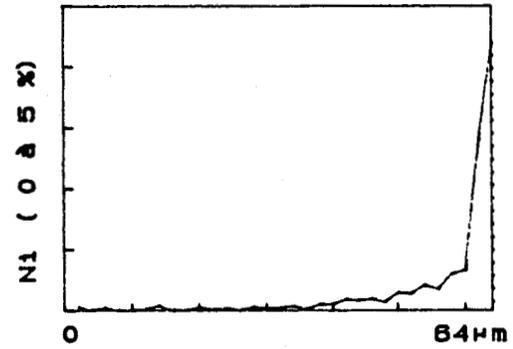
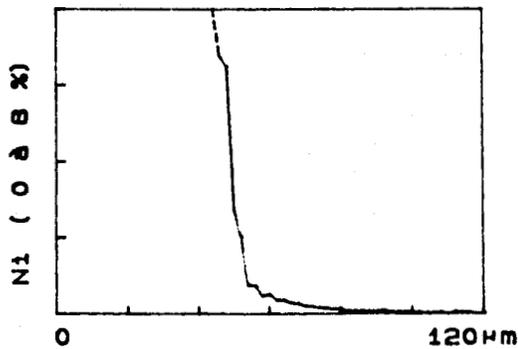
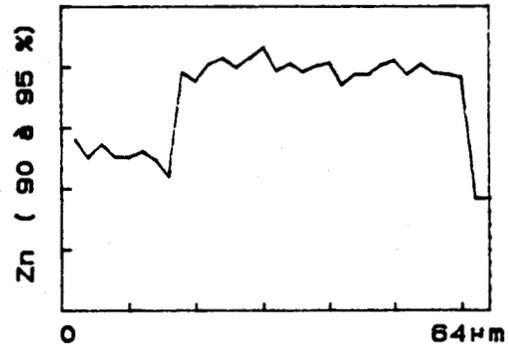
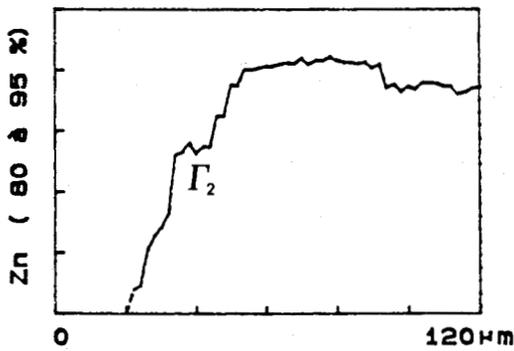
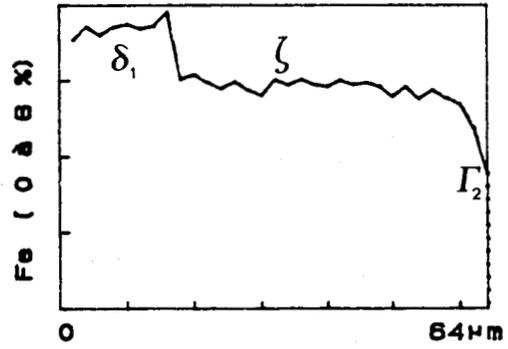
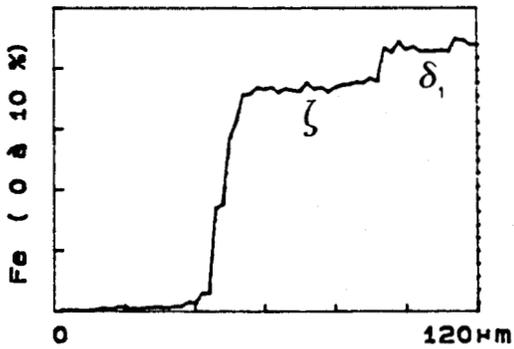


Figure III.12 : Analyses optique et microélectronique à la microsonde électronique du couple de diffusion δ_1 -Ni

Ces examens sont présentés sur la figure III.12; sur le diagramme de la figure III.10, la ligne en tirets symbolise le chemin de diffusion obtenu avec cet échantillon.

Le chemin de diffusion passe successivement par les couches de composés intermétalliques Γ_1 , δ_1 du système Fe-Zn, par le composé ternaire précédemment identifié comme Γ_2 et par les composés intermétalliques δ_2 , Γ et β_1 du système Ni-Zn.

b/ rivet de Fe-Ni

Une plaque de fer ARMCO contenant un rivet de nickel a été immergée dans un bain de zinc additionné de 0.1% de nickel pendant 60 minutes. Le schéma de l'échantillon et du plan de coupe qui a permis l'observation micrographique est présenté sur la figure III.13.

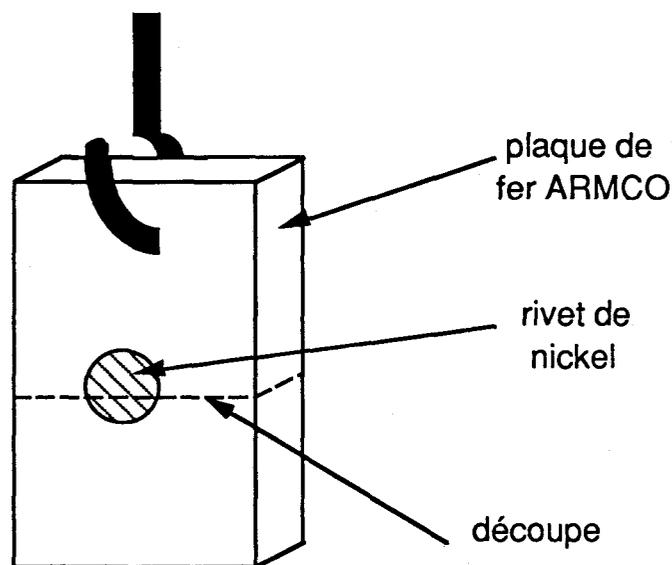
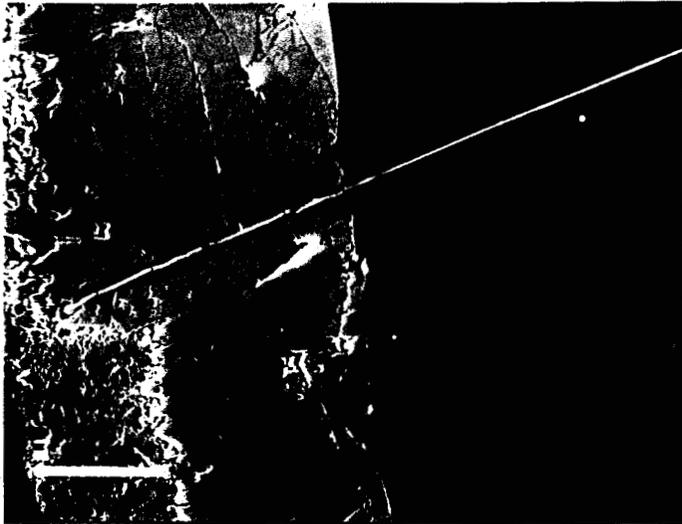
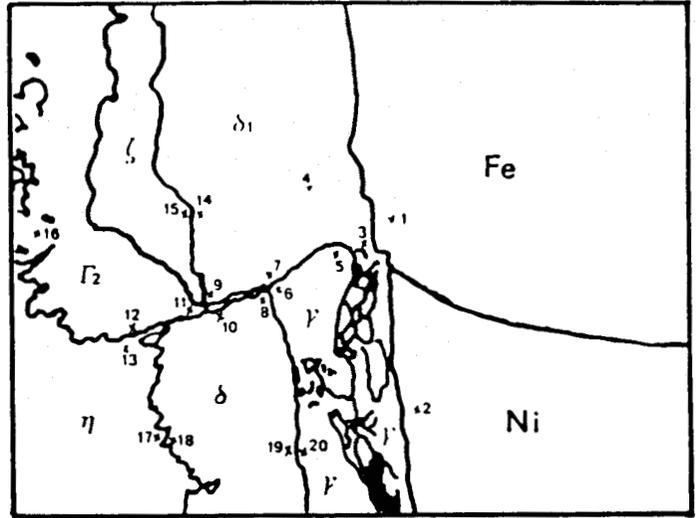


Figure III.13 : Rivet de nickel dans la plaque de fer ARMCO
schéma de la découpe permettant l'observation

Les examens réalisés à la microsonde électronique (image en électrons secondaires, images X et analyses ponctuelles) sont présentés à la figure III.14. Les points d'analyse sont reportés sur le triangle de la figure III.15.



a/ image électrons secondaires g=200



d/ schéma morphologique



b/ image X en Fe



c/ image X en Ni

pt.	%Fe	%Zn	%Ni
1	99.98	0.05	0.07
2	0.05	0.17	99.78
3	13.44	86.08	0.48
4	12.66	87.32	0.02
5	0.66	82.55	16.79
6	0.27	84.03	15.69
7	5.09	88.82	6.09
8	0.16	87.12	12.72
9	6.18	89.94	3.88
10	0.14	87.43	12.43
11	3.80	90.04	6.17
12	4.05	90.45	5.50
13	0.13	99.34	0.54
14	8.34	91.60	0.05
15	7.22	92.73	0.05
16	4.06	91.05	4.90
17	0.10	99.27	0.63
18	0.11	88.77	11.12
19	0.11	86.79	13.09
20	0.04	83.57	16.39

tableau de concentrations atomiques

Figure III.14 : Rivet de nickel dans une plaque de fer immersion en bain de zinc-nickel à 450°C

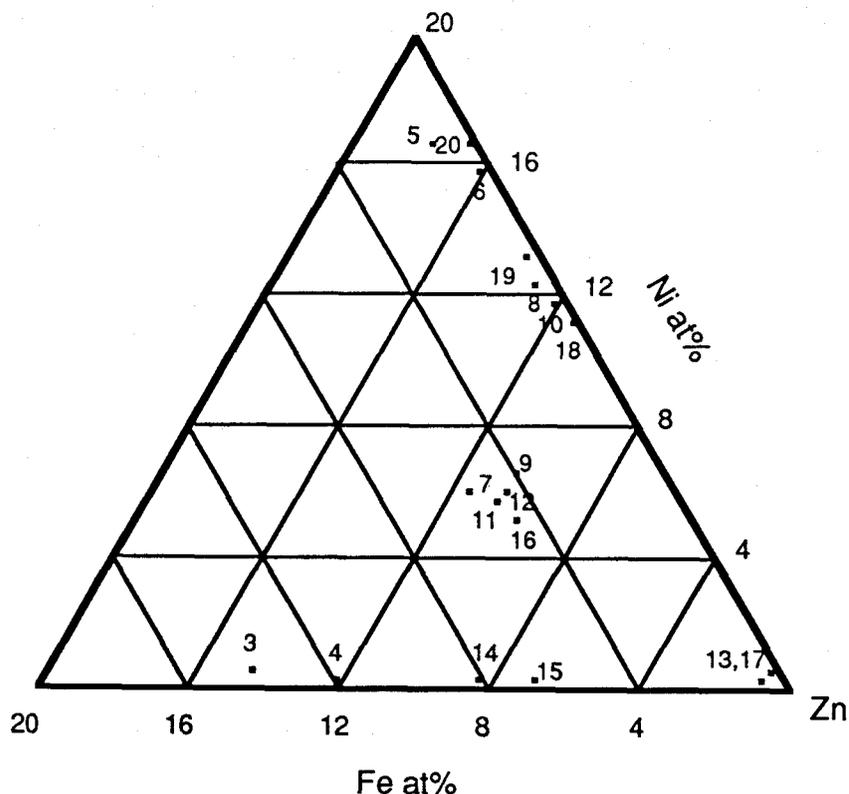


Figure III.15 : Analyses réalisées sur le rivet de nickel

La réaction fer-nickel dans du zinc additionné de 0.1% de nickel conduit à 450°C à une micrographie caractéristique :

- au niveau du substrat de fer, le revêtement formé de composés intermétalliques (Γ_1 , δ_1 , ζ) du système Fe-Zn se développe de façon plus importante que celui issu du rivet de nickel formé des composés intermétalliques (β_1 , Γ , δ_2) du système Ni-Zn.
- côté fer, le front ζ -liquide est totalement ou partiellement (loin de l'interface fer-nickel) remplacé par une couche intermétallique identifiée comme Γ_2 . La présence de nickel dans le bain s'accompagne nettement de la formation de mattes en gros pavés, analogues à celles des bains de galvanisation additionnés de nickel.
- à la frontière des deux revêtements de type Fe-Zn et Ni-Zn, on note la présence d'une couche continue de composé intermétallique Γ_2 dense et homogène, analogue à la couche de composé ternaire observée par BELFRAGE [28] mais non identifiée jusqu'à présent.

Ces différentes observations nous ont permis de déterminer les différents équilibres entre composés intermétalliques des deux systèmes binaires Fe-Zn et Ni-Zn.

III.1.2.3. chemins de diffusion et équilibres entre phases

Les échantillons d'alliages Fe-Ni et les couples de diffusion entre les composés intermétalliques ont permis de vérifier l'existence d'un vaste domaine monophasé s'apparentant aux mattes des bains de zinc additionné de nickel.

De plus, les chemins de diffusion nous ont montré que certains équilibres entre phases ne peuvent exister. Ainsi, les composés ζ et δ_2 n'entrent pas en solution solide. Il en est de même pour les composés δ_1 et δ_2 qui sont séparés par un vaste domaine occupé par le composé intermétallique Γ_2 riche en nickel et en zinc.

Ce composé Γ_2 est en équilibre à 450°C avec tous les composés intermétalliques Fe-Zn ou Ni-Zn : ζ , δ_1 , Γ_1 , δ_2 , Γ , et bien entendu avec le liquide. Ces différentes conclusions nous ont permis de dresser le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

III.1.3. Le diagramme ternaire à 450°C

L'analyse des couches de galvanisation fait apparaître une légère solubilité du nickel dans le composé intermétallique ζ du système Fe-Zn, de l'ordre de 1%. En revanche, la solubilité du nickel dans δ_1 est plus importante (2%), tandis que la solubilité du fer dans δ_2 n'excède pas 1%. L'apparition du composé ternaire identifié comme Γ_2 , très stable, se fait aux dépens des phases binaires δ_1 , δ_2 et ζ . Enfin, la solubilité réciproque entre la phase Γ_1 du binaire Fe-Zn et la phase Γ du binaire Ni-Zn semble totale.

La solubilité du fer dans le zinc liquide à 450°C est de 0.035 at%, tandis que celle du nickel est de 0.6 at%. Le liquide contenant moins de 0.06% de nickel, une fois saturé en fer, est en équilibre avec la phase ζ , tandis que le liquide contenant 0.6% de nickel est en équilibre avec la phase δ_2 ; entre ces deux teneurs en nickel, le zinc liquide est en équilibre avec le composé ternaire Γ_2 contenant de 92 à 93 at% Zn.

La figure III.16 propose une représentation à 450°C du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni dans le coin riche en zinc ($x_{Zn} > 0.8$) qui intéresse le plus la galvanisation. Sa principale caractéristique est l'extension remarquable du composé Γ_2 du système Fe-Zn, qui s'étend jusqu'à la composition $Fe_6Ni_5Zn_{89}$, composition moyenne des mattes des bains de zinc additionné de nickel.

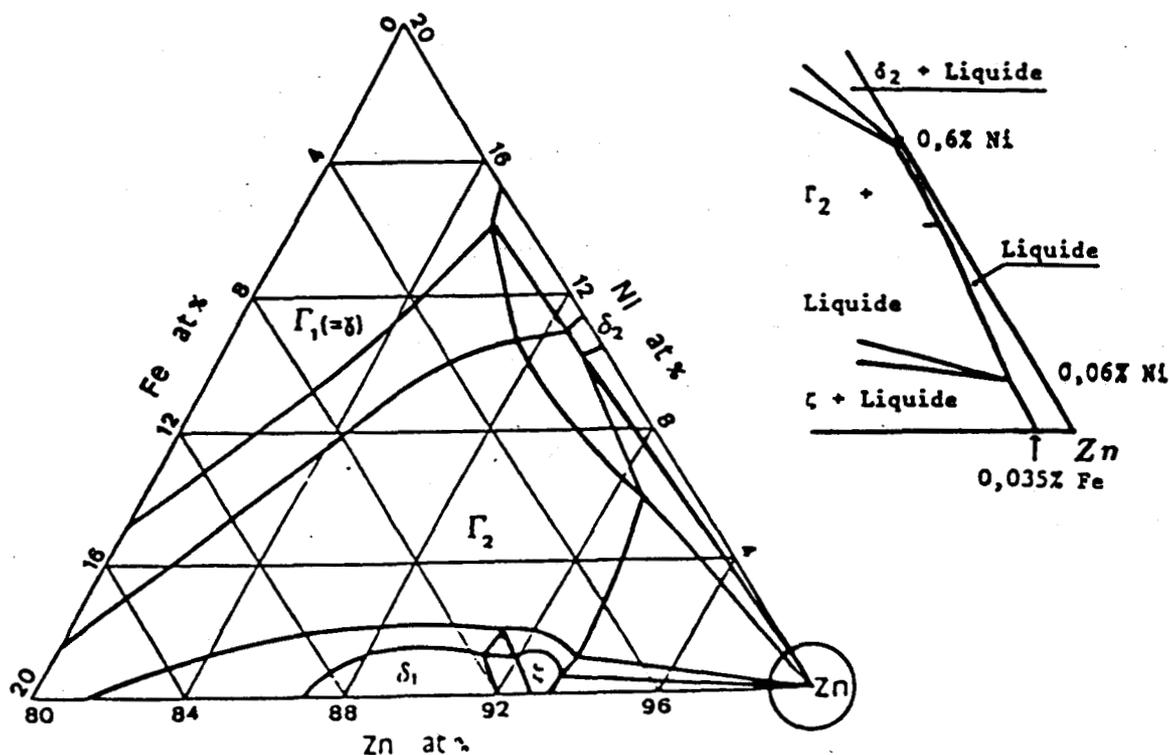


Figure III.16 : Diagramme de phases dans le système Fe-Zn-Ni à 450°C du côté riche en zinc ($x_{Zn} > 0.8$).
Agrandissement du domaine liquide

III.2. Description thermodynamique

Ce chapitre est consacré à l'étude thermodynamique des diagrammes binaires Fe-Zn et Ni-Zn, ainsi qu'à une approche de celle du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

Dans un premier temps, nous rappellerons les principaux résultats obtenus avec le système Fe-Zn; ensuite, nous estimerons les différents paramètres relatifs au système Ni-Zn; et enfin, nous explorerons la partie du diagramme ternaire la plus intéressante pour la galvanisation, à savoir le côté du diagramme riche en zinc.

III.2.1. Le système Fe-Zn

Parmi les trois systèmes binaires considérés, comme nous avons pu le voir, le diagramme Fe-Zn a été l'un des plus étudiés. Cependant, peu d'interprétations thermodynamiques ont été faites à son sujet, quoique toutes en accord avec le diagramme présenté par KUBASCHEWSKI [13] (figure I.3).

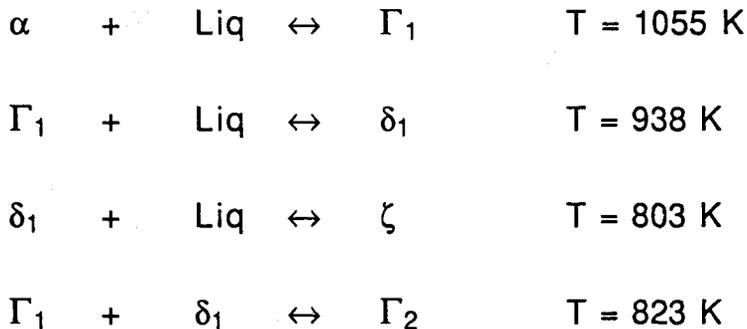
Successivement CIGAN [29], WRIEDT [30], MONTREUIL [31], TOMITA [32], KUBASCHEWSKI [18], NISHIZAWA [33] et DAUPHIN [34] décrivent la solution solide α et étudient la transformation magnétique pour des alliages Fe-Zn. De même, la solution solide γ , la solution liquide, ainsi que les différents composés intermétalliques du système Fe-Zn sont étudiés dans la thèse de TCHISSAMBOT [35].

III.2.1.1. description du diagramme en considérant les composés comme stoechiométriques

En prenant comme référence le fer et le zinc solide dans leur variété α , les différentes enthalpies libres de formation des différents composés sont :

$\Gamma_1(\text{Fe}_{.25}\text{Zn}_{.75})$	$\Delta^\circ G_f(\Gamma_1) = -7574 + 3,144 T$	(J/mol)
$\Gamma_2(\text{Fe}_{.2}\text{Zn}_{.8})$	$\Delta^\circ G_f(\Gamma_2) = -8233 + 4,21 T$	(J/mol)
$\delta_1(\text{Fe}_{.1}\text{Zn}_{.9})$	$\Delta^\circ G_f(\delta_1) = -7506 + 3,853 T$	(J/mol)
$\zeta(\text{Fe}_{.07}\text{Zn}_{.93})$	$\Delta^\circ G_f(\zeta) = -7567 + 4,752 T$	(J/mol)

Les températures de transformation péritectique et péritectoïde sont donc évaluées de la façon suivante :



Les solutions solides α et γ , ainsi que la solution liquide sont décrites à partir du développement de Redlich-Kister:

$$\begin{aligned}
 G^X = & x_{\text{Zn}}^\circ G_{\text{Zn}}^X + x_{\text{Fe}}^\circ G_{\text{Fe}}^X + RT (x_{\text{Zn}} \ln x_{\text{Zn}} + x_{\text{Fe}} \ln x_{\text{Fe}}) \\
 & + x_{\text{Zn}} x_{\text{Fe}} (L^0 + L^1 (x_{\text{Zn}} - x_{\text{Fe}}) + L^2 (x_{\text{Zn}} - x_{\text{Fe}})^2)
 \end{aligned}$$

où L^0 , L^1 et L^2 sont des fonctions linéaires de la température et sont données dans le tableau III.17.

	α	γ	liquide
L^0	$-1307+10,97T$	$-257+10,16T$	$42631-15,3T$
L^1	$-13868+8,975T$	$-15431+9,68T$	$-31486+20,8T$
L^2	0	0	$-30640+19,16T$

Tableau III.17 : Paramètres L^0 , L^1 et L^2
des solutions solides et liquide

Le diagramme binaire simplifié et calculé par cette méthode est présenté sur la figure III.18 et comparé au diagramme de KUBASCHEWSKI.

III.2.1.2. description du diagramme en considérant les composés comme non stoechiométriques

Afin d'affiner la description du diagramme Fe-Zn, et en tenant compte de la non stoechiométrie des composés intermétalliques de ce système, nous avons repris nos calculs en utilisant pour tous les composés un développement de Redlich-Kister :

$$G^X = x_{Zn} \circ G^X_{Zn} + x_{Fe} \circ G^X_{Fe} + RT (x_{Zn} \ln x_{Zn} + x_{Fe} \ln x_{Fe}) \\ + x_{Zn} x_{Fe} \sum L^v (x_{Zn} - x_{Fe})^v$$

où les L^v représentent les coefficients de l'enthalpie libre d'excès de formation du composé X.

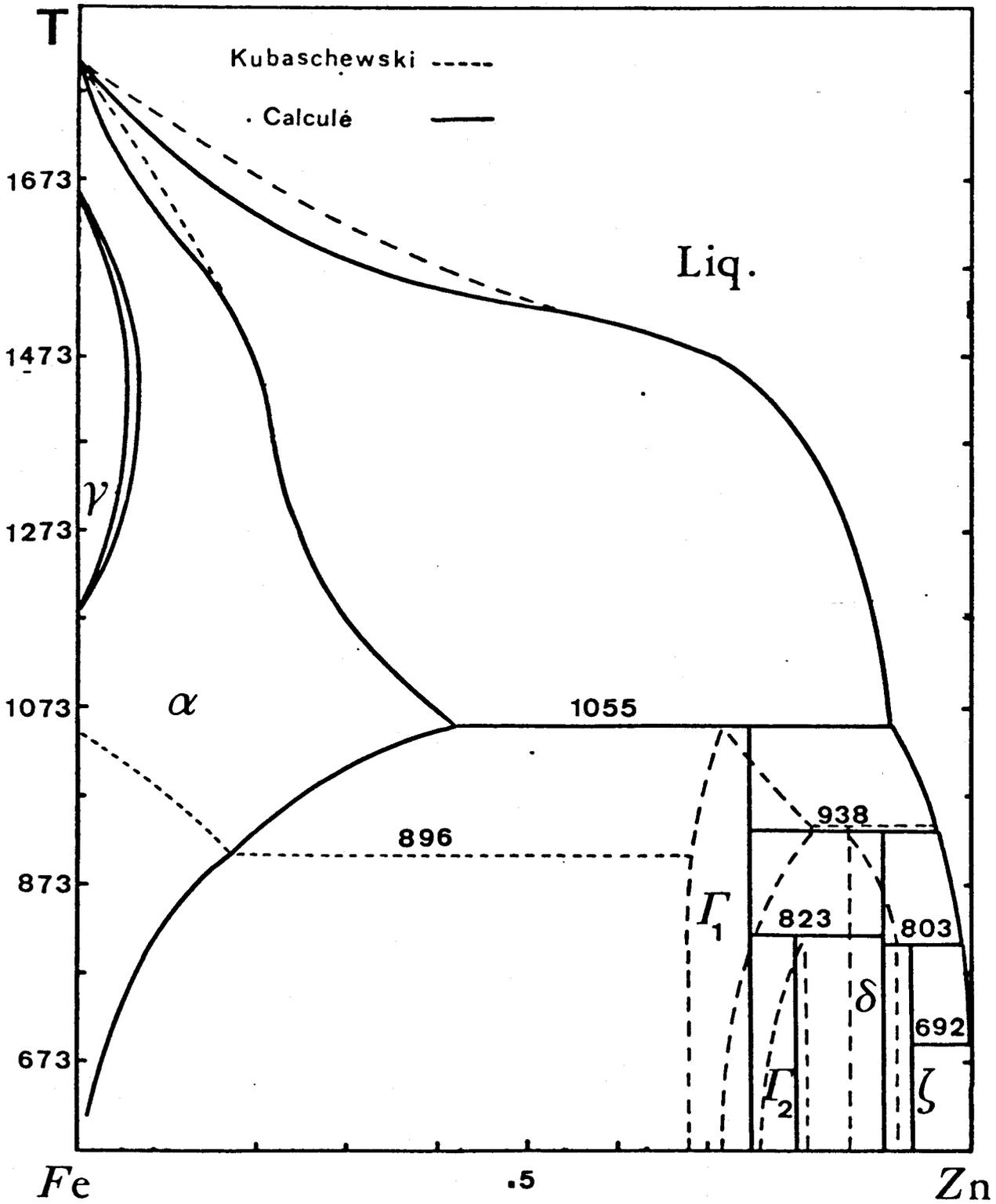


Figure III.18 : Comparaison du diagramme Fe-Zn calculé (composés stoechiométriques) avec celui de KUBASCHEWSKI

De la même manière que SPENCER [36] avec le système Cu-Zn, nous avons assimilé les métaux purs Fe et Zn dans une structure Γ_1 , Γ_2 ou δ_1 à ces mêmes métaux dans une structure α (cubique centrée), γ (cubique faces centrées) et η (hexagonal compact). Nous pouvons donc écrire :

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

$${}^\circ G^{\Gamma_2}_{Fe} = {}^\circ G^{\gamma}_{Fe} \qquad {}^\circ G^{\Gamma_2}_{Zn} = {}^\circ G^{\gamma}_{Zn}$$

$${}^\circ G^{\delta_1}_{Fe} = {}^\circ G^{\eta}_{Fe} \qquad {}^\circ G^{\delta_1}_{Zn} = {}^\circ G^{\eta}_{Zn}$$

L'étroitesse du domaine de la phase ζ justifie le fait que cette phase soit considérée comme stoechiométrique.

Les paramètres L^v , fonctions de la température et suivant la relation (1), sont donnés dans le tableau III.19.

$$L^v = A^v + B^v T \qquad (1)$$

Ces différentes valeurs ont permis de calculer le diagramme Fe-Zn et de le comparer à celui de KUBASCHEWSKI. Ces deux diagrammes sont présentés sur la figure III.20.

phase	v	A	B
Γ_1	0	-15631,65	29,2
	1	-56464	31
Γ_2	0	-14350,44	33,36
	1	-78408,98	57
	2	17872	-41,2
δ_1	0	123330,44	-102,9
	1	-201562,66	170,29
	2	-94261,78	81,82

Tableau III.19 : Paramètres L^0 , L^1 et L^2 des composés du système Fe-Zn

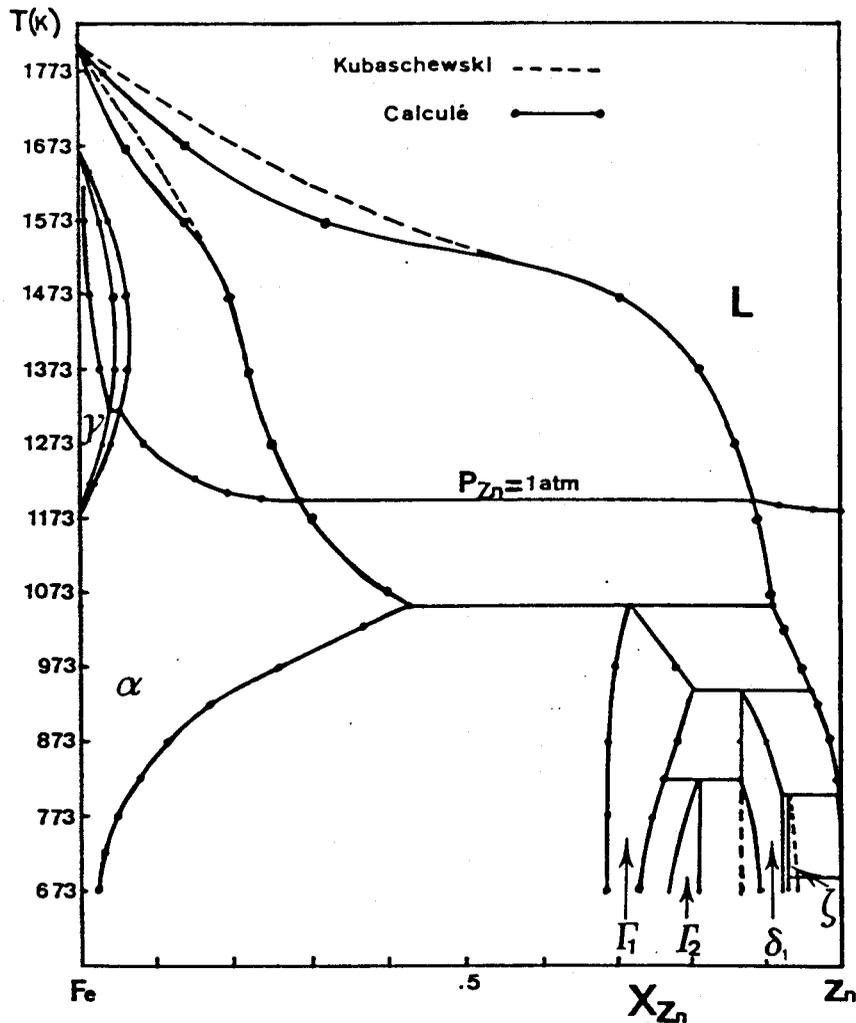


Figure III.20 : Diagramme Fe-Zn calculé en considérant les composés comme non stoechiométriques et diagramme d'après Kubaschewski

III.2.1.3. conclusions principales

En déterminant les enthalpies libres de mélange des solutions solides α , γ et liquide en fonction de la température et de la composition, nous remarquons que le diagramme calculé est tout à fait en accord avec les résultats expérimentaux.

Les composés intermétalliques du système Fe-Zn considérés comme non stoechiométriques ont des limites tout à fait acceptables. Nous retrouvons quasiment au degré près les températures de transformation de ces composés.

III.2.2. Le système Ni-Zn

Avant d'aborder le système ternaire Fe-Zn-Ni, il est nécessaire de connaître parfaitement le diagramme binaire Ni-Zn. Ce système, relativement bien connu du point de vue structural, est loin d'être définitivement décrit du point de vue thermodynamique.

Comme pour l'étude du système Fe-Zn, nous nous sommes attachés à une description thermodynamique³ du diagramme binaire Ni-Zn en considérant les composés intermétalliques de ce système tout d'abord comme stoechiométriques et ensuite comme des solutions solides étendues.

Ce diagramme Ni-Zn a été étudié de façon thermodynamique par CLOUGHERTY [39], CHART [40], LIANG [41], LAU [42], BUDUROV [43], HAGIWARA [44], CHANG [45], ANANTATMULA [46], CUNAT [47], KAUFMAN [48] et plus récemment par NASH [49] qui compile tous ces résultats dans une étude thermodynamique, structurale et cristallographique du système Ni-Zn.

III.2.2.1 relations thermodynamiques

Dans notre étude, les enthalpies libres sont en J.mol⁻¹ et nous avons choisi comme état standard les métaux purs dans leur structure stable à la température ambiante, c'est à dire le nickel dans sa structure γ et le zinc dans sa structure η . On peut donc noter :

$${}^{\circ}G_{\text{Ni}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Zn}}^{\eta} = 0$$

a/ Métaux purs

Pour les métaux purs, pris dans leur forme liquide, nous utiliserons les relations proposés par Kaufman [48] :

³ Cette étude a fait l'objet de deux communications [38], [39]

$${}^{\circ}G_{Ni}^{Liq} = -17614,64 + 10,209 T$$

$${}^{\circ}G_{Zn}^{Liq} = -7320 + 10,57 T$$

A ces relations, s'ajoutent celles relatives aux structures α et γ :

$${}^{\circ}G_{Zn}^{\gamma} = +1861 - 1,731 T$$

$${}^{\circ}G_{Zn}^{\alpha} = +2771 - 2,639 T$$

$${}^{\circ}G_{Ni}^{\alpha} = +8715,1 - 3,556 T$$

Ces nouvelles relations nous seront utiles en ce qui concerne les approximations que nous ferons au sujet des composés intermétalliques.

b/ la solution solide et la solution liquide

La solution solide γ -(Ni) et la solution liquide seront décrites par la relation de Redlich-Kister, en posant $x_{Zn} = x$:

$$G_m^{\phi} = (1-x){}^{\circ}G_{Ni}^{\phi} + x{}^{\circ}G_{Zn}^{\phi} + RT (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum L^{\nu}_{\phi} (2x-1)^{\nu}$$

où ϕ : γ -(Ni), Liq

Les paramètres L^{ν} sont des paramètres d'interaction, fonctions linéaires de la température et sont donnés dans le tableau III.21.

phase	γ - (Ni)	Liquide
L^0	-93096+47,789T	-87595+44,713T
L^1	-37899+29,688T	-47017+32,735T

Tableau III.21 : Paramètres d'interaction L^{ν} de la solution solide γ -(Ni) et de la solution liquide du système Ni-Zn

De l'expression générale de G_m^ϕ , il est possible d'obtenir les activités du nickel et du zinc dans la phase ϕ (liquide ou γ -(Ni)). On trouve, en limitant le développement aux termes du deuxième degré :

$$\bar{G}_{Zn}^\phi = RT \ln a_{Zn} = {}^\circ G_{Zn}^\phi + RT \ln x + (1-x)^2 [L^{(0)} + L^{(1)}(4x-1) + L^{(2)}(2x-1)(6x-1)]$$

$$\bar{G}_{Ni}^\phi = RT \ln a_{Ni} = {}^\circ G_{Ni}^\phi + RT \ln(1-x) + x^2 [L^{(0)} + L^{(1)}(4x-3) + L^{(2)}(2x-1)(6x-5)]$$

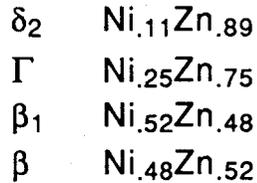
Par cette méthode et avec ces données, il est aisé de calculer l'enthalpie libre de formation de la solution solide γ -(Ni) et de la solution liquide. Ces descriptions sont en accord avec les mesures de Cunat [47], concernant les deux solutions, présentées dans le tableau III.22.

	x(Zn)	623K	673K	773K	873K
(Ni)	0.00	0	0	0	0
	0.05	-3287	-3333	-3424	-3517
	0.10	-6131	-6185	-6293	-6404
	0.15	-8732	-8772	-8857	-8941
	0.20	-11103	-11122	-11145	-11192
	0.25	-13238	-13223	-13192	-13162
	0.27	-14025			
	0.272		-14070		
	0.28			-14283	
	0.295				-14688
(Ni) $\cdot\beta$	0.30	-15173	-15144	-14980	-14845
	0.35	-17087	-16978	-16719	-16414
	0.40	-19001	-18841	-18458	-18130
	0.45	-20914	-20707	-20195	-19562
β	0.455	-21108	-20891	-20370	-19718
	0.50	-22392	-22200	-21596	-20701
	0.52	-22358	-22199	-21562	-20672
$\beta+\Gamma$	0.55	-22023	-21844	-21058	-20193
	0.60	-21466	-21251	-20218	-19393
	0.65	-20906	-20655	-19378	-18595
	0.70	-20294	-20061	-18539	-17795
	0.742				-17123
Γ	0.735	-19958	-19646		
	0.743			-17816	
	0.75	-19751	-19427	-17689	-16955
	0.778	-19079	-18741		
	0.787	-18772	-18428		
	0.80	-18319	-17965	-16684	-15781
0.85	-15621	-15138	-13969	-13040	
δ_2	0.883	-12434	-12250		
	0.891	-11944	-11487		
δ_2 (Zn)	0.90	-10959	-10539		
	0.95	-5484	-5271		
(Zn)	0.998	-229	-231		
	1.00	0	0		

Tableau III.22 : Enthalpies libres de Gibbs d'alliages Ni-Zn [47]

III.2.2.2. description stoechiométrique du système Ni-Zn

En raison du manque d'informations sur les variations du potentiel chimique du zinc en fonction de la composition, les composés β_1 , β , Γ et δ_2 ont été traités comme stoechiométriques, de compositions respectives :



Afin de décrire ces composés de la façon la plus réaliste possible, nous avons calculé leurs enthalpies libres de formation en nous aidant des températures de transformation suivantes :

Liq + (Ni)	\leftrightarrow	β	transformation péritectique	1040°C
β	\leftrightarrow	$\beta_1 + \Gamma_1$	transformation eutectoïde	675°C
(Ni) + β	\leftrightarrow	β_1	transformation péritectoïde	810°C
Liq	\leftrightarrow	$\beta + \Gamma$	transformation eutectique	875°C
δ_2	\leftrightarrow	$\Gamma + \text{Liq}$	transformation péritectique	490°C
Liq	\leftrightarrow	Γ_1	fusion congruente	881°C

β	Ni _{.48} Zn _{.52}	-30112+10,5696T
β_1	Ni _{.52} Zn _{.48}	-37340+18,068T
Γ	Ni _{.25} Zn _{.75}	-39708+21,4162T
δ_2	Ni _{.11} Zn _{.89}	-31254+26,850T

Tableau III.23 : Enthalpies libres de formation des composés intermétalliques Ni-Zn

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.23. Le diagramme Ni-Zn, tenant compte des hypothèses simplificatrices ayant trait à la stoechiométrie des composés, est présenté sur la figure III.24. Ce diagramme est en accord relatif avec celui présenté par NASH (figure III.3).

La figure III.25, qui présente les enthalpies libres de mélange à la température de 450°C permet de se rendre compte de l'approximation faite en remplaçant une branche de courbe par le point de rencontre des tangentes à ses deux extrémités.

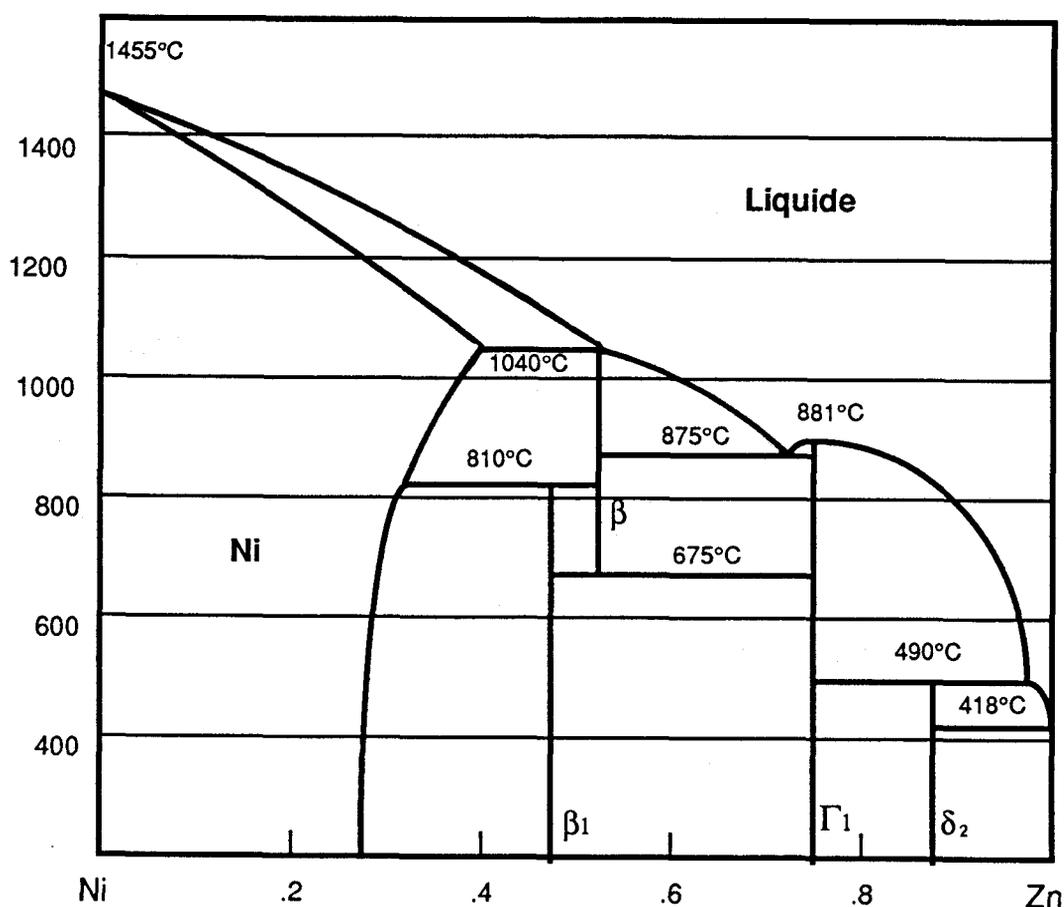


Figure III.24 : Diagramme Ni-Zn calculé en considérant les composés comme stoechiométriques

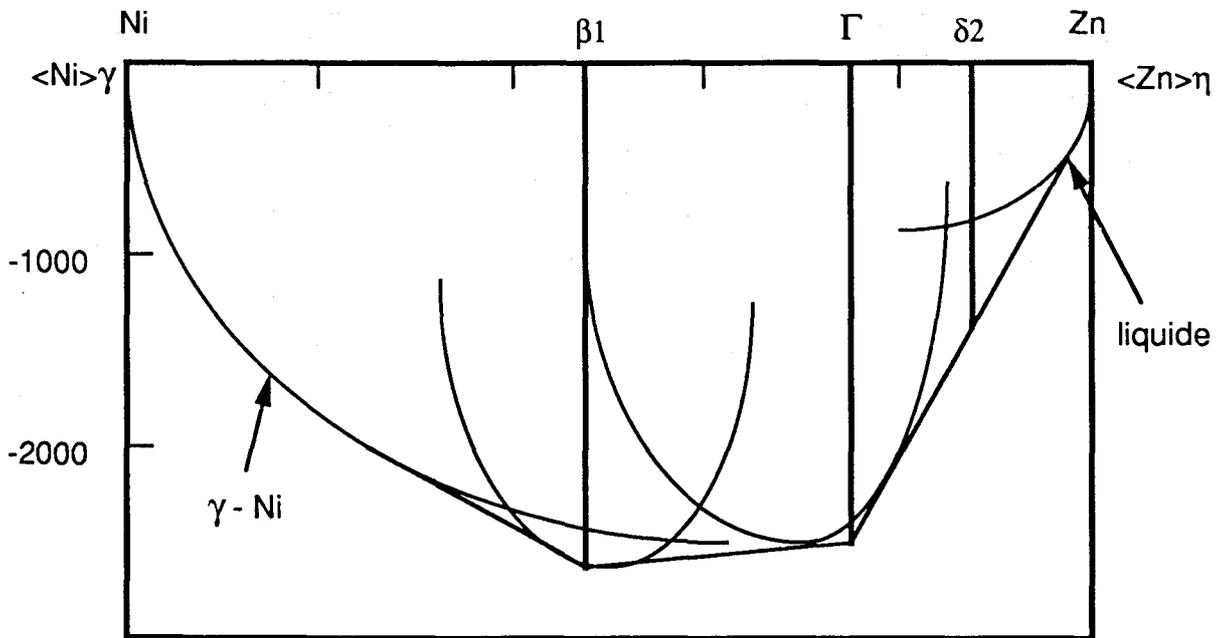


Figure III.25 : Enthalpies libres de mélange à 450°C des composés du système Ni-Zn

III.2.2.3. relations activité-composition

Afin d'affiner notre description thermodynamique du système Ni-Zn, nous avons tenu compte dans cette partie de la non-stoechiométrie des composés intermétalliques β_1 , β et Γ . Le composé δ_2 décrit par NASH [49], d'étendue relativement restreinte, sera considéré comme stoechiométrique. Pour l'évaluation des paramètres des composés ci-dessus, nous nous sommes servis des données de CUNAT [47] qui figurent dans le tableau III.22 et de nos propres estimations des solutions solide et liquide (tableau III.21).

Pour un composé intermétallique ϕ , l'enthalpie libre de mélange est donnée par la relation déjà utilisée:

$$G_m^\phi = (1-x)^\circ G_{Ni}^\phi + x^\circ G_{Zn}^\phi + RT (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) + x(1-x) \sum L_{\phi}^v (2x-1)^v$$

Les activités du nickel et du zinc dans ces composés sont données par les relations:

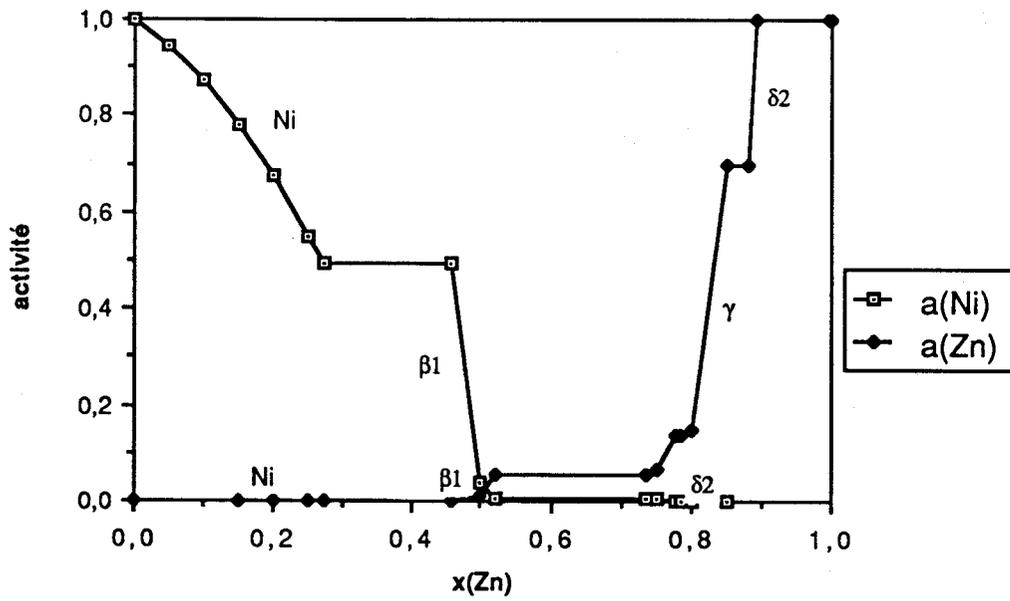


Figure III.26 : Relation activité-composition dans le diagramme binaire Ni-Zn à 673 K

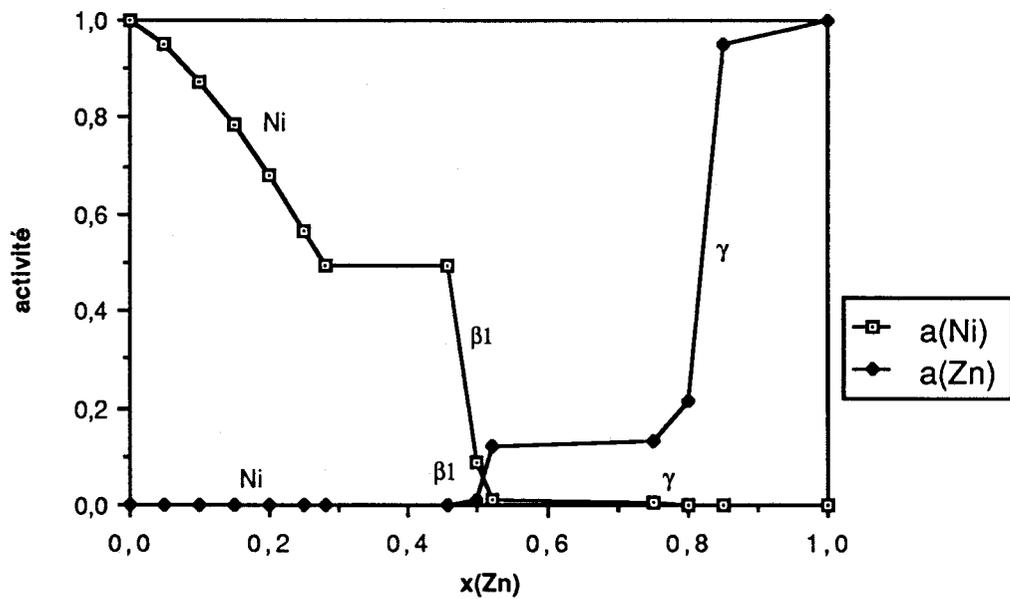


Figure III.27 : Relation activité-composition dans le diagramme binaire Ni-Zn à 773 K

$$\bar{G}_{Zn\phi} = RT \ln a_{Zn} = {}^{\circ}G_{Zn\phi} + RT \ln x \\ + (1-x)^2 [L^{(0)} + L^{(1)}(4x-1) + L^{(2)}(2x-1)(6x-1)]$$

$$\bar{G}_{Ni\phi} = RT \ln a_{Ni} = {}^{\circ}G_{Ni\phi} + RT \ln (1-x) \\ + x^2 [L^{(0)} + L^{(1)}(4x-3) + L^{(2)}(2x-1)(6x-5)]$$

A partir des résultats de CUNAT, nous avons décrit les relations entre activité et composition dans le diagramme binaire Ni-Zn à 673 et 773°C (figures III.26 et III.27).

Les relations entre activité du nickel et du zinc dans les composés intermétalliques du système Ni-Zn sont la base des équilibres entre phase.

Le nickel a, en solution dans le fer, un comportement qui s'écarte peu de l'idéalité. De plus, les diagrammes binaires Fe-Zn et Ni-Zn se ressemblent beaucoup et nous aurions donc pu croire à une totale similitude d'interaction de ces deux éléments vis-à-vis du zinc.

Toutefois, nous observons sur les solutions Ni-Zn un fort écart négatif à l'idéalité qui se traduit, à l'inverse du fer, par des interactions fortement attractives entre le nickel et le zinc. En présence de fer et de nickel, le zinc dans le bain formera des composés intermétalliques de préférence avec le nickel. Cette constatation permet d'expliquer la nature des mattes observées dans de tels bains.

III.2.3. Liquidus du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C

Afin de parfaire la description thermodynamique du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C et de décrire de façon précise les conditions de formation des mattes de galvanisation industrielle des cuves de zinc additionné ou non de nickel, nous avons évalué les limites du liquidus.

III.2.3.1. hypothèses simplificatrices

Pour faciliter notre étude, nous avons été amenés à formuler certaines hypothèses simplificatrices. Nous verrons que ces simplifications, d'ordre mathématique, n'ont que peu d'incidence.

Nous avons donc considéré que les trois composés intermétalliques des différents systèmes binaires sont des composés stoechiométriques. Ainsi, le liquide est en équilibre avec les composés intermétalliques ζ du système Fe-Zn et δ_2 du système Ni-Zn, tels que:



Comme nous l'avons vu aux chapitres précédents, ces hypothèses simplificatrices sont justifiées, étant donné l'étroitesse des domaines considérés. Nous utiliserons donc les expressions des enthalpies libres de formation des composés comme calculées précédemment, soit:

$$\begin{aligned}\text{pour } \zeta, \quad {}^\circ G_f(\zeta) &= -7567 + 4,752T && \text{avec } \langle \text{Fe} \rangle_\alpha \text{ et } \langle \text{Zn} \rangle_\alpha \text{ comme réf.} \\ \text{pour } \delta_2, \quad {}^\circ G_f(\delta_2) &= -31254 + 26,85T && \text{avec } \langle \text{Zn} \rangle_\eta \text{ et } \langle \text{Ni} \rangle_\gamma \text{ comme réf.}\end{aligned}$$

Etant donné le manque de résultat concernant Γ_2 , le dernier composé en équilibre avec le liquide, nous avons donc été amenés à considérer cette phase comme très voisine de la composition du composé ternaire décrit par RAYNOR [1]. Ainsi, nous avons assimilé Γ_2 au composé ternaire $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$. Cette hypothèse simplificatrice se justifie parce que l'analyse moyenne des mattes des cuves de galvanisation est proche de ce composé. L'annexe 4 présente la méthode d'évaluation de l'enthalpie libre de formation du composé $\Gamma_2 = \text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$ à 450°C.

III.2.3.2. Méthode de calcul

La méthode de calcul que nous avons employée est basée sur l'évaluation à 450°C de la courbe définie par l'ensemble des points de contact de la surface représentative de l'enthalpie libre de formation du

liquide avec les plans tangents issus du point défini par les coordonnées du composé intermétallique choisi et son enthalpie libre de formation. Celle du liquide est décrite par la fonction:

$$G^{\text{liq}}(x,y,T) = x \cdot {}^{\circ}G_{\text{Fe}} + y \cdot {}^{\circ}G_{\text{Ni}} + (1-x-y) \cdot {}^{\circ}G_{\text{Zn}} + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + \Delta G^{\text{xs}}_{\text{ternaire}}$$

où x est la composition en fer, y celle en nickel et $\Delta G^{\text{xs}}_{\text{ternaire}}$ le terme d'excès dans le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C formulé selon:

$$\Delta G^{\text{xs}}_{\text{ternaire}} = \Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeZn}} + \Delta G^{\text{xs}}_{\text{NiZn}} + \Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeNi}} + \Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeZnNi}}$$

chaque terme de cette somme représentant les termes d'excès dans les différents systèmes binaires. Le terme $\Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeZnNi}}$ est en fait déterminé par:

$$\Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeZnNi}} = A \cdot x \cdot y \cdot (1-x-y)$$

Dans nos calculs, nous n'avons pas été amenés à introduire ce paramètre d'interaction ternaire A puisque les paramètres x et y sont très petits. De même, nous avons décidé de ne pas tenir compte du terme $\Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeNi}}$ pour raison identique.

Les termes d'excès $\Delta G^{\text{xs}}_{\text{FeZn}}$ et $\Delta G^{\text{xs}}_{\text{NiZn}}$ relatifs aux systèmes binaires Fe-Zn et Ni-Zn sont évalués à l'aide des paramètres trouvés dans la partie III.2.1 et des valeurs données par NASH [24].

III.2.3.3. Résultats

En considérant les différents composés intermétalliques ζ , δ_2 et Γ_2 , et leur enthalpie libre de formation, nous trouvons en traçant les tangentes à la surface du liquide issues des points $M(x_X, y_X, {}^{\circ}G^f_X)$ où X représente le composé choisi, une courbe, qui, projetée sur l'axe des abscisses, donne une portion de liquidus dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

Le tableau III.28 présente les diverses compositions limites du liquidus en considérant l'équilibre Γ_2 -liquide. La figure III.29 présente

% Fe	% Ni	% Zn
0,039	0,061	99,9
0,032	0,071	99,897
0,028	0,081	99,891
0,024	0,091	99,885
0,021	0,101	99,878
0,019	0,111	99,87
0,017	0,121	99,862
0,015	0,131	99,854
0,014	0,141	99,845
0,012	0,161	99,827
0,010	0,191	99,799
0,008	0,221	99,771
0,006	0,281	99,713
0,004	0,400	99,596
0,003	0,511	99,486

Tableau III.28 : Compositions limites du liquidus à 450°C

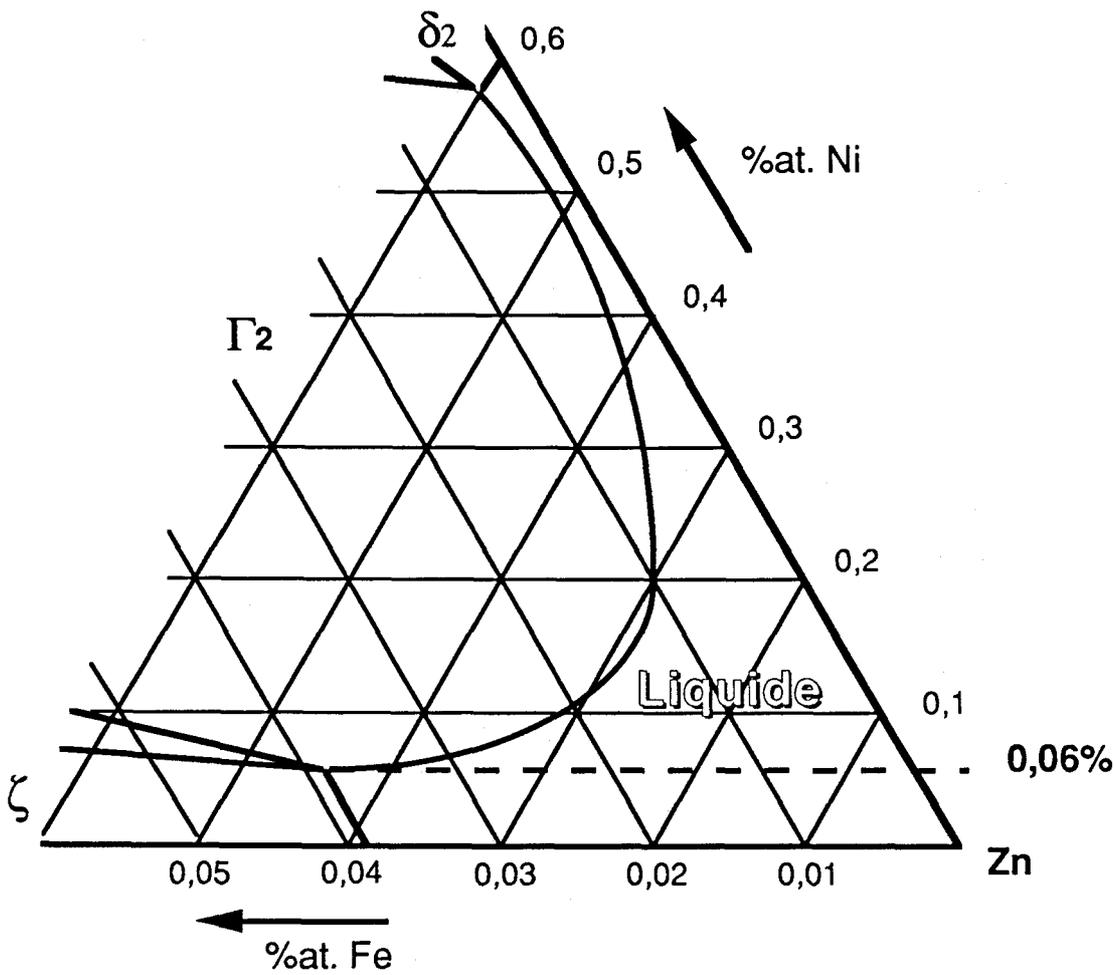


Figure III.29 : Limites approximatives calculées du liquidus du système Fe-Zn-Ni à 450°C

les limites approximatives du liquidus telles que nous les avons calculées.

Nous remarquons que les limites des deux domaines biphasés ζ -liquide et δ_2 -liquide sont pratiquement des segments de droites. Par contre, la concavité de la limite du domaine biphasé Γ_2 -liquide est très prononcée et indique une forte modification du diagramme ternaire avec l'existence du composé Γ_2 . De plus, les calculs thermodynamiques nous donnent, malgré les simplifications réalisées, des limites de solubilité en fer et en nickel dans le zinc proche des résultats expérimentaux. Ainsi, nous trouvons une limite de solubilité en fer de 0.0388% at. Fe et en nickel de 0.6% at. Ni dans le zinc. De même, nous trouvons une teneur en nickel de 0.06% at. Ni pour le point extrême du domaine triphasé ζ - Γ_2 -liquide. Cette composition correspond très bien aux limites expérimentales que nous avons observées.

III.2.3.4. Interprétation de la formation des mattes au nickel

Cette description thermodynamique du liquidus nous confirme donc que, à 450°C et pour des teneurs en nickel supérieures à 0.06% at. Ni dans le bain de zinc fondu, le liquide n'est plus en équilibre avec le composé ζ du système binaire Fe-Zn, mais avec le composé ternaire Γ_2 . Avec l'utilisation de bains à 0.1% en poids de nickel dans le zinc, nous entrons dans cette catégorie et nous expliquons ainsi la formation de mattes de type Γ_2 riche en nickel.

Une description identique du liquidus à 480°C a été menée afin d'expliquer les observations du chapitre II. Les calculs des limites du liquide nous montre donc que, à 480°C, le point extrême du domaine triphasé ζ - Γ_2 -liquide a une teneur en nickel supérieure à 0.1%. Pour des bains industriels tels que les nôtres, dont la teneur en nickel est assez approximative, il est donc logique d'observer un chemin de diffusion ne passant plus par le vaste domaine Γ_2 du système ternaire Fe-Zn-Ni, et ceci malgré l'existence de ce composé au dessus de 500°C [50]. Nous expliquons donc, qu'à 480°C, nous n'observons plus de mattes Γ_2 pour de longs temps d'immersion.

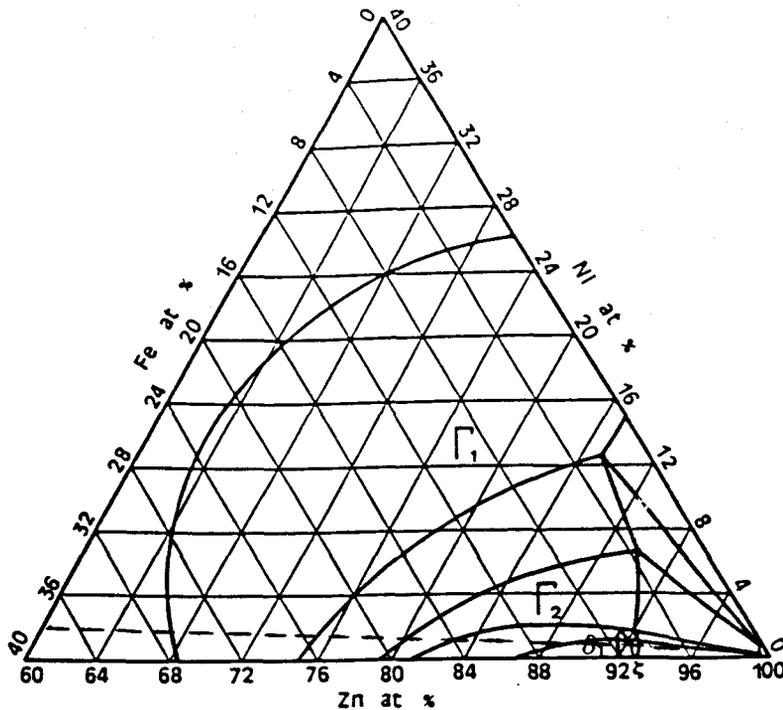


Figure III.30 : Diagramme Fe-Zn-Ni à 500°C et chemin de diffusion approximatif observé pour une traversée Fe- δ_1 - ζ -liquide à 480°C

Ce phénomène est illustré à la figure III.30 où est estimé le diagramme Fe-Zn-Ni à 480°C d'après nos résultats à 450°C et ceux de CHUNG [50] à 500°C. Nous avons tracé le chemin de diffusion théorique à 480°C passant par les différents domaines monophasés substrat- δ_1 - ζ -liquide et évitant un retour vers le domaine Γ_2 en quittant le domaine ζ . L'agrandissement du coin riche en zinc de ce système ternaire à 480°C (figure III.31) a été calculé de la même manière que celui à 450°C. Nous y retrouvons la teneur limite de 0.1% en nickel du domaine triphasé ζ - Γ_2 -liquide, supérieure à la teneur en nickel du bain.

III.2.4. Evaluation thermodynamique du diagramme Fe-Zn-Ni

Afin de mieux comprendre le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, nous avons visualisé ce système en traçant un diagramme

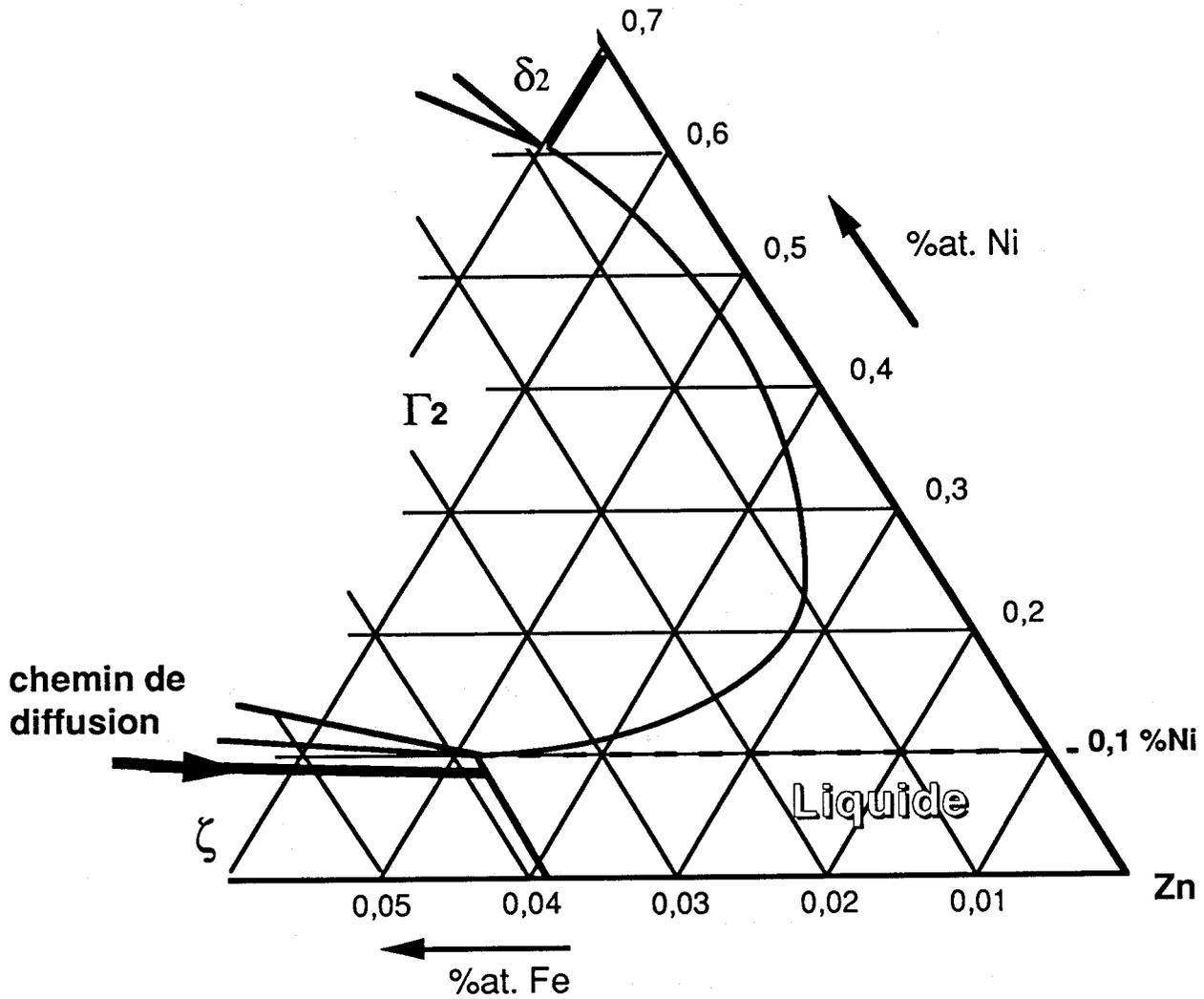


Figure III.31 : Agrandissement du coin riche en zinc du diagramme Fe-Zn-Ni à 480°C

potentiel chimique-composition. En particulier, nous avons cherché à représenter le potentiel chimique du zinc en fonction du rapport des teneurs:

$$x = \frac{x_{Ni}}{x_{Ni} + x_{Fe}}$$

La figure III.32 présente ces résultats. Nous observons les différents domaines monophasés ζ , δ_1 , Γ_2 , Γ_1 du système Fe-Zn, δ_2 et Γ_2 du système Ni-Zn. Les traits en pointillés concernant les domaines α , γ et β_1 ne représentent qu'une conjecture, alors que la partie haute du diagramme est relativement bien connue. Les valeurs du potentiel chimique du zinc ont été calculées en prenant le zinc dans son état de référence η , le fer dans son état α et le nickel dans son état γ . Ces valeurs sont relativement sûres en ce qui concerne les composés binaires Fe-Zn ou Ni-Zn et approximatives pour ces mêmes composés riches en nickel ou en fer. Ainsi, les points limites des domaines monophasés, dans le système ternaire, ont été évalués sur le diagramme expérimental; le potentiel chimique du zinc a été estimé d'après les valeurs dans les binaires. Nous pouvons remarquer que les domaines triphasés sont représentés sur ce diagramme potentiel chimique-composition par des segments de droite horizontaux puisque l'activité dans ces domaines triphasés est constante.

Ce diagramme présente donc de façon qualitative le système ternaire décrit précédemment. Le potentiel chimique du zinc μ_{Zn} est une fonction logarithmique de l'activité du zinc a_{Zn} et donc de la pression partielle en zinc p_{Zn} . Nous allons essayer, dans la suite de notre exposé, d'interpréter les phénomènes d'évaporation du zinc avec ces résultats théoriques.

III.2.5. Interprétation de l'expérience d'évaporation

Nos expériences d'évaporation sous vide du zinc contenu dans les lingots de mattes, entreprises dans le but de séparer le zinc des mattes, sont basées sur les phénomènes de cryopompage ou de fixation de vapeur sur une surface froide. Dans un premier temps, nous décrivons

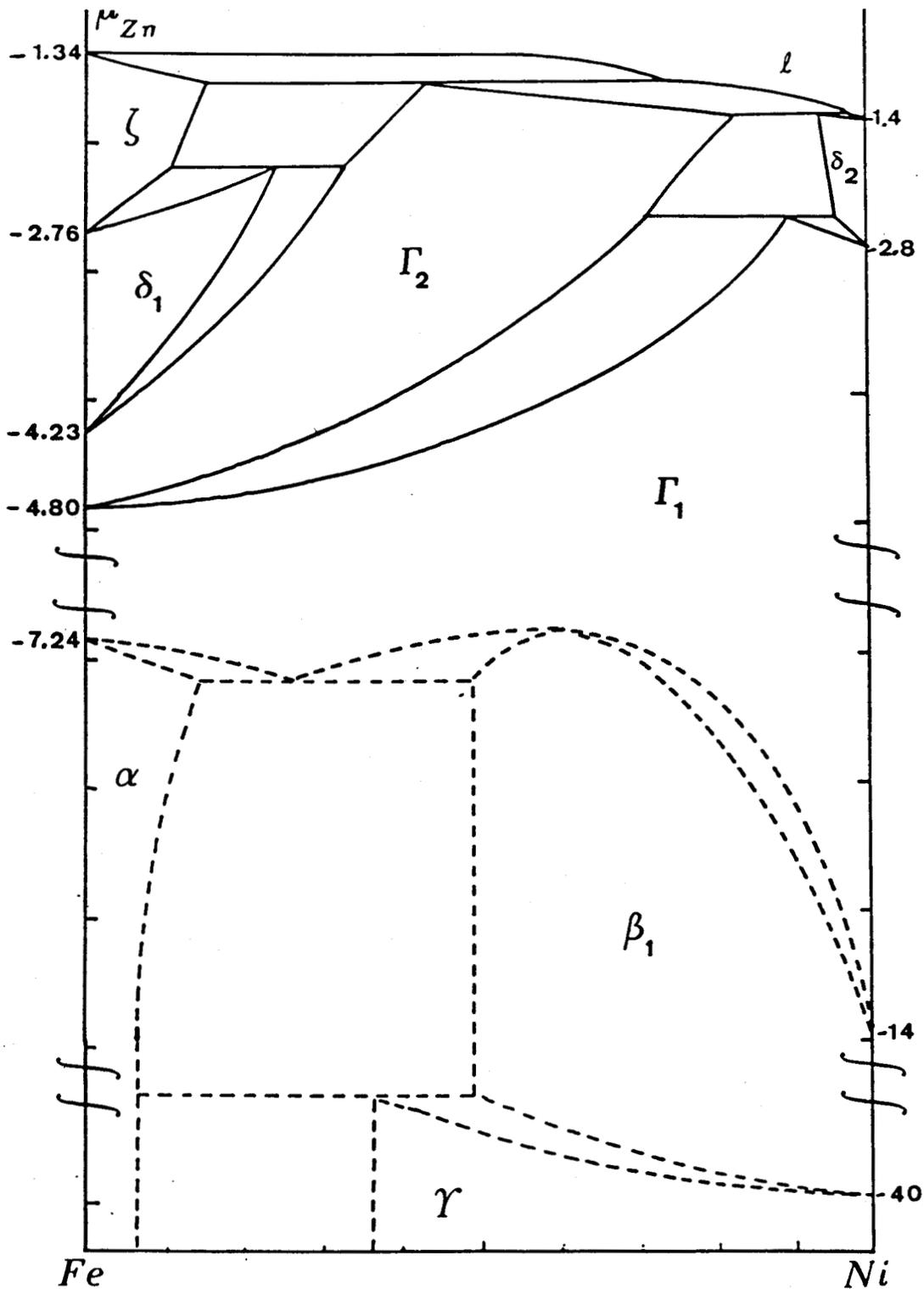


Figure III.32 : Diagramme Potentiel chimique - Composition dans le système Fe-Zn-Ni à 450°C (réf: Fe $^\alpha$, Ni $^\gamma$, Zn $^\eta$)

les paramètres physiques qui entrent en jeu; ensuite nous interpréterons nos résultats obtenus à la thermobalance.

III.2.5.1. Grandeurs caractéristiques d'une cryopompe [51]

De manière générale, une cryopompe est une pompe à vide constituée par une surface refroidie à une température inférieure à celle de pompage, disposée le plus souvent à l'intérieur de l'enceinte à vide, et sur laquelle les substances gazeuses se condensent.

Lors de la fixation du gaz, différents mécanismes entrent en jeu. La température de la paroi froide de la cryopompe est maintenue à une valeur suffisamment basse pour que les gaz à pomper forment un condensat solide sur la surface, et que la tension de vapeur de ce condensat soit largement inférieure à la pression de travail dans l'enceinte.

Une cryopompe est définie avant tout par trois grandeurs caractéristiques: la pression de démarrage p_0 , la pression limite p_{lim} et la capacité d'aspiration S . La pression limite p_{lim} est donnée par la formule:

$$p_{lim} = p_s(T_{trav}) \sqrt{\frac{T_{trav}}{T_{froid}}}$$

où p_s est la tension de vapeur saturante du gaz à pomper, à la température T_{froid} de la surface froide, et T_{trav} la température de paroi de l'enceinte.

La capacité théorique d'aspiration d'une cryopompe est donnée par la formule:

$$S_{th} = A_{froid} \cdot S_A \cdot \alpha \left(1 - \frac{p_{lim}}{p} \right)$$

où A_{froid} est l'aire de la surface froide, S_A la capacité d'aspiration spécifique, α la probabilité de condensation et p la pression de l'enceinte.

A des températures suffisamment basses, la probabilité α est égale à 1, et si $p \gg p_{lim}$, on a:

$$S_{th} = A_{froid} \cdot S_A$$

avec:

$$S_A = \sqrt{\frac{RT_g}{2\pi M}}$$

où T_g est la température du gaz.

La vitesse de croissance V_c de la couche de condensat sur le doigt froid se calcule de façon approximative suivant la formule:

$$V_c = \frac{1}{\rho} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT_g}}$$

où M est la masse molaire et ρ la densité du condensat. Cette vitesse est également celle du départ des atomes si on considère, comme dans notre cas l'évaporation de métal. A priori, cette vitesse est indépendante du temps et est donc constante.

Notre manipulation dépend cependant de nombreux paramètres expérimentaux qui ne figurent pas dans la théorie. Ainsi, la propreté du produit à évaporer est prépondérante puisque la réaction peut totalement s'arrêter si la surface du bain de zinc est oxydée. Le coefficient a peut ainsi être différent de 1, puisqu'il fait référence à la quantité de matière susceptible de s'évaporer et de se condenser.

III.2.5.2. Paramètres expérimentaux

La température de pompage de notre installation est réglée à 450°C sous un vide d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar; le doigt froid, obtenu par circulation d'eau, est maintenu à 10°C.

Notre essai à la thermobalance de l'évaporation d'un morceau de lingot de zinc contenant des mattes a donné un résultat intéressant sur l'exploitation des phénomènes. La schématisation du résultat obtenu est présentée sur la figure III.33.

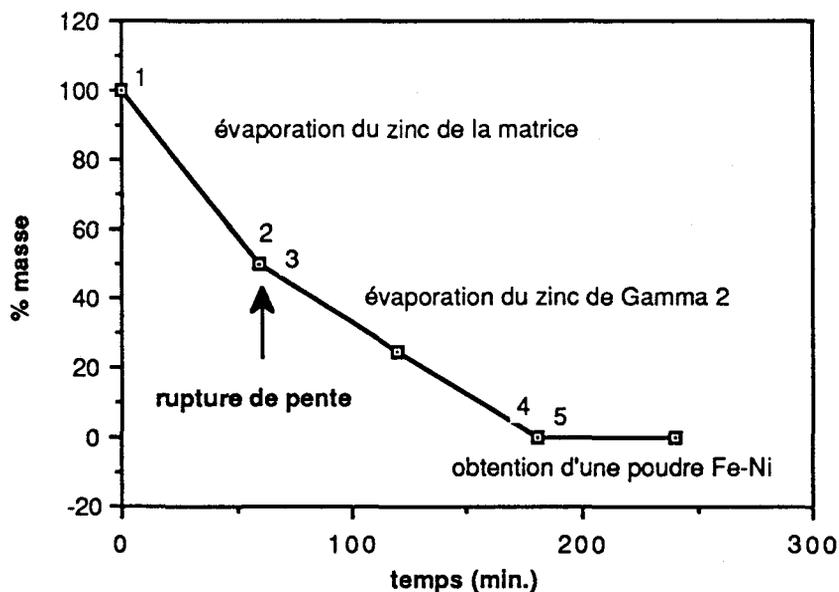


Figure III.33 : Résultat d'évaporation de lingot de mattes à la thermobalance

Nous remarquons une rupture de pente après environ une heure de pompage à 450°C sur la courbe donnant la masse de zinc évaporée en fonction du temps.

III.2.5.3. Interprétation

Cette rupture de pente correspond au passage à travers le domaine biphasé liquide- Γ_2 dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Ce passage correspond au saut (2) -> (3) dans le triangle Fe-Zn-Ni de la figure III.34. Si nous continuons le pompage, nous obtenons une nouvelle rupture de pente qui traduit l'épuisement du zinc des mattes au nickel (nous n'observons aucun saut significatif pour les composés Γ_1 ou β du système ternaire). Le produit final recueilli n'est alors qu'une fine poudre d'alliage Fe-Ni exempte de zinc.

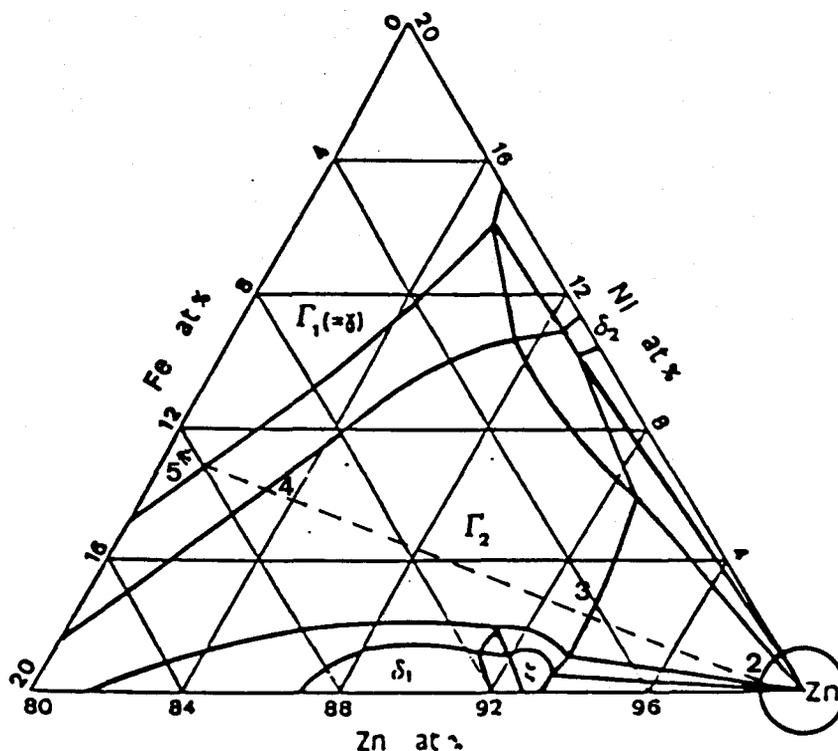


Figure III.34 : Interprétation dans le diagramme Fe-Zn-Ni des ruptures de pente de la manipulation d'évaporation.

Si nous nous référons au diagramme potentiel chimique-composition de la figure III.32, les mattes au nickel correspondent à une teneur x voisine de 0,5. Dans ces conditions, et pour un potentiel chimique du zinc avoisinant -1500J/mol , nous trouvons une activité du zinc dans Γ_2 de 0.78. Cette valeur est loin de correspondre à nos résultats expérimentaux de pompage. Par contre, le liquide, comme prévu par la théorie, se vaporise rapidement et est aisément pompé.

La difficulté de nos interprétations réside donc dans le fait que les paramètres de thermo-cryo-pompage sont difficilement maîtrisables avec notre installation. Néanmoins, notre méthode nous offre l'avantage d'isoler rapidement les mattes de galvanisation de la gangue de zinc qui l'entoure. Cette méthode peut être proposée pour une utilisation en contrôle industriel des bains de galvanisation, afin de quantifier, après pesées, une masse de mattes dans une cuve.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de construire le diagramme du système Fe-Zn-Ni à 450°C qui constitue l'essentiel de la compréhension des mattes des bains de zinc additionné de nickel.

Ce diagramme présente une extension considérable du domaine Γ_2 générateur de mattes au nickel qui est en équilibre avec une grande partie du liquide à 450°C. Les approches thermodynamiques des différents domaines nous ont permis de vérifier la validité de nos résultats et de les comparer de manière critique aux maigres résultats bibliographiques. Les descriptions que nous avons présentées se rapprochent de celles déjà existantes bien que la détermination de certains paramètres de solutions solides soit encore inachevée (en particulier pour le système binaire Ni-Zn).

Enfin, nous avons tenté d'interpréter nos expériences d'évaporation de zinc à l'aide de la théorie sur le cryopompage de gaz tel que l'oxygène ou l'azote. Les paramètres expérimentaux jouent cependant un rôle très important dans les différents phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- |1| G.V. RAYNOR, J.D. NODEN
J. Inst. Met., 86, 269-271 (1957-58)
- |2| S. BHAN, K.C. JAIN, M. SINGH
J. Alloy Phase Diagrams, vol.3, N°1 (1987), 31-37
- |3| A.F. SKENAZI, D. ROLLEZ
15th Int. Galvanizing Conf., GE2, 1-5, Rome (1988)
- |4| M. HANSEN
Der Aufbau von Zweistofflegierung, Berlin, Springer Verlag, 763 (1936)
- |5| E.C. TRUESDALE, R.L. WILCOX, J.L. RODDA
Trans. AIME, 122, 192 (1936)
- |6| J. SCHRAMM
Z. Metallkd., 28, 203 (1936)
- |7| H.H. STADELMAIER, R.K. BRIDGERS
metall., 15, 761-763 (1961)
- |8| H.E. BUHLER, G. JACKEL, L. MEYER, S. BAURNGARTL
microchim. - Acta - Suppl.IV, 75 (1970)
- |9| D. HORSTMANN, F.K. PETERS
Intergalva, Düsseldorf (1970), Stahl und Eisen, n°20, 1106 (1970), n°21, 1161
- |10| M.A. GHONIEM, K. LOHBERG
metall. 10, 1026 (1972)
- |11| G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO, G. RIECK
Z. Metallkd., 65, 656 (1974)
- |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.Y. DAUPHIN, P. PERROT, U.G. TCHISSAMBOT
Mem. Et. Sci. Rev. Mét., 84, 329-336 (1987)
- |15| P.J. BROWN
Acta Cryst., 15, 608 (1962)
- |16| P.J. GELLINGS, E.W. DEBREE, G. GIEMAN
Z. Metallkd., 70 (1979) H.5
- |17| M. HANSEN "The Constitution of Binary Alloys"
Springer-Verlag DHG, BERLIN, 936-969 (1936)
- |18| O. KUBASCHEWSKI
Thermo Chemical Metallurgy, Pergamon press (1975)
- |19| E. SCHURMANN, J. BRAUSKMAN
Arch. Eisenhüttenwes., 48 (1), 3-7 (1977)
- |20| A. CHAMBEROD, J. LAUGIER, J.M. PENNISON
J. Magn. Mater., 10, 139-144 (1979)
- |21| J. SCHRAMM
Z. Metallkd., 30, 131-135 (1938)
- |22| S. BUDUROV, G. WASSILEW
Z. Metallkd., 68, 12, 795-798 (1977)
- |23| A.J. MORTON
Acta Metall. 27 (5), 863-867 (1979)
- |24| P. NASH, Y.Y. PAN
Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol.8, No.5, 422-430 (1987)
- |25| A. JOHANSSON, H. LJUNG, S. WESTMAN
Acta Chem. Scand. 22 (1968), 2743-2753
- |26| P. PERROT, I.W. CHUNG, G. REUMONT, J.Y. DAUPHIN

- C. R. Acad. Sci. PARIS, t.308, série II, 1413-1417 (1989)
- |27| G. REUMONT, J.C. TISSIER, J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, P. PERROT
Revue de Métallurgie, à paraître (décembre 1989)
- |28| S. BELFRAGE, P. OSTROM
15th Int. Galvanizing Conf. GE3, 1-13, Rome (1988)
- |29| J.M. CIGAN
ph.D. thésis, Carnegie institute of technology (1960)
- |30| H.A. WRIEDT
Trans. Aime, 239, 1120/28 (1967)
- |31| C. MONTREUIL, J.B. EVANS
J. Appl. phys., 49, 1437 (1978)
- |32| M. TOMITA, T. AZAKAMI, L.M. TIMBERG, J.M. TOGURI
Trans. Jap. Inst. Metals, 22, 717 (1981)
- |33| T. NISHIZAWA, M. HASEBE, M. KO
Acta metal., 27, 817/28 (1979)
- |34| J.Y. DAUPHIN, P. PERROT
Ann. Chim. Fr, 7, 681-688 (1982)
- |35| U.G. TCHISSAMBOT
Thèse de 3ème Cycle, Université de Lille 1
- |36| P.J. SPENCER
Calphad, 10, n°2, 175-185 (1986)
- |37| P. PERROT, J.Y. DAUPHIN, G. REUMONT
XVIème JEEP - Grenoble - 1989
- |38| P. PERROT, G. REUMONT, J.Y. DAUPHIN
Calphad - Stockolm - 1989
- |39| E.V. CLOUGHERTY, L. KAUFMAN
Acta Metall., 11, 1043-1050 (1963)
- |40| T.G. CHART, J.K. CRITCHEY, R. WILLIAMS
J. Inst. Met., 26, 228 (1968)
- |41| W.W. LIANG, J.W. FRANKS, Y.A. CHANG
Metall. Trans., 3, 2555-2556 (1972)
- |42| S. LAU, Y.A. CHANG, S. KOU
Metall. Trans., 5 (9), 1979-1986 (1974)
- |43| S. BUDUROV, G. VASILY, N. NENCHEV
Z. Metallkde., 65 (11), 681-683 (1974)
- |44| H. HAGIWARA, S. SUGINO, K. YAMAGUCHI
Bull. Univ. Osaka Proj., 26(1), 81-86 (1977)
- |45| Y.A. CHANG, G. HENNING, D. NAUJOCK
Acta Metallurgica, 22 (1), 7-11 (1974)
- |46| R.P. ANANTATMULA, D.B. MASSON
Metall. Trans., 5, 605-613 (1974)
- |47| C. CUNAT, M. DIRAND, J.P. HIGLER, J. HERTZ
Ann. Chim., 7, 353-368 (1982)
- |48| L. KAUFMAN, H. BERNSTEIN
Academic Press, New York (1970)
- |49| P. NASH, Y.Y. PAN
Bull. Alloy Phase Diag., 8 (5), 422-430 (1987)
- |50| I.W. CHUNG
Thèse, Lille (1989)
- |51| LEYBOLD-HERAEUS
"Bases de la technique du vide, calculs et tables"



Chapitre IV

LES DIAGRAMMES QUATERNAIRES

Fe-Zn-Ni-Si ET Fe-Zn-Ni-Al

**PLAN DU CHAPITRE IV
LES DIAGRAMMES QUATERNAIRES
Fe-Zn-Ni-Si ET Fe-Zn-Ni-Al**

INTRODUCTION	205
IV.1. LE SYSTEME QUATERNAIRE Fe-Zn-Ni-Si A 450°C	206
<u>IV.1.1. Résultats présentés</u>	206
IV.1.1.1. échantillon	207
IV.1.1.2. résumé des résultats	207
<u>IV.1.2. Diagramme Fe-Zn-Ni-Si</u>	208
IV.2. LE SYSTEME QUATERNAIRE Fe-Zn-Ni-Al a 450°C	210
<u>IV.2.1. Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al</u>	210
<u>IV.2.2. Méthode expérimentale</u>	211
IV.2.2.1. échantillonnage	211
IV.2.2.2. résultats présentés	212
<i>a/ Fe-1%Al dans Zn-0.1%Ni</i>	
<i>b/ Fe-18%Al dans Zn-0.1%Ni</i>	
<i>c/ Fe-5%Ni dans Zn-0.16%Al</i>	
<i>d/ Fe-25%Ni dans Zn-0.16%Al</i>	
<i>e/ Ni dans Zn-0.16%Al saturé en fer</i>	
<u>IV.2.3. Construction du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al</u>	227
IV.3. DISCUSSION - CONCLUSIONS	230
<u>IV.3.1. Influence du silicium dans les réactions Fe-Zn-Ni</u>	230
<u>IV.3.2. Influence de l'aluminium dans les réactions Fe-Zn-Ni</u>	231
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	233

INTRODUCTION

Le diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, décrit au chapitre III est la base de la compréhension des phénomènes que l'on rencontre avec la galvanisation en bain de zinc additionné de nickel, et notamment de la formation des mattes dans ces bains. Cependant, les aciers industriels contiennent toujours de nombreux éléments d'addition.

Ce chapitre est consacré à l'étude de deux diagrammes quaternaires construits à partir du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

Le premier, s'intéressant au système Fe-Zn-Ni-Si à 450°C, est destiné à l'étude de l'influence de l'addition de nickel dans le procédé de galvanisation classique des aciers au silicium. Le second, basé sur l'étude thermodynamique et structurale de la réaction Fe-Zn en présence des éléments d'alliage Ni et Al, est destiné à comprendre la formation de toutes les mattes de galvanisation des bains industriels.

Les deux systèmes Fe-Zn-Ni-Si et Fe-Zn-Ni-Al seront étudiés à 450°C dans leur partie riche en zinc. Ainsi, nous décrirons les équilibres entre les différentes phases et le liquide et estimerons les extensions des différents domaines monophasés des composés intermétalliques du système Fe-Zn.

IV.1. Le système quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C

La galvanisation d'aciers au silicium en bain de zinc pur étant régie par les lois d'équilibre entre phases dans le système ternaire Fe-Zn-Si, il devient évident que le procédé TECHNIGALVA, préconisant l'utilisation de nickel additionné au zinc fondu fait intervenir les équilibres dans le système quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C. Cette affirmation est déjà en elle-même une hypothèse simplificatrice, car nous avons vu le rôle très important d'autres éléments d'alliage de l'acier tels que le manganèse et le phosphore.

Nous nous sommes donc intéressés dans ce chapitre à décrire, d'après nos résultats expérimentaux, le système quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C du côté riche en zinc. En effet, nous avons vu que la morphologie des revêtements obtenus à l'immersion d'aciers calmés ou semi-calmés au silicium dans les bains de zinc pur ou additionnés de nickel, était en étroite relation avec les différents équilibres entre les composés intermétalliques du système binaire Fe-Zn, le composé défini FeSi du système Fe-Si et le zinc liquide.

Dans un premier temps, nous réutiliserons nos résultats obtenus au chapitre II, concernant l'influence du silicium additionné à l'acier sur la formation des mattes, et ceux étudiant le rôle conjugué du silicium et du manganèse. Nous décrirons ensuite les différents équilibres observés entre phases et dresserons le diagramme quaternaire du système à 450°C.

IV.1.1. Résultats présentés

Les différents échantillons galvanisés ont été, après découpe, enrobage, polissage et attaque chimique au Nital, étudiés en microscopie électronique à balayage et analysés à la microsonde de Castaing. La plupart des résultats ayant déjà été présentés au chapitre II, nous ne nous intéresserons qu'aux différents chemins de diffusion observés.

IV.1.1.1. échantillons

Les aciers C.T.U.A. immergés en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel présentent des profils de diffusion quasiment identiques à ceux observés en immergeant du fer ARMCO. Les teneurs en silicium dans les différentes phases du système Fe-Zn en présence de nickel sont relativement faibles: elles ne dépassent pas 0.1% at. Si dans les composés ζ , δ_1 et Γ_2 (mattes riches en nickel). Ces échantillons n'offrent que peu de résultats exploitables pour la construction de notre diagramme Fe-Zn-Ni-Si à 450°C.

L'échantillon Fe-3.25%Si immergé en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel pendant 15 minutes à 450°C nous indique que la teneur maximale en silicium dans la couche δ_1 est de l'ordre de 0.5 %at. Si; par contre, cette teneur dans les couches ζ et Γ_2 n'excède toujours pas 0.1% Si.

L'alliage Fe-Mn-Si à 0.2% Si, immergé en bain de Zn-0.1%Ni à 450°C pendant 1 heure ne fournit pas de renseignement supplémentaire pour l'établissement de notre diagramme. Nous pouvons néanmoins remarquer que le vaste domaine Γ_2 du système ternaire Fe-Zn-Ni ne dissout que très peu de silicium et en particulier dans sa partie la plus riche en zinc.

IV.1.1.2. résumé des résultats

Le tableau IV.1. regroupe, pour chaque type d'échantillon étudié, les teneurs maximales en Si et Ni observées pour les différents composés intermétalliques du système Fe-Zn à 450°C.

Ces résultats vont nous permettre d'évaluer les limites des différentes phases du système quaternaire Fe-Zn-Ni-Si, représentatif des galvanisations industrielles d'aciers calmés ou semi-calmés au silicium dans des bains additionnés de nickel.

	δ_1	ζ	Γ_2
acier ctua	0.2%Ni-0.1%Si	1%Ni-0.1%Si	1.5%Ni-0.2%Si
Fe-3.25%Si	0.26%Ni-0.47%Si	-	2.81%Ni-0.05%Si
Fe-0.2%Si-2.12%Mn	0.03%Si	1.29%Ni-0.05%Si	3%Ni

Tableau IV.1 : Valeurs maximales observées des concentrations en Si et Ni des composés intermétalliques de Fe-Zn

IV.1.2. Diagramme Fe-Zn-Ni-Si

Le diagramme quaternaire à 450°C du système Fe-Zn-Ni-Si, établi expérimentalement à partir de galvanisations d'échantillons Fe-Si en bain de zinc additionné de nickel, est présenté sur la figure IV.2.

Sur ce diagramme, nous remarquons les différents domaines monophasés que nous avons déjà décrits et qui prennent, ici, une nouvelle extension. Le composé δ_1 ne peut pas dissoudre plus de 0.5% Si; ζ , quant à lui, ne contient pas plus de 0.1% Si. Ce phénomène a déjà été observé par PERROT [1] avec l'utilisation de bain de zinc additionné d'aluminium.

Le composé Γ_2 , qui occupe un vaste domaine dans le système ternaire Fe-Zn-Ni, tend à avoir dans le système quaternaire étudié une solubilité en silicium pratiquement nulle au voisinage de la limite de son domaine du côté liquide.

Le liquide est en équilibre avec les différents composés Γ_2 et ζ du système Fe-Zn et avec le composé défini FeSi du système Fe-Si. Nous

observons l'existence d'un petit domaine triphasé ζ - Γ_2 -Liq, pratiquement plat et d'un domaine triphasé ζ - δ_1 - Γ_2 . Nous n'avons pas étudié les différents équilibres avec le composé FeSi, mais nous pouvons envisager l'existence de domaines triphasés Γ_2 -FeSi- δ_1 ou Γ_2 -FeSi- ζ .

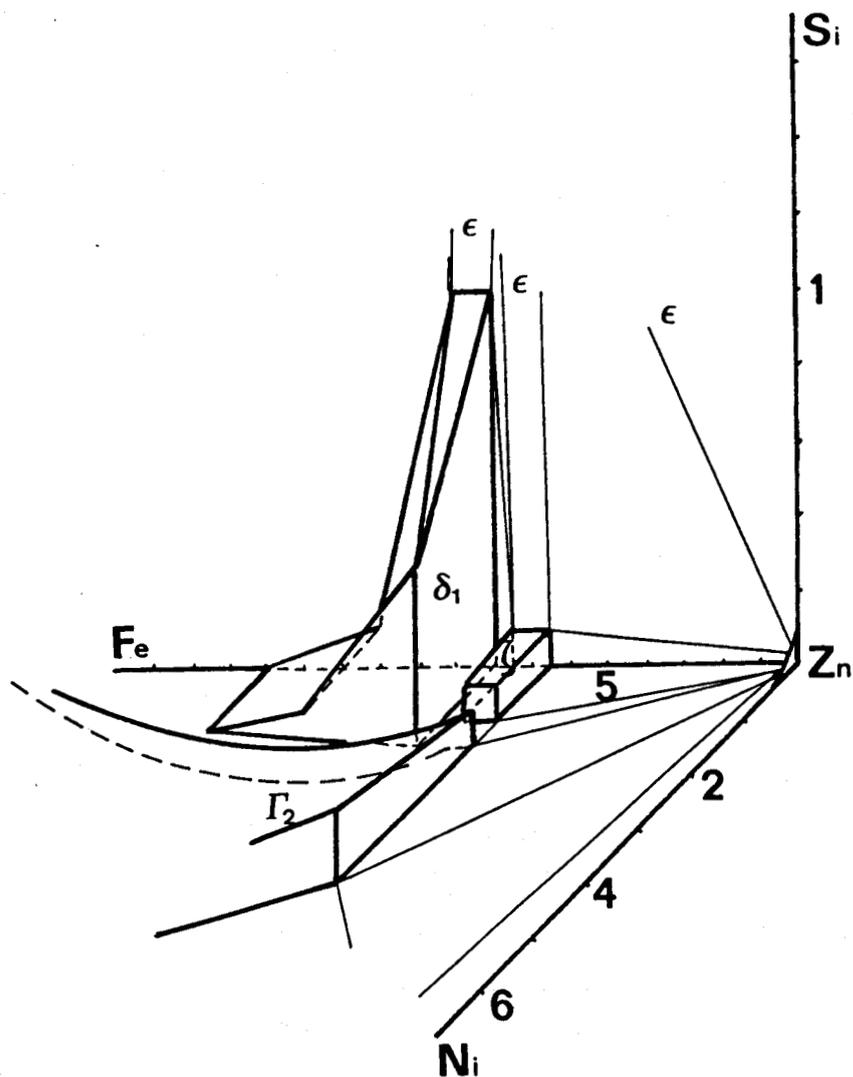


Figure IV.2 : Diagramme quaternaire du système Fe-Zn-Ni-Si à 450°C

Pour de faibles teneurs en silicium dans l'acier, le chemin de diffusion caractéristique passera successivement par les composés δ_1 , ζ , η et Γ_2 . Pour des teneurs supérieures en silicium, l'épaisseur du mélange ζ + η sera plus importante et des particules de FeSi pourront être en équilibre avec des mattes de Γ_2 .

IV.2. Le système Fe-Zn-Ni-Al à 450°C

La construction du diagramme quaternaire du système Fe-Zn-Ni-Al à 450°C est destinée à l'étude générale de la formation des mattes de galvanisation dans les différents procédés préconisant l'utilisation de bains de zinc, pur ou additionné d'éléments d'alliage tel que le nickel ou l'aluminium.

L'étude de ce système est surtout intéressante dans le coin riche en zinc puisque la formation des mattes est étroitement liée aux équilibres liquide- ϕ , ϕ représentant un composé intermétallique Fe-Zn ou Fe_2Al_5 . Cette construction a été réalisée en étudiant les différents chemins d'analyse obtenus en immergeant à 450°C dans du zinc additionné de nickel ou d'aluminium des alliages Fe-Ni ou Fe-Al.

IV.2.1. le diagramme ternaire Fe-Zn-Al

Le diagramme ternaire du système Fe-Zn-Al a déjà été présenté au chapitre I avec l'étude de l'influence de l'addition d'aluminium au bain de zinc. Ce système a fait l'objet de nombreuses études [2], [3], [4], [5], et récemment, KIUSALAAS [6] réprecise les limites de ce diagramme (figure IV.3) et notamment l'extension du liquide.

Contrairement au silicium, l'aluminium a une solubilité relativement importante dans les composés intermétalliques du système binaire Fe-Zn, solubilité qui peut aller par exemple jusqu'à 7% dans la phase δ . De même, le zinc a une solubilité de 11% dans Fe_2Al_5 . Pour des teneurs en aluminium dans le bain de zinc inférieures à 0.17 at.% d'aluminium, le liquide est en équilibre avec le composé intermétallique ζ du système Fe-Zn; entre 0.17 et 0.266 at.% Al, le liquide est en équilibre avec le composé δ , entre 0.266 et 4 at.% Al avec le composé défini $\eta_A = \text{Fe}_2\text{Al}_5$ et au delà de 4 at.% Al, avec le composé défini $\theta_A = \text{FeAl}_3$. La solubilité de Al dans Zn à 450°C est d'environ 30%.

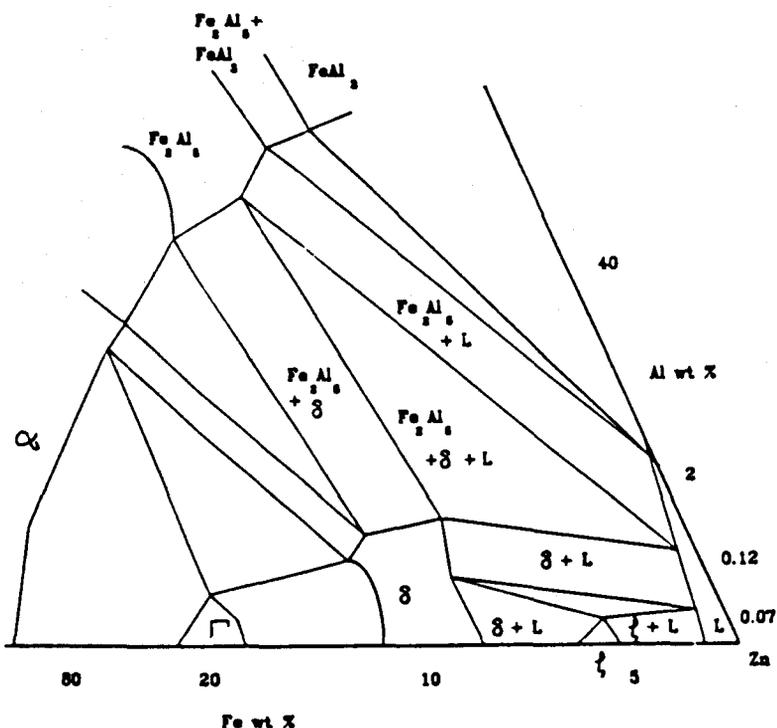


Figure IV.3 : Diagramme Fe-Zn-Al d'après KIUSALAAS [XX]

IV.2.2. Méthode expérimentale

Afin de construire le diagramme quaternaire du système Fe-Zn-Ni-Al à 450°C, nous avons étudié les réactions entre un substrat Fe-Ni dans un bain de Zn-Al d'une part et celles entre un substrat Fe-Al dans un bain de Zn-Ni d'autre part.

IV.2.2.1. échantillonnage

Nous avons élaboré au laboratoire différents alliages Fe-Ni et Fe-Al par fusion au four à induction. Les échantillons ont ensuite été homogénéisés sous flux d'argon à 1200°C pendant plusieurs jours. Après découpe en plaquettes, décapage, fluxage et séchage, les différents échantillons ont été immergés pendant 15 minutes à 450°C dans des bains de zinc additionné de nickel ou d'aluminium. Nous avons utilisé des bains à 0.1% Ni et à 0.16% Al.

Après découpe, enrobage, polissage au grade $2\ \mu\text{m}$ et attaque chimique au nital, les échantillons ainsi traités ont été étudiés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Des chemins d'analyse en Fe, Zn, Ni et Al, à la microsonde électronique nous ont permis d'évaluer les chemins de diffusion concernant les revêtements ainsi obtenus.

IV.2.2.2. résultats présentés

a/ Fe-1%Al dans Zn-0.1%Ni

Une micrographie optique de l'alliage Fe-1%Al immergé en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, pendant 15 minutes à 450°C est présentée sur la figure IV.4. Le revêtement développé sur le substrat est presque identique à celui observé avec un substrat de fer pur, le front ζ -liquide étant parsemé de petites mattes. Les couches de composés intermétalliques ζ et δ_1 sont très régulières et nous pouvons aisément différencier les deux variétés δ_{1P} et δ_{1K} du composé δ_1 . Le composé Γ_1 est visible (quelques μm) au contact du substrat.

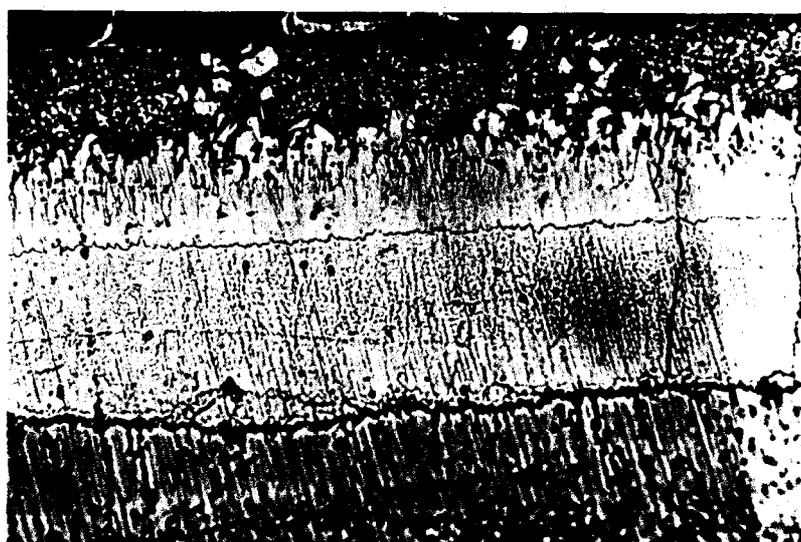


Figure IV.4 : Micrographie optique de l'échantillon Fe-1%Al immergé dans du Zn-0.1%Ni à 450°C pendant 15 minutes

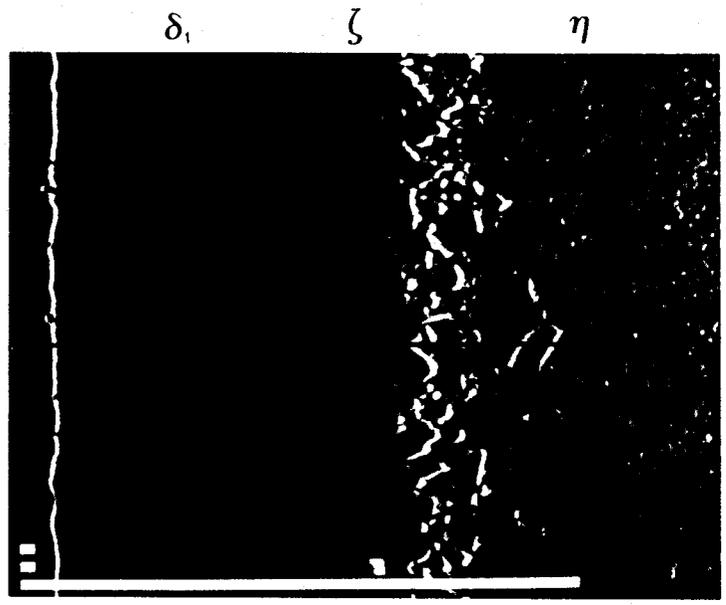
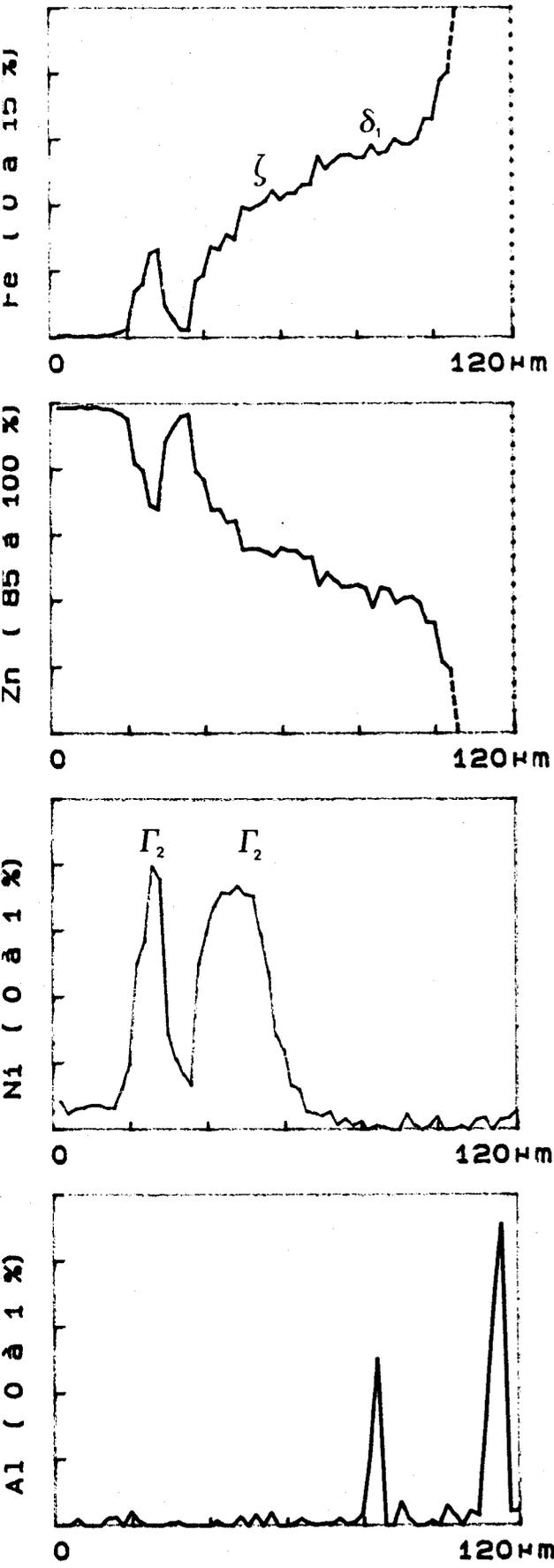


Image en électrons secondaires
(g = 700)

Figure IV.5 : Chemin d'analyse
Echantillon Fe-1%Al immergé 15 min.
à 450°C en Zn-0.1%Ni

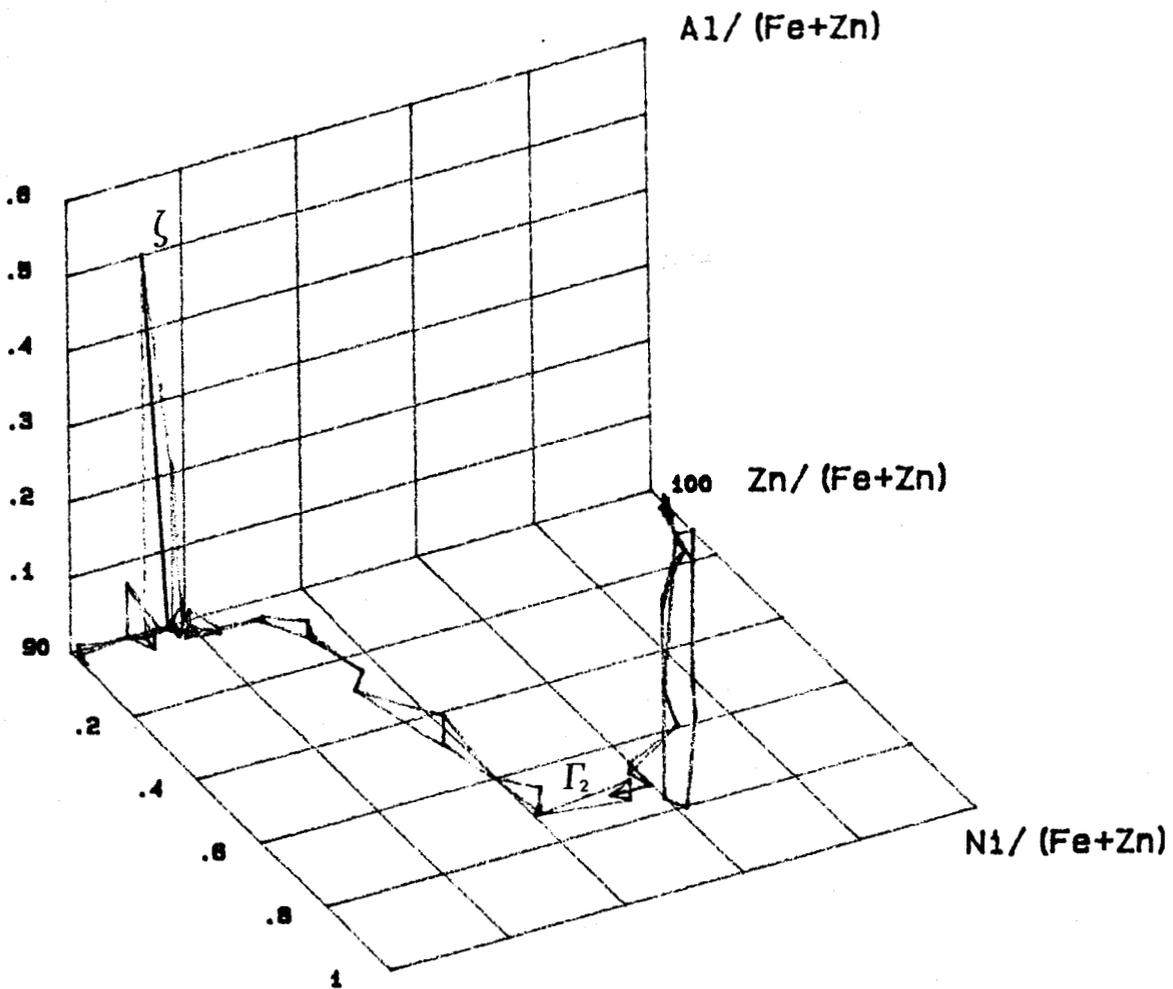


Figure IV.6 : Représentation dans l'espace des concentrations des analyses réalisées sur l'échantillon Fe-1%Al immergé 15 minutes en bain de Zn-0.1%Ni à 450°C

Une micrographie électronique à balayage et un chemin d'analyse à la microsonde sont présentés sur la figure IV.5. Le chemin d'analyse passe successivement par le substrat à 1% Al, par les composés Γ_1 , δ_1 , ζ , par le liquide et par une matte polyédrique. Cette matte est identifiée au composé Γ_2 précédemment décrit. Celle-ci ne contient aucune trace d'aluminium significative. Il en est de même pour le composé ζ , alors que la teneur en aluminium de δ_1 n'est pas négligeable et voisine de 0.1% Al. L'enrichissement en nickel du composé ζ est identique à celui obtenu avec le fer pur et est caractéristique de l'utilisation des bains additionnés de nickel. Le chemin d'analyse de cet échantillon est représenté dans l'espace des concentrations en Fe, Zn, Ni et Al de la figure IV.6. Ce chemin est identique à celui que l'on pourrait obtenir avec un substrat de fer pur immergé dans du zinc additionné de nickel, l'aluminium ne jouant qu'un rôle secondaire dans cette diffusion.

b/ Fe-18%Al dans Zn-0.1%Ni

Les micrographies optiques de l'alliage Fe-18%Al immergé en bain de zinc additionné de 0.1% de nickel, pendant 15 minutes à 450°C sont présentées sur la figure IV.7. La morphologie du revêtement développé sur le substrat est très différente de celles déjà observées. A certains endroits, la succession des couches substrat- Γ_1 - δ_1 - ζ est identique à celle observée sur un substrat de fer pur alors qu'à d'autres, la couche de ζ est remplacée par quelques grosses mattes posées sur la couche δ_1 .

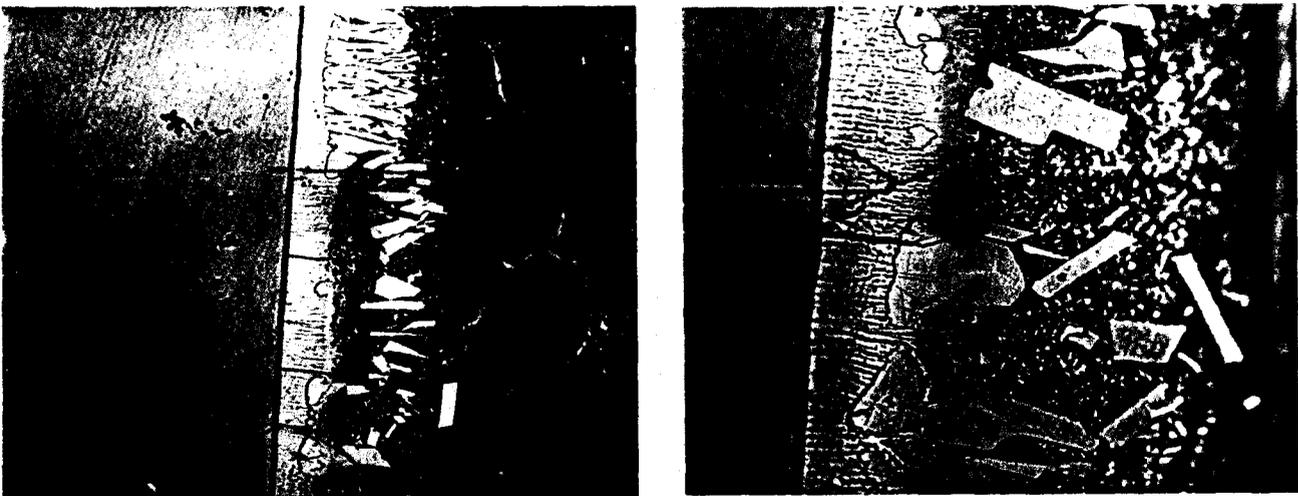


Figure IV.7 : Micrographie optique de l'échantillon Fe-18%Al immergé dans du Zn-0.1%Ni à 450°C pendant 15 minutes

50 μ m

ζ δ_1

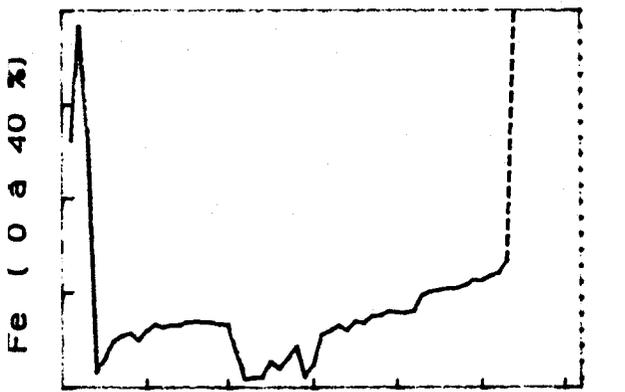


Image en électrons secondaires (g=800)

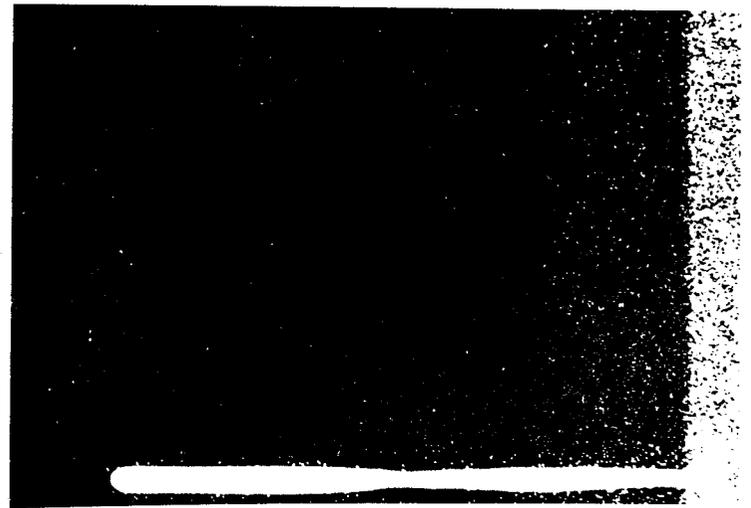
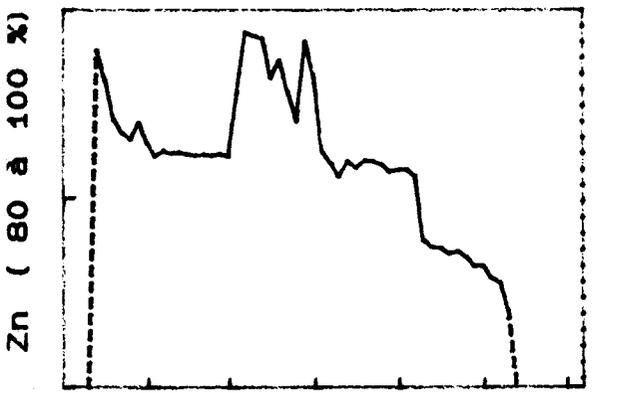


Image X en Al

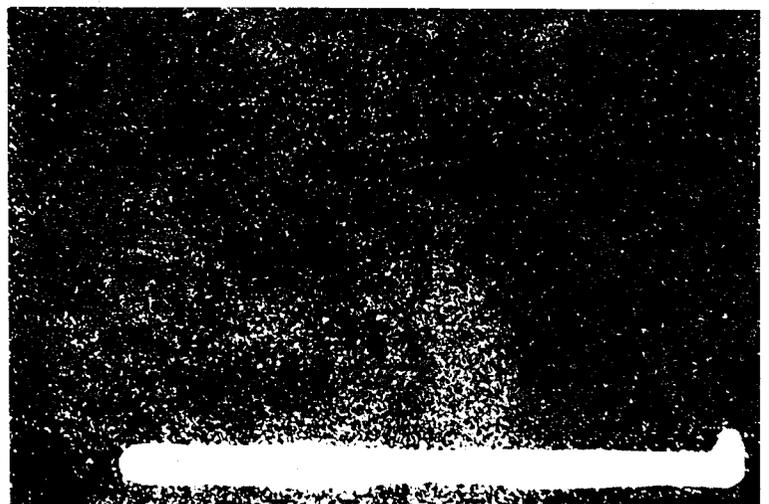
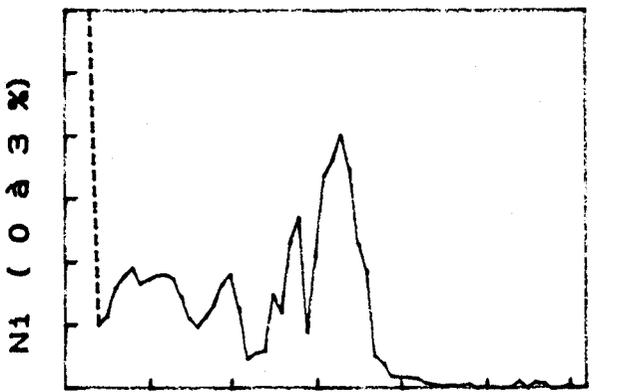


Image X en Ni

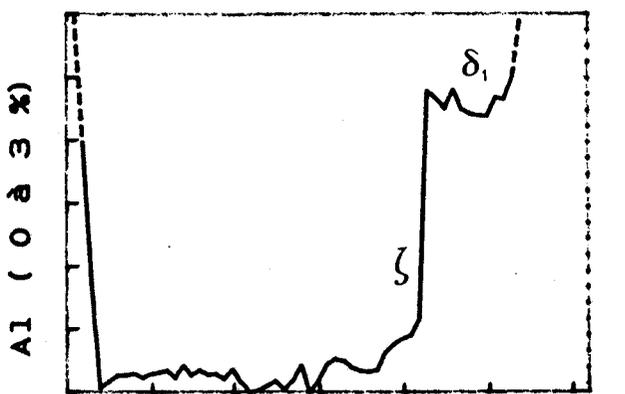


Figure IV.8 : Chemin d'analyse
Echantillon Fe-18%Al immergé 15 min.
à 450°C en Zn-0.1%Ni

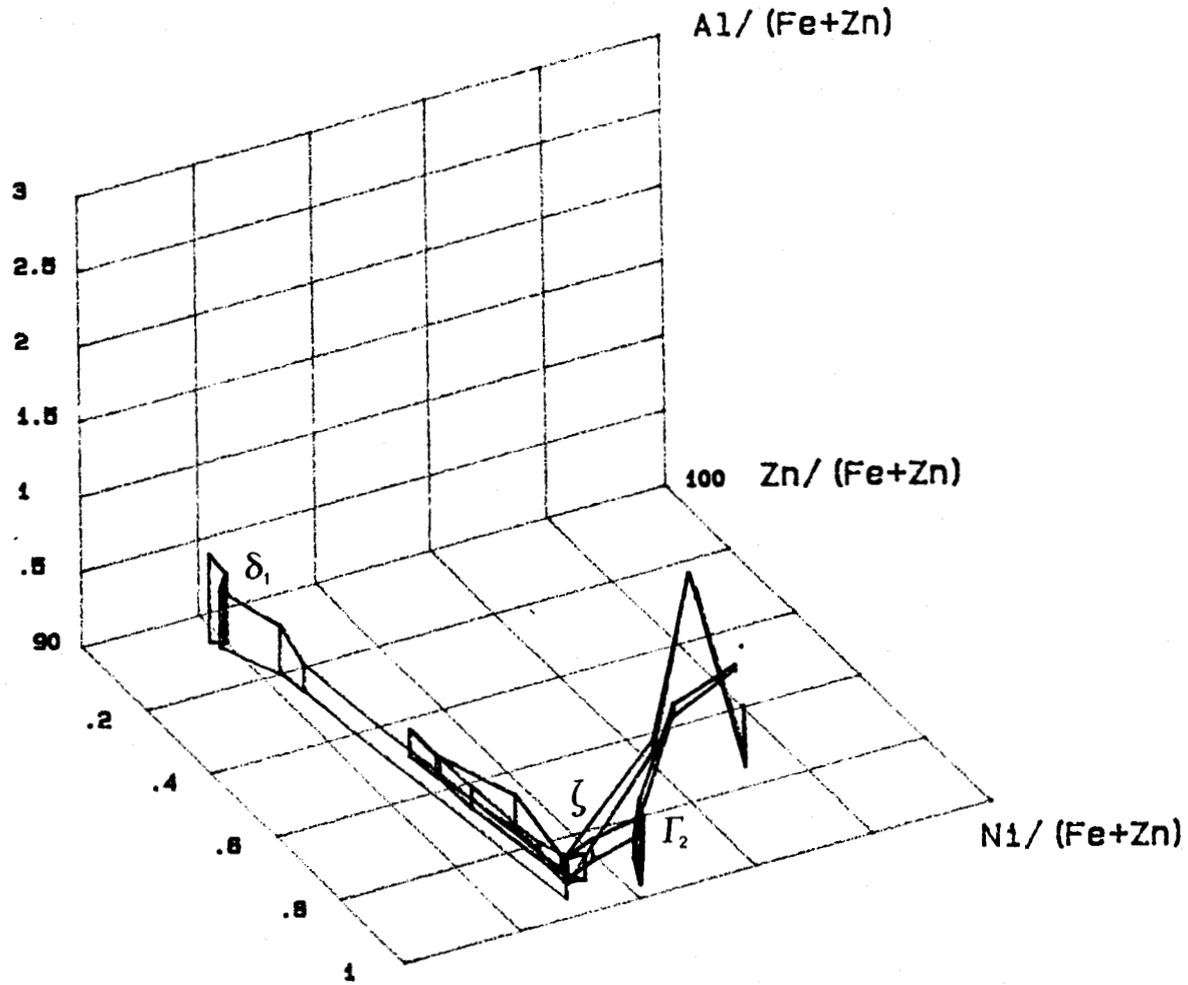


Figure IV.9 : Représentation dans l'espace des concentrations des analyses réalisées sur l'échantillon Fe-18%Al immergé 15 minutes en bain de Zn-0.1%Ni à 450°C

Cette morphologie est caractéristique de réactions dans un système quaternaire où plusieurs phases peuvent être en équilibre sur un même front de diffusion.

Une micrographie électronique à balayage, son image X en Ni et en Al, et un chemin d'analyse à la microsonde sont présentés sur la figure IV.8. Des analyses ponctuelles dans les mattes ont montré que celles-ci sont des mattes de ζ enrichies en nickel ($\approx 0.8\%$ Ni) et en aluminium ($\approx 0.2\%$ Al). Les images X en Ni et en Al, ainsi que les profils d'analyse montrent un enrichissement en nickel du composé intermétallique ζ , ainsi que du mélange $\delta_1+\eta$. Par contre, et comme précédemment, l'aluminium n'est présent que dans le composé intermétallique δ_1 ($\% \text{ Al} \approx 0.3\%$ à 3%). Le chemin d'analyse de cet échantillon est représenté dans l'espace des concentrations en Fe, Zn, Ni et Al de la figure IV.9. Il donne de façon provisoire l'extension des différents domaines monophasés.

Ce substrat Fe-18%Al immergé en bain de zinc additionné de nickel nous indique que le liquide est en équilibre avec les composés ζ et δ_1 du système Fe-Zn.

c/ Fe-5%Ni dans Zn-0.16%Al

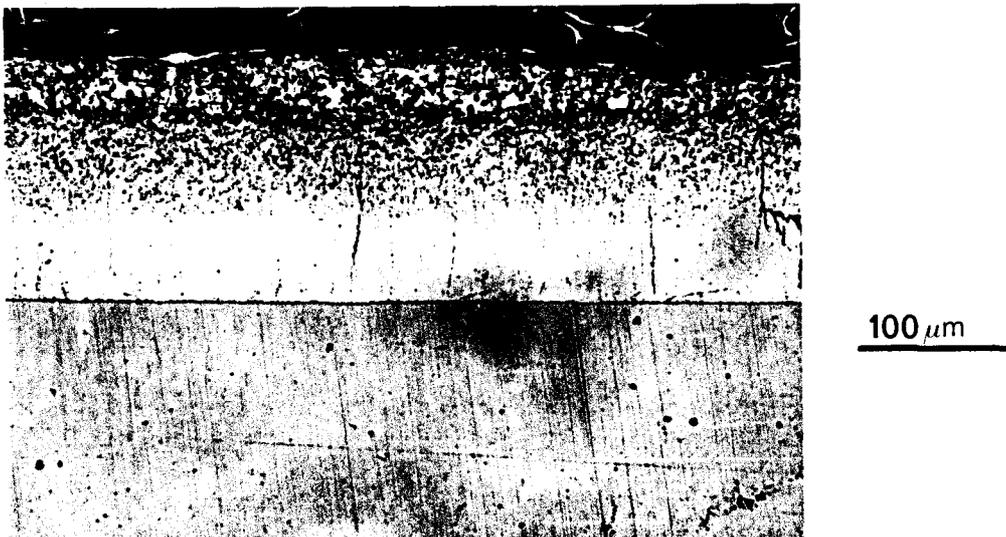


Figure IV.10 : Micrographie optique de l'échantillon Fe-5%Ni immergé dans du Zn-0.16%Al à 450°C pendant 15 minutes

η

δ_1

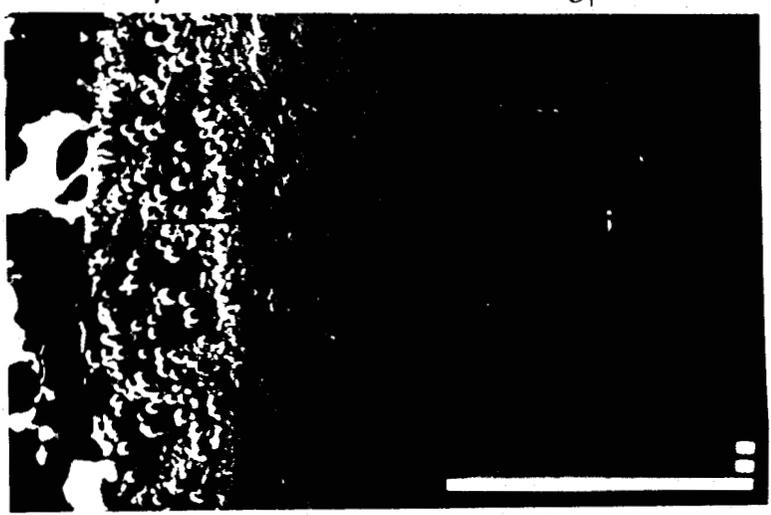
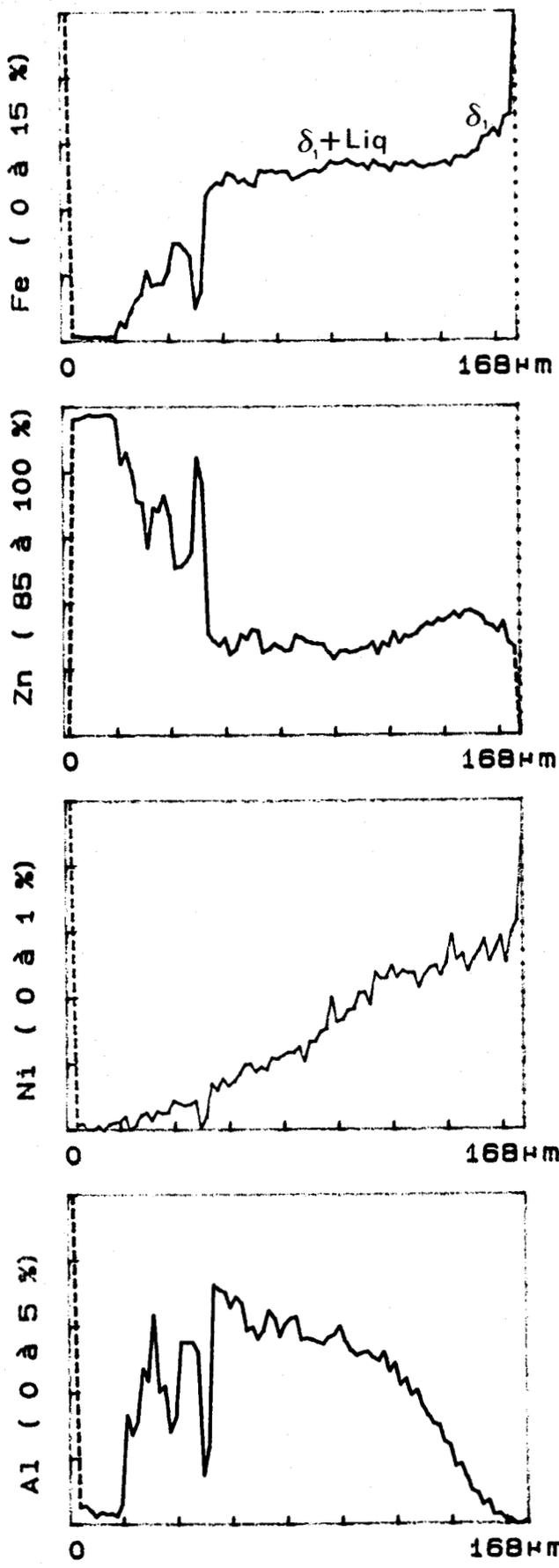


Image en électrons secondaires (g=400)

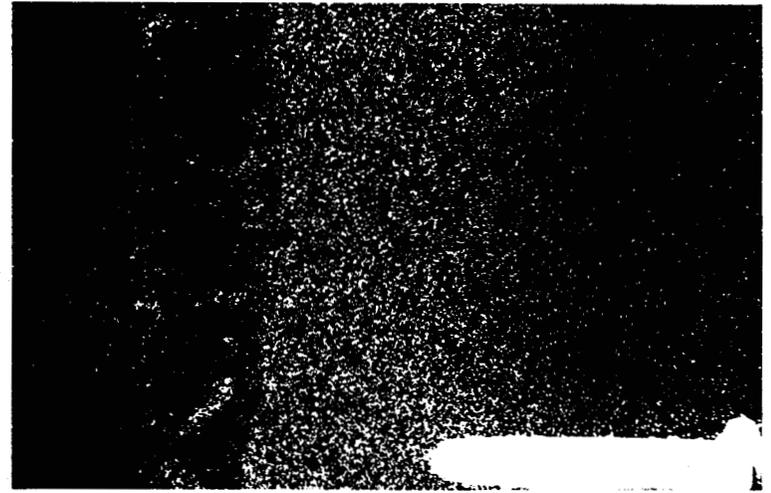


Image X en Al

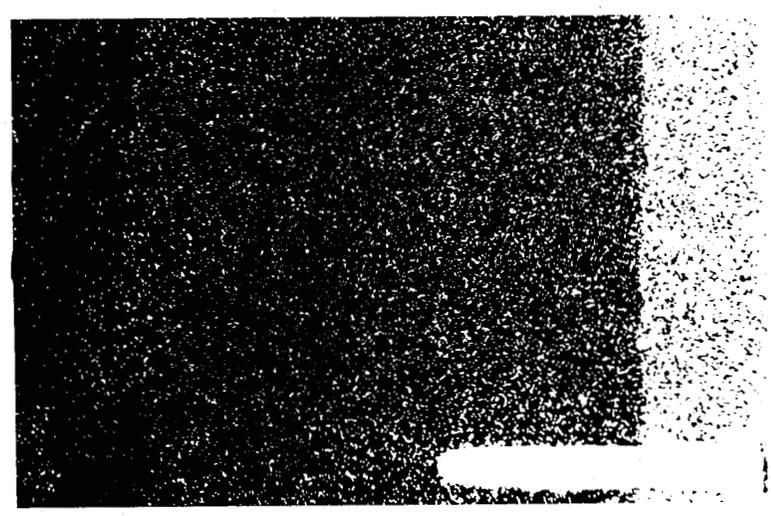


Image X en Ni

Figure IV.11 : Chemin d'analyse Echantillon Fe-5%Ni immergé 15 min. à 450°C en Zn-0.16%Al

Les micrographies optiques de l'alliage Fe-5%Ni immergé en bain de zinc additionné de 0.16% d'aluminium, pendant 15 minutes à 450°C sont présentées sur la figure IV.10. La morphologie du revêtement développé sur ce substrat est caractéristique de la galvanisation dans un bain de zinc additionné de plus de 0.07% en poids d'Al. Le revêtement n'est formé que des composés intermétalliques Γ_1 , δ_1 et d'un mélange intime $\delta_1+\eta$.

Une micrographie électronique à balayage, son image X en Ni et en Al, et un chemin d'analyse à la microsonde sont présentés sur la figure IV.11. Les images X et le profil d'analyse montrent un enrichissement en aluminium ($\approx 3\%$) de la couche δ_1 et du mélange précédent. Le nickel, par contre, présente un profil de diffusion relative à sa migration vers le bain de zinc.

Avec cet échantillon, le chemin de diffusion ne passe pas par le composé intermétallique ζ du système Fe-Zn, comme le prévoyait l'utilisation d'un bain de teneur en aluminium supérieure à 0.17 at.% Al.

d/ Fe-25%Ni dans Zn-0.16%Al



Figure IV.12 : Micrographie optique de l'échantillon Fe-25%Ni immergé dans du Zn-0.16%Al à 450°C pendant 15 minutes

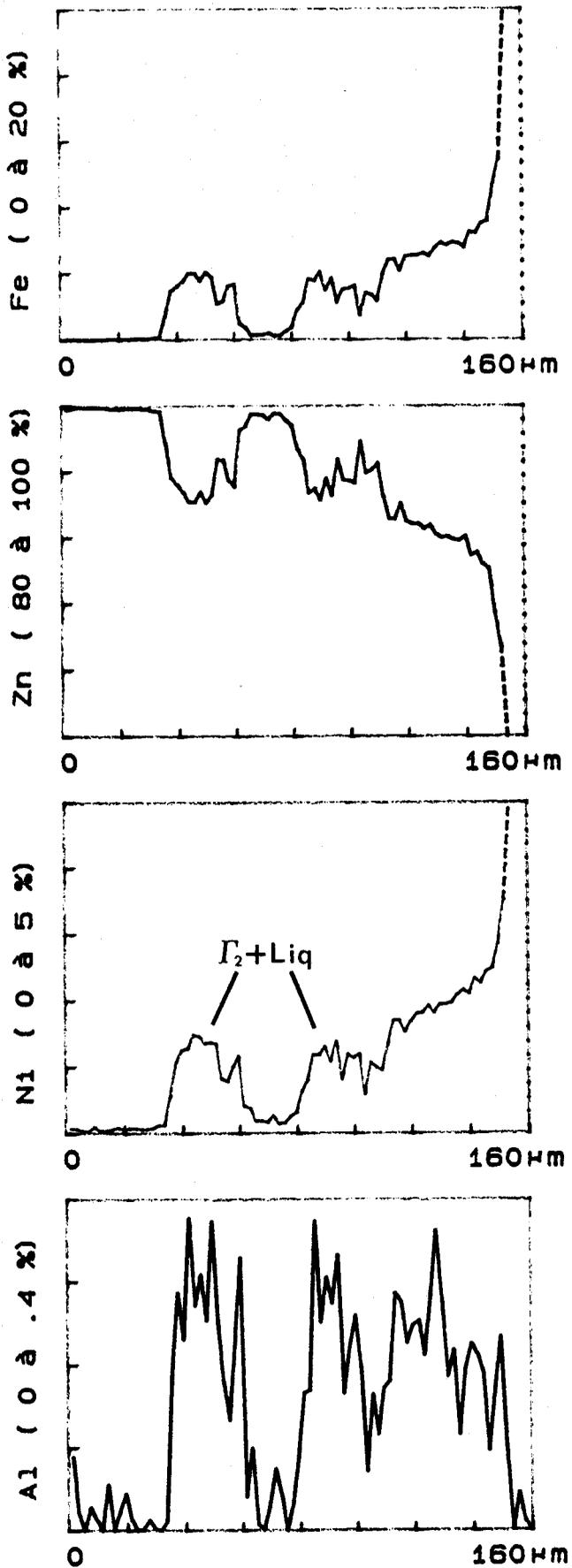


Image en électrons secondaires
($g=480$)

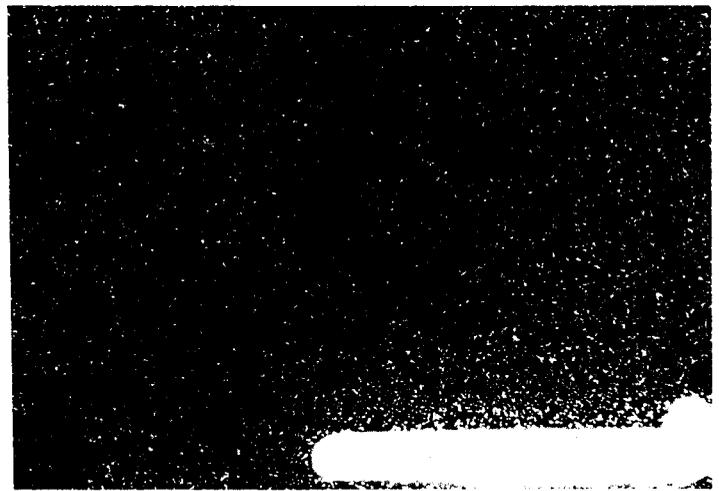


Image X en Al



Image X en Ni

Figure IV.13 : Chemin d'analyse
Echantillon Fe-25%Ni immergé 15 min.
à 450°C en Zn-0.16%Al

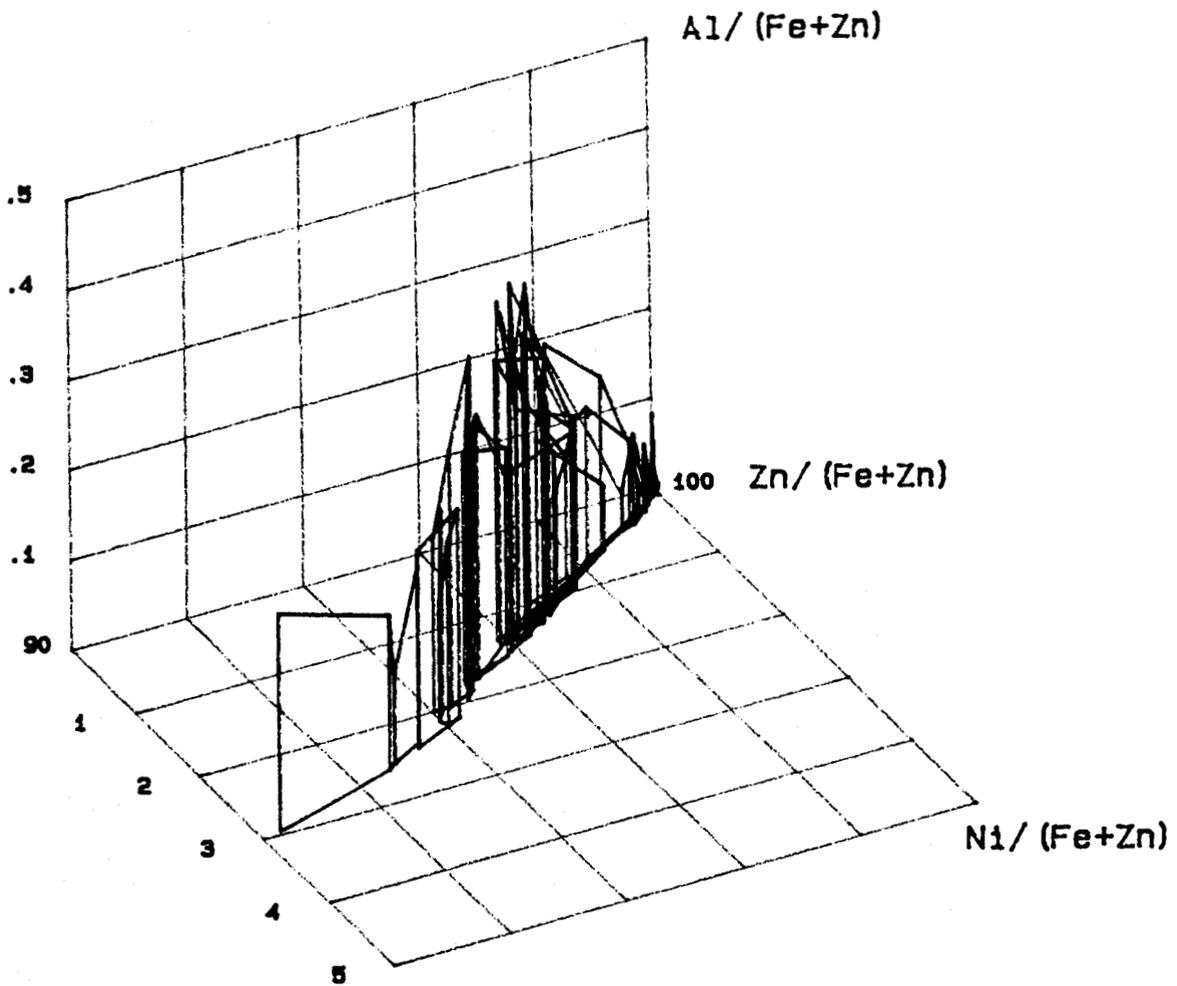


Figure IV.14 : Représentation dans l'espace des concentrations des analyses réalisées sur l'échantillon Fe-25%Ni immergé 15 minutes en bain de Zn-0.16%Al à 450°C

Les micrographies optiques de l'alliage Fe-25%Ni immergé en bain de zinc additionné de 0.16% d'aluminium, pendant 15 minutes à 450°C sont présentées sur la figure IV.12. La morphologie du revêtement est très particulière: le substrat riche en nickel donne naissance à un revêtement semblable à celui observé par CHUNG [7] et que nous avons pu observer lors de l'établissement du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni. On observe la succession de plusieurs couches, totalement indifférenciables les unes des autres en microscopie classique, et d'un mélange intime de plusieurs composés.

Une micrographie électronique à balayage, son image X en Ni et en Al, et un chemin d'analyse à la microsonde sont présentés sur la figure IV.13. Les images X et le profil d'analyse montrent un enrichissement évident en nickel du mélange biphasé et on repère facilement le zinc liquide du mélange sur l'image X en Ni. Les profils d'analyse nous permettent d'identifier les différentes phases: sur le substrat, une couche de Γ_1 se développe, au dessus de laquelle le composé Γ_2 finit par se mélanger intimement avec le zinc η , ce qui constitue la zone biphasée visible sur l'image X en Ni. L'aluminium, quant à lui, migre progressivement du bain vers le substrat Fe-Ni.

La représentation du profil d'analyse dans l'espace des concentrations (figure IV.14) nous donne une nouvelle géométrie des domaines monophasés et en particulier du domaine propre au composé intermétallique Γ_2 .

e/ Ni dans Zn-0.16%Al saturé en fer

Afin d'étendre notre étude du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al, nous avons immergé du nickel dans un bain de zinc additionné d'aluminium. Afin de faire intervenir le fer, nous avons saturé le bain de galvanisation avec du fer ARMCO.

Une micrographie optique de l'échantillon de Ni immergé à 450°C pendant 15 minutes, en bain de zinc additionné de 0.16% d'aluminium et saturé en fer, est présentée sur la figure IV.15.



Figure IV.15 : Micrographie optique de l'échantillon de Ni immergé dans du Zn-0.16%Al saturé en Fe à 450°C pendant 15 minutes

La morphologie du revêtement est très particulière: celui-ci est formé de quelques couches qui se développent sur le substrat. On observe, à l'interface substrat-1^{ère} couche un décollement assez important qui traduit la fragilité du revêtement. La première couche est assez fine (3 à 5 μm), la seconde de l'ordre d'une vingtaine de μm . Par analyse optique classique, ces deux couches ne sont pas identifiables. Le reste du revêtement, formé de zinc solidifié, est parsemé de grosses mattes en pavé, de morphologie identique à celles que l'on retrouve dans les bain de zinc additionné de nickel ou celles identifiées comme δ_1 des bains de zinc additionné d'aluminium (cf. chapitre II.1).

Une micrographie électronique à balayage, son image X en Ni et en Al, et un chemin d'analyse à la microsonde sont présentés sur la figure IV.16. Les images X et le profil d'analyse montrent un enrichissement en aluminium de certaines particules dans le liquide et notamment de la grosse matte. Celle-ci est enrichie en nickel sur son pourtour et on observe également beaucoup de nickel sur les deux couches qui forment le revêtement. Par contre, le nickel ne donne pas lieu à des enrichissements spectaculaires dans le liquide.

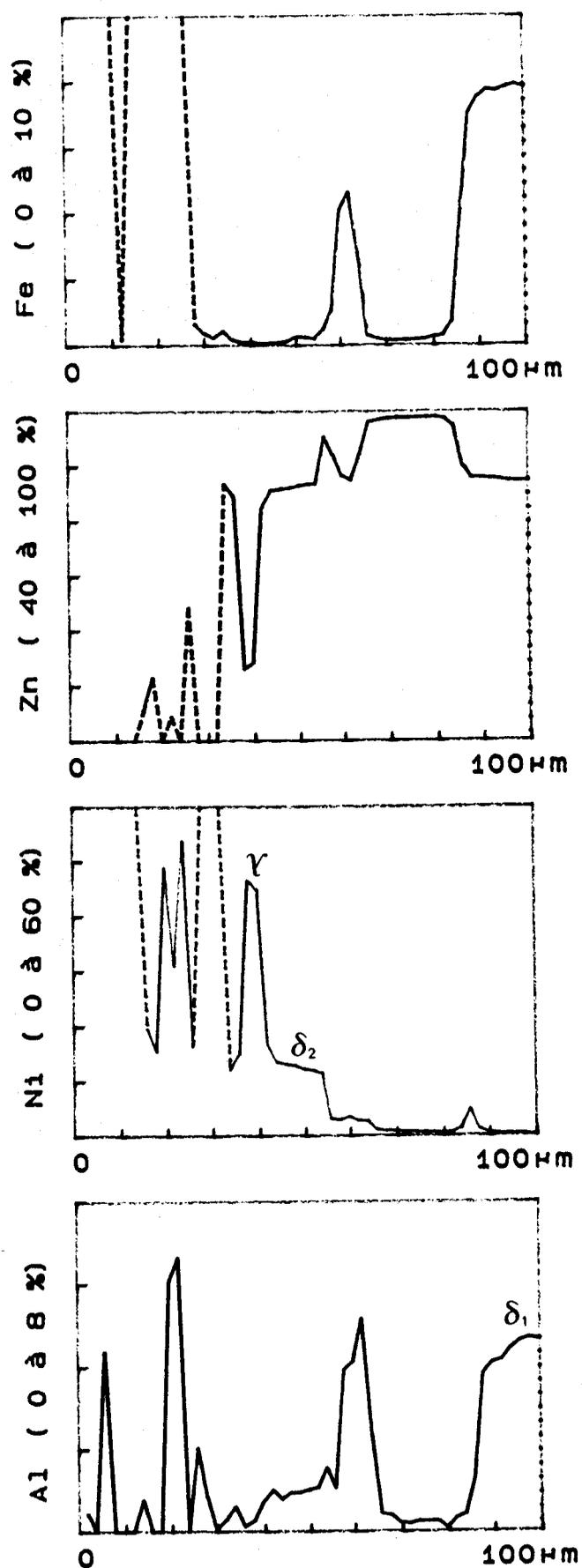


Image en électrons secondaires
($g=400$)

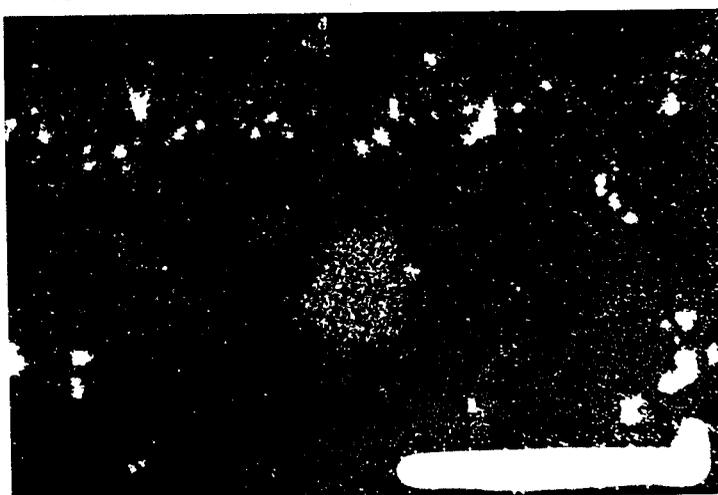


Image X en Al



Image X en Ni

Figure IV.16 : Chemin d'analyse
Echantillon Ni immergé 15 min.
à 450°C en Zn-0.16%Al

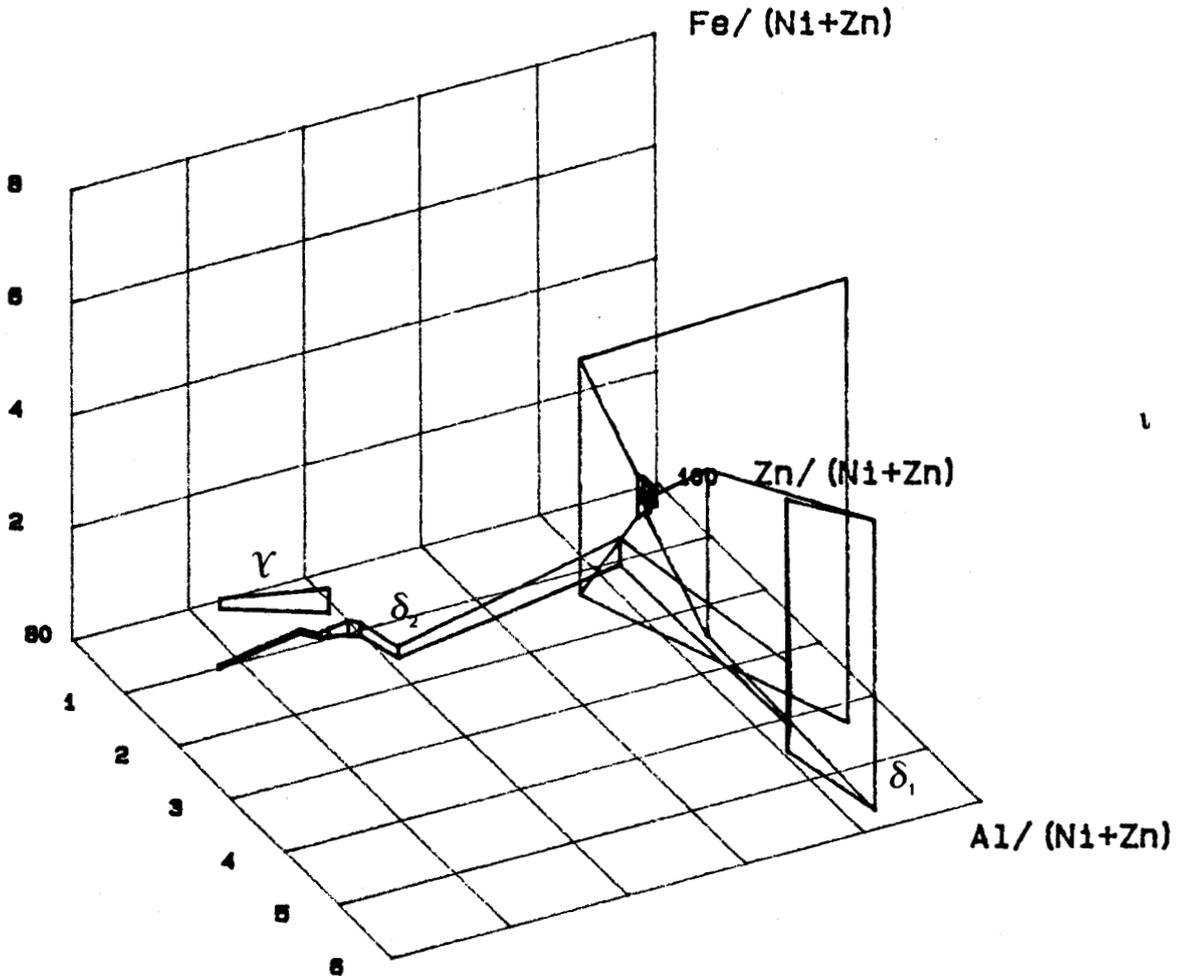


Figure IV.17 : Représentation dans l'espace des concentrations des analyses réalisées sur l'échantillon de Ni immergé 15 minutes en bain de Zn-0.16%Al à 450°C

Les profils d'analyse nous permettent d'identifier les différentes phases: sur le substrat de nickel pur, la couche de quelques μm est formée par le composé intermétallique γ du système Ni-Zn; la couche supérieure est formée par le composé δ_2 de ce même système. Ce composé δ_2 est enrichi en aluminium: sa teneur atteint près de 5 % atomique en Al. La grosse matte riche en aluminium est identifiée au composé δ_1 du système Fe-Zn. L'enrichissement local en nickel de la périphérie de cette matte atteint environ 4 % atomique en Ni. Cette matte de nature identique au composé intermétallique δ_1 du système Fe-Zn se forme parce que le bain de zinc additionné d'aluminium était saturé en fer. Pour un tel chemin d'analyse, le chemin de diffusion passe donc successivement par les domaines γ et δ_2 du système Ni-Zn, par le liquide, pour revenir enfin vers le domaine δ_1 du système Fe-Zn. Un tel chemin avait déjà été observé avec le couple de diffusion entre du nickel et le composé δ_1 du système Fe-Zn mais sans la présence de l'aluminium.

La représentation du profil d'analyse dans l'espace des concentrations (figure IV.17) nous donne une nouvelle géométrie des domaines monophasés et en particulier du domaine propre au composé intermétallique δ_1 .

IV.2.3. Construction du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al

La construction du diagramme du système quaternaire Fe-Zn-Ni-Al à 450°C dans le coin riche en zinc a été réalisée à partir des analyses ponctuelles et des profils à la microsonde électronique, enregistrés sur les échantillons que nous venons de décrire. Ceux-ci nous ont fourni une partie des renseignements indispensables à l'évaluation des limites des différents domaines.

La figure IV.18 présente ce diagramme quaternaire du côté riche en zinc ($X_{\text{Zn}} > 0.8$) tel que nous l'avons décrit expérimentalement.

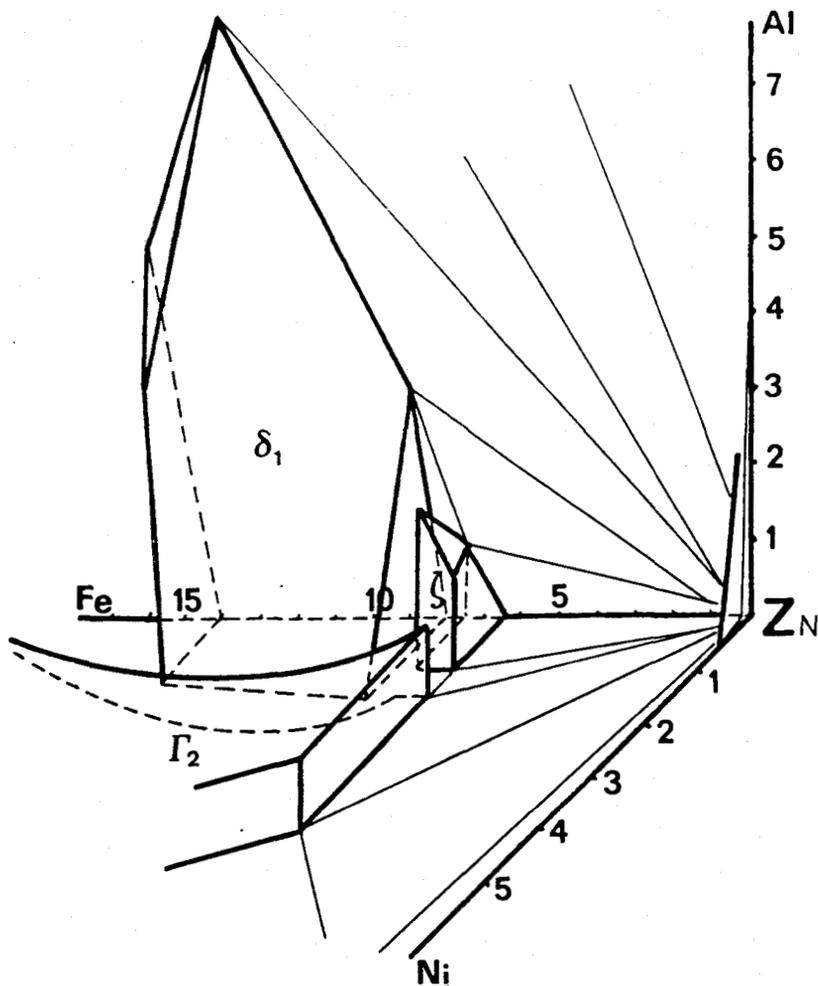


Figure IV.18 : Diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al à 450°C

L'extension des différents composés ζ , δ_1 , Γ_2 et de la phase liquide nous indique la présence du tétraèdre tétraphasé δ_1 - ζ - Γ_2 -Liq, des volumes triphasés δ_1 - ζ -Liq, ζ - Γ_2 -Liq, Γ_2 - δ_2 -Liq, δ_1 - ζ - Γ_2 et δ_1 - η_A -Liq.

Notre expérimentation ne nous a pas permis de montrer l'existence d'équilibre entre les phases η_A et Γ_2 , ni entre δ_1 et δ_2 pour des teneurs élevées en aluminium. A fortiori, nous ne pouvons conclure à l'existence des domaines triphasés qui en découlent.

Les limites dans l'espace des différents composés de la figure IV.18 sont relativement bien connues et, on remarque une extension assez importante du domaine monophasé δ_1 . Le composé Γ_2 , qui, dans le

système ternaire Fe-Zn-Al ne peut dissoudre que très peu d'aluminium, prend une grande extension dans le système quaternaire en présence de nickel. Celui-ci peut dissoudre près de 1.5% Al aux alentours de sa frontière avec le liquide. Le composé intermétallique ζ du binaire Fe-Zn peut quant à lui dissoudre à la fois 1% de nickel et 2.5% d'aluminium.

Le schéma de la figure IV.19 nous indique le nombre important de composés intermétalliques des différents systèmes binaires Fe-Zn, Ni-Zn et Fe-Al en équilibre avec le liquide du système quaternaire. A ceux-ci, il faut ajouter éventuellement les composés du système Ni-Al-Zn non étudié.

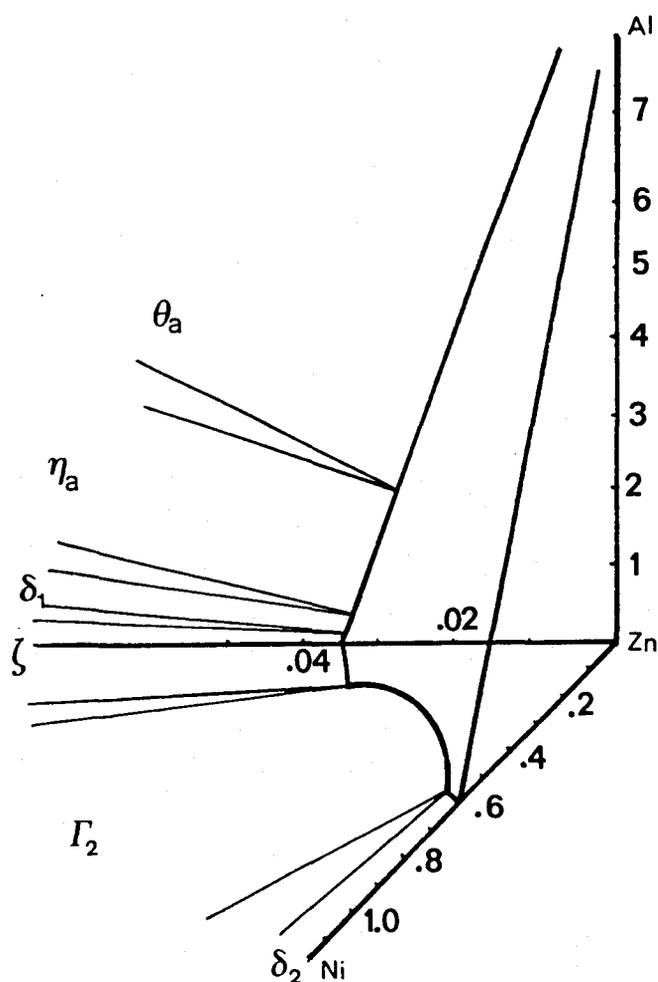


Figure IV.19 : Equilibre Liquide- ϕ à 450°C dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al

IV.3. Discussion - Conclusions

Dans cette partie, tout en résumant les principaux phénomènes observés lors de nos expériences, nous allons discuter de la formation des mattes dans les bains de galvanisation industrielle et en particulier avec l'utilisation de procédés tel que le procédé TECHNIGALVA. Dans le chapitre III, nous avons pu préciser les particularités importantes du diagramme du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Nous interprétons les résultats de cet ultime chapitre à partir de ce diagramme qui présente à 450°C, un vaste domaine monophasé Γ_2 du côté riche en zinc à teneur équivalente en nickel et en fer.

IV.3.1. Influence du silicium dans les réactions Fe-Zn-Ni

A l'étude du système quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C dans la partie riche en zinc du diagramme, nous remarquons que les composés intermétalliques du système Fe-Zn, qui, en présence de nickel, prennent une extension relativement importante, ne dissolvent qu'une très faible quantité de silicium. Seul le composé δ_1 dissout 1 %at. Si, alors que les composés ζ et Γ_2 du système Fe-Zn-Ni n'en contiennent que quelques dixièmes de pour-cent.

Il est donc clair que, malgré l'influence considérable du nickel dans la galvanisation d'aciers au silicium, ce dernier ne modifie que très faiblement les chemins de diffusion que l'on peut observer à l'immersion d'aciers en bain de zinc additionné de nickel. Le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Si à 450°C est donc relativement simple puisque le silicium n'entre en solution qu'en très faibles quantités dans les couches de composé et dans le zinc liquide. Nous pouvons également remarquer que le composé intermétallique ϵ du système binaire Fe-Si semble ne pas avoir une influence prépondérante sur une quelconque modification de l'extension des domaines monophasés. Cependant, bien que le composé δ_1 puisse contenir environ 1 %at. Si, l'équilibre dans le système quaternaire entre ζ et ϵ interdit jusqu'à présent tout domaine

biphasé δ_1 -liquide. L'ajout de nickel pourrait éventuellement modifier les morphologies observées en faisant passer le chemin de diffusion par le composé δ_1 , à la fois riche en nickel et silicium. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de confirmer cette hypothèse; une étude spécifique du système quaternaire est bien sûr nécessaire.

IV.3.2. Influence de l'aluminium dans les réactions Fe-Zn-Ni

Nous avons également envisagé l'ajout d'aluminium au bain de zinc-nickel et estimé les modifications qui en résultent, en particulier sur les morphologies observées.

En faible quantité, et tout en conservant les avantages liés à l'utilisation du nickel, l'apport d'aluminium a pour effet de modifier la nature des mattes des bains industriels. Le tracé du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al à 450°C du côté riche en zinc nous confirme que, en remplaçant une partie du nickel en solution dans le liquide par de l'aluminium, le zinc liquide n'est plus en équilibre avec le composé Γ_2 , mais avec le composé δ_1 du système Fe-Zn riche en aluminium et en nickel.

Les extensions des domaines Γ_2 et δ_1 avec l'apport d'aluminium dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al sont relativement importantes puisque Γ_2 peut, dans sa partie riche en zinc contenir plus de 1 %at. Al. Il en est de même pour δ_1 qui peut contenir à la fois 1.5 %at. Ni et 3 %at. Al.

Cet phénomène est à l'origine des morphologies que l'on peut observer et de l'existence des différents types de mattes dans les bains de galvanisation. Les chemins de diffusion sont donc assez différents si l'on considère les teneurs relatives en aluminium et en nickel du zinc liquide.

Nous avons donc approché de façon expérimentale le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ni-Al qui nous permet de donner une explication à une

partie de ces phénomènes. Cependant, nous n'avons pas cherché à décrire complètement les volumes monophasés. De même, l'influence des composés η_a et θ_a du système binaire Fe-Al n'a pas été abordée. La diversité des équilibres entre phases nous amène donc à ne décrire que sommairement les diagrammes quaternaires et à ne nous intéresser qu'au domaine concernant la galvanisation. En revanche, ces limites nous permettent de justifier de l'existence de certaines mattes au sein du liquide, au voisinage de l'interface ζ -liquide avec l'utilisation de bain de zinc additionné de nickel et d'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- | 1 | **P. PERROT, J. FOCT, J.Y. DAUPHIN**
Intergalva, Rome (1988), GC3/1-9
- | 2 | **D.C. PEARCE**
Seminar on Galvanizing of Silicon containing Steels, Liège (1975)
- | 3 | **M. BRETEZ**
Thèse, Lille (1986)
- | 4 | **J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, P. PERROT, J.C. TISSIER, A. LIMARE, P. PIESSEN, J. WEGRIA**
Intergalva, Rome (1988), GC4/1-7
- | 5 | **J.Y. DAUPHIN, J. FOCT, A. LIMARE, P. PERROT, G. REUMONT, J.C. TISSIER**
Colloque ID MAT, Paris (1989)
- | 6 | **R. KIUSALAAS, G. ENGBERG, H. KLANG, E. SCHEDIN, L. SCHÖN**
Galvatech, Tokyo (1989), 485-492
- | 7 | **I.W. CHUNG**
Thèse, Lille (1989)

Conclusion

Conclusion

Notre travail est essentiellement consacré à l'étude des problèmes liés à l'apparition de mattes dans la pratique industrielle de la galvanisation en bain de zinc additionné de nickel. Notre investigation a donc tourné essentiellement autour du système Fe-Zn-Ni à 450°C, même si, en raison de la nécessité de faire des comparaisons, nous avons été amenés à regarder d'autres systèmes et à étendre notre étude vers les systèmes quaternaires.

Etant donné la complexité et le nombre de paramètres intervenant dans la pratique industrielle, nous avons consacré une grande partie de ce travail au système ternaire Fe-Zn-Ni. CHUNG avait montré l'existence dans le diagramme d'un composé ternaire riche en nickel, de structure identique à celle du composé intermétallique Γ_2 du système Fe-Zn et nous avons formellement identifié les mattes de galvanisation des bains de zinc additionné de nickel à ce composé ternaire.

L'une des caractéristiques de ces mattes est leur omniprésence et leur stabilité qui les distinguent des mattes analogues qui peuvent se former avec l'utilisation de bains de zinc allié à l'aluminium. Elles sont toujours bien cristallisées, se développent à l'interface ζ -liquide et nous avons montré qu'elles ne peuvent pas avoir pour origine une cristallisation spontanée au sein du liquide.

D'un point de vue cinétique, leur apparition n'est pas immédiate, mais est caractérisée par une période d'induction de l'ordre de 15 minutes; elle se traduit corrélativement par un arrêt du développement de la couche ζ . Une fois germées, les mattes de Γ_2 se développent rapidement jusqu'à former une couche compacte qui s'intercale entre ζ et le liquide.

Le non-développement simultané de Γ_2 et ζ se trouve confirmé par le fait qu'à plus haute température (480°C), les mattes de Γ_2 ne se forment pratiquement plus, laissant libre cours au développement de ζ .

Nous avons cherché à voir s'il était possible d'expliquer ces phénomènes par des considérations thermodynamiques simples. Pour cela, Γ_2 a été décrit comme un composé défini de formule $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$, correspondant à la composition moyenne de la plupart des mattes des bains de zinc-nickel et le liquide ternaire a simplement été décrit à partir des données relatives aux liquides binaires Zn-Fe et Zn-Ni. En l'absence de toute description thermodynamique dans la littérature, relative au liquide Zn-Ni, nous avons été amenés à établir, puis à utiliser notre propre description.

Les résultats obtenus qui nous permettent de tracer le liquidus du diagramme ternaire dans le coin riche en zinc, quantifient le fait bien connu que la formation d'un composé tel que Γ_2 s'effectue aux dépens du liquide. Autrement dit, la présence de nickel dans le bain de galvanisation a pour effet de diminuer considérablement la solubilité en fer. C'est ainsi qu'à 450°C, le zinc pur, en équilibre avec ζ , contient 0.035% Fe, tandis que le zinc additionné de 0.1% de nickel, en équilibre avec Γ_2 , ne contient plus que 0.01% Fe.

A 480°C, par contre, on constate que la solubilité du fer dans le zinc liquide n'excède guère les 0.035% Fe observés à 450°C, mais par contre, en présence de 0.1% de nickel, la solubilité du fer, au lieu de descendre comme on pouvait s'y attendre, reste voisine de 0.035% Fe. L'explication de ce phénomène vient de ce que, à 450°C, le zinc additionné de 0.1% de nickel, et saturé en fer, se trouve en équilibre avec Γ_2 , tandis qu'à 480°C, le même liquide est en équilibre avec ζ .

Il s'ensuit qu'à 450°C, le liquide sursaturé en fer, immédiatement après l'immersion du substrat, engendre des cristaux de Γ_2 , tandis qu'à 480°C, le même liquide engendrera, dans les mêmes conditions des cristaux de ζ .

Nous avons ainsi une explication tout à fait satisfaisante pour l'esprit des conditions de formation des mattes, mais elle ne donne malheureusement pas la méthode pour s'en débarrasser. En effet, l'augmentation de la température des bains de galvanisation est difficilement envisageable. La solution la plus satisfaisante serait celle consistant à modifier la composition du bain de façon à amener au

dessus de 0.1% la teneur en nickel du liquide en équilibre avec ζ et Γ_2 dans le triangle monovariant Liquide- ζ - Γ_2 .

C'est avec cet objectif que nous avons envisagé l'utilisation de bain de zinc additionné de nickel et d'aluminium. Il est clair que, nous heurtant à l'absence totale de données relatives à ce système quaternaire, un tel objectif est très ambitieux.

Enfin, dans le souci de comprendre les observations industrielles de la pratique de la galvanisation, nous avons montré que les sursaturations locales en éléments d'alliage, engendrées le plus souvent par des variations de température, étaient susceptibles de précipiter les mattes au sein du zinc liquide.

Une fois les mattes formées, la nécessité de les étudier dans les meilleurs conditions nous a amenés à chercher à les extraire de leur environnement. Comme elles sont toujours entourées de zinc solidifié, nous avons mis au point une technique d'évaporation préférentielle du zinc, mettant à profit la différence entre les tensions de vapeur du zinc pur et du zinc allié.

L'une des caractéristiques des mattes au nickel provient de leur stabilité exceptionnelle vis-à-vis d'un tel traitement. Alors qu'un cristal de ζ ou de δ_1 pur perd, dans de telles conditions, tout son zinc en ne laissant qu'une matrice de fer, alors qu'un cristal de Fe_2Al_5 saturé en zinc perd tout son zinc en ne laissant qu'une matrice de Fe_2Al_5 , une matre de Γ_2 ne perd que très peu de zinc, permettant ainsi la récupération de monocristaux intacts. Non seulement cette manipulation permet d'obtenir des monocristaux, mais elle peut également être appliquée industriellement pour quantifier après pesées le nombre de mattes dans tout lingot de zinc.

Annexes

Annexes 101

ANNEXE 1

DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les différentes phases contenues dans les échantillons étudiés jusqu'à une profondeur de 25 μm .

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS comportant un goniomètre et une chambre DEBYE-SCHERRER de diamètre 11,4 cm.

Le rayonnement utilisé correspond au doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ du cobalt, travaillant sous 40 kV et de longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 1.790206 \text{ \AA}$, la raie $K\beta$ étant éliminée par un filtre de fer.

Le rayonnement diffracté par l'échantillon massif ou en poudre est mesuré à l'aide d'un compteur à scintillations (NAI). Un logiciel "DACO-MP" connecté à un ordinateur IBM PS effectue le comptage et gère la commande angulaire du goniomètre. Le logiciel DIFFRAC-AT de l'IBM PS permet, non seulement de commander le DACO-MP en balayant de façon continue l'échantillon, mais aussi de stocker et de comparer les diffractogrammes obtenus.

Les enregistrements fournissent directement la position angulaire 2θ de la loi de BRAGG, la valeur des distances interatomiques d'exprimées en Angström, le taux de comptage mesuré au maximum d'une raie et l'intensité normalisée établie à la fin de l'enregistrement.

Les échantillons observés sont massifs ou en poudre très fine afin d'éviter les phénomènes de textures. Les échantillons massifs sont

généralement obtenus après polissage de la surface du revêtement dans le cas d'alliage ou de composé Zn-X ou du métal brut dans le cas d'alliage Fe-Ni.

Les ouvrages consultés dans cette annexe sont essentiellement A. GUINIER [1], B.D. CULLITY [2], BARRETT [3] et les différentes fiches ASTM déjà existantes.

Bibliographie de l'annexe 1

- [1] **A. GUINIER**
"Théorie et technique de la radiocristallisation"
Dunod, 2ème édition (1986)
- [2] **B.D. CULLITY**
"Elements of X-ray diffraction"
Addisson Wesley, Second edition (1978)
- [3] **BARRETT, MASSALSKI**
"Structure of Metals"

ANNEXE 2

LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

La microanalyse quantitative d'un élément A dans un composé AB est basée sur l'émission de rayons X résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière caractéristique de l'élément A. La comparaison de l'intensité de ce rayonnement avec celle mesurée sur un témoin de A pur donne en première approximation le titre massique en élément A. Différents calculs de correction doivent être exécutés pour tenir compte des effets secondaires et obtenir le titre massique réel. Le faible diamètre du faisceau électronique permet d'effectuer une analyse dans un volume de quelques μm^3 .

Le dispositif expérimental d'une microsonde équipée d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde est présenté sur la figure A.1. Un faisceau électronique, de tension d'accélération de quelques dizaines de kV, issu d'un canon à électrons de type triode est focalisé sur l'échantillon sur un diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Ces électrons vont interagir avec les atomes de la cible et engendrer plusieurs rayonnements: électrons rétrodiffusés, électrons secondaires, photons X. Ces derniers sont composés de nombreuses raies résultant des transitions électroniques sur les différentes sous-couches de l'atome. Les rayons X sont réfléchis sur un cristal analyseur, réglé sur une position angulaire donnée qui permet de sélectionner une seule raie par réflexion sélective selon la loi de Bragg. Ces cristaux analyseurs sont choisis en fonction du type d'échantillon à analyser. Par exemple, dans le cas de l'analyse du fer et du zinc, on utilise un cristal de LiF. Un détecteur à flux proportionnel permet d'effectuer un comptage des photons caractéristiques.

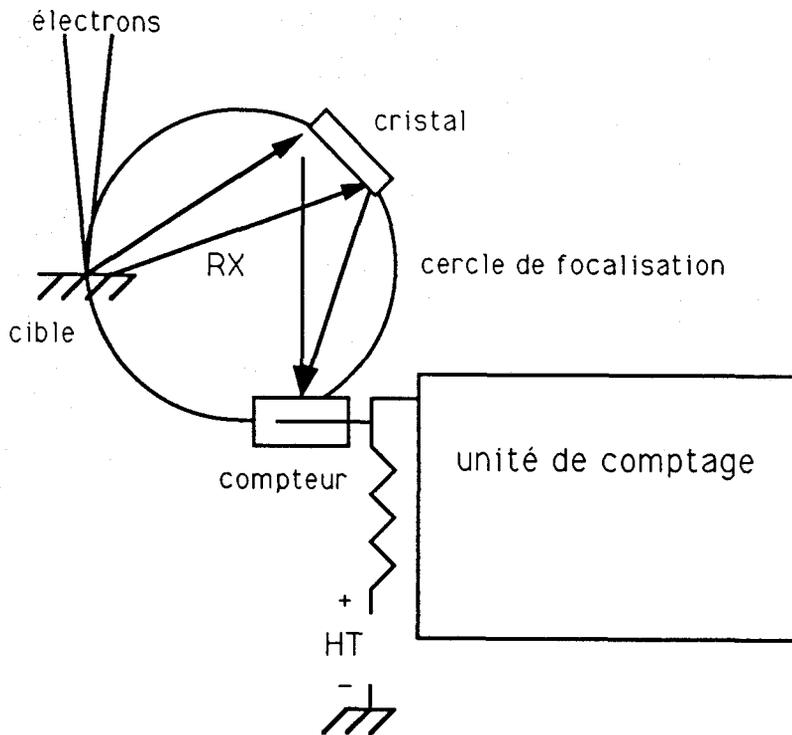


Figure A.1 : Dispositif de la microsonde électronique

Les corrections, qui tiennent compte de différents phénomènes physiques, sont appelées ZAF:

- Z: Correction de numéro atomique
- A: Correction d'absorption
- F: Correction de fluorescence.

Ces corrections sont réalisées à partir d'un logiciel informatique travaillant sur un IBM AT3 muni d'un coprocesseur.

Bibliographie de l'annexe 2

- [1] **J. RUSTE**
"L'analyse à la sonde électronique de Castaing"
Ecole des Mines de Nancy (1972)
- [2] **F. MAURICE, L. MENY, R. TIXIER**
"Microanalyse et microscopie électronique à balayage"
Editions de Physique (1978)
- [3] **M. BRETEZ**
Thèse, Lille (1986)

ANNEXE 3**TECHNIQUES EXPERIMENTALES****1. Elaboration des alliages synthétiques**

Les alliages du système Fe-Ni ont été réalisés à partir de poudres. Les éléments utilisés sont de pureté supérieure ou égale à 99,99%. Après pesée des constituants, les poudres ont été longuement mélangées dans un mélangeur puis comprimées sous 5 tonnes pendant 5 minutes. Les pastilles d'alliage obtenues ont été fondues dans un four à induction ou dans un four à arc, dans un creuset réfractaire sous flux d'argon. Le produit recueilli est homogénéisé dans un four à atmosphère d'argon à 1200°C pendant 48 heures. Cette méthode permet d'obtenir des alliages de très bonne homogénéité.

Les échantillons sont ensuite découpés en plaquettes de 1 à 2 mm d'épaisseur sur 10 de large et 20 à 30 de long.

2. Traitements des échantillons

Les faces, ainsi que les bords des échantillons découpés sont polis au papier abrasif jusqu'au grain 500. Les plaquettes sont ensuite traitées par procédure classique:

- dégraissage alcalin pendant 30 minutes à 40°C
- rinçage à l'eau
- décapage acide à 20°C pendant 30 minutes dans une solution HCl 50% en volume + 2 g/l d'hexaméthylènetétramine

- rinçage à l'eau
- fluxage à 20°C pendant 5 minutes dans une solution $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- étuvage à 120°C pendant au moins 30 minutes

Les traitements de galvanisation s'effectuent, sauf cas particulier, à $450^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ pour des durées variant de 5 minutes à 48 heures. Après traitements, les échantillons sont, soit refroidis à l'air, soit trempés à l'eau.

3. Bains de galvanisation

De manière générale, et sauf exception, les galvanisations s'effectuent toujours dans des bains de zinc saturé en fer ou en alliage à traiter. Cette saturation est obtenue en immergeant à la température désirée un morceau de fer ARMCO ou d'alliage considéré pendant 24 heures avant le début des traitements proprement dits. L'échantillon de saturation a bien entendu été préparé suivant la procédure décrite ci-dessus.

4. Préparation métallographique

Après découpe de l'échantillon galvanisé à la scie automatique, ceux-ci sont enrobés dans de la résine à base de bakélite ou dans de la résine au cuivre s'ils sont destinés à des observations microélectroniques.

Ils sont polis au papier jusqu'au grain 1200; la finition s'effectue à l'aide de drap à 5, 3 et 1 μm . Après polissage, les échantillons enrobés subissent une attaque chimique au nital (solution alcoolique à 2% d'acide nitrique) pendant quelques secondes.

ANNEXE 4

METHODE D'ESTIMATION DE L'ENTHALPIE LIBRE
DU COMPOSE STOECHEIOMETRIQUE

Dans notre description du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, nous avons été amenés à considérer le composé Γ_2 , générateur de mattes, comme stoechiométrique afin de calculer les limites du liquidus dans ce diagramme. Nous avons donc supposé que ce composé intermétallique est peu différent de $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$. Cependant, ne pouvant utiliser la description thermodynamique de Γ_2 du système Fe-Zn, nous avons été amenés à estimer son enthalpie libre de formation dans le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C.

Ce composé se situant approximativement entre les composés δ_1 du système Fe-Zn et δ_2 du système Ni-Zn, l'enthalpie libre de formation calculée à 450°C de Γ_2 ne pouvait être qu'inférieure à la moyenne des enthalpies libres de formation des deux composés stoechiométriques précédemment cités. En effet, le contraire nous aurait indiqué que ce composé ternaire ne peut se former.

De plus, nos résultats expérimentaux concernant l'immersion à 450°C de nickel pur en bain de zinc saturé en fer ont montré que la solubilité en fer est considérablement diminuée avec l'ajout de nickel (0.6 %at. en nickel passe dans le bain de zinc). Expérimentalement, la teneur en fer, après de telles immersions, descend à moins de 0.002 %at. Fe.

Nous nous sommes donc servis des coordonnées du point représentatif du liquide en équilibre à 450°C à la fois avec δ_2 et avec Γ_2 (%Ni=0.6%, %Fe=0.002%, %Zn=99.398%). Soit P ce point.

Par ailleurs, nous avons utilisé pour décrire le liquide, l'expression donnée page 186. Le plan tangent en P à la surface $G(\text{Liq})$ décrivant le liquide, coupe naturellement les verticales issues de Fe, Ni et Zn en des points représentant les potentiels chimiques du Fe, du Ni et du Zn en P.

Ce plan tangent coupe également la verticale issue de $\Gamma_2 = \text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$ en un point représentatif de $^{\circ}G(\Gamma_2)$. Nous calculons, à 450°C, $^{\circ}G(\Gamma_2) = -5285 \text{ J/mol}$ (en référence Fe_α , Ni_γ et Zn_{liq}).

A partir de cette expression de $^{\circ}G(\Gamma_2)$, nous calculons le liquidus à 450°C en équilibre avec Γ_2 . Le résultat obtenu est satisfaisant, puisqu'il nous permet de calculer les coordonnées du point Q représentatif du liquide en équilibre à la fois avec Γ_2 et ζ (%Ni=0.06%, %Fe=0.038%, %Zn=99.902%), coordonnées en bon accord avec l'expérience.



PPN 044110200

Les réactions de galvanisation entre le bain de zinc allié ou non allié et l'acier à traiter laissent apparaître des précipités, communément dénommés "mattes", d'origine, de morphologie, de structure et de nature très diverses. Ce travail est essentiellement consacré à leur étude.

Les plus spectaculaires s'observent dans les bains de zinc additionné de nickel. Quoique très riches en nickel, elles ont néanmoins été identifiées, par l'étude approfondie du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, au composé Γ_2 du système binaire Fe-Zn. Ces mattes se différencient nettement de celles des bains de zinc pur, de structure identique au composé ζ du système binaire Fe-Zn.

Nous proposons une description thermodynamique du liquide dans le coin riche en zinc du diagramme Fe-Zn-Ni à 450°C nous permettant de mieux comprendre les conditions de formation de ces mattes. Ainsi, pour des teneurs en nickel supérieures à 0.06 % dans le liquide, celui-ci est en équilibre avec le composé Γ_2 , qui s'étend jusqu'à la composition moyenne $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$. On observe donc, dans de tels bains de zinc additionné de nickel, des mattes de structure Γ_2 . En dessous de cette teneur critique en nickel dans le liquide, les mattes qui se développent sont plus classiques et apparentées aux cristaux de ζ .

Nous avons été amenés à extraire des cristaux de Γ_2 riche en nickel par une méthode consistant à évaporer de petits lingots de zinc contenant une forte proportion de mattes au nickel. Cette manipulation est fondée sur la différence de pression de vapeur entre le zinc pur et le zinc allié.

Afin de lutter contre la précipitation de mattes dans les bains de zinc additionné de nickel, nous avons examiné l'utilisation conjuguée de nickel et d'aluminium. Le système quaternaire Fe-Zn-Ni-Al à 450°C a fait l'objet d'une première évaluation dans le coin riche en zinc.

Mots-clés : GALVANISATION, DIAGRAMME Fe-Zn-Ni,
MATTES DE GALVANISATION, DIAGRAMME Fe-Zn-Ni-Al.