50376
1991
202

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

66300

50376
1991
202

N° d'ordre: 799

THESE

présentée à

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

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
SCIENCES DES MATERIAUX

par

Jean Charles TISSIER

Ingénieur CNAM

EQUILIBRES STABLES ET METASTABLES DANS LE SYSTEME Fe-Zn-Al EN RELATION AVEC LES PROCESSUS DE GALVANISATION A 450° C

Soutenue le 22 Novembre 1991 devant la Commission d'Examen :

MM.	J.	FOCT	Président du Jury
			Rapporteur
	F.	DABOSI	Rapporteur
	J.	WEGRIA	Examinateur
	P.	PERROT	Directeur du travail
	J.C.	BOIVIN	Examinateur
	J.Y.	DAUPHIN	Examinateur

à ma Famille

à mes Amis

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandre-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 avec intérêt le déroulement de cette étude. Je lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger mon mémoire et de me faire l'honneur de présider le Jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. PERROT qui a dirigé ce travail. L'aide importante et efficace qu'il m'a apportée en ce qui concerne la partie thermodynamique m'a été d'une très grande utilité. J'ai pleinement bénéficié de sa grande compétence, de sa disponibilité et de l'excellente ambiance de travail qu'il crée autour de lui.

Je remercie tout particulièrement et très vivement Monsieur J.Y. DAUPHIN. C'est avec beaucoup de gentillesse qu'il m'a accueilli dans l'équipe Zinc. Il a participé de très près et sans relâche à la réalisation de cette étude. Ses directives expérimentales et ses nombreux et fructueux conseils m'ont été des plus précieux. C'est avec grand plaisir que je lui adresse toute ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur F. DABOSI pour avoir bien voulu juger ce travail et me faire l'honneur de se déplacer de Toulouse pour participer au Jury.

Je remercie vivement Monsieur J. WEGRIA, Directeur Scientifique Vieille Montagne d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et de participer au Jury.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur J.C. BOIVIN qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de participer au Jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les chercheurs, techniciens et personnels du Laboratoire de Métallurgie Physique qui m'ont soutenu tout au long de ce travail et toujours facilité la tâche.

Enfin, je tiens à remercier mon épouse qui a assuré avec beaucoup de gentillesse, d'efficacité et de patience la frappe de cette thèse.

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... p. 1 à 4

CHAPITRE 1..... p. 5 à 77

Description thermodynamique des diagrammes
Fe-Zn, Fe-Al, Zn-Al et Fe-Zn-Al à 450°C

CHAPITRE 2..... p. 78 à 97

Etude bibliographique
Présentation de nos travaux expérimentaux
Description des techniques expérimentales

CHAPITRE 3..... p. 98 à 190

Galvanisations de courte durée
Le diagramme Fe-Zn-Al métastable à 450°C

CHAPITRE 4..... p. 191 à 242

Galvanisations de longue durée
Le diagramme Fe-Zn-Al stable à 450°C

CONCLUSION..... p. 243

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

On estime généralement que le poids d'acier détruit par la corrosion équivaut au dixième de la production sidérurgique.

Il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion d'un acier en l'alliant à des éléments tels que le Chrome et le Nickel, mais cette solution est coûteuse.

La galvanisation qui consiste à recouvrir l'acier par du Zinc est un moyen de protection à la fois efficace et économique.

Du fait de sa position anodique par rapport au Fer, le Zinc se corrode préférentiellement et procure aux aciers une protection sacrificielle.

Les techniques de galvanisation ont progressé très rapidement ces dernières années et conduisent aujourd'hui à la mise en oeuvre de procédés de haute technicité.

Pour remédier aux problèmes liés à la galvanisation d'aciers calmés ou semi-calmés au silicium, les galvanisateurs ont ajouté des petites quantités d'Aluminium ou de Nickel dans leurs bains de Zinc.

L'Aluminium apporte de nombreuses améliorations. Par exemple, il diminue l'oxydabilité et augmente la fluidité des bains, permettant par là même d'obtenir des revêtements de meilleure qualité.

C'est aussi un inhibiteur de la réaction Fer-Zinc.

Cette propriété particulière a largement contribué au développement de la galvanisation des tôles en continu grâce à la mise au point de bains qui permettent d'obtenir des revêtements minces, de bel aspect, résistant bien à la corrosion et de surcroît, très adhérents, capables d'être emboutis.

Dans le but d'améliorer encore la résistance à la corrosion, des efforts ont abouti au développement des procédés GALFAN (5 masse % Al dans le bain de Zinc), GALVALUM (55 %) et LAVEGAL (30 %).

La tendance actuelle va donc vers une utilisation de plus en plus courante de l'Aluminium dans les bains de Zinc.

L'amélioration de la qualité et la maîtrise des coûts, qui sont aujourd'hui les maîtres mots de toute activité industrielle, nécessitent la meilleure connaissance possible des processus de fabrication, des matériaux employés et des phénomènes et réactions mis en jeu.

Les galvanisateurs n'échappent pas à ces exigences. Malheureusement, le mécanisme de la réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium est encore aujourd'hui relativement mal connu et l'existence de deux diagrammes d'équilibre Fer-Zinc-Aluminium à 450°C, l'un proposé par W. KÖSTER et T. GÖDECKE en 1970 (14)*, l'autre par M. UREDNICEK et J.S. KIRKALDY (15)* ne facilite pas les interprétations.

Le travail que nous allons exposer dans le chapitre 1 a pour but d'établir une description thermodynamique du système Fer-Zinc-Aluminium à 450°C.

Cette étude nous permettra de calculer les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium dans chacune des phases qui constituent un revêtement de galvanisation et dans le Zinc liquide.

La connaissance de la variation de ces potentiels le long d'un chemin de diffusion nous aidera à comprendre le rôle joué par l'Aluminium au cours de la réaction Fer-Zinc.

Nous présenterons ensuite dans le chapitre 2 une synthèse des principaux travaux qui ont été réalisés sur le système Fe-Zn-Al.

C'est à partir de leur contenu que nous définirons les expérimentations à mettre en oeuvre pour apporter une solution définitive au tracé du diagramme Fe-Zn-Al à 450°C.

Les résultats des galvanisations de courte durée que nous présentons dans le chapitre 3 vont nous conduire à mettre en évidence l'existence d'un diagramme Fe-Zn-Al métastable.

Enfin, nous présenterons dans le chaptitre 4 les résultats relatifs aux galvanisations de longue durée et nous proposerons en conclusion le tracé du nouveau diagramme stable Fer-Zinc-Aluminium à 450°C.

En conclusion, nous mettrons en évidence le fait que la plupart des diagrammes tracés dans le cadre d'études sur la galvanisation sont en réalité métastables.

* Voir bibliographie du chapitre 1

C H A P I T R E 1

DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE DES DIAGRAMMES

Fe-Zn, Fe-Al, Zn-Al

Fe-Zn-Al

A 450°C

CHAPITRE 1

S O M M A I R E

1.1. Introduction

1.2. Les diagrammes binaires

1.2.1. Le diagramme Fe-Zn

1.2.2. Le diagramme Fe-Al

1.2.3. Le diagramme Zn-Al

1.3. Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al

1.4. Descriptions thermodynamiques

1.4.1. Le système Fe-Zn

1.4.1.1. Description du diagramme en considérant les composés comme stoechiométriques

1.4.1.2. Description du diagramme en considérant les composés comme non stoechiométriques

1.4.1.3. Nouvelle description thermodynamique de Delta non stoechiométrique à 723K

1.4.2. Le système Fe-Al

1.4.2.1. Description de la phase Alpha

1.4.2.2. Les composés intermétalliques Fe-Al

1.4.3. Le système Zn-Al

1.4.4. Le système Fe-Zn-Al

1.4.4.1. Le domaine liquide Fe-Zn-Al

1.4.4.1.1. Calcul de l'enthalpie libre de formation du liquide ternaire Fe-Zn-Al

1.4.4.1.2. Calcul des potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium dans le liquide

1.4.4.1.3. Recherche des limites de solubilité du Fer dans le liquide

1.4.4.2. Le domaine Delta Fe-Zn-Al

1.4.4.2.1. Calcul de l'enthalpie libre de formation delta ternaire

1.4.4.2.2. Calcul des potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium dans Delta

1.4.4.2.3. Validité des résultats

1.5. Conclusion du chapitre 1

1.6. Bibliographie du chapitre 1

1.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre 1, nous allons tout d'abord faire une présentation des diagrammes binaires Fe-Zn, Fe-Al, Zn-Al et du diagramme ternaire Fe-Zn-Al proposé par KÖSTER et GODECKE d'une part et UREDNICEK et KIRKALDY d'autre part.

Nous ferons ensuite une description thermodynamique détaillée des systèmes Fe-Zn, Fe-Al et Zn-Al.

Pour ce dernier, nous ne nous intéresserons qu'au domaine liquide.

Ce travail va nous conduire à affiner la description thermodynamique de la phase δ_{Fe-Zn} et à proposer de nouveaux coefficients d'enthalpie libre d'excès de formation de cette phase à 723 K.

A partir de l'ensemble de ces données, nous ferons une description thermodynamique du domaine liquide Fe-Zn-Al et de Delta ternaire Fe-Zn-Al.

La connaissance de l'enthalpie libre de formation de ces deux phases nous donnera alors la possibilité de calculer les potentiels chimiques du Fer, de l'Aluminium et du Zinc pour un point de composition quelconque de chacune d'entre elles.

Nous mettrons au point un programme informatique qui nous permettra de connaître l'évolution des potentiels chimiques le long d'un trajet d'analyse dans un revêtement de galvanisation à partir d'un substrat jusqu'au liquide.

Appliqué à nos expérimentations, ceci nous amènera à mieux comprendre l'influence de l'Aluminium dans la réaction Fer-Zinc.

Nous calculerons par ailleurs la limite de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 723 K en considérant tour à tour les équilibres ζ-liquide, δ-liquide, Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide.

Nous montrerons qu'une augmentation de l'Aluminium au-delà de 0.169 at. % dans le Zinc liquide entraîne une importante diminution de la solubilité du Fer.

1.2. LES DIAGRAMMES BINAIRES

1.2.1. Le diagramme Fe-Zn :

a) Historique

Le diagramme de phase du système Fer-Zinc a fait l'objet de nombreux travaux.

En 1936, HANSEN (1) propose un diagramme constitué de trois phases, η (Zinc pur), δ de formule $FeZn_7$ et Γ de composition comprise entre Fe_3Zn_{10} et Fe_5Zn_{21}.

La même année, TRUESDALE et al. (2) utilisent l'analyse thermique simple pour déterminer la position du liquidus du système Fe-Zn et ils annoncent par ailleurs des points péritectiques à 672 et 782°C et un eutectique à 419.4°C pour 0.021 % de Fer (at.).

En 1936 toujours, SCHRAMM (3) confirme l'existence des phases δ et Γ et met en évidence une nouvelle phase ζ. L'année suivante, il propose une modification en introduisant une variété δ à haute température. L'existence de cette phase ne sera pas confirmée par la suite.

En 1961, les travaux de STADELMAIER (4) viennent préciser ceux de SCHRAMM.

C'est en 1970 que BULHER et al. (5) séparent la phase δ en deux phases baptisées δ_{1k} et δ_{1p}. Pour chacune des phases Γ, δ_{1k}, δ_{1p} et ζ, ils fixent un intervalle de composition.

La même année, HORSTMANN(6) présente un nouveau diagramme ne différant de celui de SCHRAMM que par la forme de la boucle γ.

En 1972, s'appuyant sur des résultats de microscopie et de microdureté, GHONIEM (7) sépare également δ en deux phases δ_{1k}

et δ_{1p}. Il ne retrouve pas la phase δ signalée à haute température par SCHRAMM.

En 1974, BASTIN et al. (8) (9) proposent un diagramme faisant apparaître une nouvelle phase Γ_1, située entre δ et Γ dont la température de disparition serait proche de 550°C.

En 1978, FERRIER (10) précise les compositions des frontières des phases Fe-Zn et c'est finalement en 1982 que O. KUBASCHEWSKI (11) présente un diagramme, sinon définitif, tout au moins largement accepté. (figure 1).

b) Description du diagramme

Les principales caractéristiques des phases du système Fer-Zinc sont rassemblées dans le tableau 1.

Notons que le domaine Γ est divisé en deux phases baptisées Γ_1 et Γ_2. Il s'étend de 68.2 à 81.07 at. % Zn.

La phase Γ_1 disparaît au-dessus de 782°C, alors que la phase Γ_2 se décompose au-dessus de 550°C, en $\Gamma_1 + \delta$.

La phase δ dont la composition s'étend de 86.6 à 92.14 at. % Zn disparaît au delà de 665°C.

La phase ζ située entre 92.5 et 94 at. % Zn disparaît au-delà de 530 °C.

Les phases Γ_1, δ, et ζ ont une fusion non congruente.

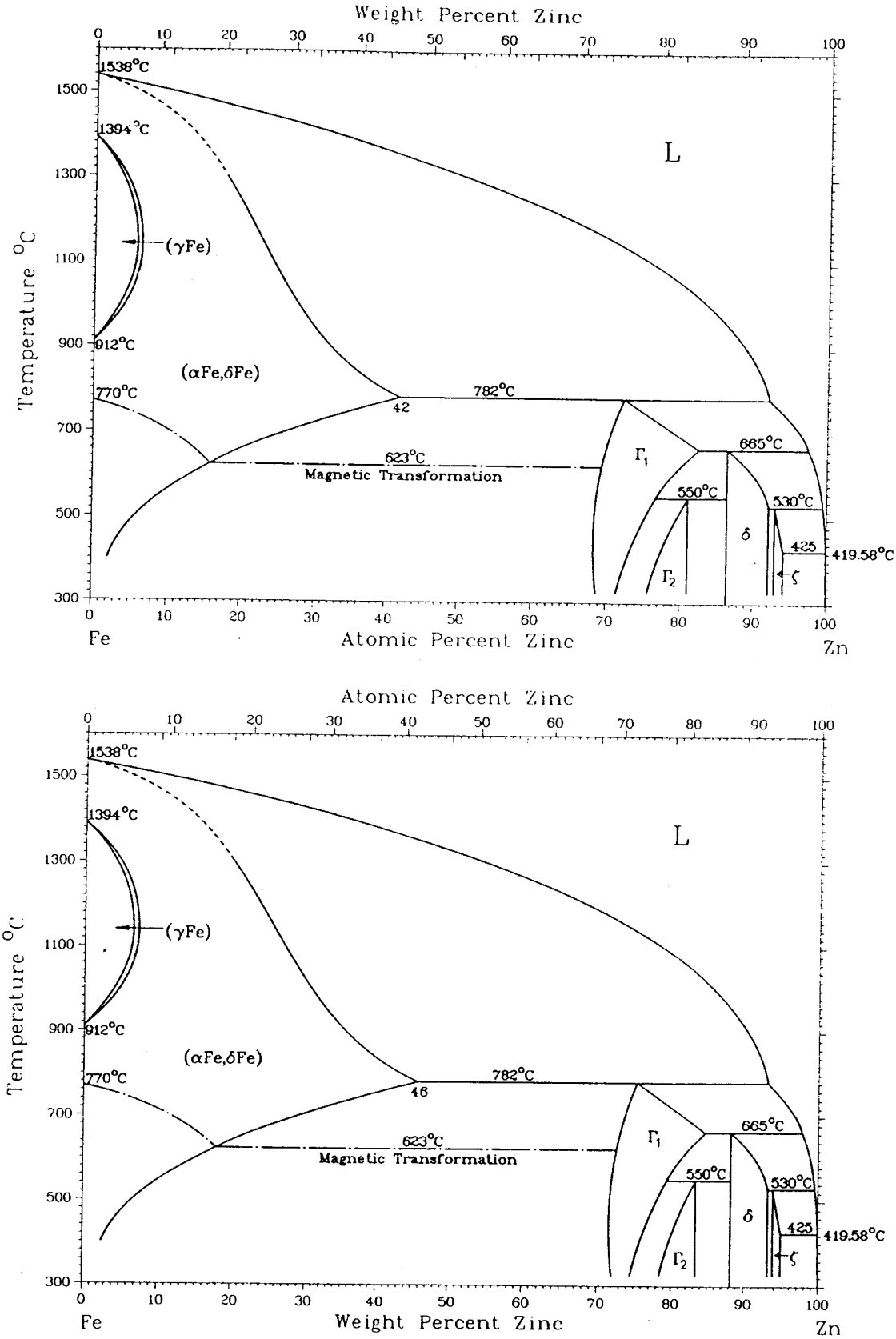
Remarquons qu'à 450°C, la température habituelle de galvanisation, toutes les phases devraient être présentes dans les couches de diffusion.

1.2.2. Le diagramme Fe-Al : (12)

Il est présenté figure 2. Nous rassemblons (tableau 2) les différents types de réactions mises en jeu, les domaines de concentration et les températures qui les caractérisent.

Figure n° 1

Fe-Zn Phase Diagram



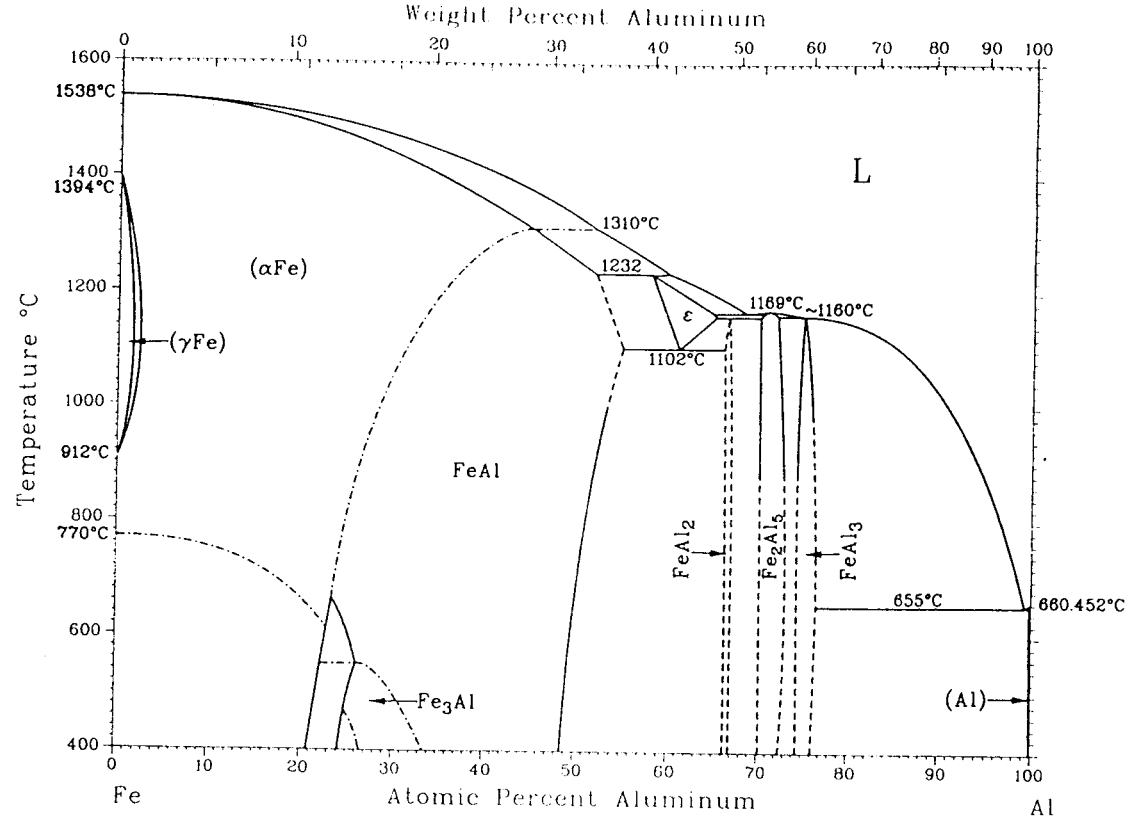
From [Kubaschewski].

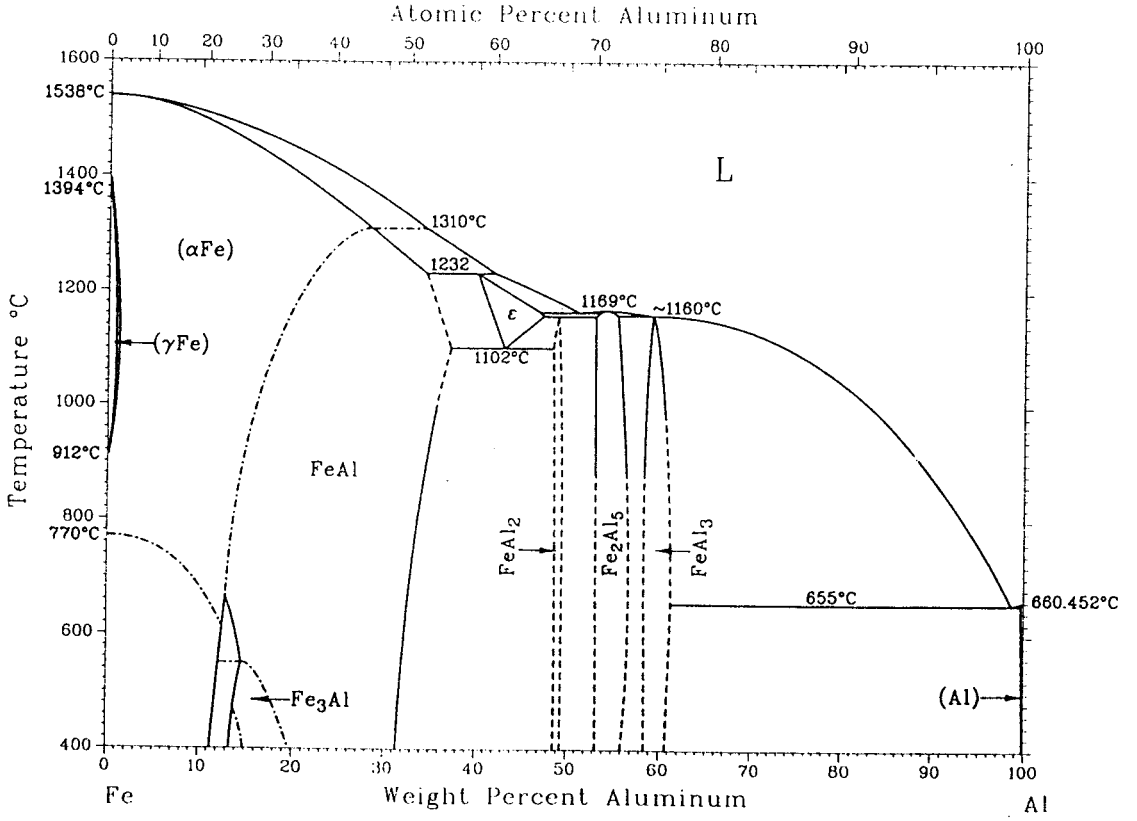
Phase	Limites % at. de zinc	Système cristallin	Paramètres de maille	Nombre d'atomes par maille	Masse volumique (g/cm^3)	Microdureté $HV_{(25)}$	Bibliographie Voir Chapitre 4
η	0.02	hexagonal	a = 2.66 Å c = 4.95 Å	2	7.14	52	BASTIN [2]
ζ	92.5 - 93.93	Monoclinique	a = 10.862 Å b = 7.61 Å c = 5.10 Å β = 100°32'	28	7.18	150	DAUPHIN [3] BROWN [4] GELLINGS [5]
δ_{1k} δ δ_{1p}	86.6 - 87.6 90 - 92.14	Hexagonal	a=b=12.77 à 12.8 Å c = 56.9 à 57.3 Å	551±5	7.25	δ_{1p} = 320 δ_{1k} = 400	AKSHAYA [6] BASTIN [2] DAUPHIN [3]
Γ_2	78.57 - 81.07	Cubique à faces centrées	a = 17.963 Å	408	7.20	550	BASTIN [2] KOSTER [7]
Γ_1	68.2 - 73.92	Cubique centré	a = 8.979 à 8.993 Å	52	7.36	326	SCHRAMM [8] JOHANSON [9] GELLINGS [5]
α	0 - 3.92	Cubique centré	a = 2.866 à 2.875 Å	2	7.8	104	BASTIN [2] SCHRAMM [8]

Tableau I

Figure n° 2

Fe-Al Phase Diagram





U.R. Kattner, submitted to the APD Program.

Description des phases et des principales réactions relatives aux diagrammes binaires Fe-Al et Zn-Al.

Reaction	Composition, at.% Al			Temperature, °C	Reaction type
L + FeAl ↔ ε	60	52	~58	1232	Peritectic
L ↔ ε + Fe_2Al_5	68.5	~70.5	~64.5	1165	Eutectic
L + Fe_2Al_5 + $FeAl_3$	~75	~72	~75	~1160	Unknown
L ↔ $FeAl_3$ + (Al)	99.1	76.6	99.97	655	Eutectic
ε + Fe_2Al_5 ↔ $FeAl_2$	~65	~70	~66.5	1156	Peritectoid
ε ↔ FeAl + $FeAl_2$	~71	~55	~66	1102	Eutectoid
L ↔ Fe_2Al_5		71		1169	Congruent
(αFe) ↔ FeAl		23.3		660	Tricritical
L ↔ δFe		0		1538	Melting
L ↔ Al		100		660.452	Melting
δFe ↔ γFe		0		1394	Allotropic
γFe ↔ αFe		0		912	Allotropic

Tableau 2

Phase	Composition, at.% Al	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(αFe)	0 to ~45	*cI*2	$Im\bar{3}m$	*A*2	W
(γFe)	0 to 1.3	*cF*4	$Fm\bar{3}m$	*A*1	Cu
FeAl	23.3 to ~55	*cP*8	$Pm\bar{3}m$	*B*2	CsCl
Fe_3Al	~23 to ~34	*cF*16	$Fm\bar{3}m$	$D0_3$	BiF_3
ε	~58 to ~65	*cI*16?	...	...	...
$FeAl_2$	66 to 66.9	*aP*18	*P*1	...	Al_2Fe
Fe_2Al_5	70 to 73	*oC**	*Cmcm*	...	...
$FeAl_3$	74.5 to 76.6	*mC*102	*C*2/*m*	...	...
(Al)	~100	*cF**	$Fm\bar{3}m$	*A*1	Cu

Tableau 3

Special Points of the Al-Zn System

Reaction	Composition, at.% Zn			Temperature, °C	Reaction type
L ↔ (Al) + (Zn)	88.7	67.0	97.2	381	Eutectic
(α'Al) ↔ (αAl) + (Zn)	59	16.5	98.4	277	Monotectoid
(Al) ↔ (αAl) + (α'Al)		39.5		351.5	Critical
L ↔ Al		0		660.452	Melting
L ↔ Zn		100		419.58	Melting

Tableau 4

Notons (tableau 3) que ce diagramme de phase présente un grand domaine α Fe, cubique centré, qui s'étend de 0 à environ 45 at. % Al..

Fe_3Al dont la composition varie de 23 à 34 at. % Al. est une structure cubique ordonnée type BiF_3.

FeAl dont le domaine varie de 23.3 à 55 at. % Al est également une structure ordonnée, cubique, type CsCl.

Ce diagramme Fe-Al comprend trois composés intermétalliques.

$FeAl_2$, de structure rhomboédrique, dont la composition s'étend de 66 à 66.9 at. % Al.

Fe_2Al_5 de structure monoclimique, dont la concentration en Al varie de 70 à 73 at.% Al et $FeAl_3$ également monoclimique, qui s'étend de 74.5 à 76.6 at. % Al.

1.2.3. Le diagramme Zn-Al : (13)

Le diagramme de phase Zn-Al et les principales réactions Zn-Al sont respectivement présentés figure 3 et tableau 4.

Notons la présence d'un eutectique à 381°C pour 88.7 at. % Zn soit 94 % Zn en poids.

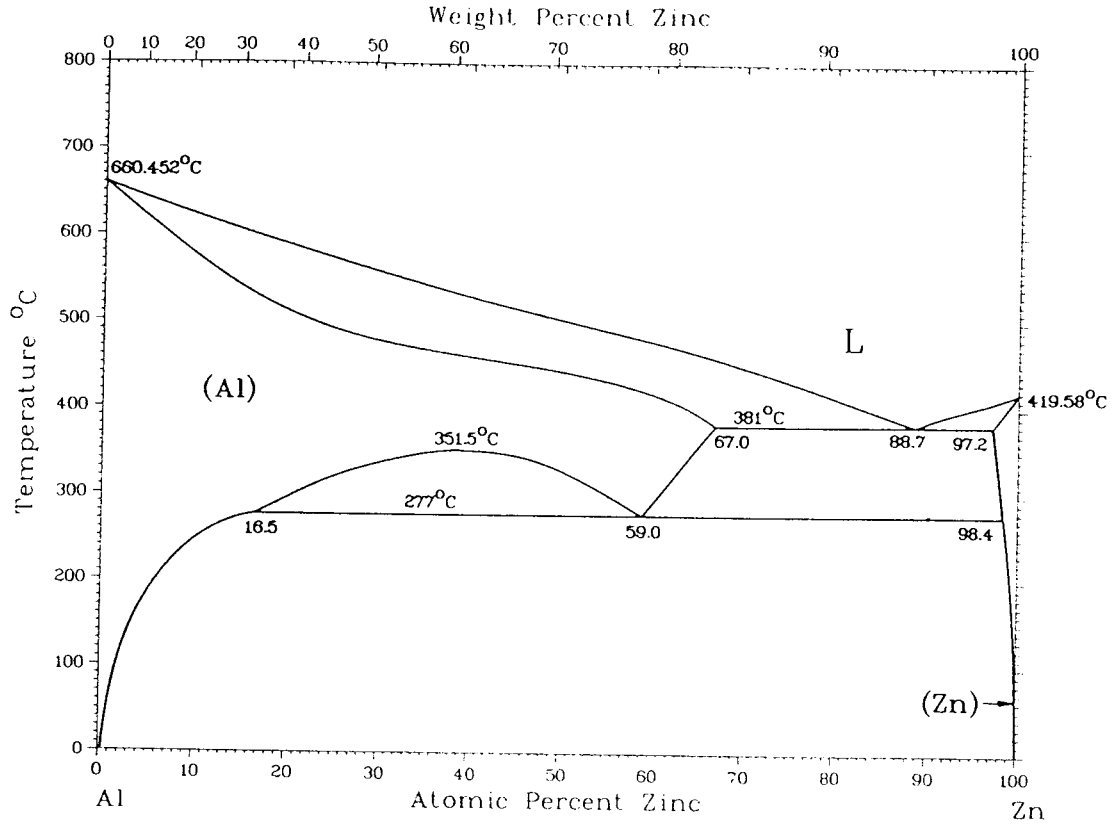
Après saturation en Fer, cet alliage eutectique sera utilisé comme bain de galvanisation sous le nom de GALFAN.

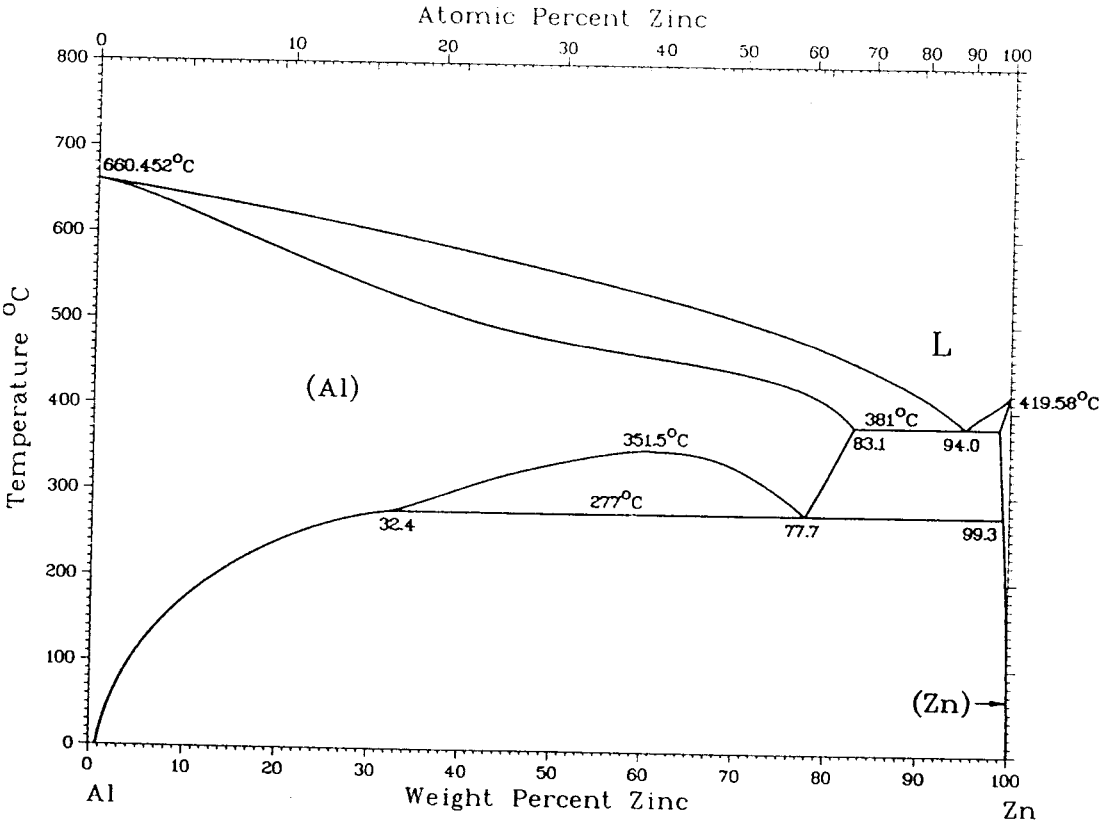
La solubilité du Zinc dans l'Aluminium est élevée à 381°C puisqu'elle peut atteindre 67 at. %.

La solution solide (Al) présente une démixion avec un point critique à 351.5°C, au voisinage de 40 at. % de Zn, ce qui traduit une intéraction répulsive marquée entre le Zinc et l'Aluminium.

Figure n° 3

Al-Zn Phase Diagram





Remarque :

La comparaison des diagrammes Fe-Al et Zn-Al indique que l'affinité de l'Aluminium pour le Fer est bien supérieure à son affinité pour le Zinc.

Il suffira donc de peu d'Aluminium dans le Zinc liquide pour former au contact du Fer d'un substrat des composés intermétalliques Fe-Al.

1.3. LE DIAGRAMME Fe-Zn-Al

KOSTER et GÖDECKE (14) utilisent la micrographie optique, l'analyse thermique et la diffraction de rayons X pour étudier les équilibres de phases dans le système Fe-Zn-Al à des températures de 700, 575, 500 et 400°C.

Les résultats de leurs travaux sont publiés en 1970 et sont présentés figure 4.

La caractéristique essentielle de ce diagramme est l'apparition de deux domaines δ :

Une phase δ_1 contenant jusqu'à 2.5 % Al. en poids et une phase δ, plus riche en Aluminium.

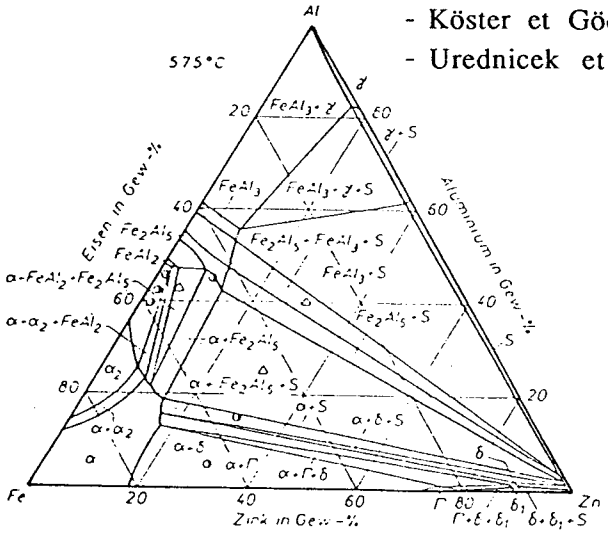
Par ailleurs, et conformément à ce que pouvait nous laisser prévoir la lecture du diagramme binaire Fe-Zn, δ n'existe pas à 700°C et ζ n'existe pas au-delà de 530°C.

En 1973, UREDNICEK et KIRKALDY (15) présentent un diagramme ternaire Fe-Zn-Al très détaillé à la température de 450°C, diagramme aujourd'hui largement utilisé par de nombreux galvanisateurs. C'est par rapport à celui-ci que nous situerons plus tard une partie de nos résultats.

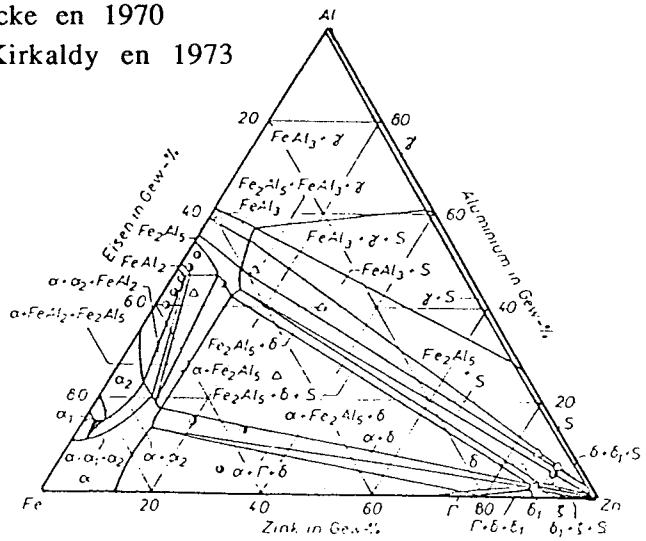
Figure n° 4

Les diagrammes ternaires Fe-Zn-Al proposés par:

- Köster et Gödecke en 1970
- Urednicek et Kirkaldy en 1973

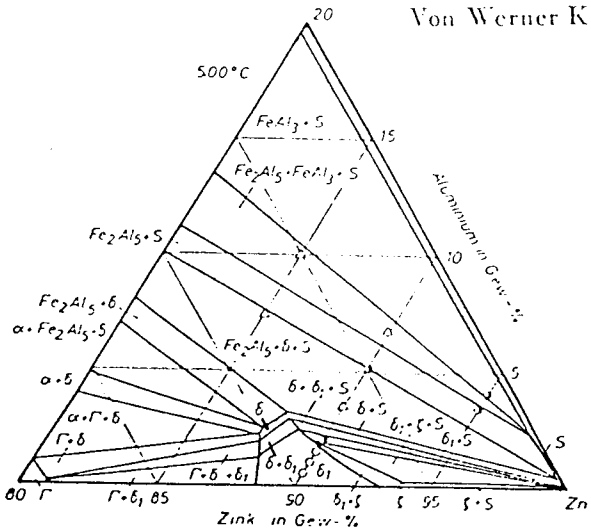


Isothermer Schnitt bei 575 °C

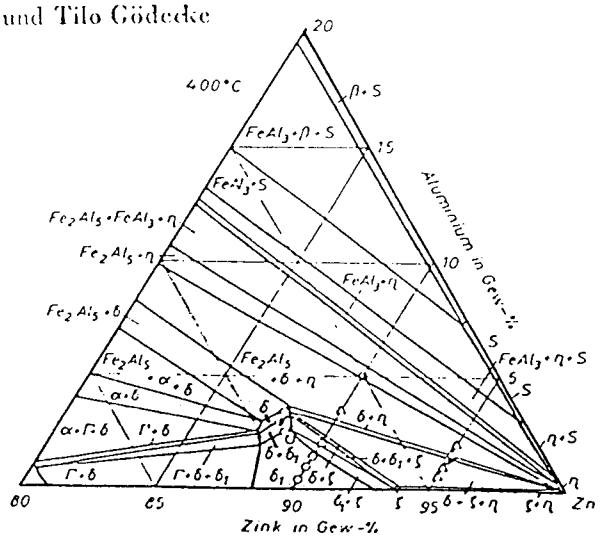


Isothermer Schnitt bei 500 °C

Von Werner Köster und Tilo Gödecke



Isothermer Schnitt in der Zinkecke bei 500 °C



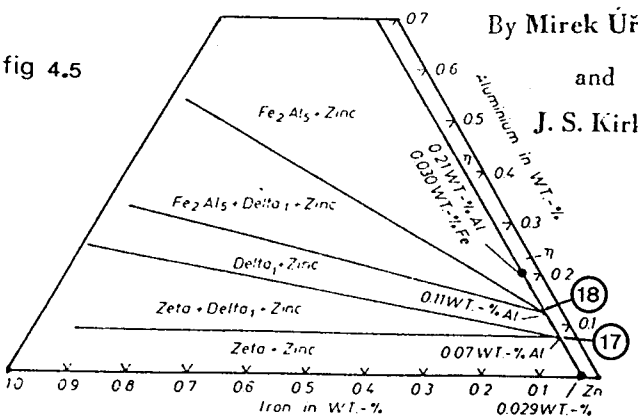
Isothermer Schnitt in der Zinkecke bei 400 °C

By Mirek Úředníček

and

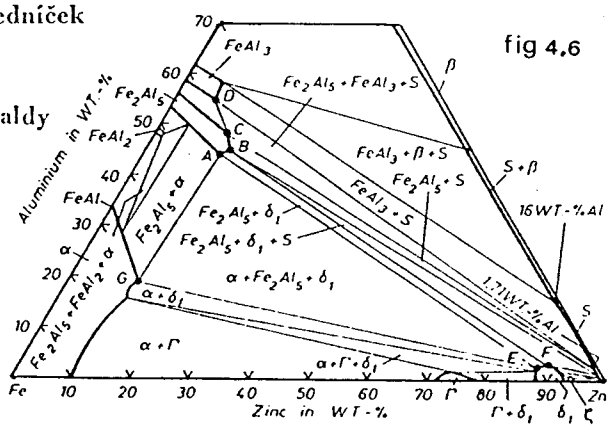
J. S. Kirkaldy

fig 4.5



Modified zinc corner of the tentative Fe-Zn-Al isotherm at 450 °C

fig 4.6



Summary of the constitution diagram of Fe-Zn-Al system at 450 °C

Les résultats importants acquis par UREDNICEK et KIRKALDY à 450°C sont les suivants :

- la solubilité du Fer dans le Zinc pur est de 0.029 % en poids, soit 0.034 at. %.

- la solubilité du Fer dans du Zinc contenant 0.21 % Al. en poids (soit 0.507 at.%) est de 0.030 % en poids soit 0.035 at.%

Notons que EDMUNDS (16) avait montré également que la solubilité du Fer dans le Zinc pur à 450°C était de 0.029 % en poids.

Il semblerait donc, d'après ces résultats, que la solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 450°C reste pratiquement constante, malgré une augmentation de la teneur en Aluminium. (figure 4.5).

Pour construire leur diagramme ternaire, les auteurs ont immergé des petits échantillons de $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ dans du Zinc pur d'une part et dans du Zinc contenant 1.71 % d'Al. en poids (soit 4.04 at. %) d'autre part.

Pour chaque essai, un échantillon de 5 g était maintenu 800 heures à 450°C dans 20 g de liquide, puis l'ensemble était trempé.

Les auteurs ont utilisé la micrographie optique et la microanalyse pour identifier dans chaque cas les phases en équilibre.

Cette étude a permis de déterminer les compositions correspondant aux points A, B, C, D, E, F et G du diagramme ternaire présenté figure 4.6.

UREDNICEK et KIRKALDY fixent également la composition des points correspondant aux équilibres Zeta - Delta - Zinc et Fe_2Al_5 - Delta - Zinc, côté Zinc, respectivement repérés 17 et 18 sur la figure 4.5.

Nous rassemblons dans le tableau 5 ci-dessous, l'ensemble de ces résultats, exprimés en masse % et en at. %.

	Masse %			At. %		
	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al
A	42.89	13.38	43.73	29.61	7.89	62.49
B	41.56	14.10	44.34	28.58	8.28	63.12
C	40.30	12.81	46.09	27.48	7.46	65.05
D	39.44	6.58	43.98	28.98	4.13	66.88
E	8.35	88.23	3.42	9.19	83.00	7.79
F	8.28	88.80	2.92	9.18	84.11	6.70
G	69.07	12.04	18.89	58.30	8.68	33.00
17	0.030	99.90	0.070	0.035	99.796	0.169
18	0.030	99.850	0.12	0.035	99.675	0.290

Composition des points caractéristiques du diagramme ternaire Fe-Zn-Al proposé par UREDNICEK et KIRKALDY

Tableau 5

Notons que la phase α est capable de dissoudre jusqu'à 8.68 at. % de Zinc (point G), et que les composés intermétalliques

Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ peuvent contenir respectivement 8.28 at. % (point B) et 4.13 at. % (point D) de Zinc.

Le domaine δ, encore appelé δ_1 peut dissoudre jusqu'à 7.79 at. % d'Al. (point E).

Nous observons par ailleurs que $FeAl_2$ ne contient que peu de Zinc et que la solubilité de l'aluminium dans la phase ζ est faible.

Nous remarquons qu'il n'existe qu'un seul domaine Γ.

Côté liquide, les auteurs sont catégoriques quant à la position du point repéré 17. Celle du point 18 semble par contre plus incertaine.

La composition du point représentatif du liquide, dans le triangle $FeAl_3$ - Fe_2Al_5 - η, reste à définir.

En effet, la valeur de 1.71 % Al. en poids (4.04 at. %) qui lui est attribuée correspond à la teneur de départ en aluminium du Zinc qui a servi à réaliser les essais.

Après un maintien de 800 heures à 450°C de l'ensemble échantillon-liquide, la composition de ce dernier a dû évoluer mais les auteurs ne précisent pas de quelle façon.

Ils indiquent simplement que les mesures de microanalyse faites dans le liquide ont donné des résultats peu reproductibles et non exploitables.

1.4. DESCRIPTIONS THERMODYNAMIQUES

Ce chapitre est consacré à l'étude thermodynamique des diagrammes binaires Fe-Zn, Fe-Al et Al-Zn, à 450°C.

Après avoir fait un rappel des résultats obtenus avec le système Fe-Zn, nous nous attacherons à la description des domaines α du diagramme Fe-Al et liquide du système ternaire Fer-Zinc-Al.

1.4.1. Le système Fer-Zinc :

Comme nous l'avons déjà souligné, il a fait l'objet de nombreuses études.

CIGAN (17), WRIEDT (18), MONTREUIL (19), TOMITA (20), KUBASCHEWSKI (21), NISHIKAWA (22) et DAUPHIN (23) décrivent la solution solide α et s'intéressent à la transformation magnétique.

La solution solide γ, la solution liquide et les différents composés intermétalliques Fe-Zn ont fait l'objet d'une description très détaillée dans la thèse de TCHISSAMBOT (24).

Cette étude est faite en deux temps, en considérant tout d'abord les composés intermétalliques comme stoechiométriques, et ensuite ces mêmes composés comme non stoechiométriques.

Toutes ces données vont nous être nécessaires et nous allons donc en faire le rappel.

1.4.1.1. Description du diagramme en considérant les composés comme stoechiométriques.

En prenant comme référence le Fer et le Zinc solide, dans leur variété α, les enthalpies libres de formation des différents composés intermétalliques sont :

Composé	Composition moyenne	Enthalpie libre de formation (J/mol)
Γ_1	$Fe_{.25}Zn_{.75}$	$\Delta°G_f(\Gamma_1) = -7574 + 3.144T$
Γ_2	$Fe_{.2}Zn_{.8}$	$\Delta°G_f(\Gamma_2) = -8233 + 4.21T$
δ_1	$Fe_{.1}Zn_{.9}$	$\Delta°G_f(\delta_1) = -7506 + 3.853T$
ζ	$Fe_{.07}Zn_{.93}$	$\Delta°G_f(\zeta) = -7567 + 4.752T$

Expression des enthalpies libres de formation des composés stoechiométriques Γ_1, Γ_2, δ_1 et ζ du système Fer-Zinc

Tableau 6

Les solutions solides α et γ et la solution liquide sont décrites à partir du développement de Redlich-Kister :(Φ phase α ou γ ou liquide).

$$G^{\Phi} = x_{Zn}.{}^{o}G_{Zn}^{\Phi} + x_{Fe}.{}^{o}G_{Fe}^{\Phi} + RT(x_{Zn}\ln x_{Zn} + x_{Fe}\ln x_{Fe})$$

$$+ x_{Zn}x_{Fe}(L^{(0)} + L^{(1)}(x_{Zn} - x_{Fe}) + L^{2}(x_{Zn} - x_{Fe})^{2})$$

où $L^{(0)}$, $L^{(1)}$ et $L^{(2)}$ sont des fonctions linéaires de la température et sont données dans le tableau 7.

	α	γ	Liquide
$L^{(0)}$	-1307 + 10.97 T	-257 + 10.16 T	42631 - 15.3 T
$L^{(1)}$	-13868 + 8.975 T	-15431 + 9.68 T	-31486 + 20.8 T
$L^{(2)}$	0	0	-30640 + 19.16 T

Expression des coefficients $L^{(\nu)}(T)$ d'enthalpie libre d'excès de formation des phases α, γ et Liquide du sysème Fe-Zn

Tableau 7

Phase	${}^{o}G_{X}^{\Phi}$	a	b	c	d x 10^{3}	e x 10^{6}	f	Réf.
Liquide L	${}^{o}G_{Fe}^{L}$	13807.2	-7.6316	0	0	0	0	(25)
	${}^{o}G_{Zn}^{L}$	4414	-8.03	0	0	0	0	
γ	${}^{o}G_{Fe}^{\gamma}$	2813.41	-4.42458	0	1.94556	-0.18192	0	(26)
	${}^{o}G_{Zn}^{\gamma}$	-1045	-0.836	0	0	0	0	(27)
η	${}^{o}G_{Fe}^{\eta}$	984.997	0.2615	0	1.94556	-0.18192	0	(26)
	${}^{o}G_{Zn}^{\eta}$	-2866	2.48	0	0	0	0	

Coefficients a, b, c, d, e et f permettant de calculer les ${}^{o}G_{Fe}^{\Phi}$ et ${}^{o}G_{Zn}^{\Phi}$. Φ représente l'une des phases Liquide, γ ou η.

Tableau 8

L'expression de ${}^{o}G^{\Phi}$ est de la forme

$${}^{o}G^{\Phi} = a + bT + cT\ln T + dT + eT^{3} + f/T \quad (J/mol).$$

Le tableau 8 rassemble les valeurs des coefficients a, b, c, d, e, f qui permettront de calculer les ${}^{o}G^{\Phi}_{Fe}$ et ${}^{o}G^{\Phi}_{Zn}$, Φ représentant l'une des phases L, γ ou η.

Les références (${}^{o}G^{\Phi}_{Zn} = 0$) (${}^{o}G^{\Phi}_{Fe} = 0$) sont toujours le Fer et le Zinc dans leur variété α.

Le diagramme binaire simplifié et calculé par cette méthode est présenté figure 5 et comparé au diagramme de KUBASCHEWSKI.

1.4.1.2. Description du diagramme en considérant les composés comme non stoechiométriques.

La description de chaque phase, considérée cette fois-ci comme non stoechiométrique, est réalisée à l'aide de l'expression de Redlich-Kister que nous présentons cette fois-ci sous une forme plus générale.

Pour une phase Φ ($\Phi = \alpha, \Gamma_1, \Gamma_2, \delta, \gamma, \eta$)

$$G^{\Phi} = x_{Zn} \cdot {}^{o}G^{\Phi}_{Zn} + x_{Fe} \cdot {}^{o}G^{\Phi}_{Fe} + RT(x_{Zn}\ln x_{Zn} + x_{Fe}\ln x_{Fe})$$

$$+ x_{Zn}x_{Fe}\sum_{\nu} L^{(\nu)}_{\Phi} \, (x_{Zn} - x_{Fe})^{\nu}$$

L'obtention des coefficients $L^{(\nu)}(T)$ de l'enthalpie libre d'excès de formation du composé Φ, a nécessité l'utilisation d'un program-

Figure 5

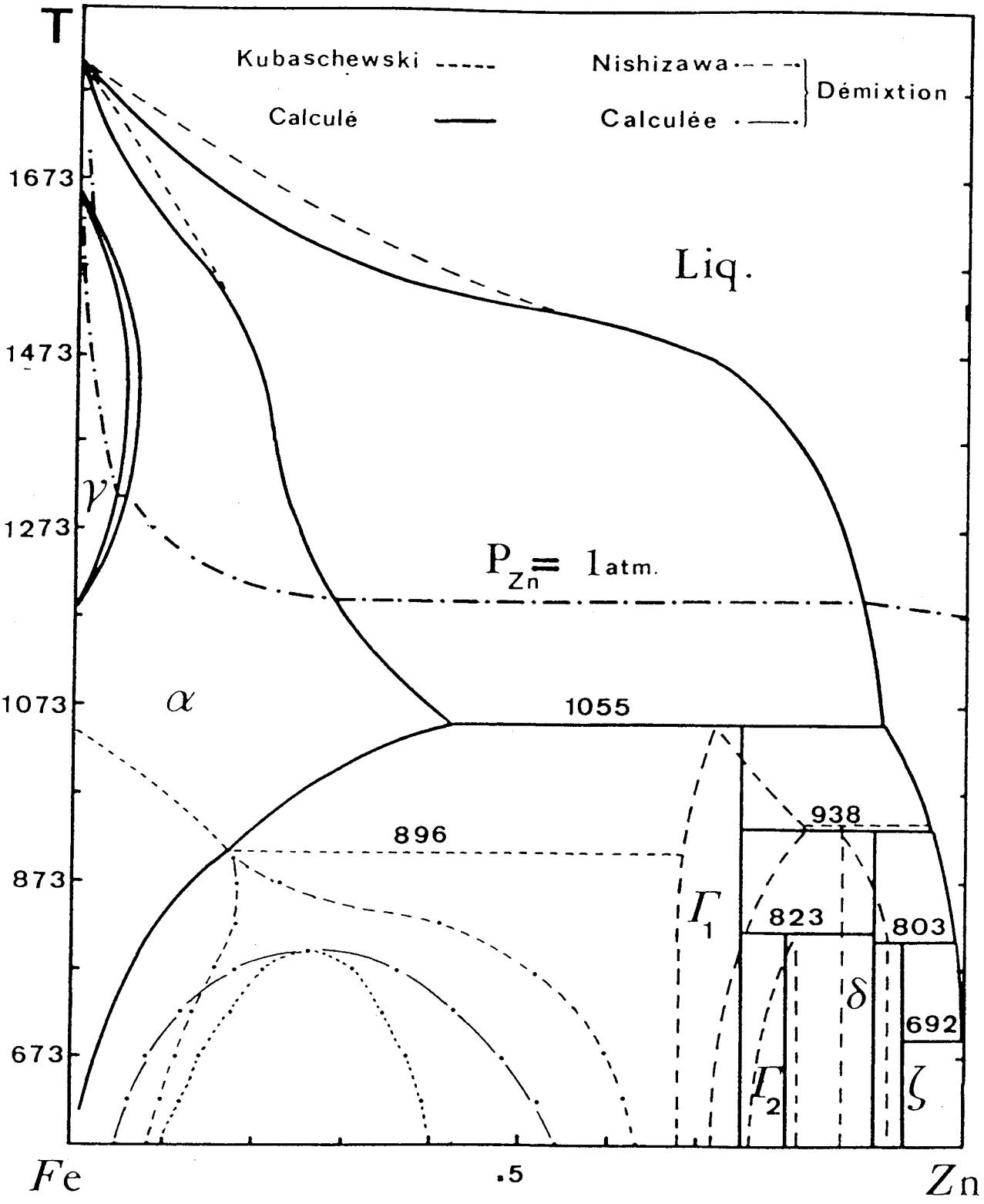


Diagramme binaire Fe-Zn calculé en considérant les composés comme stoechiométriques.

me d'optimisation analogue à celui écrit par LUKAS et al. (28).

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

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

Ces grandeurs sont considérées comme des paramètres ajustables. Il est néanmoins possible de considérer que les métaux purs Fe et Zn sont identiques lorsqu'ils sont dans les phases Γ_1 et α (structure cubique centrée) ou dans les phases Γ_2 et γ (structure cubique faces centrées) ou enfin dans les phases δ et η (structure hexagonale compacte). Ceci conduit donc à poser :

$$ {}^{o}G_{Fe}^{\Gamma 1} = {}^{o}G_{Fe}^{\alpha} \qquad {}^{o}G_{Zn}^{\Gamma 1} = {}^{o}G_{Zn}^{\alpha} $$

$$ {}^{o}G_{Fe}^{\Gamma 2} = {}^{o}G_{Fe}^{\gamma} \qquad {}^{o}G_{Zn}^{\Gamma 2} = {}^{o}G_{Zn}^{\gamma} $$

$$ {}^{o}G_{Fe}^{\delta} = {}^{o}G_{Fe}^{\eta} \qquad {}^{o}G_{Zn}^{\delta} = {}^{o}G_{zn}^{\eta} $$

Les justifications théoriques d'une telle approximation sont bien sûr tout à fait discutables, mais la même démarche a été suivie par Spencer (29) pour le système Cu-Zn ; elle se justifie à postériori par le fait qu'elle permet de recalculer le diagramme expérimental de façon tout à fait satisfaisante. Les paramètres $L_{\Phi}^{(\nu)}$ (T) dont l'expression générale est de la forme

$$ L^{(\nu)} = A^{(\nu)} + B^{(\nu)}\ T $$

sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Phases	ν	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	0	123330.44	-102.9
	1	-201562.66	170.29
	2	-94261.78	81.82

Expression des coefficients $L^{(\nu)}(T)$ d'enthalpie libre d'excès de formation des phases Γ_1, Γ_2 et δ du système Fe-Zn

Tableau 9

L'expression de ${}^{o}G^{\Phi}$ est de la forme

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

Le tableau 10 rassemble les valeurs des coefficients a, b, c, d, e et f qui permettront de calculer les ${}^{o}G_{Fe}^{\Phi}$ et ${}^{o}G_{Zn}^{\Phi}$ avec $\Phi = \Gamma_1$ ou Γ_2 ou δ.

Phase	${}^{o}G_{X}^{\Phi}$	a	b	c	d x 10^{3}	e x 10^{6}	f
Γ_1	${}^{o}G_{Fe}^{\Gamma_1}$	0	0	0	0	0	0
	${}^{o}G_{Zn}^{\Gamma_1}$	0	0	0	0	0	0
Γ_2	${}^{o}G_{Fe}^{\Gamma_2}$	2813.41	-4.42458	0	1.94556	-0.18192	0
	${}^{o}G_{Zn}^{\Gamma_2}$	-606	0.8166	0	0	0	0
δ	${}^{o}G_{Fe}^{\delta}$	984.997	0.2615	0	1.94556	-0.18192	0
	${}^{o}G_{Zn}^{\delta}$	-2866	2.48	0	0	0	0

Coefficients a, b, c, d, e et f permettant de calculer les ${}^{o}G_{Fe}^{\Phi}$ et ${}^{o}G_{Zn}^{\Phi}$. Φ représente l'une des phases Γ_1, Γ_2 ou δ

Tableau 10

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

Son enthalpie libre de formation est la suivante :

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

L'ensemble de ces données nous permet de tracer les variations d'enthalpie libre de formation des différentes phases α, Γ_1, Γ_2, δ, ζ et liquide, en fonction de la concentration en Zinc.

Les résultats correspondant à une température de 773 K sont présentés Figure 6.

Les tangentes aux courbes permettent de déterminer, pour une température donnée, les limites de solubilité pour chacune des phases en équilibre.

C'est donc à partir de l'ensemble de ces données que TCHISSAMBOT (24) a calculé le diagramme Fe-Zn, en considérant les composés comme non stoechiométriques.

La figure 7 représente ce diagramme calculé et celui proposé par KUBASCHEWSKI.

Observons que la description thermodynamique du diagramme Fe-Zn telle que nous venons de la présenter, conduit à des résultats très acceptables au regard du diagramme de KUBASCHEWSKI, pour des températures supérieures à 773 K.

Pour des températures inférieures, il semblerait que les limites de solubilité du fer dans la phase δ ne soient pas en très bon accord.

La figure 8 représente l'enthalpie libre de formation des phases Γ_2, δ, ζ et liquide à 450°C.

Nous avons réalisé le tracé en utilisant les données des tableaux 7, 8, 9, 10.

Nous observons que du côté Zinc, l'enthalpie libre de formation de δ est nettement inférieure à celle de ζ stoechiométrique. (Courbe 1)

Il n'est donc pas possible de déterminer la limite de solubilité du fer dans δ en équilibre avec ζ.

Nous allons donc reconsidérer la description thermodynamique de δ Fe-Zn de manière à déterminer les limites qui correspondent à nos résultats expérimentaux.

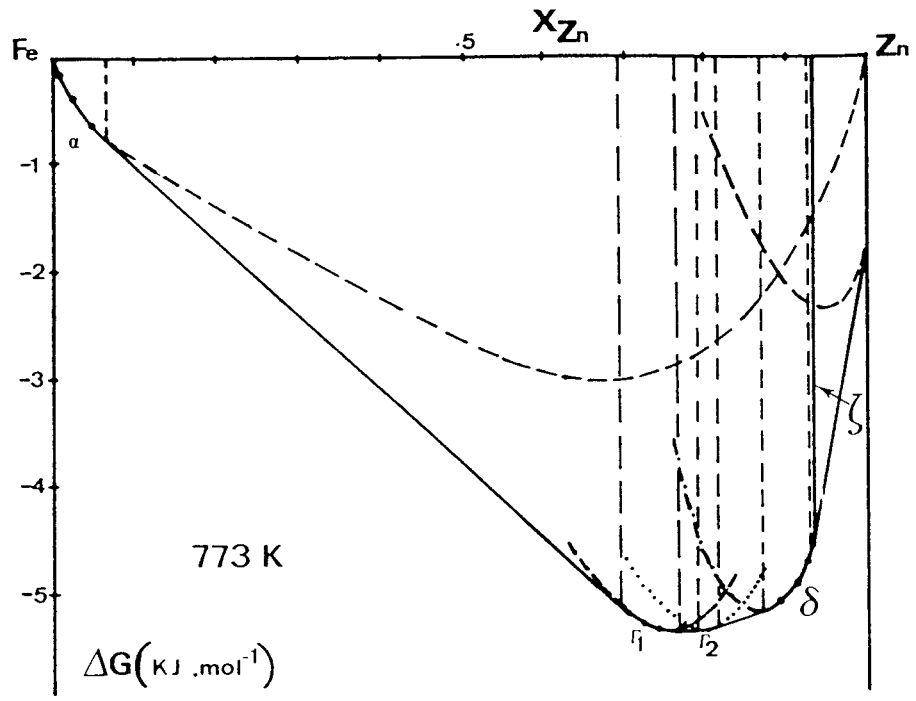


Figure 6

Variation de l'enthalpie libre de formation des phases du système Fe-Zn en fonction de la concentration en Zn, à 773K

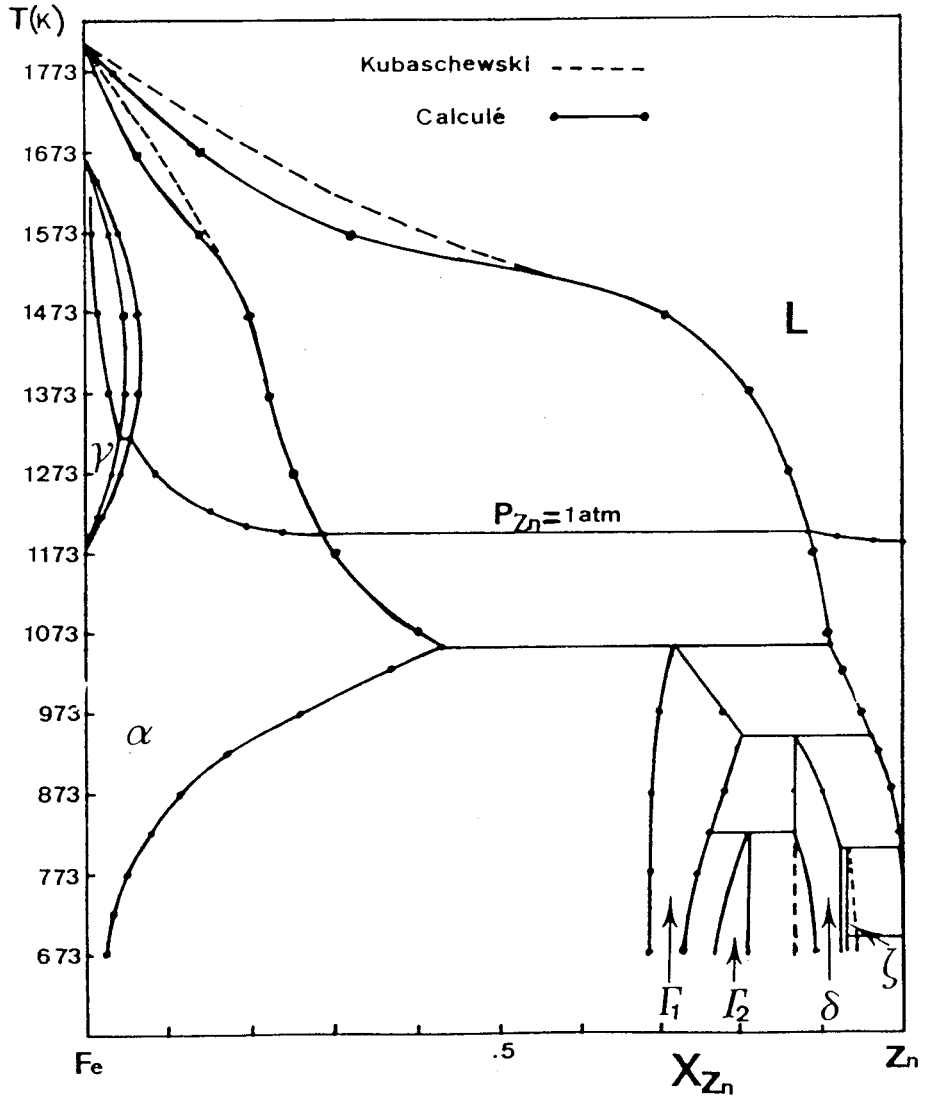
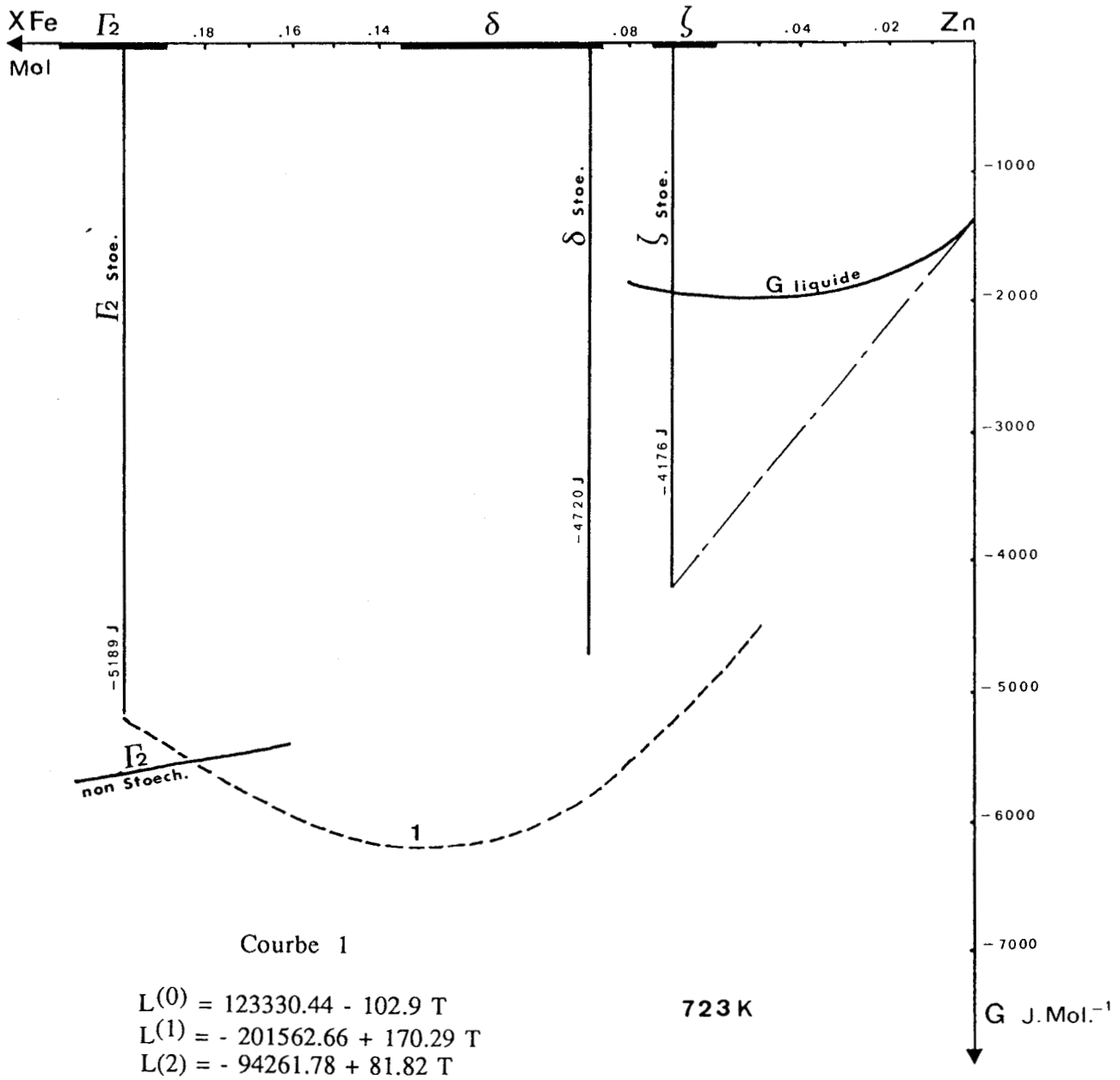


Figure 7

Diagramme binaire Fe-Zn calculé en considérant les composés comme non stoechiométriques.

Figure 8

Variation de l'enthalpie libre de formation des phases du système Fe-Zn, en fonction de la concentration en Zn, à 723 K.



Courbe 1

$L^{(0)} = 123330.44 - 102.9\ T$

$L^{(1)} = -201562.66 + 170.29\ T$

$L(2) = -94261.78 + 81.82\ T$

1.4.1.3. Nouvelle description thermodynamique de Delta non stoechiométrique à 450°C

Décrire δ et calculer les limites de solubilité de ce domaine nécessite que nous connaissions l'enthalpie libre de formation de Γ_2 et ζ.

En ce qui concerne Γ_2, les données sont précises et ont été présentées dans les tableaux 9 et 10.

Pour ζ, nous disposons de deux relations :

(1) $\Delta G_f\ \zeta = -\ 10176 + 7.5T$ J/mol

(2) $\Delta G_f\ \zeta = -7567 + 4.752T$ J/mol

qui conduisent respectivement à 450°C à $\Delta G_f\ \zeta = -4753$ et $\Delta G_f\ \zeta = -4131$ J/mol.

Pour la suite de notre étude, ne sachant pas quelle valeur retenir, nous allons recalculer l'enthalpie libre de formation de ζ stoechiométrique en partant de la description du Zinc liquide et en considérant que la limite de solubilité du fer dans le Zinc à 450°C est de 0.035 at % (valeur trouvée par UREDNICEK et KIRKALDY et en accord avec nos résultats expérimentaux).

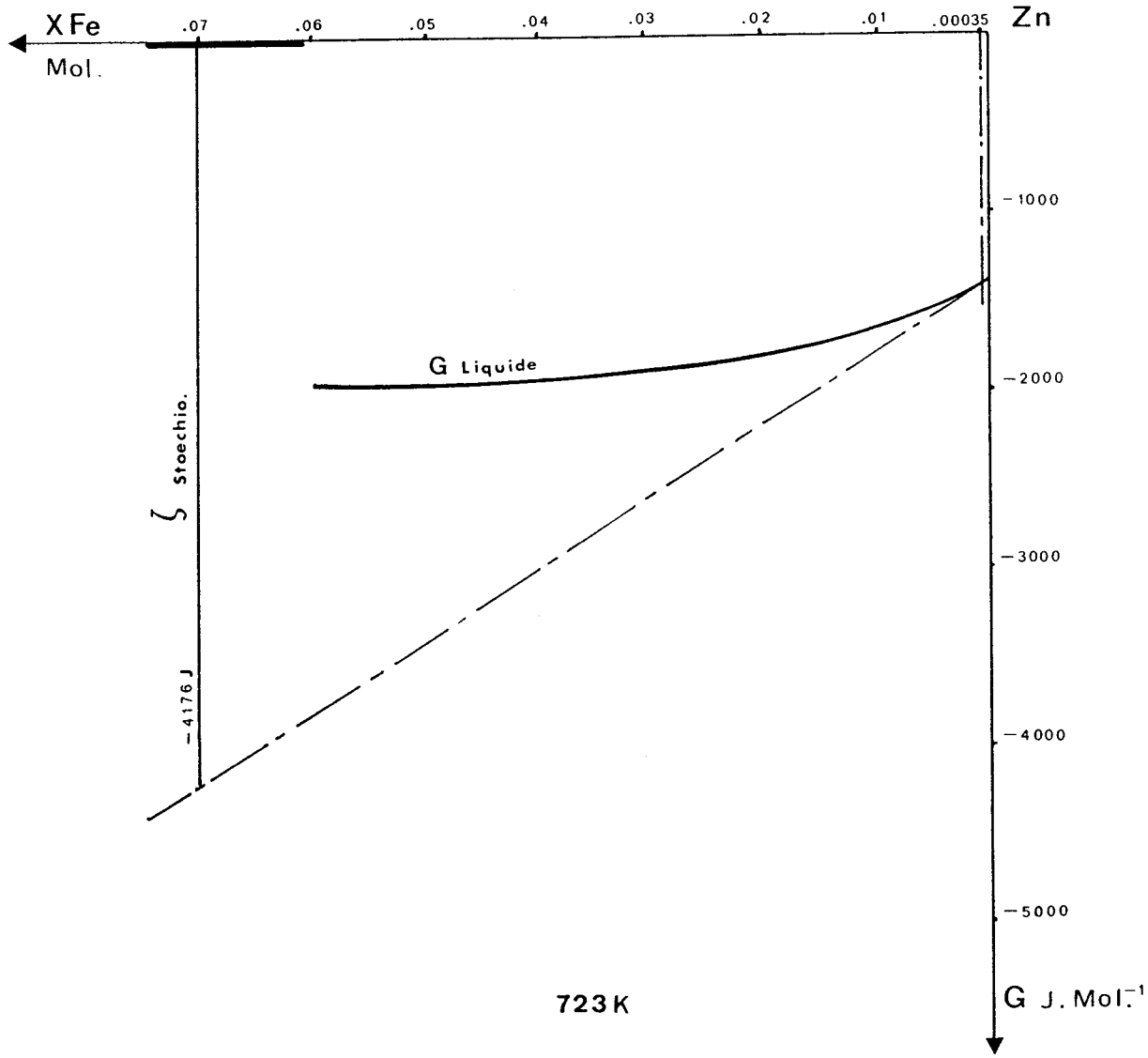
Les données relatives au liquide ont été présentées dans les tableaux 7 et 8.

Comme nous l'indique la figure 9, nous trouvons finalement $\Delta G_f\ \zeta = -4176$ J/mol.

Notons que ce résultat est en très bon accord avec la relation (2).

Figure 9

Calcul de l'enthalpie libre de formation de ζ stoechiométrique à partir des données relatives au Zinc liquide, saturé en Fer, à 723 K.



Dès maintenant, pour T = 723 K nous allons retenir :

$\zeta\ Fe_{.07}\ Zn_{.93}$ $\quad\boxed{\Delta G_f\ \zeta = -4176\ J/mol}$

C'est en utilisant cette valeur que nous allons rechercher maintenant la description de δ.

Rappelons que les paramètres $L_{\Phi}^{(\nu)}(T)$ utilisés par TCHISSAMBOT sont les suivants :

$$L^{(0)} = 123330.44 - 102.9\ T$$
$$L^{(1)} = -201562.66 + 170.29\ T$$
$$L^{(2)} = -\ 94261.78 + 81.82\ T$$

soit à 723 K

$$L^{(0)} = 48933\ J/mol$$
$$L^{(1)} = -78443$$
$$L^{(2)} = 35106$$

Nous allons faire varier ces paramètres de manière à obtenir une forme de courbe pour l'enthalpie libre de formation de δ, qui conduise à trouver pour δ du côté de l'équilibre Γ_2-δ une teneur en fer de .135 (en mol) et du côté de l'équilibre δ-ζ une solubilité du fer de .0865.

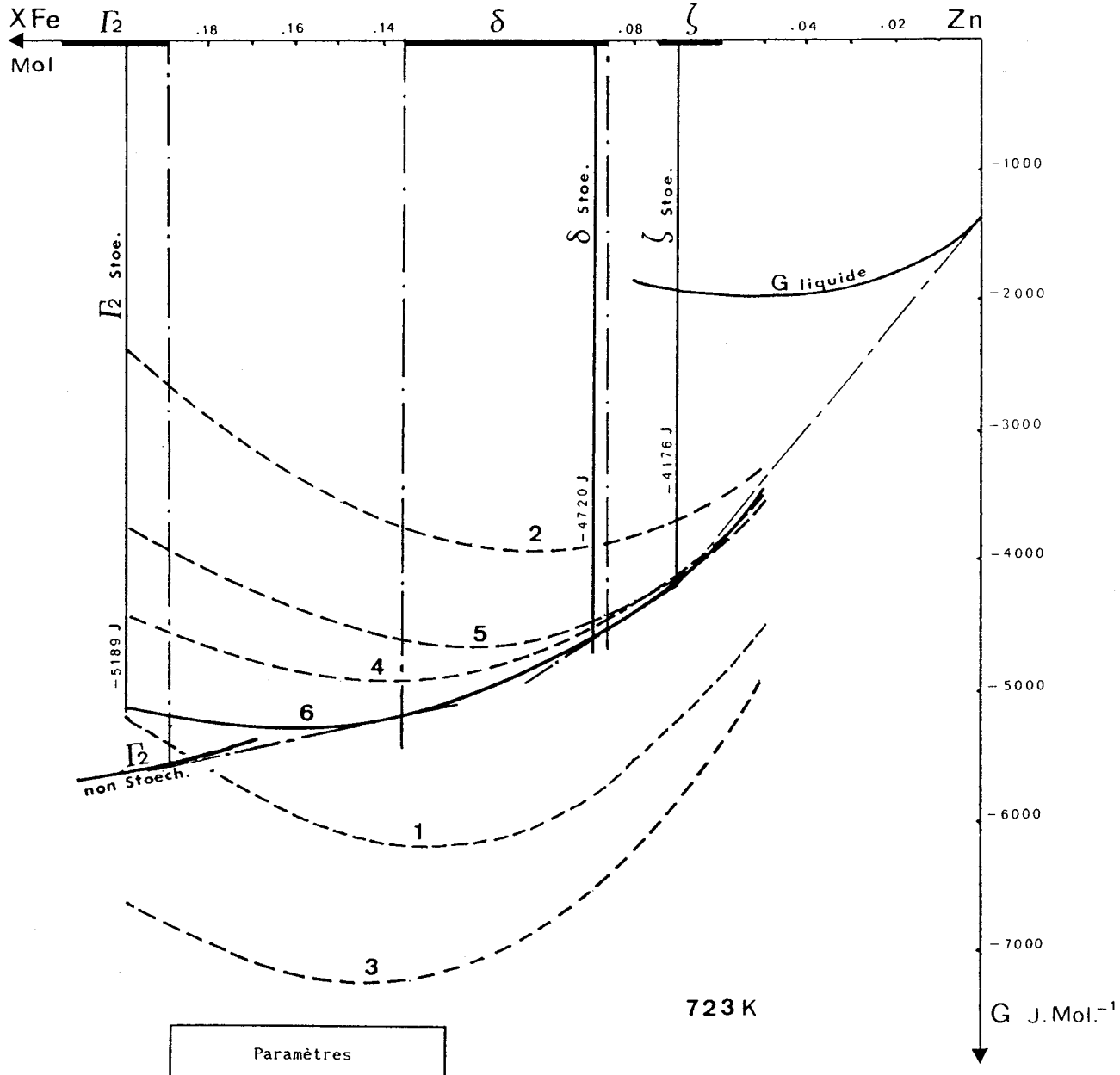
Ces deux valeurs, .135 et .0865 correspondent à nos résultats expérimentaux.

Elles sont en très bon accord avec celles présentées dans le tableau 1.

Les 6 courbes de la figure 10 montrent comment évolue la

Figure 10

Influence des coefficients $L^{(\nu)}(T)$ sur la courbe représentative de l'enthalpie libre de formation de δ.



	Paramètres		
	$L^{(0)}$	$L^{(1)}$	$L^{(2)}$
1	48933	-78443	-35106
2	48933	-50000	-35106
3	40000	-78443	-35106
4	40000	-75000	- 2837
5	48933	-78443	-10000
6	32795	-78443	+10400

forme de Gδ en fonction des trois paramètres $L^{(0)}$, $L^{(1)}$, $L^{(2)}$.

Pour chaque courbe, ces derniers sont définis dans le tableau 11.

	Paramètres		
	$L^{(0)}$	$L^{(1)}$	$L^{(2)}$
1	48933	-78443	-35106
2	48933	-50000	-35106
3	40000	-78443	-35106
4	40000	-75000	- 2837
5	48933	-78443	-10000
6	32795	-78443	+10400

Tableau 11

C'est finalement la courbe 6, après recherche de très nombreuses solutions, qui donne le résultat recherché.

Par rapport aux paramètres d'origine, nous avons fortement modifié $L^{(2)}$ pour remonter la courbe et légèrement changé $L^{(0)}$ pour la faire tourner.

Pour la suite de nos travaux, nous adopterons donc les paramètres d'enthalpie libre d'excès de δ_{Fe-Zn} suivants :

$$L^{(0)} = 32795 \text{ J/mol}$$

$$L^{(1)} = -78443$$

$$L^{(2)} = +10400.$$

La composition de Delta en équilibre avec ζ stoechiométrique est $X_{Fe} = .0865 \quad X_{Zn} = .9135$

avec $\Delta G_f \ \zeta = -4176$ J/mol à T = 723 K

La composition de Delta en équilibre avec Γ_2 non stoechiométrique est $X_{Fe} = .135 \quad X_{Zn} = .865$.

Pour valider nos résultats, remarquons que si nous considérons δ stoechiométrique Fe.09 Zn.91 avec la relation

$$\Delta^0 G_f(\delta) = -7506 + 3.853\ T \text{ J/mol} \quad \text{(Tableau 6)}$$

nous obtenons à T = 723 K

$$\Delta^0 G_f(\delta) = -4720 \text{ J/mol.}$$

Notre description conduit pour δ non stoechiométrique de même composition à -4613 J/mol.

D'autre part, une phase δ hypothétique avec 7 mol % Fe correspondant à ζ stoechiométrique, aurait l'enthalpie libre de formation de -4130 J/mol ; ceci montre qu'il est bien possible de trouver une tangente à la courbe, issue de ζ (-4176J). Nous calculons ce point de tangence à $X_{Fe} = .0865$.

Nous trouvons pour Γ_2 une limite de solubilité côté Zinc située à 17 mol % en Fer tout à fait convenable au regard des valeurs indiquées au Tableau 1 (.189).

1.4.2. Le système Fer-Aluminium

Nous allons nous intéresser aux phases qui nous seront utiles par la suite, c'est-à-dire le grand domaine α et Fe_2Al_5.

1.4.2.1. Description de la phase alpha :

Nous prenons comme référence le fer et l'aluminium, dans leur variété solide α.

Ceci nous permet d'écrire :

$$^{o}G^{\alpha}_{Fe} = {}^{o}G^{\alpha}_{Al} = 0$$

soit x_{Al} et x_{Fe} les concentrations respectives en Aluminium et en Fer dans la solution solide α Fe-Al.

L'enthalpie libre de formation de α est calculée en utilisant l'expression de Redlich-Kister.

$$G^{\alpha}_{(FeAl)} = x_{Fe}.{}^{o}G^{\alpha}_{Fe} + x_{Al}.{}^{o}G^{\alpha}_{Al} + RT(x_{Fe}\ln x_{Fe} + x_{Al}\ln x_{Al}) + x_{Al}x_{Fe}\sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)}(x_{Al}-x_{Fe})^{\nu}$$

Les coefficients $L^{(\nu)}(T)$ de l'enthalpie libre d'excès sont les suivants : (30)

$$L^{(o)}_{AlFe} = -117152 + 28.451\ T$$

$$L^{(1)}_{AlFe} = -\ 58176 + 42.677\ T.$$

A partir de l'expression de l'enthalpie libre de formation de α Fe-Al, nous pouvons calculer les potentiels chimiques μ_{Fe} et μ_{Al} :

$$\mu_{Fe} = G^{\alpha}_{FeAl} - x_{Al} \frac{\partial G^{\alpha}_{FeAl}}{\partial x_{Al}}$$

$$\mu_{Al} = G^{\alpha}_{FeAl} + (1 - x_{Al}) \frac{\partial G^{\alpha}_{FeAl}}{\partial x_{Al}}$$

soit finalement :

$$\mu_{Fe} = RT \ln x_{Fe} + (1 - x_{Fe})^2 \left[L^{(o)} + L^{(1)}(x_{Al} - 3x_{Fe})\right]$$

$$\mu_{Al} = RT \ln x_{Al} + x^2_{Fe} \left[L^{(o)} + L^{(1)}(3x_{Al} - x_{Fe})\right]$$

Les activités sont directement reliées aux potentiels chimiques

$$a_i = \exp (\mu_i / RT)$$

Nous représentons Figure 11 et 12 l'ensemble des courbes relatives à la description thermodynamique de la phase α Fe-Al, à 450°C.

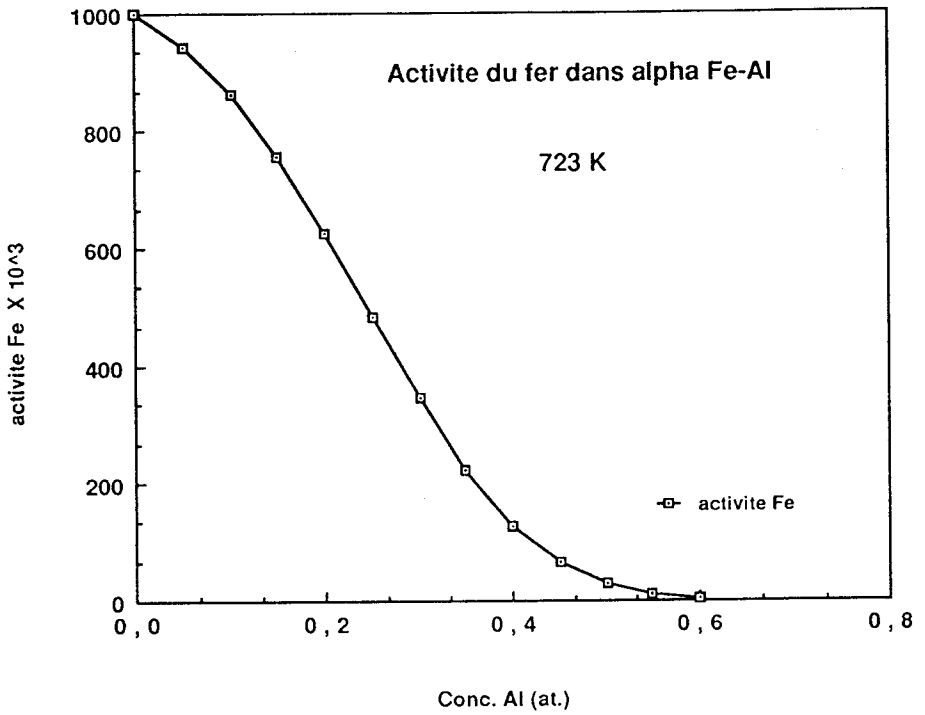
A cette température, la solubilité de Al. dans cette phase étant de l'ordre de 50 at. %, nous limitons nos calculs à cette valeur.

Dans la suite de nos travaux, nous avons galvanisé des alliages à 5, 29 et 36 at. % Al.

Il est intéressant dès maintenant de rassembler dans un tableau les caractéristiques thermodynamiques de ces alliages, résultats que nous utiliserons par la suite.

Figure 11

Description thermodynamique de Alpha Fe - Al à 723 K



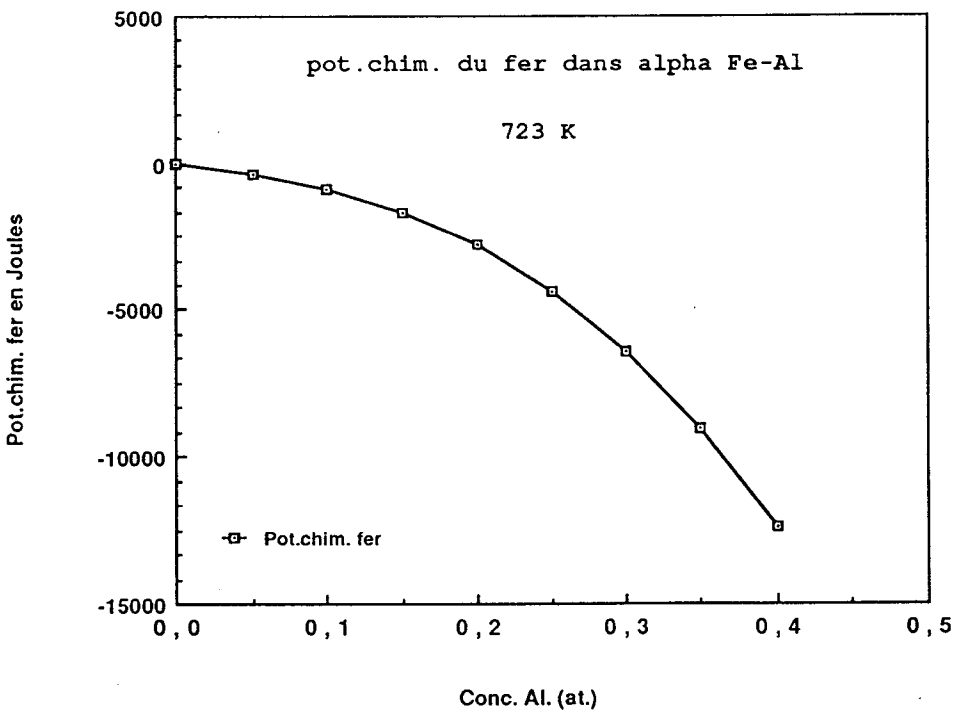
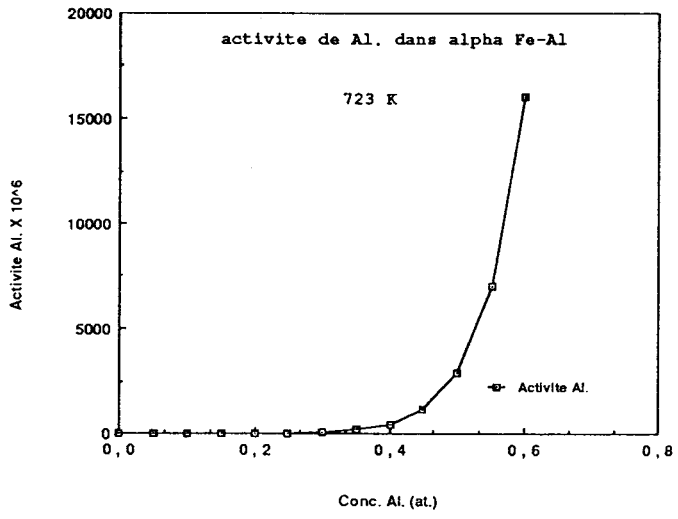
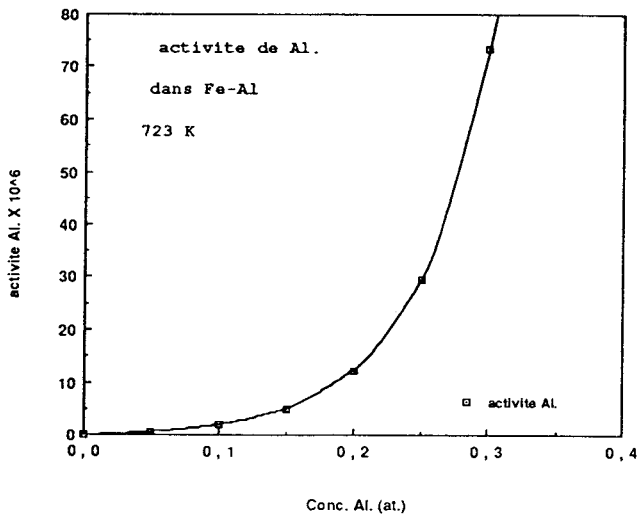
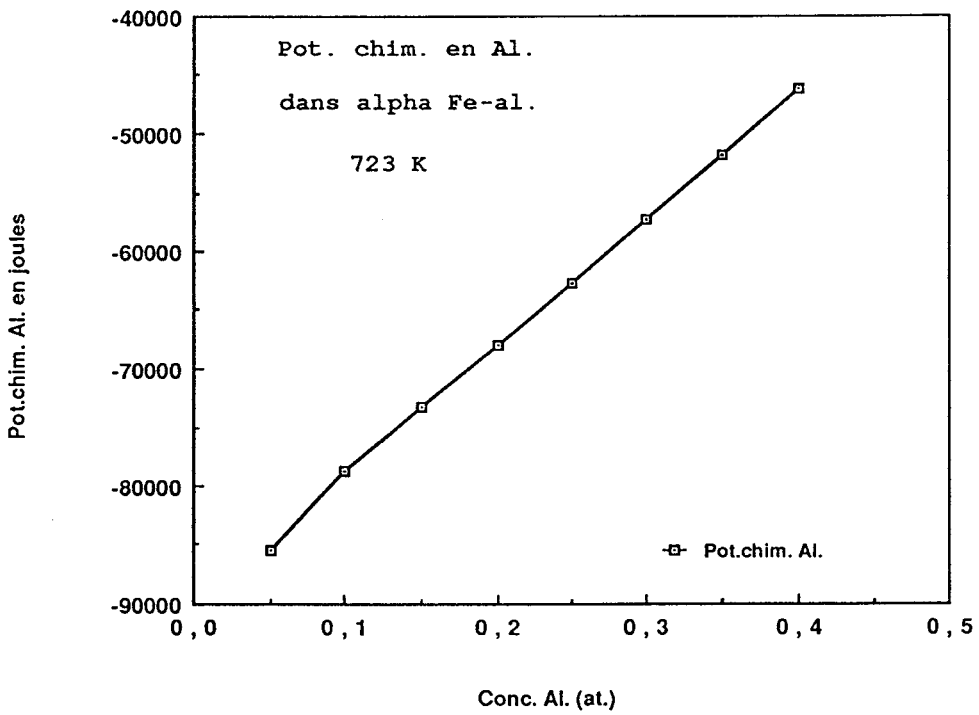


Figure 12

Description thermodynamique de Alpha Fe - Al à 723 K







Alliage	G^{α}_{FeAl} J/mol	a_{Fe}	a_{Al}	μ_{Fe} J/mol	μ_{Al} J/mol
5 at. % Al	-4613	.942	$6.7\ 10^{-7}$	-358	-85448
29 at. % Al	-21143	.371	$6.1\ 10^{-5}$	-5953	-58331
36 at. % Al	-24417	.199	$2.2\ 10^{-4}$	-9676	-50625
50 at. % Al	-28312	.028	$2.89\ 10^{-3}$	-21482	-35142

Activités et potentiels chimiques du Fer et de l'Aluminium dans les alliages Fe-Al à 5, 29, 36 et 50 at. % Al.

Tableau 12

1.4.2.2. Les composés intermétalliques Fer-Aluminium :

Nous considérons les composés $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ stoechiométriques. Dans ces conditions, et pour 1 mol, les relations suivantes permettent de déterminer leur enthalpie libre de formation :

- Pour $FeAl_2$ de composition Fe = .33 Al = .67

$$\Delta G_f\ FeAl_2 = -34060 + 6{,}418\ T\ J/mol$$

soit pour T = 723 K $\quad \Delta G_f \left[\frac{1}{3} FeAl_2 \right] = -29419\ J/mol.$

- Pour Fe_2Al_5 de composition Fe = .286 Al = .714

$$\Delta G_f\ Fe_2Al_5 = -34594 + 7.359\ T\ J/mol$$

soit pour T = 723 K $\quad \Delta G_f \left[\frac{1}{7} Fe_2Al_5 \right] = -29273$ J/mol.

- Pour $FeAl_3$ de composition Fe = .25 Al = .75

ΔG_f $FeAl_3$ = -35146 + 8.355 T J/mol

soit pour T = 723 K $\quad \Delta G_f \left[\frac{1}{4} FeAl_3 \right] = -29105$ J/mol.

Pour ces expressions, nous prenons comme référence le Fer et l'Aluminium à l'état solide, dans leur variété α.

Les expressions relatives à $FeAl_2$ et $FeAl_3$ ont été tirées de KAUFMAN (33).

L'expression relative à Fe_2Al_5 a été recalculée par nos soins et nous la préférons à la relation légèrement différente proposée par KAUFMAN, car elle rend mieux compte de la température de fusion (1444 K) de Fe_2Al_5.

Nous avons vu, figure 4, d'après les travaux de Köster et Gödecke d'une part, Urednicek et Kirkaldy d'autre part, que Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ étaient capables de dissoudre respectivement 10 et 5 at. % de Zinc.

Ces constituants, en équilibre avec le Zinc liquide, apparaitront très facilement dans le processus de galvanisation, ce qui n'est pas le cas de $FeAl_2$ qui, en présence de Zinc, se dismute facilement en FeAl et Fe_2Al_5.

1.4.3. Le système Zinc-Aluminium :

Nous n'allons nous intéresser qu'à la phase liquide, côté Zinc. La lecture du diagramme Zn-Al nous indique qu'à 450°C, le liquide est capable de dissoudre jusqu'à 30 at. % d'Al.

L'enthalpie libre de formation de ce liquide est de la forme :

$$G^{L}_{ZnAl} = x_{Zn} \cdot {}^{o}G^{L}_{Zn} + x_{Al} \cdot {}^{o}G^{L}_{Al} + RT(x_{Zn} \ln x_{Zn} + x_{Al} \ln x_{Al})$$

$$+ x_{Zn} x_{Al} \sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)} (x_{Al} - x_{Zn})^{\nu}$$

En prenant comme référence le Zinc et l'Aluminium solides, dans leur structure α, nous avons :

$${}^{o}G^{L}_{Zn} = 4414 - 8.03\ T$$

$${}^{o}G^{L}_{Al} = 627.6 - 6.6944\ T.$$

Les coefficients $L^{(\nu)}(T)$ de l'enthalpie libre d'excès sont :

d'après An Mey et Effenberg (31)

$$L^{(0)} = 10483.5 - 4.74442\ T$$

$$L^{(1)} = -\ 210.4 + 0.85139\ T$$

et d'après Murray (32)

$$L^{(0)} = -9039 + 24.1213\ T$$

$$L^{(1)} = -2440$$

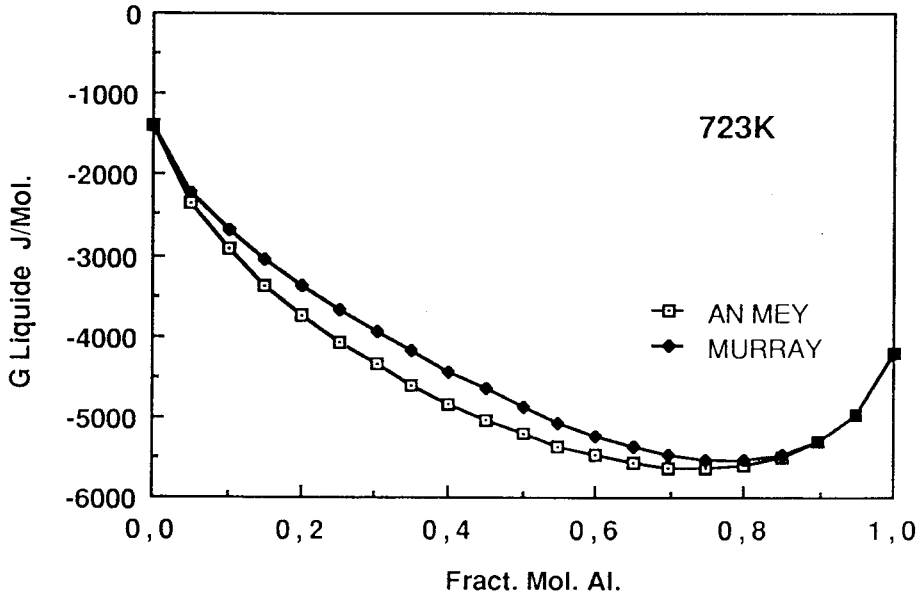
L'application de ces données nous conduit à la présentation des deux courbes de la figure 13.

Nous constatons que les valeurs de l'enthalpie libre de formation du liquide binaire sont proches quelles que soient les données choisies.

Lorsque nous ferons une description du liquide ternaire nous prendrons les coefficients $L^{(\nu)}(T)$ proposés par Murray.

Figure 13

Variation de l'enthalpie libre de formation du Zinc liquide non saturé en Fer, à 723 K, en fonction de la concentration en Aluminium, en utilisant les paramètres $L^{(\nu)}(T)$ de An Mey et de Murray.



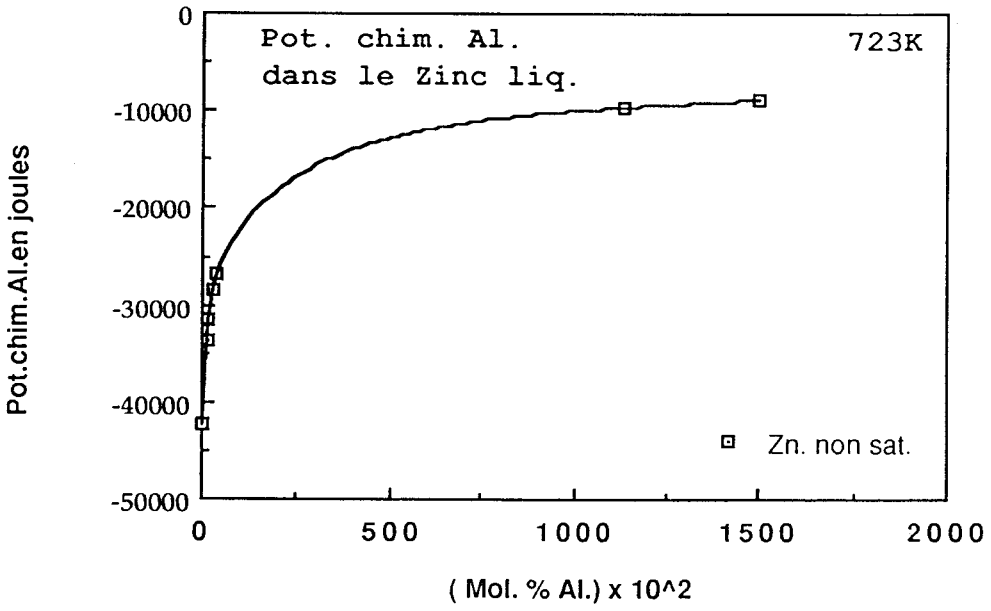


Figure 14

Variation du potentiel chimique de l'Aluminium dans le Zinc liquide non saturé en Fer, à 723 K.
(La description thermodynamique du liquide étant faite à partir des données de Murray.)

Nous avons calculé le potentiel chimique de l'aluminium dans le Zinc liquide lorsque la concentration de celui-ci varie de 0 à 30 at. % Al.

Pour une concentration x_{Al} donnée, l'expression du potentiel est :

$$\mu_{Al}^{L} = G_{ZnAl}^{L} + (1 - x_{Al}) \frac{\partial G_{ZnAl}^{L}}{\partial x_{Al}}$$

soit

$$\mu_{Al}^{L} = {}^{o}G_{Al}^{L} + RT \ln x_{Al} + x_{Zn}^{2} \left[L^{(o)} + L^{(1)} (3x_{Al} - x_{Zn}) \right]$$

Nous observons qu'une très faible addition d'Aluminium au bain de Zinc pur entraîne une très forte augmentation du potentiel chimique de cet élément.

Par contre, au-delà de 5 at. % Al, cet accroissement est plus faible. (Figure 14).

1.4.4. Le système Fer-Zinc-Aluminium :

Nous allons nous intéresser tout particulièrement aux deux domaines "liquide" et "Delta".

En effet, de nombreuses publications et nos propres mesures montrent que la solubilité soit du Zinc soit de l'Aluminium dans toutes les autres phases est faible et que celles-ci peuvent être considérées en première approximation comme stoechiométriques.

Ce sera le cas de $FeAl_2$, $FeAl_3$, ζ et dans une moindre mesure Fe_2Al_5.

Pour chacune de ces phases et pour le domaine $\alpha(FeAl)$, nous considérerons donc que l'enthalpie libre de formation est celle que nous avons définie et présentée précédemment.

En revanche, la solubilité de l'Aluminium dans Delta et dans le Zinc liquide saturé en Fer est grande et une description de la solution ternaire est indispensable pour l'interprétation ultérieure des chemins de diffusion expérimentaux.

1.4.4.1. Le domaine liquide Fer-Zinc-Aluminium

1.4.4.1.1. Calcul de l'enthalpie libre de formation du liquide ternaire Fe-Zn-Al

Nous prenons comme référence le Fer, le Zinc et l'Aluminium dans leur structure α à l'état solide.

L'enthalpie libre de formation du liquide ternaire est calculée à l'aide de l'expression de Redlich-Kister :

$$G^{L}_{(FeZnAl)} = x_{Fe}.{}^{o}G^{L}_{Fe} + x_{Zn}.{}^{o}G^{L}_{Zn} + x_{Al}.{}^{o}G^{L}_{Al} + RT \sum_{i} x_i \ln x_i + \Delta G^{xs\ L}_{FeZnAl}$$

avec $^{o}G^{L}_{Fe} = 13807.2 - 7.6316\ T$

$^{o}G^{L}_{Zn} = 4414 - 8.03\ T$ Tableau 8

$^{o}G^{L}_{Al} = 627.6 - 6.6944\ T$

L'enthalpie libre d'excès $\Delta G^{xs\ L}_{FeZnAl}$ tient compte des intéractions dans le liquide entre le Zinc, l'Aluminium et le Fer, et a pour expression :

$$\Delta G^{xs\ L}_{(FeZnAl)} = \Delta G^{xs\ L}_{FeZn} + \Delta G^{xs\ L}_{ZnAl} + \Delta G^{xs\ L}_{AlFe} + \Delta G^{xs\ L}_{FeZnAl}$$

avec :

$$\Delta G^{xs\ L}_{FeZn} = x_{Zn} \cdot x_{Fe} \sum_{\nu=0}^{2} L^{(\nu)\ L}_{FeZn} (x_{Zn} - x_{Fe})^{\nu}$$

et $L^{(o)L}_{FeZn} = 42631 - 15.3\ T$

$L^{(1)L}_{FeZn} = -31486 + 20.8\ T$ Tableau 7

$L^{(2)L}_{FeZn} = -30640 + 19.16\ T$

$$\Delta G^{xs\ L}_{ZnAl} = x_{Al} \cdot x_{Zn} \sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)\ L}_{ZnAl} (x_{Al} - x_{Zn})^{\nu}$$

et en prenant les coefficients $L^{(\nu)}(T)$ de l'enthalpie libre d'excès proposés par Murray (32)

$$L^{(o)L}_{ZnAl} = -9039 + 24.1213\ T$$

$$L^{(1)L}_{ZnAl} = -2440$$

$$\Delta G^{xs\ L}_{AlFe} = x_{Al}x_{Fe} \sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)\ L}_{AlFe} (x_{Al} - x_{Fe})^{\nu}$$

$$L^{(o)L}_{AlFe} = -79496 + 14.226\ T$$

$$L^{(1)L}_{AlFe} = -16736 + 18.828\ T$$

$$\Delta G^{xs\ L}_{FeZnAl} = W.x_{Fe}.x_{Al}.x_{Zn}$$

Le terme W est un coefficient d'intéraction ternaire que nous avons calculé égal à -275873 J/mol.

La démarche employée pour définir ce terme sera exposée lorsque nous décrirons la phase Delta Fe-Zn-Al dans le chapitre suivant.

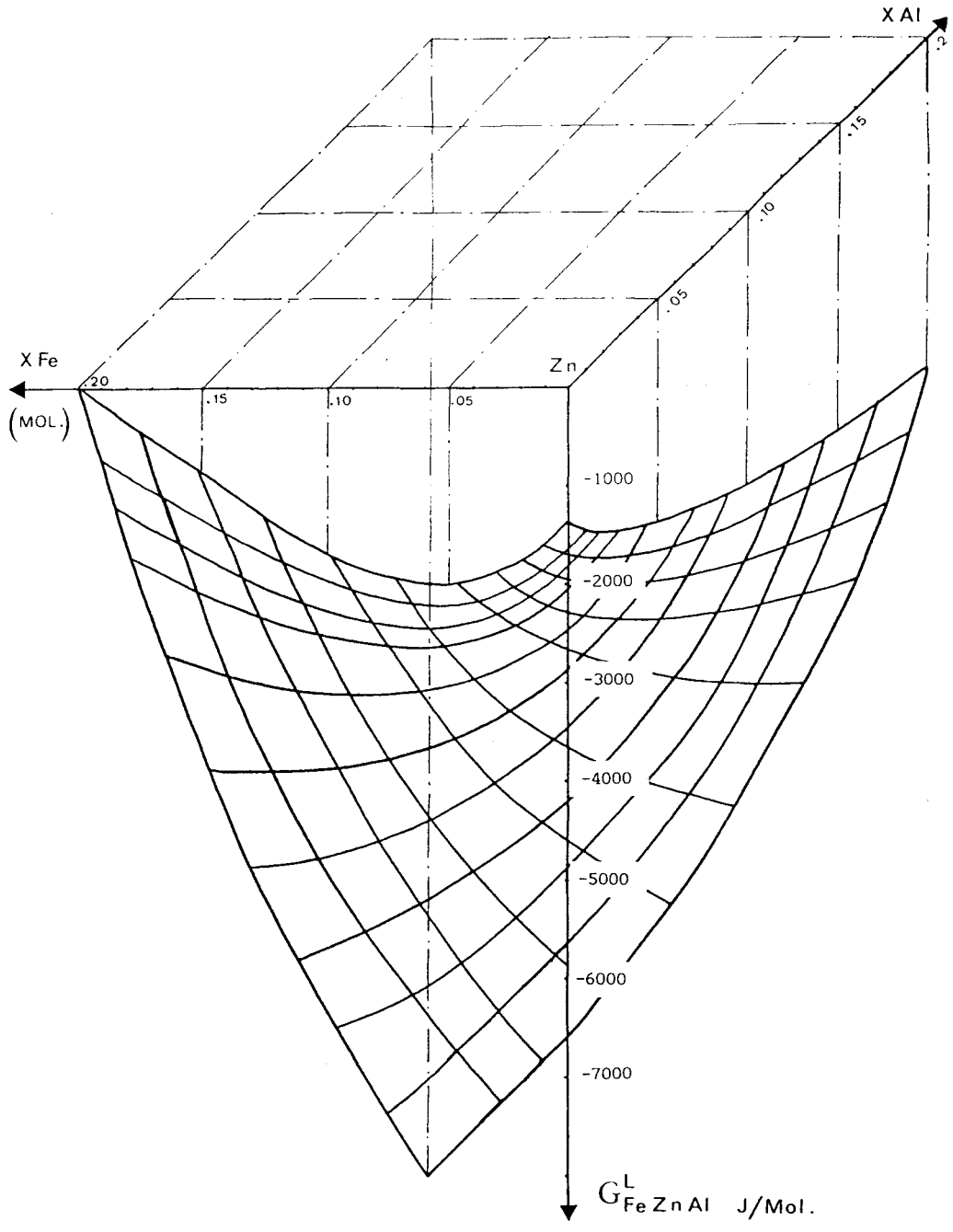
Remarquons tout de suite que dans le liquide la concentration en Fer étant faible, le terme $\Delta G^{xs\ L}_{FeZnAl}$ interviendra très peu.

La représentation dans l'espace de la variation de l'enthalpie libre de formation du liquide FeZnAl est une surface courbe.

L'intersection de cette surface avec le plan correspondant à une concentration nulle pour l'un des éléments engendre une courbe qui représente l'enthalpie libre de formation du liquide dans le binaire formé par les deux autres éléments. (Figure 15).

Figure 15

Variation de l'enthalpie libre de formation du liquide Zn-Al-Fe à 723 K.
(Description à partir des données de Murray.)



1.4.4.1.2. Calcul des potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium dans le liquide

Méthode de calcul

Une solution ternaire, de composition x, y et z (z = 1-x-y) est caractérisée par une enthalpie libre G.

D'une façon générale, l'équation du plan tangent en un point de la surface G (x, y, z) est :

$$\frac{\partial G}{\partial x}(X - x) + \frac{\partial G}{\partial y}(Y - y) - (Z - G) = 0$$

avec x : fraction molaire du Fer
y : fraction molaire de Al
z = 1-x-y : fraction molaire du Zinc

G est l'enthalpie libre de formation de la solution (liquide ou solide) à partir des éléments Fe, Zn, Al pris dans leur état standard.

Rappelons que nous avons choisi pour état standard ces trois éléments pris dans la structure α.

X, Y, Z représentent un point quelconque du plan tangent à la surface G(x, y, z), mais il faut bien remarquer qu'ici X, Y représentent X_{Fe} et X_{Al} tandis que Z représente G.

Le potentiel chimique d'un élément i (i = Fe, Zn, Al) dans la solution correspond à l'intersection du plan tangent à la surface G avec l'axe issu du point représentatif du constituant i et perpendiculaire au triangle Fe-Zn-Al.

D'où

$$\mu_{Fe} = G_{FeZnAl} + \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial x}(1 - x) - \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial y} y$$

$$\mu_{Zn} = G_{FeZnAl} - \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial x} x - \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial y} y$$

$$\mu_{Al} = G_{FeZnAl} - \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial x} x + \frac{\partial G_{FeZnAl}}{\partial y}(1 - y)$$

Nous avons appliqué ces relations à la solution liquide, à la température de 450°C (723 K).

Les résultats sont présentés sur les figures 17 et 18.

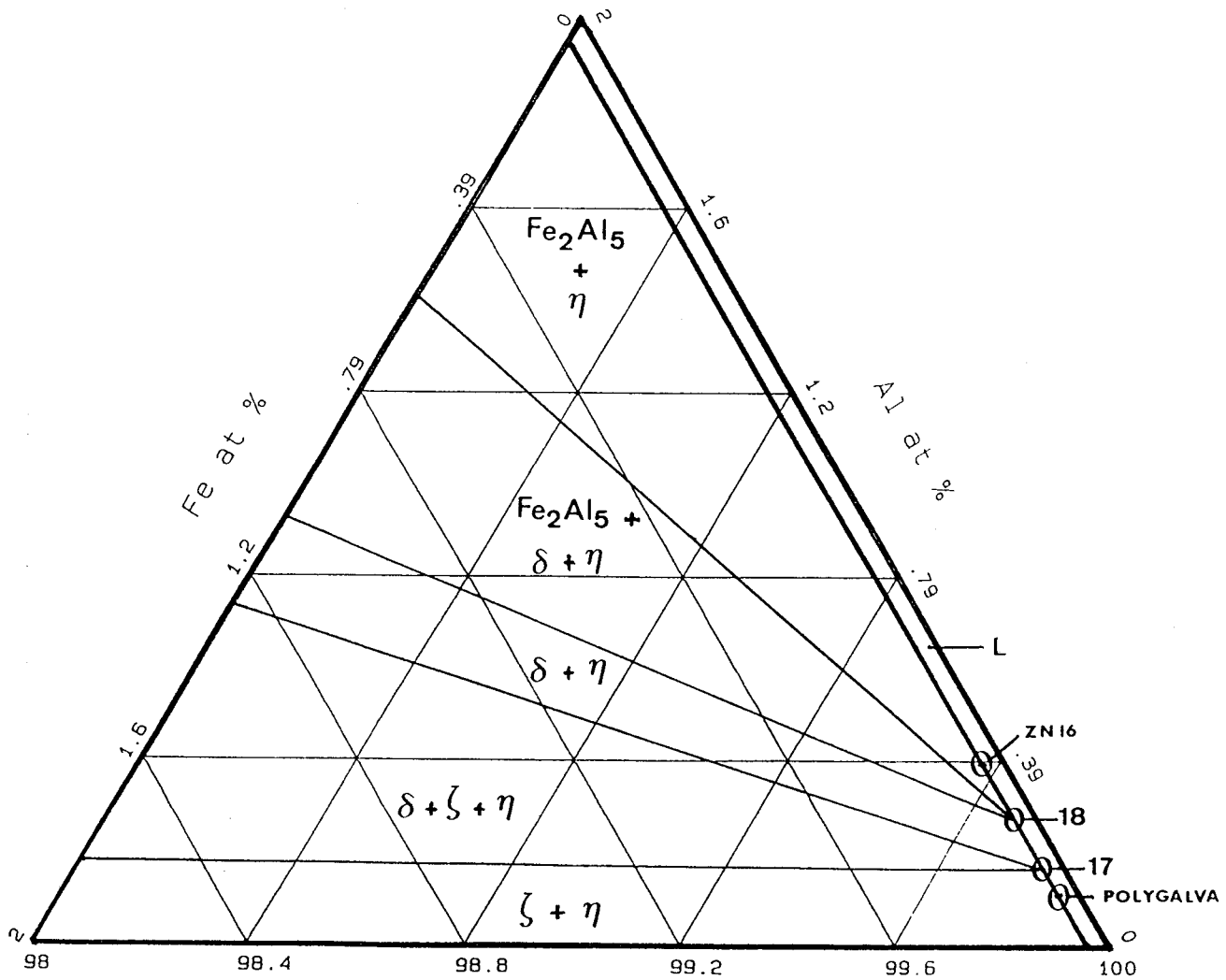
Nous avons fait figurer tout particulièrement sur les courbes les points correspondant à des alliages industriels (Polygalva, Zn 16, Galfan) et ceux du diagramme Fe-Zn-Al repérés 17 et 18.

La situation de l'ensemble de ces points sur le diagramme ternaire Fe-Zn-Al et leur composition sont donnés figure 16.

Figure 16

Composition et représentation d'alliages Zn-Al caractéristiques.

	Concentration en Al.	
	Poids	Atomique
Polygalva	0.050	0.120
Point 17	0.070	0.169
Point 18	0.120	0.290
Zn 16	0.160	0.386
Galfan	5	11.310



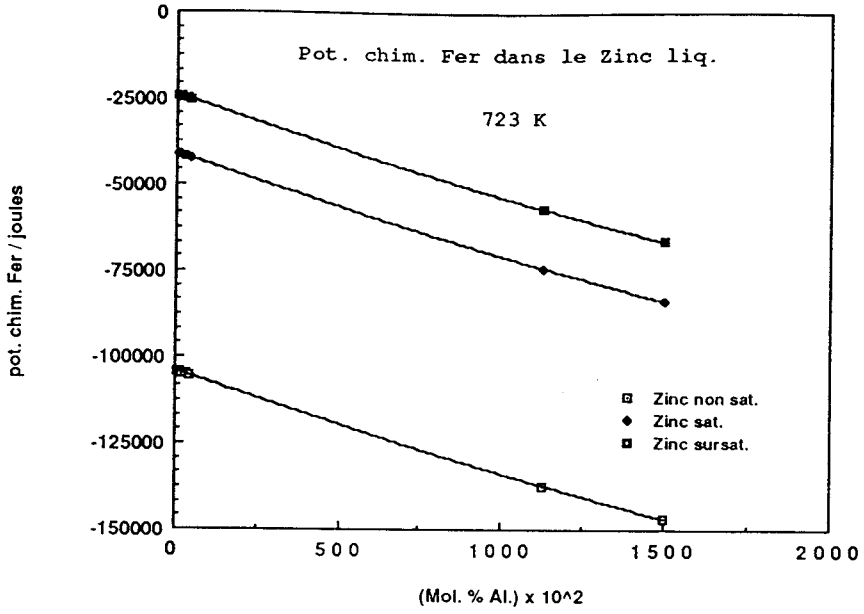
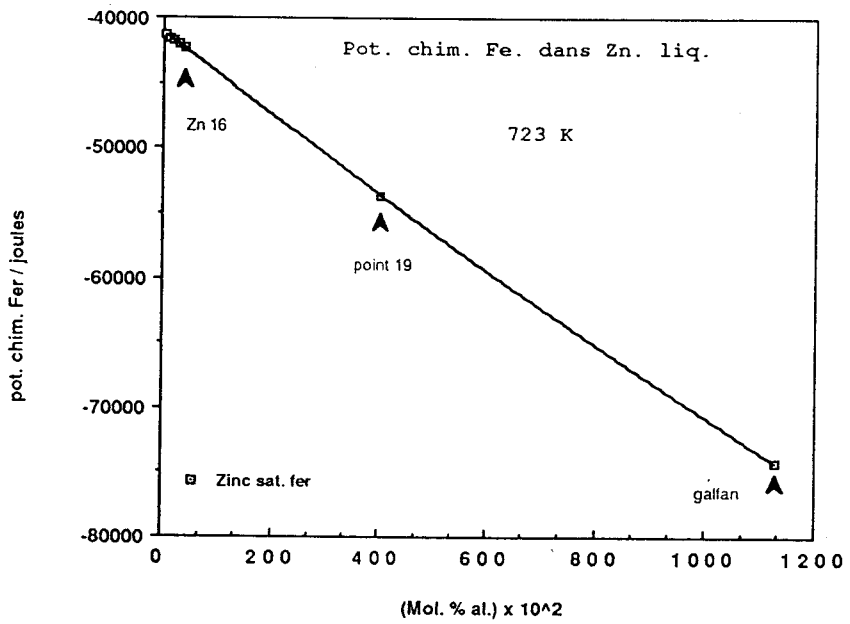
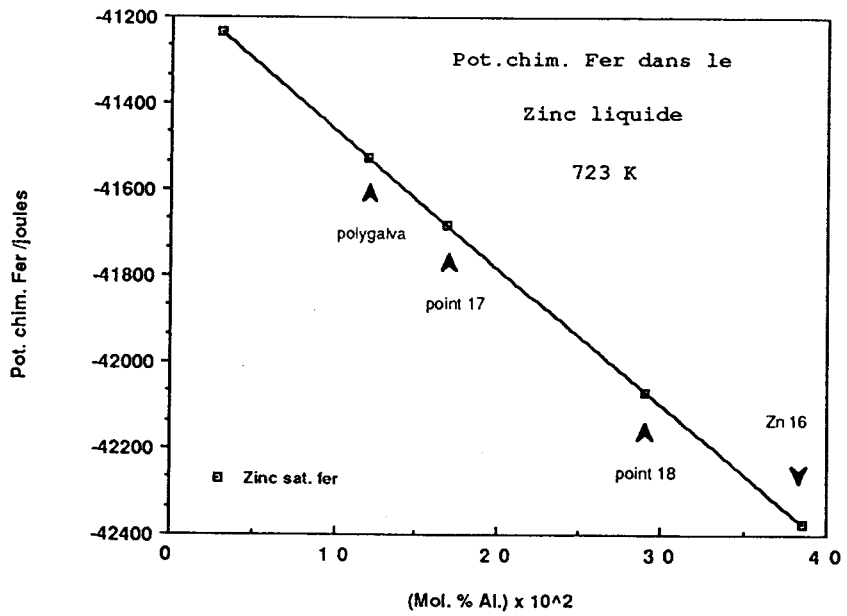

Pot. chim. Fer dans le Zinc liq.
723 K
pot. chim. Fer / joules
0
-25000
-50000
-75000
-100000
-125000
-150000
0
500
1000
1500
2000
(Mol. % Al.) x 10^2
Zinc non sat.
Zinc sat.
Zinc sursat.

Figure 17


Pot. chim. Fe. dans Zn. liq.
723 K
pot. chim. Fer / joules
-40000
-50000
-60000
-70000
-80000
0
200
400
600
800
1000
1200
(Mol. % al.) x 10^2
Zn 16
point 19
Zinc sat. fer
galfan


Pot.chim. Fer dans le
Zinc liquide
723 K
Pot. chim. Fer /joules
-41200
-41400
-41600
-41800
-42000
-42200
-42400
0
10
20
30
40
(Mol. % Al.) x 10^2
polygalva
point 17
point 18
Zn 16
Zinc sat. fer

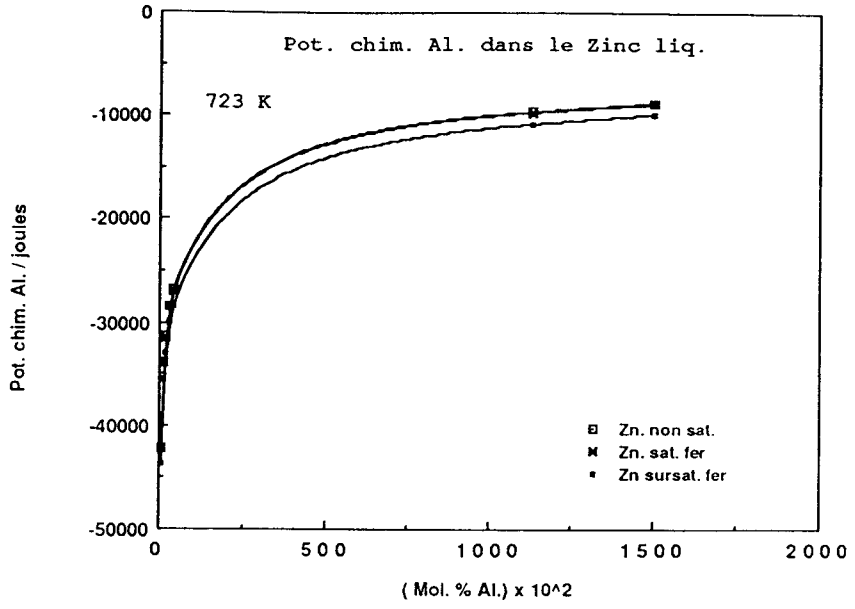
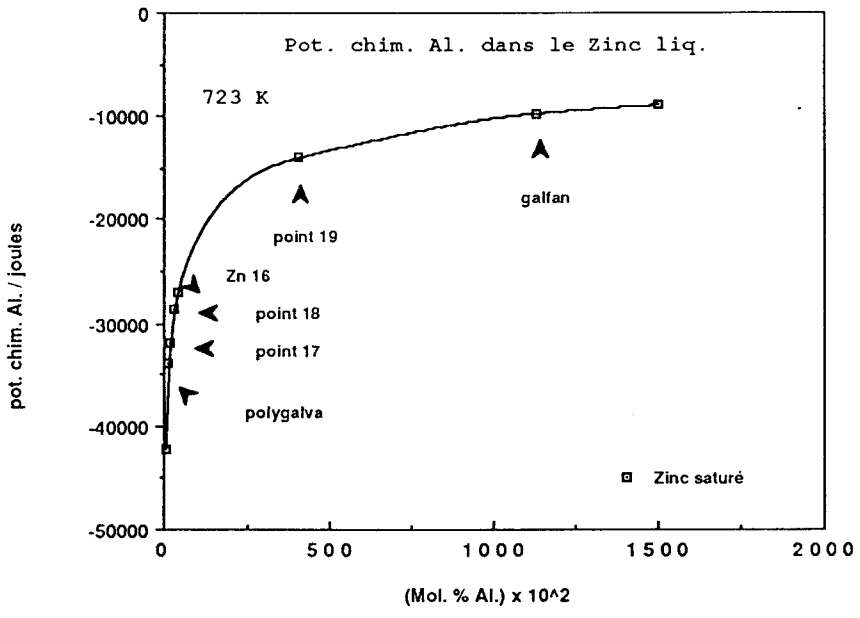
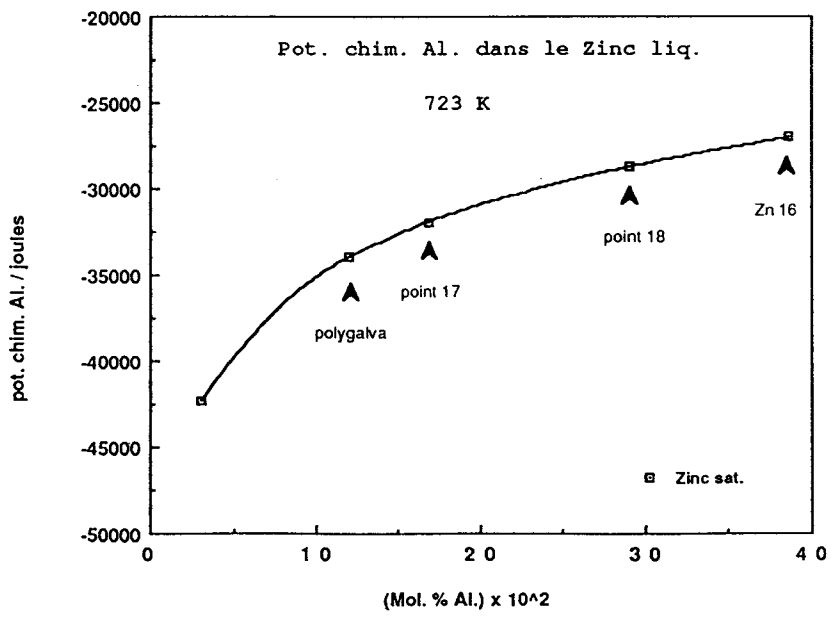

Pot. chim. Al. dans le Zinc liq.
723 K
Pot. chim. Al. / joules
0
-10000
-20000
-30000
-40000
-50000
0
500
1000
1500
2000
(Mol. % Al.) x 10^2
Zn. non sat.
Zn. sat. fer
Zn sursat. fer

Figure 18


Pot. chim. Al. dans le Zinc liq.
723 K
pot. chim. Al. / joules
0
-10000
-20000
-30000
-40000
-50000
0
500
1000
1500
2000
(Mol. % Al.) x 10^2
galfan
point 19
Zn 16
point 18
point 17
polygalva
Zinc saturé


Pot. chim. Al. dans le Zinc liq.
723 K
pot. chim. Al. / joules
-20000
-25000
-30000
-35000
-40000
-45000
-50000
0
10
20
30
40
(Mol. % Al.) x 10^2
Zn 16
point 18
point 17
polygalva
Zinc sat.

Pour réaliser nos tracés, nous avons envisagé trois cas :

- le Zinc liquide non saturé

- le Zinc liquide saturé en Fer :

Nous avons fixé la saturation à .035 at.% de Fer et considéré que cette saturation restait constante quelle que soit la concentration en Aluminium du bain.

Nous montrerons plus tard que cette hypothèse n'est pas vérifiée au-delà de 0.169 at. % d'Al. Elle va pourtant nous être utile dans l'immédiat pour une exploration préliminaire.

- le Zinc liquide sursaturé en Fer :

Nous avons fixé pour nos calculs la sursaturation à .5 at. % de Fer.

Discussion :

Les courbes de la figure 17 nous indiquent que le potentiel chimique du Fer diminue lorsque la concentration en Aluminium augmente dans le Zinc.

En effet, si nous considérons les tracés relatifs au Zinc liquide saturé en Fer, nous observons que le potentiel chimique du Fer passe respectivement de -41236 à -42387 et -74286 Joules/mol, lorsque la concentration en Aluminium croît de 0 à 34 10^{-4} mol (Zn 16) et .1131 mol (Galfan).

Si nous envisageons la réaction du Zinc saturé en Fer sur un échantillon de Fer pur, l'écart avant immersion μ (Fer dans le substrat) - μ (Fer dans le liquide) va croître avec l'augmentation de la teneur en Aluminium du bain.

Ceci nous amène à prévoir qu'une augmentation de la teneur en Aluminium dans le Zinc saturé doit augmenter la cinétique de réaction dans les tous premiers instants.

Notons, comme nous pouvions nous y attendre, que le potentiel chimique du Fer dans le Zinc augmente avec la sursaturation et diminue fortement avec la sous-saturation.

L'ensemble des courbes de la Figure 18 nous indique que le potentiel chimique de l'Aluminium dans le liquide augmente rapidement avec la concentration pour les faibles teneurs. Observation déjà soulignée (1.4.3.).

Par ailleurs, le potentiel chimique de l'aluminium ne diminue que très légèrement avec la saturation du bain, comme le montre le tableau 13 relatif à un bain contenant 30.10^{-4} mol d'Al.

X Fe	μ_{Al} en Joules/mol
Zinc sans Fer	- 28386
Zinc saturé en Fer	- 28497
Zinc sursaturé en Fer	- 29979

Influence de la concentration du Fer sur le potentiel chimique de l'Aluminium d'un bain de Zinc contenant 0.3 at. % Al, à 723 K.

Tableau 13

Nous reviendrons sur les calculs des potentiels chimiques en Fer, Zinc et Aluminium du liquide, de façon plus détaillée lorsque nous aurons défini les limites de solubilité du Fer.

1.4.4.1.3. Recherche des limites de solubilité du Fer dans le Zinc liquide

Le Zinc peut être en équilibre avec ζ, avec δ, avec $\zeta + \delta$ avec Fe_2Al_5, avec $Fe_2Al_5+\delta$, avec $FeAl_3$, avec $FeAl_3 + Fe_2Al_5$.

Nous considérons comme acquis d'une part le fait que les points 17 et 18, extrémités côté liquide des domaines ζ + δ + liquide et δ + Fe_2Al_5 + liquide, aient pour concentrations respectives en Al. 0.169 et 0.290 at. % et d'autre part le fait que la saturation en Fer du Zinc pur à 450°C soit de 0.035 at. % .

Par principe il faut donc :

- que les deux courbes limite de solubilité du Fer dans le liquide, correspondant aux équilibres ζ-liquide et δ-liquide, se coupent au point 17.

- que les deux courbes limite de solubilité du Fer dans le liquide, correspondant aux équilibres δ-liquide et Fe_2Al_5-liquide, se coupent au point 18.

Nous n'imposons aucune contrainte sur l'intersection des courbes correspondant aux équilibres Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide car la position de ce point n'est pas connue avec précision.

Nos propres analyses nous permettent de le situer à 3 at. % Al.

Méthode de calcul

Considérons deux phases auxquelles correspondent deux surfaces représentatives de leur enthalpie libre de formation. Les plans tangents à ces deux surfaces engendrent sur chacune d'elle une succession de points qui, projetés sur le triangle Fe-Zn-Al, donnent deux courbes qui correspondent à l'équilibre entre ces deux phases.

Calculer l'équation d'un plan tangent à deux surfaces est mathématiquement complexe.

Pour déterminer la limite de solubilité du liquide en équilibre avec une phase, nous allons traiter le problème en attribuant à cette dernière une composition stoechiométrique déterminée d'après nos résultats expérimentaux et une enthalpie libre de formation optimalisée.

Nous nous ramenons ainsi au problème plus simple du calcul des points de contact d'une famille de plans tangents issus d'un même point à une surface.

La projection sur le plan de base de l'ensemble des points de tangence ainsi déterminés va nous permettre d'obtenir la courbe limite de solubilité du Fer dans le liquide en équilibre avec la phase en question.

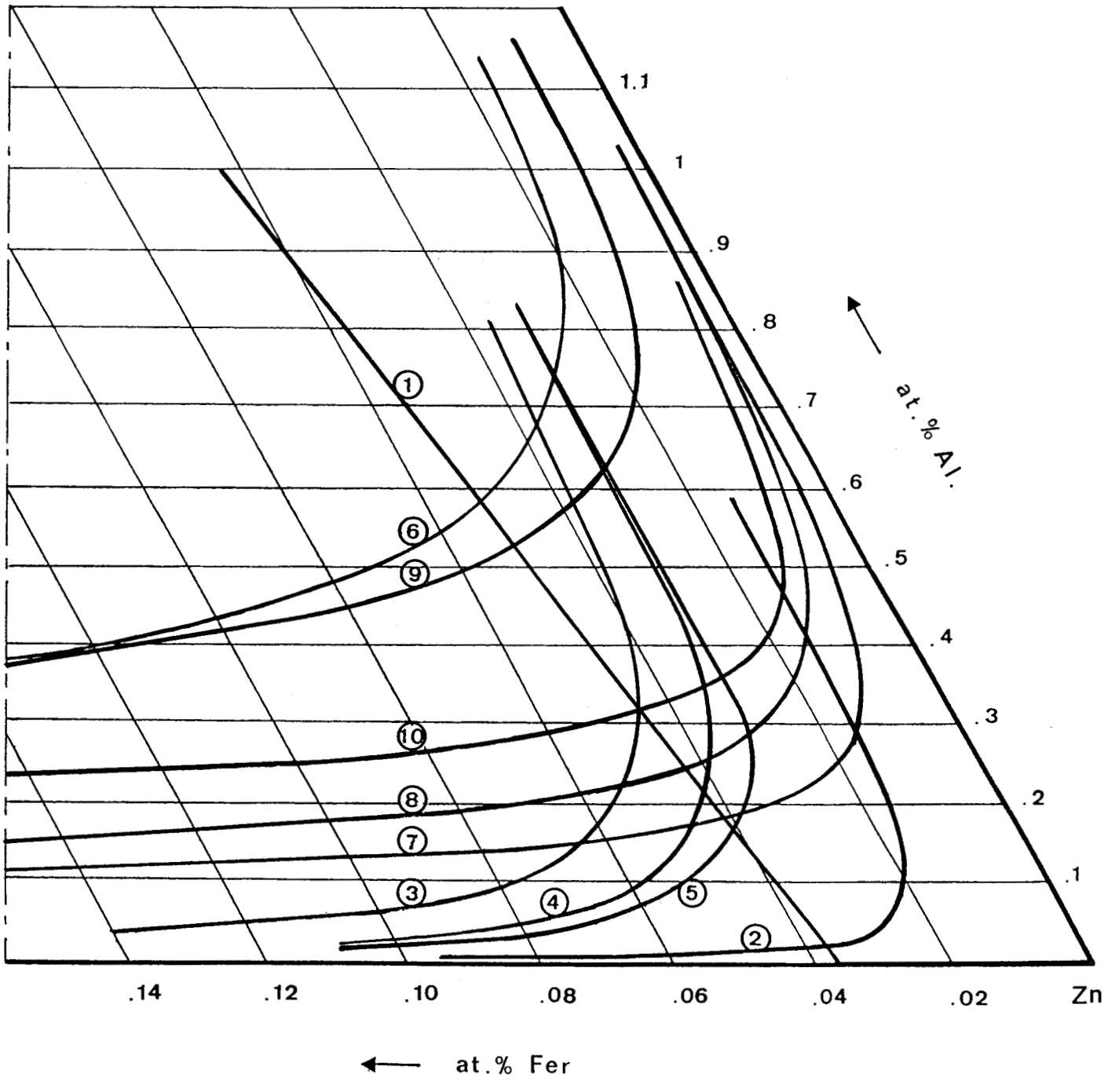
Considérant les équilibres ζ-liquide, Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide, nous montrons Figure 19 comment évoluent ces courbes en fonction de la définition de chaque phase.

Nous rassemblons dans le Tableau 14 ci-dessous l'ensemble des données relatives à la construction de ces courbes.

Figure 19

Calcul de la limite de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 723 K, en considérant les équilibres ζ-liquide, δ-liquide, Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide.

(Influence de la composition et de l'enthalpie libre de formation de chacune des phases sur le tracé des courbes.)



Equilibre	n° de courbe	Définition de la phase en équilibre avec le liquide			
		Composition (mol)			Enthalpie libre de formation J/mol
		X_{Fe}	X_{Al}	X_{Zn}	
ζ-liquide	1	.07	0	.93	-4176
δ-liquide	2	.08	.03	.89	-5900
	3	.08	.05	.87	-5900
	4	.08	.045	.875	-5900
	5	.08	.045	.875	-5950
Fe_2Al_5-liquide	6	.286	.714	0	-29273
	7	.270	.630	.10	-31000
	8	.270	.630	.10	-29800
$FeAl_3$-liquide	9	.250	.750	0	-29105
	10	.230	.730	.04	-30000

Compositions et enthalpies libres de formation des phases ζ, δ, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$, considérées pour calculer la limite de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 723 K.

Tableau 14

Discussion :

- Equilibre ζ-liquide :

Nous savons que la limite de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 723 K est de 0.35 at. % .

Considérons ζ stoechiométrique de composition X_{Fe} = .07 X_{Zn} = .93 (mol).

Le plan tangent au liquide, au point X_{Fe} = .035 at. % X_{Al} = 0 a pour altitude -4176 J/mol au point de coordonnées X_{Fe} = .07 X_{Zn} = .93 X_{Al} = 0.

Notons que cette valeur pour l'enthalpie libre de formation de ζ à 723 K est tout à fait cohérente, puisque les deux relations

$$\Delta^0G_f\ (\zeta) = -7567 + 4.752\ T$$

et $$\Delta^0G_f\ (\zeta) = 7.5\ T - 10176$$

donnent respectivement à cette température -4131 J/mol et -4753 J/mol.

Nous retenons donc que l'enthalpie libre de formation de ζ $Fe_{.07}Zn_{.93}$ à 723 K est - 4176 J/mol.

- Equilibre δ-liquide :

Nos travaux relatifs à des galvanisations en bains de Zinc aluminiés nous indiquent, pour des temps d'immersion de l'ordre de 1000 heures, que δ en équilibre avec le liquide a la composition suivante (en at. %) :

$$X_{Fe} = .08 \qquad X_{Al} = .045 \qquad X_{Zn} = .875$$

C'est donc celle que nous retenons pour traiter l'équilibre δ-liquide.

Nous avons montré Figure 19, que la position de la courbe relative à cet équilibre dépend de l'enthalpie libre de formation de δ. (courbes 4 et 5).

Pour que cette courbe passe par les deux points caractéristiques 17 et 18, il faut que cette enthalpie libre soit

de -5950 J/mol.

C'est donc cette valeur que nous retenons pour δ de composition Fe.08 Al.045 Zn.875.

Elle nous sera utile pour déterminer le coefficient d'intéraction ternaire qui intervient dans la description thermodynamique de δ ayant dissous Al.

- Equilibre Fe_2Al_5-liquide :

Nos expérimentations montrent que Fe_2Al_5 est capable de dissoudre plus de 10 at. % de Zinc à 723 K.

La composition de Fe_2Al_5 en équilibre avec le liquide que nous allons retenir pour tracer la courbe est la suivante :

$X_{Fe} = .270$ $X_{Al} = .630$ $X_{Zn} = .10$

La position de celle-ci varie fortement avec la valeur de l'enthalpie libre (Figure 19).

Pour que la limite de solubilité du Fer dans le liquide passe par le point 18, il faut que l'enthalpie libre de formation de Fe_2Al_5 définie ci-dessus soit de -29800 J/mol.

Ce résultat est tout à fait compatible avec l'enthalpie libre de formation de Fe_2Al_5 stoechiométrique (-29273 J/mol à 723 K), que nous avons calculé précédemment.

- Equilibre $FeAl_3$-liquide

Nos résultats d'analyses sur ce composé intermétallique nous indiquent que $FeAl_3$ peut dissoudre 4 at. % de Zinc.

Pour tracer la courbe relative à l'équilibre $FeAl_3$-liquide, nous allons considérer pour ce composé la composition suivante :

$$X_{Fe} = .230 \qquad X_{Al} = .730 \qquad X_{Zn} = .04$$

Là encore, la Figure 19 montre que la position de la courbe varie sensiblement suivant la valeur choisie pour l'enthalpie libre de formation de $FeAl_3$.

Nous avons fixé cette dernière à -30000 J/mol afin que le point d'intersection des deux courbes relatives aux équilibres Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide se coupent à 3 at. % d'Al.

Ce point d'intersection correspond en effet à la moyenne des très nombreuses analyses que nous avons faites dans le Zinc en équilibre avec Fe_2Al_5 et $FeAl_3$.

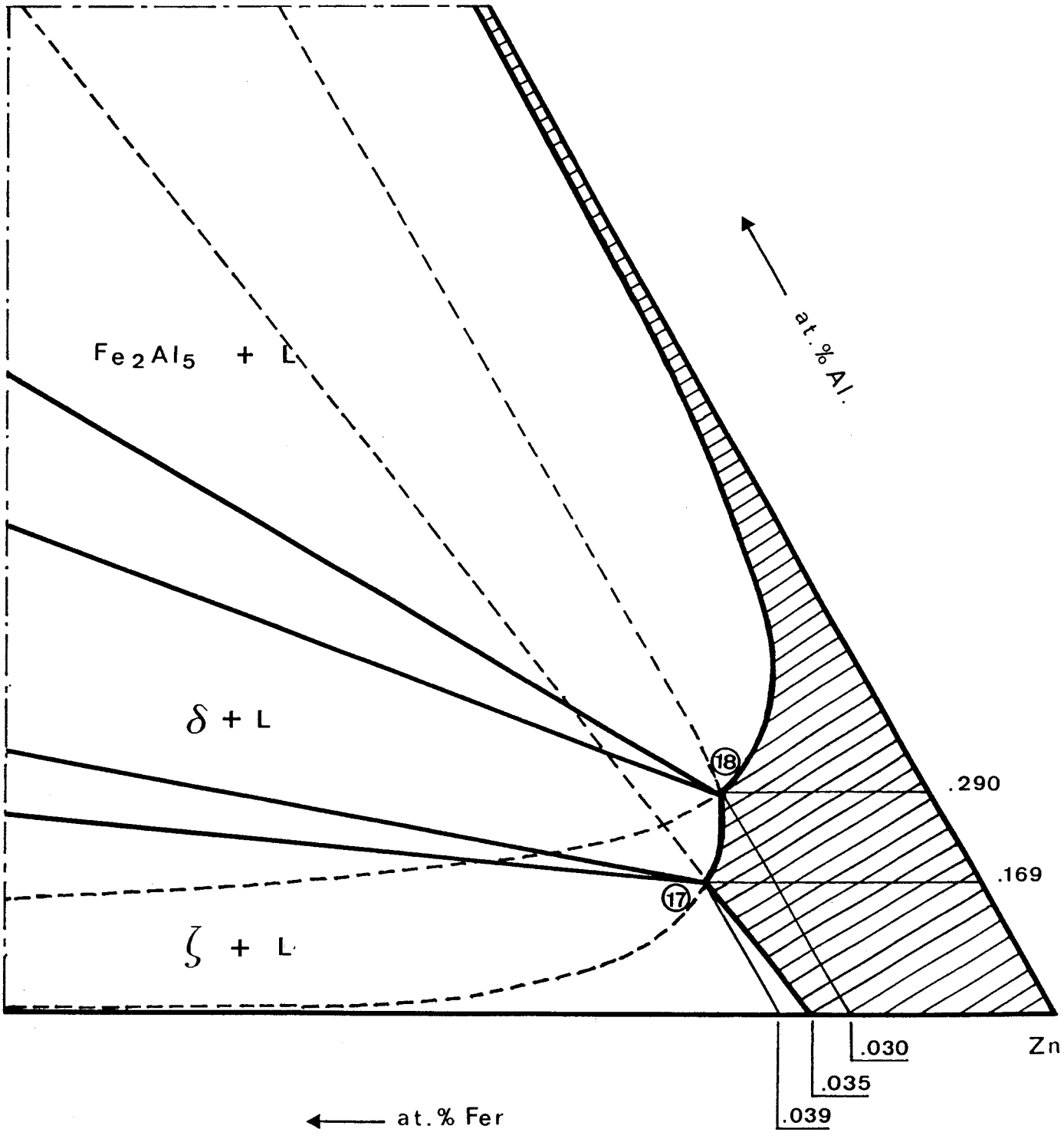
La valeur de -30 KJ/mol pour $\left[\frac{1}{4}\ FeAl_3\right]$ saturé en Zinc est compatible avec la valeur de [-35146 + 8.355 x 723] obtenue par KAUFMAN pour Fe 0.25 Al 0.75 pur.

<u>En résumé</u>, la limite de solubilité du Fer dans les Alliages liquides Zinc-Aluminium à 723 K sera représentée par les courbes 1, 5, 8 et 9 de la Figure 19. Le tracé définitif du diagramme est donné Figure 20.

Pour tracer les courbes de la Figure 17, nous avions considéré que la saturation du Zinc liquide en Fer était égale à .035 at. % et restait constante quelle que soit la teneur en aluminium, en prenant la précaution de dire que cette hypothèse n'était pas exacte au-delà de .169 at. % d'Al.

Figure 20

Domaine de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 450°C.
Ce domaine à été calculé en considérant les équilibres
ζ-liquide, δ-liquide, Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide.



Nous avons maintenant une description beaucoup plus précise du liquide qui va nous permettre de reconsidérer les calculs des potentiels chimiques du Fer et de l'Aluminium dans le Zinc liquide.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 15 et sont représentés Figure 21.

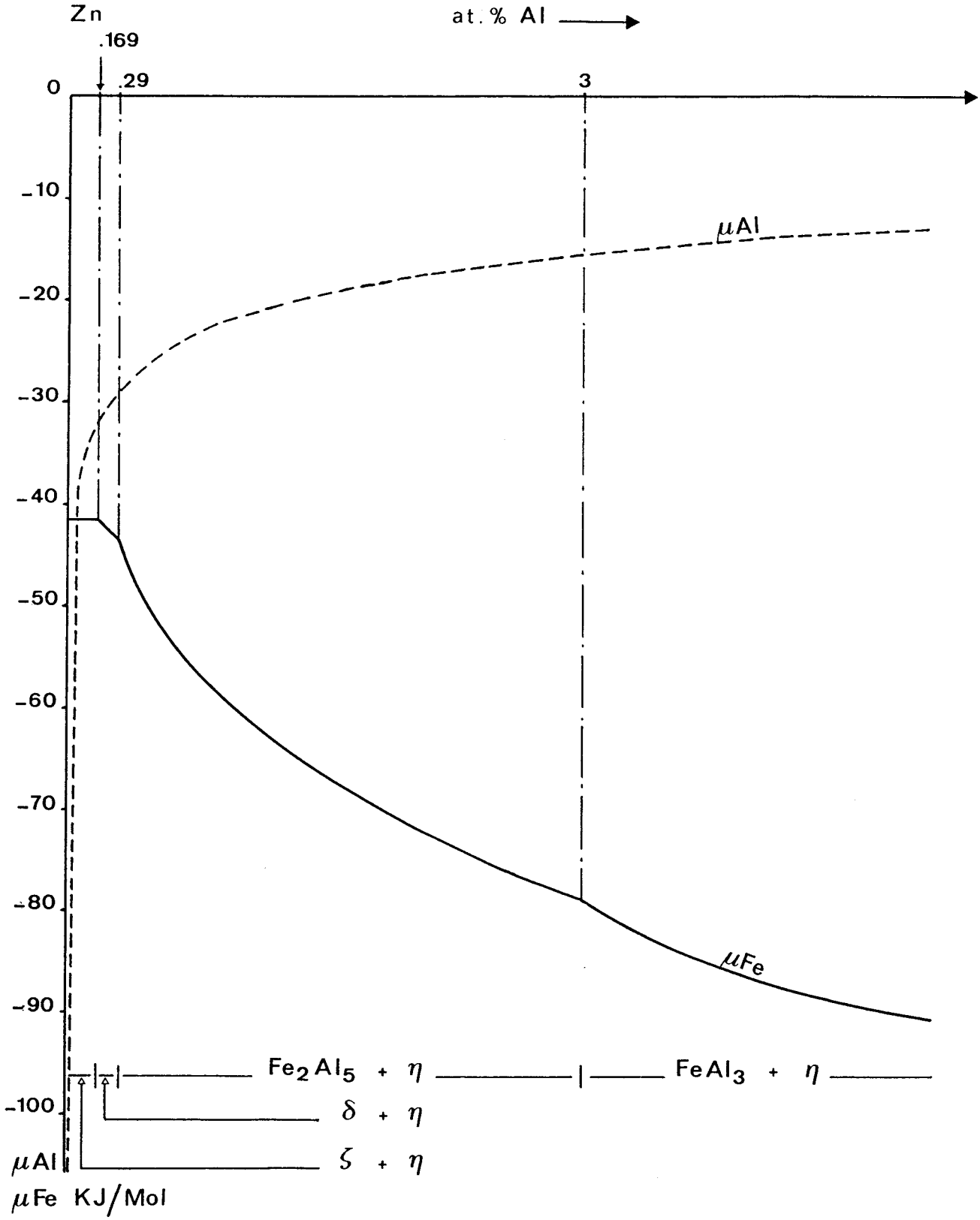
Domaine	X_{Al} x10^3 mol	X_{Fe} x10^6 mol	G^L/J	$\mu_{Fe/J}$	$\mu_{Zn/J}$	$\mu_{Al/J}$	Points ou alliages caracté-ristiques
	0	350	-1407	-41140	-1393	-104216	
	0.5	360	-1430	-41129	-1396	-39194	
ζ	1	380	-1448	-40960	-1399	-35049	
liquide	1.2	385	-1455	-41024	-1401	-33959	Polygalva
	1.5	387	-1465	-40962	-1402	-32630	
.....	1.69	390	-1470	-41100	-1403	-31917	Point 17
	1.8	354	-1472	-41648	-1404	-31532	
δ	2	352	-1478	-41746	-1405	-30904	
liquide	2.5	326	-1492	-42372	-1408	-29570	
.....	2.9	300	-1502	-43000	-1410	-28682	Point 18
	3.86	165	-1521	-46933	-1415	-26950	Zn 16
Fe_2Al_5	4	160	-1524	-47163	-1416	-26739	
liquide	5	95	-1546	-50629	-1421	-25408	
	8	40	-1611	-56783	-1439	-22658	
.....	30	4.6	-1975	-77750	-1560	-15368	Point 19
	40	1.7	-2105	-85678	-1612	-13931	
$FeAl_3$	50	1.5	-2222	-89419	-1661	-12877	
liquide	113.1	5.3	-2800	-99562	-1926	-9656	Galfan
	200	85	-3394	-104075	-2179	-8214	

Variation des potentiels chimiques du Fer et de l'Aluminium dans le Zinc liquide à 450°C. (La composition du liquide suit la courbe de solubilité du Fer dans le Zinc).

Réf Fe-Zn-Al <α > Tableau 15

Figure 21

Variation des potentiels chimiques du Fer et de l'Aluminium dans le Zinc liquide à 450°C.



L'augmentation de la concentration en Aluminium du Zinc liquide saturé à 723 K

- n'a pas d'influence sur le potentiel chimique du Fer dans l'intervalle correspondant à l'équilibre ζ-liquide.

- diminue de façon quasi-linéaire ce potentiel dans le domaine δ-liquide.

- l'abaisse très fortement pour des concentrations correspondant aux équilibres Fe_2Al_5-liquide et $FeAl_3$-liquide.

Ces résultats nous amènent à rappeler ce que nous avons déjà noté dans ce paragraphe :

La réaction Fer-Zinc sera d'autant plus violente dans les tous premiers instants de la galvanisation, que la concentration en Aluminium du Zinc saturé sera élevée.

1.4.4.2. Le domaine Delta Fer-Zinc-Aluminium

1.4.4.2.1. Calcul de l'enthalpie libre de formation de Delta ternaire

Nous prenons comme référence le Fer, le Zinc et l'Aluminium dans leur structure α à l'état solide.

On assimile δ à ε (h.c).

L'enthalpie libre de formation de Delta ternaire est calculée à l'aide de l'expression de Redlich-Kister :

Expression (1)

$$G^{\delta}_{(FeZnAl)} = x_{Fe} \cdot {}^{o}G^{\delta}_{Fe} + x_{Zn} \cdot {}^{o}G^{\delta}_{Zn} + x_{Al} \cdot {}^{o}G^{\delta}_{Al} + RT \sum_{i} x_i \ln x_i + \Delta G^{xs\ \delta}_{FeZnAl}$$

$${}^{o}G^{\delta}_{Fe} = 984.997 + 0.2615\ T + 1.94556\ E^{-3}\ T^{2} - 0.18192\ E^{-6}\ T^{3}$$

$${}^{o}G^{\delta}_{Zn} = -2866 + 2.48\ T$$

$${}^{o}G^{\delta}_{Al} = -4602.4 + 3.01248\ T$$

L'enthalpie libre d'excès $\Delta G^{x\ \delta}_{FeZnAl}$ tient compte des intéractions entre le Fer, le Zinc et l'Aluminium et a pour expression :

$$\Delta G^{xs\ \delta}_{(FeZnAl)} = \Delta G^{xs\ \delta}_{FeZn} + \Delta G^{xs\ \delta}_{ZnAl} + \Delta G^{xs\ \delta}_{AlFe} + \Delta G^{xs\ \delta}_{FeZnAl}$$

avec :

$$\Delta G^{xs\ \delta}_{FeZn} = x_{Zn}\ x_{Fe} \sum_{\nu=0}^{2} L^{(\nu)\delta}_{FeZn}\ (x_{Zn} - x_{Fe})^{\nu}$$

Les paramètres $L^{(\nu)\delta}_{FeZn}$ sont ceux que nous avons défini à 723 K au paragraphe 1.4.1.3, soit :

$$L^{(0)} = 32795 \quad J/mol.$$
$$L^{(1)} = -78443 \quad "$$
$$L^{(2)} = +10400 \quad "$$

Rappelons que ces valeurs ne sont utilisables qu'à 723 K.

$$\Delta G^{xs\ \delta}_{ZnAl} = x_{Al}\ x_{Zn} \sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)\delta}_{AlZn}\ (x_{Al} - x_{Zn})^{\nu}$$

Pour définir les paramètres d'enthalpie libre d'excès relatifs aux intéraction Zn-Al, nous utiliserons ce qui est connu, c'est-à-dire les données de Murray relatives au liquide (32), soit :

$$L^{(o)\delta}_{ZnAl} = -9039 + 24.1213\ T$$

$$L^{(1)\delta}_{ZnAl} = -2440$$

$$\Delta G^{xs\ \delta}_{AlFe} = x_{Al}\ x_{Fe} \sum_{\nu=0}^{1} L^{(\nu)\delta}_{AlFe} (x_{Al} - x_{Fe})^{\nu}$$

Là aussi pour définir les paramètres $L^{(\nu)\delta}_{AlFe}$ nous prenons ce qui est connu, c'est-à-dire relatif au liquide, soit :

$$L^{(o)\delta}_{AlFe} = -79496 + 14.226\ T$$

$$L^{(1)\delta}_{AlFe} = -16736 + 18.828\ T$$

$$\Delta G^{xs\ \delta}_{FeZnAl} = W.x_{Fe}.\ x_{Al}.\ x_{Zn}.$$

Le coefficient d'intéraction ternaire W est égal à -275873 J/mol.

Lors de la recherche des limites de solubilité du Fer dans le Zinc, nous avons indiqué (1.4.4.1.3) que la composition de Delta en équilibre avec le liquide pour un temps d'immersion très long était $x_{Fe} = .08$ $x_{Al} = .045$ $x_{Zn} = .875$ (mol).

Pour ce point particulier nous avons déterminé une enthalpie libre de formation de -5950 Joules, à 723 K.

L'utilisation de l'expression (1) de G^{δ}_{FeZnAl} doit conduire au même résultat et ceci implique que W = -275873 J/mol.

1.4.4.2.2. Calcul des potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium dans Delta

Nous avons employé la même méthode de calcul que celle que nous avons exposée pour le liquide (1.4.4.1.2.).

Pour chaque point de Delta, nous sommes donc en mesure de calculer l'enthalpie libre de formation et les potentiels chimiques du Fer, Zinc et Aluminium.

1.4.4.2.3. Validité des résultats

Nous vérifions que la description thermodynamique de δ_{FeZnAl} est convenable en considérant les équilibres δ-Fe2Al5 et δ-liquide.

Nos travaux de microanalyse montrent que δ de composition

$$x_{Fe} = .10 \quad x_{Al} = .04 \quad x_{Zn} = .86 \text{ (mol.) (point A)}$$

est en équilibre avec Fe2Al5 de composition

$$x_{Fe} = .30 \quad x_{Al} = .59 \quad x_{Zn} = .11 \text{ (point B).}$$

L'équation du plan tangent à la surface représentative de l'enthalpie libre de formation de Delta au point A considéré ci-dessus, permet de calculer l'enthalpie libre de formation de Fe2Al5 au point B.

.

L'application conduit à trouver -30112 Joules, à comparer à -29800 qui correspond à l'enthalpie libre de formation de Fe_2Al_5 en équilibre avec le liquide (voir 1.4.4.1.3.).

Si nous considérons l'équilibre δ-liquide, une application du même type conduit à un résultat tout aussi satisfaisant.

1.5. CONCLUSION DU CHAPITRE 1

L'étude thermodynamique détaillée des systèmes Fe-Zn, Fe-Al et Zn-Al nous a tout d'abord conduit à modifier les données relatives à δ Fer-Zinc à 723 K et à proposer pour cette phase de nouveaux coefficients d'enthalpie libre d'excès de formation.

Nous avons ensuite réalisé une description thermodynamique des deux domaines ternaires δ Fe-Zn-Al et Liquide Fe-Zn-Al en nous appuyant d'une part sur les données sûres de la littérature et d'autre part sur nos propres résultats expérimentaux.

Nous avons mis au point un programme informatique qui permet de calculer les potentiels chimiques du Fer, de l'Aluminium et du Zinc dans les domaines α Fe-Al, δ Fe-Zn-Al et Liquide Fe-Zn-Al.

Nous sommes en mesure de faire une représentation de la variation de ces potentiels le long d'un trajet d'analyse dans un revêtement de galvanisation, à partir du substrat jusqu'au liquide dans le cas des équilibres α-δ-Liquide.

D'autre part, nos calculs nous conduisent à montrer que la solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 723 K diminue fortement lorsque la concentration en Aluminium dépasse 0.169 at. % .

1.6. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

(1) **M. HANSEN**
Der Aufbau von Zweistofflegierum, Berlin, Springer Verlag, 763, (1936)

(2) **EC. TRUESDALE, R.L WILCOX and J.L RODDA**
Trans. A.I.M.E. 122, 192, (1936)

(3) **J. SCHRAMM**
Z. Metallkd.,28, 203 (1936) - 29, 222 (1933) - 30, 122, 131, 327 (1938)

(4) **H.H. STADELMAIER, R.K. BRIDGERS**
Metall., 15, 761-763 (1961)

(5) **H.E. BUHLER, G. JACKEL, L. MEYER, S. BAURNGARTL**
Microchim. Acta - Suppl.IV, 75 (1970)

(6) **D. HORSTMANN, F.K. PETERS**
The reactions between iron and zinc. Intergalva, Düsseldorf (1970), Stahl und Eisen, 20, 1106 (1970), n° 21, 1161

(7) **M.A. GHONIEM, K. LOHBERG**
Metall. 10, 1026 (1972)

(8) **G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO, G. RIECK**
Z. Metallkd., 65, 656 (1974)

(9) **G.F. BASTIN, F.J.J. VAN DER LOO, G. RIECK**
Z. Metallkd., 67, 694-698 (1976)

(10) **A. FERRIER**
Mém. Et. Sci. Rev. Mét.,76, 777-780 (1978)

(11) **O. KUBASCHEWSKI,**
Iron based binary diagrams, Springer Verlag Ed., Berlin (1982)

(12) **O. KUBASCHEWSKI,**
Iron based binary diagrams, Springer Verlag Ed., Berlin (1982)

(13) **J.L. MURRAY**
Bull Alloy Phase Diagr., 4, 1983, pages 55-73

(14) **W. KOSTER, T. GODECKE**

Das Dreistoffsystem Eisen Aluminium-Zink. Z. metallkd. 61 1970, H9 p. 649-658.

(15) **M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY**
An investigation of the phase constitution of iron-zinc-aluminium at. 450°C. Z. metallkd 64, 1973, H6, p. 419-427

(16) **G. EDMUNDS**
Trans A.I.M.E. 156 (1944) 263

(17) **J.M. CIGAN**
Ph. D. thésis, Carnagie institute of technology (1960)

(18) **H.A. WRIEDT**
Trans. Aime 239, 1120-28 (1967)

(19) **C. MONTREUIL, J.B. EVANS**
J. Appl. Phys, 49, 1437 (1978)

(20) **M. TOMITA, T. AZAKAMI, L.M. TIMBERG, J.M. TOGURI**
Trans. Jap. Inst. Metals, 22, 717 (1981)

(21) **O. KUBASCHEWSKI**
Thermochemical Metallurgy, Pergamon Press (1975)

(22) **T. NISHIKAWA, M. HASEBE, M. KO**
Acta Met., 27, 817-28 (1979)

(23) **J.Y.DAUPHIN, P. PERROT**
Ann. Chimie Fr, 7, 681-688 (1982)

(24) **U.G. TCHISSAMBOT**
Thèse de 3eme cycle, Université de Lille 1

(25) **D. DEW-HUGUES, L. KAUFMAN**
Calphad 3, (3) 175-204 (1979)

(26) **L. KAUFMAN**
Calphad 1, 1 (1977)

(27) **L. KAUFMAN**
The lattice stability of metals. II. Zinc, Copper and Silver. Cambridge/Mass. 1959 (office of technical services Report P.B. 144 220) Siehe auch Bull. Amér. phys. Soc. 4 5 181 (1959)

(28) **H.L. LUKAS, E. TH. HENIG. B. ZIMMERMAN**
Calphad 1, 225-236 (1977)

(29) **P.J. SPENCER**
Calphad 10, n° 2, 175-185 (1986)

(30) **L. KAUFMAN, H. NESOR**
Calphad, 1978, 2 (4), 325-348

(31) **AN MEY, S and EFFENBERG G.**
Z Metallkd, 1986, 77 (7), 449-453

(32) **J.L. MURRAY**
Bulletin Alloy Phases Diag . 4 (1) pages 55 73 1983

(33) **L. KAUFMAN**
Calphad 3 (1), pp 55/73 (1979)

C H A P I T R E 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PRESENTATION DE NOS TRAVAUX EXPERIMENTAUX

DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 2

S O M M A I R E

2.1. Introduction

2.2. Rappels bibliographiques

2.3. Présentation de nos travaux expérimentaux

2.4. Techniques expérimentales

2.4.1. Elaboration des alliages Fe-Al synthétiques

2.4.2. Traitement des échantillons

2.4.3. Méthodes analytiques

2.4.3.1. Microanalyse

2.4.3.2. Diffraction de rayons X

2.5. Bibliographie du chapitre 2

2.1. INTRODUCTION

Nous allons tout d'abord dans ce chapitre faire une synthèse des études essentielles qui ont été menées quant à l'influence de l'Aluminium sur la réaction Fer-Zinc.

Nous constaterons que des expérimentations sont encore à faire afin de mieux comprendre le mécanisme de cette réaction.

Notons par exemple que des alliages Fer-Aluminium n'ont jamais été galvanisés dans des bains aluminiés.

Nous ferons donc une présentation de nos travaux expérimentaux.

Nous indiquerons les conditions d'élaboration, de préparation et de traitement de nos différents alliages Fe-Al.

La composition des phases et composés obtenus sur nos échantillons sera déterminée par microanalyse.

Nous expliquerons la nécessité que nous avons eu de mettre en place une "supercorrection" pour améliorer les résultats fournis par le calculateur de la microsonde CAMEBAX après correction ZAF.

Nous présenterons enfin le matériel que nous avons utilisé pour identifier certaines des phases obtenues, par diffraction des rayons X.

2.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

La réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium, a fait l'objet de très nombreuses investigations et observations que nous allons rappeler rapidement..

Citons celles de BABLIK et al entre 1938 et 1950 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), ROWLAND en 1948 (8), HUGHES en 1950 (9, 10), HAUGTON 1953 (11), HAARMANN et HORSTMANN en 1958 (12), CAMERON et ORNAY (13) en 1962, HORSTMANN de 1956 à 1967 (14, 15, 16, 17, 18), BORZILLO et HANN en 1969 (19).

Ces auteurs ont galvanisé du Fer pur dans des bains de Zinc plus ou moins aluminiés, en faisant varier la température du liquide et les temps d'immersion. CAMERON et ORNAY puis HORSTMANN ont même étudié l'influence de l'agitation des échantillons.

D'une façon générale, ces travaux montrent que dès les premiers instants de l'immersion, il y a formation d'une fine couche d'un composé ternaire mal défini métastable sur le substrat et que l'apparition de ce composé retarde la réaction Fer-Zinc et la formation des intermétalliques Γ, δ, ζ.

L'essentiel de ces résultats a été publié en 1977 par Zinc Developpement Association dans un document intitulé "Réaction entre le Fer et le Zinc fondu".

C'est en 1970 que KOSTER et GODECKE (20, 21) publient les coupes isothermes du diagramme Fer-Zinc-Aluminium à 400, 500 et 575°C.

GHUMAN et GOLDSTEIN (1971) (22), étudient le mécanisme de réaction du Fer dans des bains de Zinc contenant de 0 à 10 % d'Aluminium en poids, pour des températures variant de 450 à 700°C.

Utilisant la diffraction de rayons X et la microanalyse, ils mettent en évidence l'existence de deux composés ternaires inhibiteurs de la réaction Fer-Zinc, appelés phase primaire et phase secondaire inhibitrices.

Ils indiquent par ailleurs que pour une température supérieure à 600°C, dans des bains fortement aluminiés, la réaction Fer-Zinc est exothermique et très violente.

En 1972, UREDNICEK et KIRKALDY (23, 24) galvanisent du Fer Armco dans des bains de Zinc saturés en Fer, contenant de 0.1 à 0.3 % d'Aluminium en poids.

Ils montrent que la réaction Fer-Zinc est inhibée par la formation d'un composé ternaire métastable et que la durée de l'inhibition augmente avec la teneur en Aluminium du bain.

Les mêmes auteurs (25) étudient l'équilibre à 450°C entre d'une part du Zinc pur et des petits échantillons de FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 puis $FeAl_3$ pris séparément et d'autre part du Zinc contenant 1.71 % d'Aluminium en poids et les mêmes échantillons.

Ces travaux leur permettent de mieux définir les domaines de composition de δ, Fe_2Al_5, $FeAl_3$, α et de proposer une coupe isotherme du diagramme Fe-Zn-Al à 450°C en 1973.

En 1977, H. YAMAGUCHI et Y. HISAMATSU (26) galvanisent des échantillons d'un acier à bas carbone dans des bains dont les teneurs en Aluminium varient de 0 à 0,30 % en poids à 465°C.

Ils s'intéressent tout particulièrement à la relation qui existe entre la nature et la morphologie des couches obtenues et les chemins de diffusion représentés dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Al.

Les auteurs étudient également l'influence de l'Aluminium sur la cinétique de la réaction Fer-Zinc.

En 1983, K. OSINSKI (27), étudie le rôle de l'aluminium en galvanisant dans du Zinc pur saturé en Fer, à 450°C, des alliages Fe-Al contenant 10, 22.8 et 47.6 at. % Al. Comparant ses résultats à ceux présentés précédemment, il conclue de la façon suivante :

- Dans le cas de la réaction entre du Fer et du Zinc riche en Aluminium, une couche de Fe_2Al_5 se forme instantanément car ce composé est thermodynamiquement plus stable que les composés intermétalliques Fer-Zinc.

Le flux d'Aluminium nécessaire est assuré grâce à la très grande mobilité de cet élément dans le liquide.

- Dans le cas de la réaction entre un alliage Fe-Al et du Zinc pur saturé en Fer, la formation de Fe_2Al_5 ne peut que résulter d'un enrichissement relatif du substrat en Aluminium par diffusion à l'état solide.

En 1988, SELVERIAN, MARDER et NOTIS (28) s'intéressent à la galvanisation de Fer pur dans des bains fortement aluminiés.

Trois bains sont étudiés : 45Al-55Zn, 55Al-45Zn et 75Al-25Zn (en poids), les températures variant de 570 à 655°C.

Ces expériences montrent que la réaction entre le Fer et le liquide est très brutale ; dans chaque cas, l'échantillon est consommé en moins de deux minutes.

Cette attaque rapide est essentiellement liée au fait que les couches qui se forment ne sont pas adhérentes et que le contact substrat-liquide est constamment renouvelé, favorisant une consommation rapide du Fer.

En 1989, KIUSALAAS et al (29) réalisent des traitements d'acier à bas carbone dans un bain de Zinc pur saturé en Fer et

dans des bains contenant 0.12, 0.16 et 0.20 % Al. en poids, à 460°C. Les temps d'immersion choisis sont courts et varient de 3 à 10 secondes.

Pour les galvanisations effectuées soit dans le Zinc pur soit dans le Zinc contenant 0.12 % Al, aucun effet inhibiteur n'est mis en évidence et un revêtement continu d'intermétalliques δ et ζ recouvre le substrat.

Pour 0.16 % Al dans le Zinc, ce sont tout d'abord des cristaux de δ métastable qui apparaissent. Ils disparaissent au bout de 7 secondes pour laisser place à la formation de Fe_2Al_5.

Pour les traitement réalisés dans du Zinc à 0.20 % Al, le même mécanisme est observé, mais δ métastable disparaît après 5 secondes d'immersion.

L'effet inhibiteur de la réaction Fer-Zinc, dû à la formation de Fe_2Al_5 est bien mis en évidence, mais il est différé du fait de l'apparition instantanée de δ métastable.

En 1990, CHEN, SHARP et GREGORY (34) étudient le diagramme Fer-Aluminium-Zinc à 450°C.

Ils réalisent 5 mélanges de poudres de Fer, d'Aluminium et de Zinc, de composition choisie.

Après fusion et refroidissement sous atmosphère protectrice, chaque alliage est maintenu à 450°C pendant plusieurs dizaines d'heures.

Les phases en équilibre obtenues sont identifiées par diffraction de rayons X et par microanalyse.

Les auteurs comparent leurs résultats à ceux d'UREDNICECK et KIRKALDY (25) et font apparaître deux différences concernant la composition de Fe_2Al_5 et FeAl.

Pour UREDNICECK, Fe_2Al_5 contient au maximum 14.10 masse % Zn (8.28 at. %) et FeAl 12.04 masse % Zn (8.68 at. %).

Les Auteurs montrent que Fe_2Al_5 est plus riche en Zinc (20.9 masse % soit 12.48 at %) et FeAl moins riche (2 masse % soit 1.25 at %).

Ces résultats conduisent CHEN et al à proposer un diagramme Fe-Al-Zn à 450°C modifié.

2.3. PRESENTATION DE NOS TRAVAUX EXPERIMENTAUX

Ce rappel montre que ces études ont fait l'objet de deux préoccupations essentielles :

- mettre en évidence l'effet inhibiteur de l'Aluminium sur la réaction Fer-Zinc.

- identifier le composé inhibiteur.

Ces objectifs conduisent forcément à ne considérer que des temps d'immersion courts, correspondant aux conditions de galvanisation en continu ; des zones d'ombre subsistent quant à la compréhension du mécanisme de réaction pour des temps longs.

D'autre part, seul OSINSKI a étudié l'effet de l'Aluminium présent côté substrat en galvanisant des alliages Fe-Al dans du Zinc pur.

A l'inverse, les autres auteurs ne se sont intéressés qu'à l'effet d'une addition d'Aluminium au Zinc liquide sur la galvanisation de Fer pur ou d'aciers à bas carbone.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium, nous allons donc considérer l'influence de cet élément présent soit dans le Zinc, soit dans le substrat, soit dans les deux à la fois.

Ceci va nous amener à galvaniser du Fer pur, des alliages Fe-Al à 5, 10, 29 et 36 at. % Al et le composé Fe_2Al_5 dans du Zinc à teneur en Aluminium variable.

Les bains utilisés seront : (les teneurs en Al. sont exprimées en masse %)

- le zinc pur
- le zinc + 0.05 % Al (Polygalva)
- le zinc + 0.16 % Al (Bain de galvanisation en continu)
- le zinc + 5 % Al (Galfan)

Chaque bain sera saturé en Fer et maintenu à 450°C.

Les temps de galvanisation varieront de quelques secondes à plusieurs centaines d'heures.

Les résultats que nous avons obtenus vont nous conduire à faire une présentation en deux parties distinctes :

- La première, chapitre 3, correspond à des temps de galvanisation dits courts ≤ 30 minutes.

- La seconde, chapitre 4, est relative aux temps longs (jusqu'à 1000 heures).

2.4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.4.1. Elaboration des alliages Fe-Al synthétiques

Ils ont été élaborés soit à partir de poudres de Fer et d'Aluminium soit à partir de Fer Armco et d'Aluminium solides, de haute pureté.

Dans le premier cas, les poudres ont été longuement mélangées dans un mélangeur rotatif puis comprimées sous 350 MPa pendant 5 minutes. Les pastilles obtenues sont fondues par induction dans un creuset en Alumine sous flux d'argon. Le mélange est maintenu à l'état liquide pendant une minute, refroidi sous argon jusqu'à 800°C puis trempé à l'eau.

Le lingot obtenu est homogéneisé à 1150°C dans un four sous atmosphère d'argon pendant 48 heures.

Le refroidissement s'effectue four coupé.

Cette première méthode d'élaboration a permis d'obtenir des alliages de très bonne homogénéité. Nous l'avons employée pour réaliser les alliages à 5, 10 et 29 at. % Al.

Pour les mélanges plus riches, nous avons eu quelques difficultés liées au fait que la fusion des pastilles de poudre est longue, favorisant l'oxydation de l'Aluminium malgré toutes les précautions.

Nous avons donc été amenés à mettre au point la méthode suivante : la charge à fondre est constituée d'un seul morceau de Fer Armco poli sur toutes ses faces au papier abrasif grade 1000 (la masse précise à obtenir est atteinte par polissages successifs) et de petits morceaux d'Aluminium polis et pesés dans les mêmes conditions.

Le Fer Armco est fondu par induction en creuset d'alumine sous atmosphère d'Argon et les petits morceaux d'Aluminium sont jetés un à un sur le liquide.

Dès le contact, l'Aluminium est instantanément fondu et absorbé par le Fer.

L'expérience a montré qu'il était possible d'ajouter de cette façon des quantités d'Aluminium telles que nous puissions élaborer des alliages du type Fe_2Al_5.

C'est dans ces conditions que nous avons réalisé nos lingots à 36 at. % d'Al ainsi que Fe_2Al_5.

Ceux-ci ont été homogénéisés comme précédemment indiqué.

Les différents alliages ont fait l'objet d'une étude micrographique afin de vérifier leur caractère monophasé et l'absence d'oxydes ou de défauts éventuels.

Leur concentration a été déterminée par de nombreuses analyses ponctuelles effectuées à la microsonde.

L'homogénéité des différents lingots s'est révélée très satisfaisante.

2.4.2. Traitements des échantillons

Les lingots élaborés sont tronçonnés en rondelles de 2mm d'épaisseur.

Toutes les faces sont polies au papier abrasif jusqu'au grade 1000.

Les échantillons obtenus sont ensuite traités de la façon suivante :

- Dégraissage alcalin pendant 30 minutes à 50°C
- Rinçage à l'eau
- Décapage acide à température ambiante pendant 15 minutes (HCl 50 % en volume + 2 g/l d'hexaméthylène-tétramine)
- Rinçage à l'eau courante
- Fluxage ($ZnCl_2$ + NH_4Cl) à température ambiante pendant 5 minutes
- Etuvage à 120°C pendant 30 minutes.

Les traitements de galvanisation s'effectuent dans un creuset de sillimanite contenant un litre de Zinc pur ou allié, à 450°C $\pm$ 1°, pour des durées déterminées. Les échantillons traités sont essorés et trempés lors de leur retrait.

Ils seront ensuite tronçonnés et enrobés dans une résine conductrice de façon telle que le plan de coupe soit apparent.

Chaque échantillon enrobé sera poli jusqu'au grade 1200 et fera l'objet d'une finition au diamant de 6, 3 et 0.05 µm. Il sera ensuite attaqué quelques secondes au Nital 1 % .

2.4.3. Méthodes analytiques

Les échantillons seront examinés par microscopie optique et électronique.

L'identification et la caractérisation des couches observées se fera par microanalyse et par diffraction de rayons X.

2.4.3.1. Microanalyse

Nous avons réalisé nos analyses qualitatives et

quantitatives sur microsonde CAMEBAX.

Déterminer de façon précise des concentrations d'Aluminium dans des matrices de Fer ou des revêtements Fer-Zinc présente certaines difficultés.

Nous avons été amenés à "recorriger" les concentrations fournies par le calculateur associé à la microsonde.

Nous allons faire une présentation rapide de cette supercorrection.

L'intensité X, I_A, engendrée dans une raie caractéristique de l'élément A par un petit volume dv de matière irradiée par un faisceau d'électrons d'énergie E_o, ne dépend que du nombre d'atomes de A présents dans le volume dv.

Pour passer de ce concept à la mesure réelle, il faut tenir compte de plusieurs phénomènes dont la détermination et la quantification constituent la théorie des corrections.

L'application de ces corrections à la concentration apparente mesurée permet de déterminer la concentration vraie.

Rappelons que la concentration apparente s'obtient à partir du rapport $k_A = I_A/I_A^o$ des intensités caractéristiques mesurées sur l'échantillon et sur le témoin de A pur, dans les mêmes conditions de bombardement électronique et de détection des rayonnements.

Deux types de méthodes de correction peuvent être envisagés suivant que l'on choisit pour caractériser le parcours des électrons dans la matière le modèle des trajectoires moyennes (méthode ZAF) ou celui des trajectoires individuelles (méthode de

Monte-Carlo).

L'équipement de la microsonde que nous avons utilisée met en oeuvre la première méthode.

A partir de la concentration apparente k_A, la concentration vraie C_A est donc calculée en faisant intervenir les facteurs correctifs dont les effets sont relatifs.

- au nombre atomique (Z)
- à l'absorption (A)
- à la fluorescence (F).

C'est le terme d'absorption (A) que nous avons reconsidéré dans notre supercorrection.

Le rayonnement X émis par la cible est absorbé suivant une loi exponentielle le long de son trajet dans l'échantillon.

Si $f(\chi)$ est le facteur d'absorption, la forme générale de l'intensité du rayonnement émergeant sous l'angle θ est donné par la relation :

$$I_A^{\theta} = I_A^{O} f(\chi_A)$$

L'expression généralement utilisée dans la méthode ZAF est celle donnée par Philibert en 1965 (30, 31), déduite de la forme analytique obtenue par φ (ρZ).

F (χ) transformée de Laplace de la fonction φ (ρZ) s'écrit

$$F(\chi) = \frac{1}{1 + h\,(1 + \chi/\sigma)} \left[\frac{1}{1 + \chi/\sigma} + h \frac{Ro}{R\infty} \right]$$

Le terme $h \frac{Ro}{R\infty}$ est négligé dans l'application ZAF mise en

place sur la sonde que nous avons utilisée.

Négliger le paramètre Ro, égal à φ (o) l'ionisation superficielle, revient à négliger l'apport de la surface dans l'émission globale de la cible. Lorsque l'absorption est faible, cette approximation est parfaitement valable. Par contre, elle ne l'est plus lorsque l'absorption est élevée. Dans ce cas, en effet, les photons émis en profondeur sont rapidement absorbés et contribuent peu au rayonnement total émergeant, alors qu'au contraire, l'apport des couches superficielles devient prépondérant.

Les photons X émis par les atomes d'Aluminium en profondeur sont fortement absorbés et l'analyse quantitative de cet élément dans une matrice de Fer ou dans des revêtements Fer-Zinc nécessite la prise en compte du terme $h \frac{Ro}{R\infty}$.

C'est ce qui fait l'objet de notre supercorrection.

Son application conduit à minorer d'environ 10 % les concentrations en Aluminium données par le calculateur de la sonde après correction ZAF.

Les données nécessaires à la mise en oeuvre de cette correction proviennent des travaux de J. RUSTE (32, 33).

La microsonde CAMEBAX permet un déplacement de l'échantillon étudié sous le faisceau d'électrons.

Il est possible de réaliser des analyses automatiques jusqu'à concurrence de 400 points, en se déplaçant au pas de 1 μm.

Les résultats sont stockés sur ordinateur IBM AT, traités pour tenir compte de la correction d'ionisation superficielle puis sont utilisés pour de multiples représentations graphiques.

2.4.3.2. Diffraction de rayons X :

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les phases contenues dans les échantillons étudiés.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS (Kristalloflex 810) comportant un goniomètre et une chambre DEBYE-SCHERRER de 114 mm de diamètre.

Le rayonnement utilisé correspond au doublet $K\alpha_1$ - $k\alpha_2$ du cobalt, travaillant sous 40 kv et de longueur d'onde moyenne $\lambda\ k\alpha = 1.790206$ Å, la raie k β étant éliminée par un filtre de fer.

Le rayonnement diffracté par l'échantillon 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 le déplacement 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 étudiés sont soit massifs, auquel cas ils sont polis jusqu'au diamant 3µm, soit réduits en poudre très fine.

2.5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

(1) **BABLIK H., und Götzl F.**
Der Einflub des Aluminiumzusatzes auf die Ausbildung des feuerverzinkten Überzuges. Korr. u. Metallsch. 1938, 14, 350-353.

(2) **BABLIK H.**
The reaction of zinc and iron in hot galvanizing. Iron and Steel, 1939, 13 (1), 2-6 ; (2), 46-49.

(3) **BABLIK H. und GÖTZL F.**
Die Legierungszusätzezu Feuerverzinkbädern Teil I Strukturbeeinflussung. Korr. u. Metallsch. 1940, 16, 203-206.

(4) **BABLIK H.**
Das Feuerverzinken. Wien 1941.

(5) **BABLIK H., Götzl F. und KUKACZKA R.**
Die Legierungszusätze bei Feuerverzinkbädern Teil 3 Der Aluminiumzusatz. Korr. u. Metallsch. 1942, 18, 222-226.

(6) **BABLIK H. und GÖTZL F.**
Aluminium als Zusatz zu Verzinkbädern. Arch. Eisenhüttenwes 1943/44, 17, 151-152.

(7) **Bablik H.**
Galvanizing (hot-dip). 3rd Ed. (Translated by C A Bentley). New York, Wiley, 1950, 502pp.

(8) **ROWLAND D. H.**
Metallography of hot dipped galvanized coatings. Trans. Amer. Soc. Metals, 1948, 40, 983-1011.

(9) **HUGHES M. L.**
Use of aluminium in hot dip galvanizing. J.Iron Steel Inst. September 1950, 166 (1), 77-84.

(10) **HUGHES M. L.**
The influence of aluminium of the alloying action in hot

dip galvanizing. First Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing Copenhagen, July 1950. Oxford, Zinc Development Association 1951. pp 30-49.

(11) **HAUGHTON M. A.**
The effect of aluminium and iron on the structure of galvanizing coatings. 2 Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, July 1952. Oxford, Zinc Development Association 1953, pp 58-83.

(12) **HAARMANN R. und HORSTMANN D.**
Verteilung und Wirkung von Aluminium in einem Blechverzinkungsbad. Stahl u. Eisen. 1958, 78, 1808-1811.

(13) **CAMERON D.I. and ORMAY M. K.**
The effects of agitation, cooling and aluminium on the alloying in hot dipping in zinc. 6 Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Interlaken, June 1961. London, Zinc Development Association, 1962. pp 276-316.

(14) **HORSTMANN D.**
Die Hemmwirkung von Aluminium ir Feuerverzinkungsbädern auf die Bildung der Eisen-Zink Legierungsschichten. Arch. Eisenhüttenwes. 1956, 27, 297-302.

(15) **HORSTMANN D.**
Der Einflub von Aluminium im Eisen und im Zinkbad auf den Zinkangriff. Forschungsber. des Wirtschafts-u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen 1958 Nr. 620.

(16) **HORSTMANN D.**
Der Einflub der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges von Stahl und Zinküberzug auf die Eigenschaften kalt gewalzter verzinkter Feinbleche. Stahl u. Eisen 1962, 82, 338-347.

(17) **HORSTMANN D.**
Der Einflub des Blechwerkstoffes und der Verzinkungsbedingungen auf die Eigenschaften verzinkter Bleche und Bänder Stahl u. Eisen 1963, 83, 1467-1477.

(18) **HORSTMANN D.**
The influence of steel and of galvanizing conditions on the properties of galvanized sheet and strip. 7 Intern. Conf.on Hot Dip Galvanizing, Paris, June 1964, Oxford, Pergamon Press, 1967, pp 146-166.

(19) **BORZILLO A. R. and HAHN W. C.**

Growth of the inhibiting aluminium rich alloy layer on mild steel during galvanizing in zinc that contains aluminium. Amer. Soc. Metals Trans. Quart., September 1969. 62 (3), 729-739.

(20) **KÖSTER W. und GÖDECKE T.**
Das Dreistoffsystim Eisen-Aluminium-Zink. Z. Metallkde 1970 61, 649-658.

(21) **KÖSTER W. and GÖDECKE T.**
The Iron-Aluminium-Zinc ternary system. 9 Intern. Conf. on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, June 1970. London, Industrial Newspapers Ltd., 1971. pp 128-139.

(22) **GHUMAN A. R. P. and GOLDSTEIN J.I.**
Reaction mechanisms for the coatings formed during the hot dipping of Iron in 0 to 10 Pct. Al-Zn baths at 450° to 700°C. Met. Trans. Vol.2, October 1971, 2903-2914.

(23) **UREDNICEK M.**
The growth of intermetallic phases on iron galvanized in an aluminium-bearing zinc bath at 450°C. Thesis, McMaster University, Hamilton, Canada. 1972. 168 pp.

(24) **UREDNICEK M. und KIRKALDY J. S.**
Der Mechanismus der Hemmwirkung von Aluminium in flüssigem Zink während des Verzinkens bei 450°C. Z.Metallkde 1973, 64 899-901.

(25) **UREDNICEK M. und KIRKALDY J. S.**
Eine Untersuchung über den Phasenaufbau von Eisen-Zink-Aluminium bei 450°C. Z. Metallkde 1973, 64, 419-427.

(26) **YAMAGUCHI M. and HISAMATSU Y.**
Reaction mechanism of the sheet galvanizing. Tetsu to Hagané, 63 (1977), 1160. Version anglaise. Research Article Octobre 1978.

(27) **OSINSKI K.**
The influence of Aluminium and Silicone on the reaction between Iron and Zinc.

(28) **SELVERIAN J. H., MARDER A. R. and NOTIS M. R.**

The reaction between solid Iron and liquid Al-Zn baths. Met. Trans. Volume 19A. May 1988. 1193-1203.

(29) **KIUSALAAS R., ENGBERG G.,KLANG H., SCHEDIN E. and SCHÖN L.**
Control of texture and formation of intermetallic phases in continuously hot dip galnanised coatings.
Procedings of the International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Galvatech, 1989, Tokyo.

(30) **PHILIBERT J.**
IIIrd Int. Symp. of X rays optics and X rays microanalysis. Stanford 1962, Academic press, New York, 1963, pp 379-392

(31) **PHILIBERT J.**
Publication IRSID n°51, série B (1965), Métaux Corrosion Industrie 40 (1964) n°465, 466 et 469.

(32) **RUSTE J.**
Thèse, Université de Nancy I, 1976.

(33) **RUSTE J., ZELLER C.**
C.R. Hebd. Séan. à l'Académie des Sciences de Paris. 284, Série B (1977), 507.

(34) **CHEN Z. W., SHARP R. M., GREGORY J. T.**
Fe-Al-Zn Ternary phase diagram at 450°C.
Materials Science and Technology December 1990 Vol 6. 1173-1176.

C H A P I T R E 3

GALVANISATIONS DE COURTE DUREE

LE DIAGRAMME Fe-Zn-Al METASTABLE, A 450°C

CHAPITRE 3

S O M M A I R E

3.1. Introduction

3.2. Présentation des résultats expérimentaux

3.2.1. Essais réalisés en bain de Zinc pur saturé en Fer

3.2.1.1. Alliage à 5 at. % d'Aluminium

3.2.1.2. Alliage à 29 at. % d'Aluminium

3.2.1.3. Alliage à 36 at. % d'Aluminium

3.2.1.4. Mise en évidence du déplacement de l'Aluminium au cours de la réaction

3.2.1.5. Conclusion

3.2.2. Essais réalisés en bain de Zinc + 0.05 masse % Al saturé en Fer

3.2.2.1. Alliage à 5 at. % d'Aluminium

3.2.2.2. Variation du potentiel chimique de l'Aluminium dans delta

BU LILLE

3.2.2.3. Alliage à 29 at. % d'Aluminium

3.2.2.4. Alliage à 36 at. % d'Aluminium

3.2.2.5. Conclusion

3.2.3. Essais réalisés en bain de Zinc +0.16 masse % Al saturé en Fer

3.2.3.1. Fer pur

3.2.3.2. Alliage à 5 at. % d'Aluminium

3.2.3.3. Alliage à 36 at. % d'Aluminium

3.2.3.4. Conclusion

3.2.4. Essais réalisés dans du Galfan saturé en Fer

3.2.4.1. Alliage à 5 at. % d'Aluminium

3.2.4.2. Alliage à 36 at. % d'Aluminium

3.2.4.3. Conclusion

3.3. Conclusion du chapitre 3

3.1. INTRODUCTION

Comme nous le mentionnions lors de la présentation de nos travaux au chapitre 2, nous présentons dans ce chapitre 3 les résultats que nous avons obtenus en galvanisant des alliages Fer-Aluminium pendant des temps courts, inférieurs ou égaux à 30 minutes.

Des alliages à 5, 29 et 36 at. % ont été réalisés et traités dans des bains de Zinc pur, de Polygalva (0.05 masse % Al) de Zn 16 (0.16 masse % Al) et de Galfan (5 masse % Al), saturés en Fer, à 450 °C pendant 1, 8 et 30 minutes.

Nous ne présentons que les résultats nécessaires à l'élaboration de nos conclusions.

Nous utilisons les données et les méthodes de calculs thermodynamiques que nous avons exposées dans le chapitre 1 pour expliquer chacune des morphologies obtenues et finalement comprendre les mécanismes de la réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium.

Les résultats vont montrer que l'effet de l'Aluminium du bain sur la réaction est beaucoup plus important que celui dû à l'Aluminium du substrat.

La nature des revêtements obtenus et leur composition nous conduisent finalement à présenter en conclusion de ce chapitre un diagramme ternaire Fer-Zinc-Aluminium métastable, à 450 °C.

3.2. PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.2.1. Essais réalisés en bain de Zinc pur

3.2.1.1. Alliage à 5 at. % d'Aluminium

Nous présentons figure n° 22 les morphologies des revêtements obtenus par immersion d'alliage Fe-Al à 5 at. % d'Al dans du Zinc saturé en Fer pendant 1, 8 et 30 minutes.

Dès les premières secondes de la réaction, des cristaux de ζ cristallisent à la surface du substrat et forment un front étanche au liquide.

Un régime de diffusion s'installe et la croissance du revêtement fait apparaître les phases δ et Γ.

Au bout de 30 minutes, il est très facile d'identifier dans δ les deux variétés δ compacte et palissade.

Remarquons que la phase Γ reste très mince. Son épaisseur est de l'ordre du micromètre pour le temps le plus long et elle est à peine visible en microscopie optique.

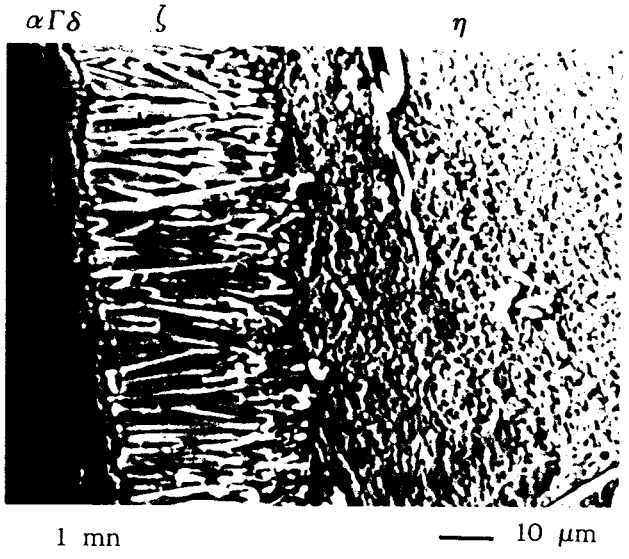
Chacun des trois échantillons a fait l'objet d'un examen en microanalyse.

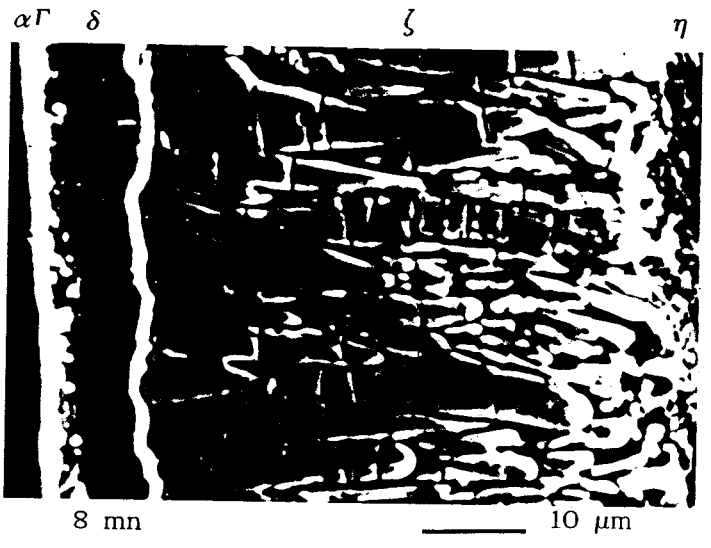
Nous présentons figure 23 pour le traitement de 30 minutes les variations des concentrations en Fer, Zinc et Aluminium dans le revêtement.

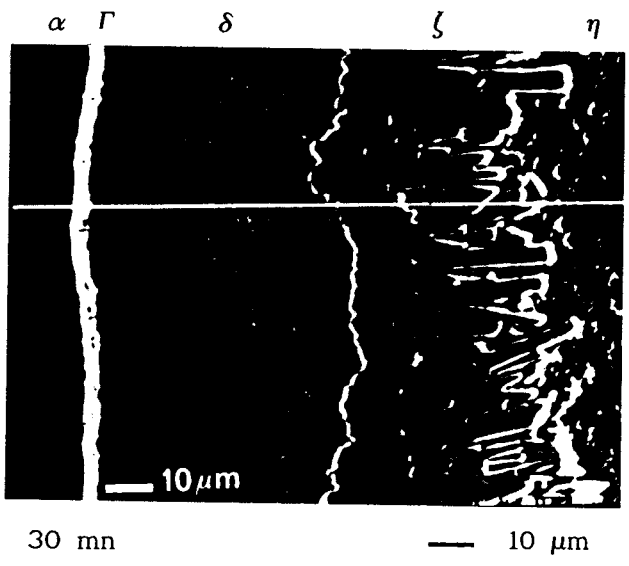
La couche de Γ est trop mince pour pouvoir être analysée correctement, le volume ionisé étant légèrement supérieur au micron cube.

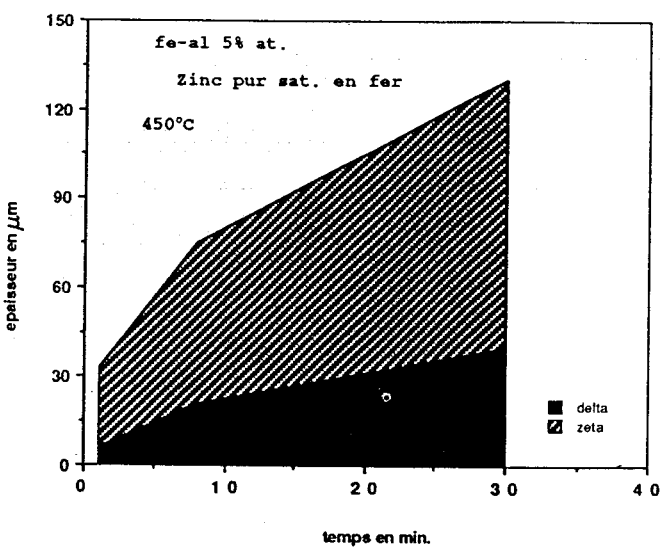
Figure 22

Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al à 5 % d'Al. at. dans du Zinc pur saturé en Fer.



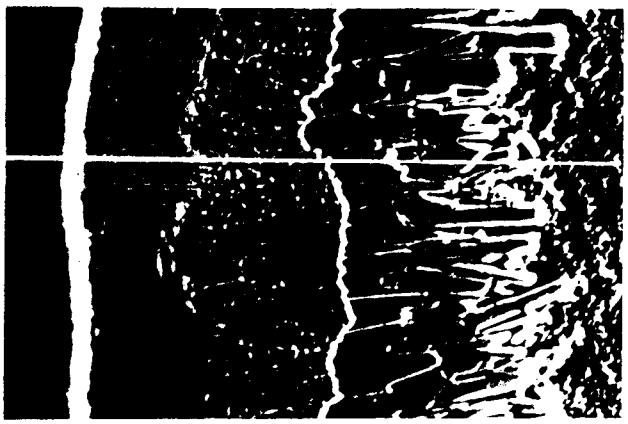


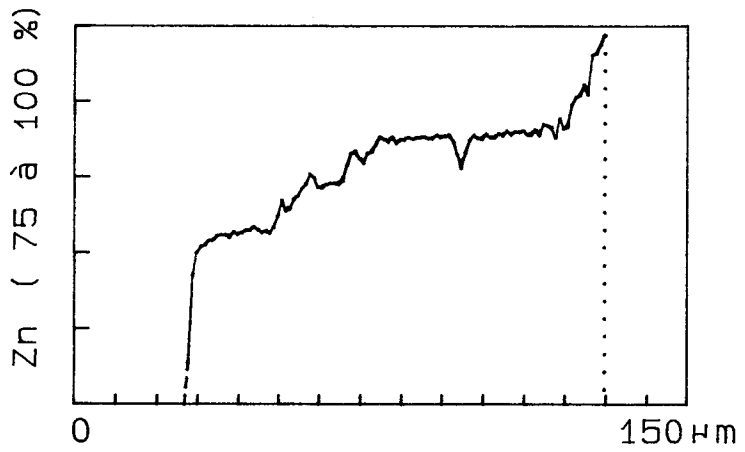


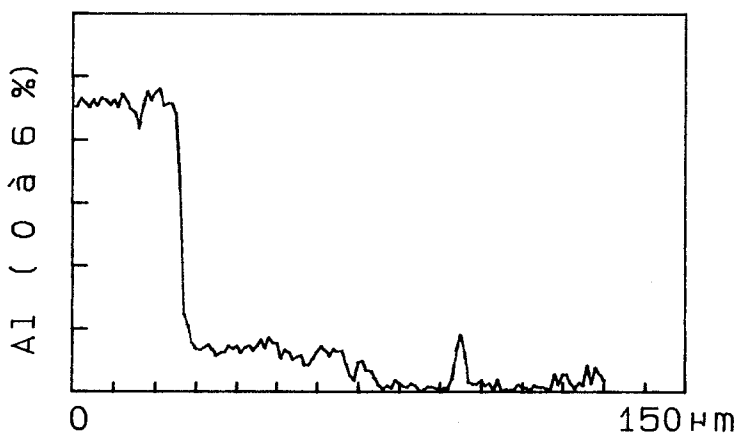


*** Echantillon : AL5 460 30M Z ***

** 130 points ** Analyse n° : T 42







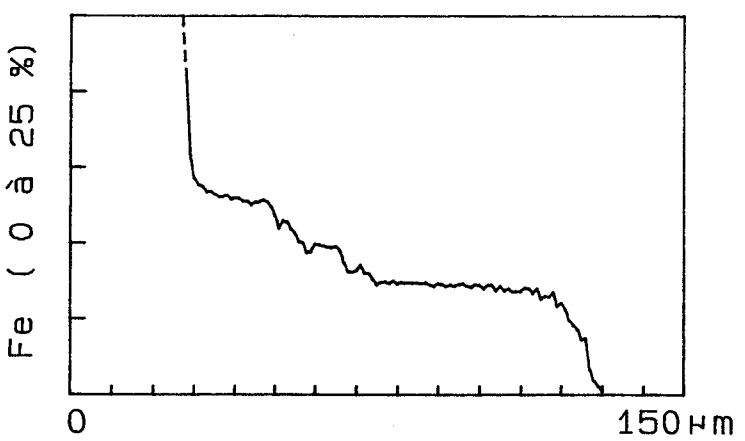


Figure 23

La concentration en Aluminium décroit régulièrement dans δ de 0.75 at. % côté Γ à 0.33 at. % côté ζ.

Les cristaux de ζ contiennent très peu d'aluminium, de l'ordre de 0.1 at. %.

En utilisant le diagramme Fer-Zinc-Aluminium tel qu'il est proposé par UREDNICEK et KIRKALDY comme support, nous représentons figure 24 la superposition des trois chemins de diffusion correspondant aux traitements de 1, 8 et 30 minutes.

Nous remarquons que pour nos temps courts de galvanisation, la solubilité du Zinc dans l'alliage Fe-Al est faible.

La teneur en Fer de δ est forte puisqu'elle atteint 15,5 at. % alors qu'elle devrait être de l'ordre de 13 at. % d'après le diagramme de KIRKALDY.

La composition des cristaux de ζ est elle aussi décalée du côté des fortes teneurs en Fer.

3.2.1.2. Alliage à 29 at.% d'Aluminium

Les micrographies relatives à la galvanisation de cet alliage sont présentées figure 25.

Par rapport aux résultats précédents, la phase Γ n'existe plus quelque soit le temps de traitement.

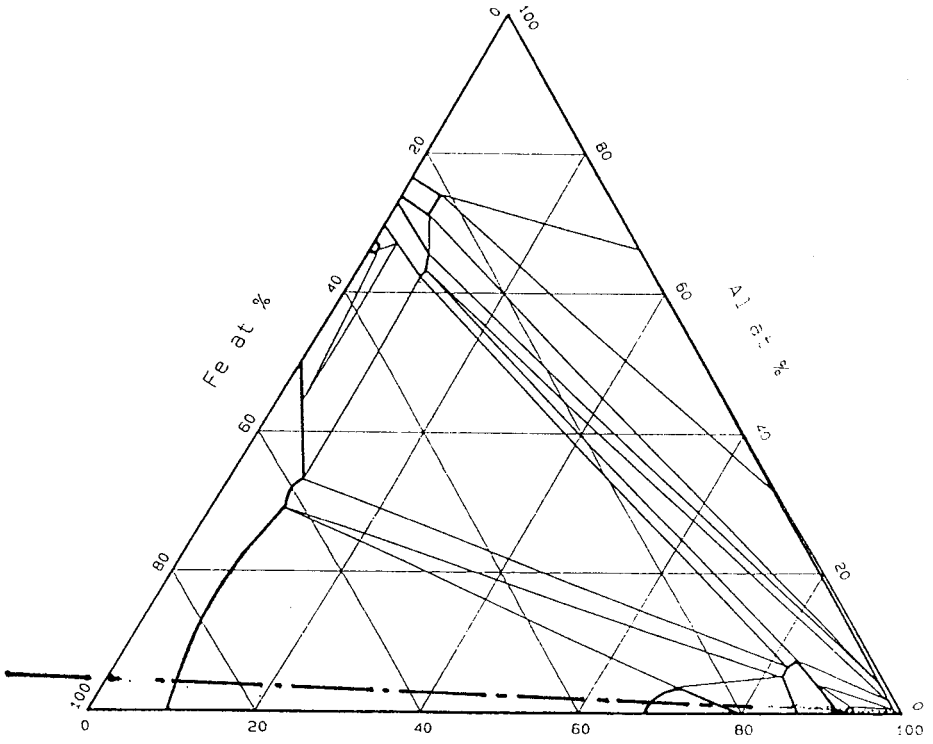
Dès les premiers instants de la réaction, les cristaux ζ qui apparaissent sont plus petits et plus espacés.

Ils forment au bout d'une minute un front moins étanche au liquide.

Figure 24

Alliage Fe-Al à 5 at % Al dans du Zinc pur saturé en Fer à 450°C

Chemins de diffusion



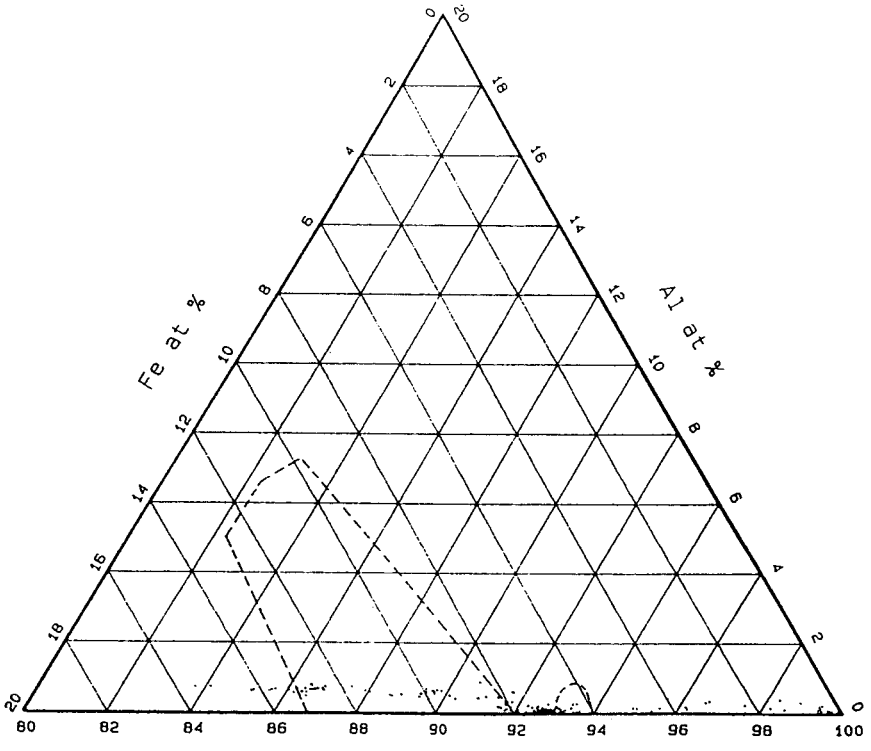
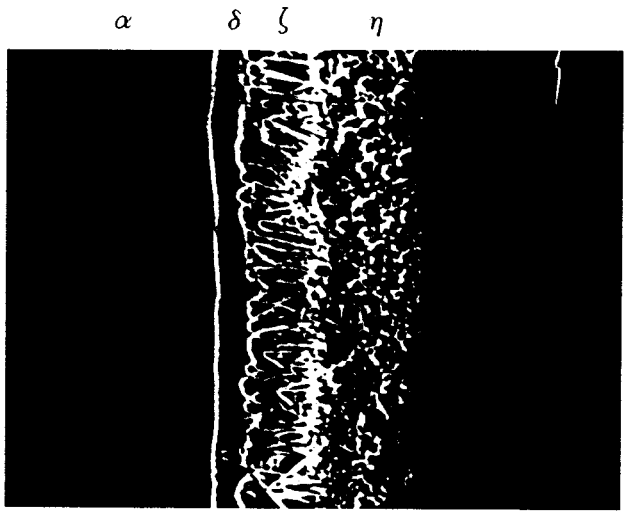
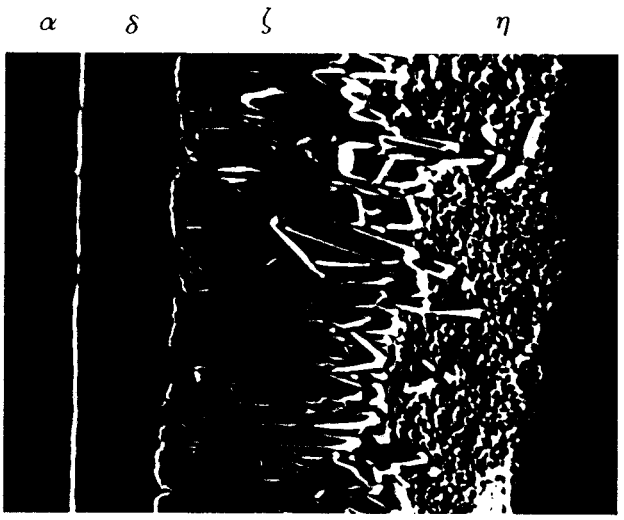


Figure 25

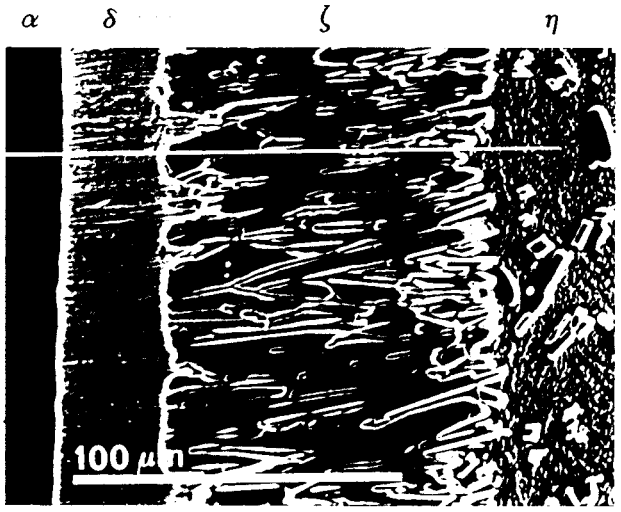
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al à 29 % d'Al. at. dans du Zinc pur saturé en Fer.



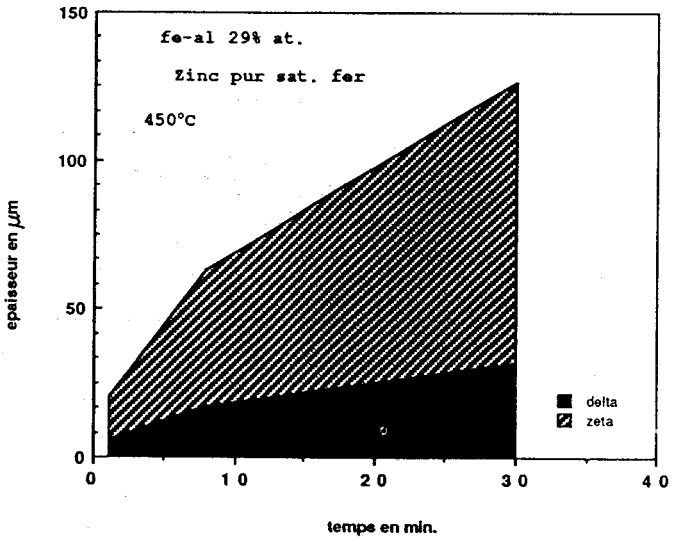
1 mn — 10 μm



8 mn — 10 μm



30 mn — 10 μm



Néanmoins, après 30 minutes d'immersion, nous obtenons un revêtement classique composé des phases δ, ζ et η, d'épaisseur sensiblement identique à celle mesurée sur l'alliage à 5 %.

Nous remarquons toutefois que l'alliage à 29 % présente une épaisseur totale légèrement plus faible pour 1 minute et sensiblement plus forte pour 30 minutes.

Cette légère sous-épaisseur des premiers instants est vraisemblablement due à une petite difficulté de cristallisation de ζ, alors que l'épaisseur plus importante au bout de 30 minutes doit être liée à l'inexistence de la phase Γ et donc à une diffusion plus facile du Fer, du Zinc et de l'Aluminium favorisant la la croissance du revêtement.

La netteté des variations de concentrations lors du passage d'une phase à une autre est tout à fait remarquable. (fig 26)

La teneur en Aluminium de δ varie très régulièrement de 4 à 3.65 at. %.

Nous observons un léger gradient en aluminium dans ζ, de 0.28 à 0.05 at. %.

Comparés aux précédents, ces résultats d'analyse mettent en évidence l'effet très net d'une augmentation de l'Aluminium dans le substrat sur l'existence et la composition des phases intermétalliques.

Le tracé du chemin d'analyse (figure 27) en est une parfaite illustration.

Cette augmentation favorise l'équilibre α-δ et conduit à la disparition de Γ. Nous remarquons toujours la faible solubilité du Zinc dans le substrat.

*** Echantillon : AL29 460 30M Z ***

** 163 points ** Analyse n°: T 43

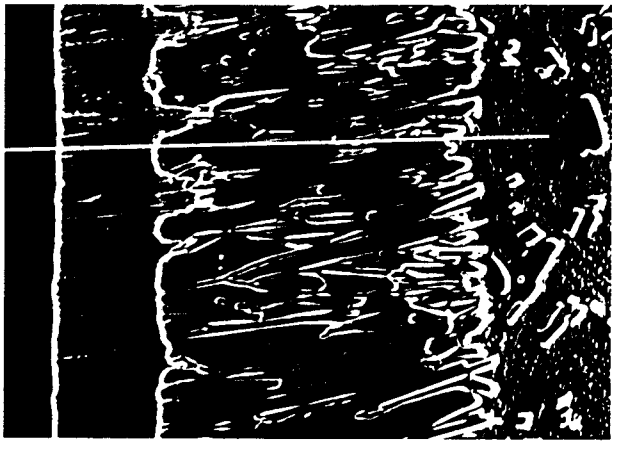
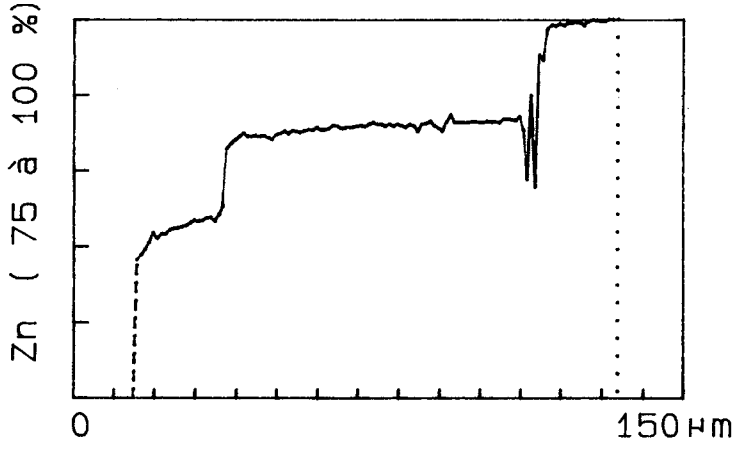
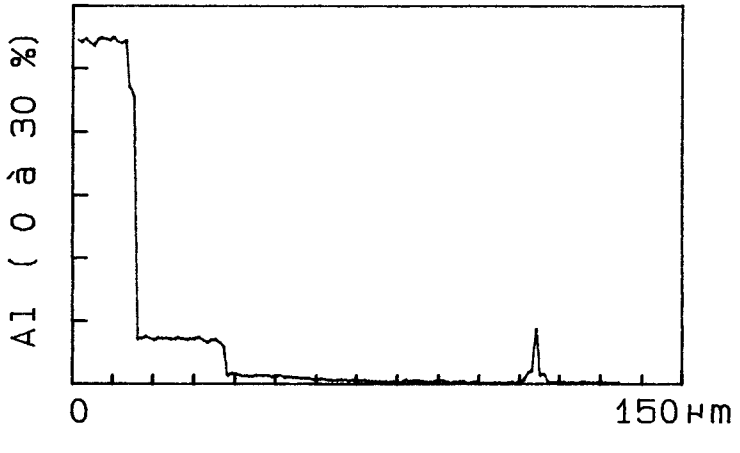


Figure 26





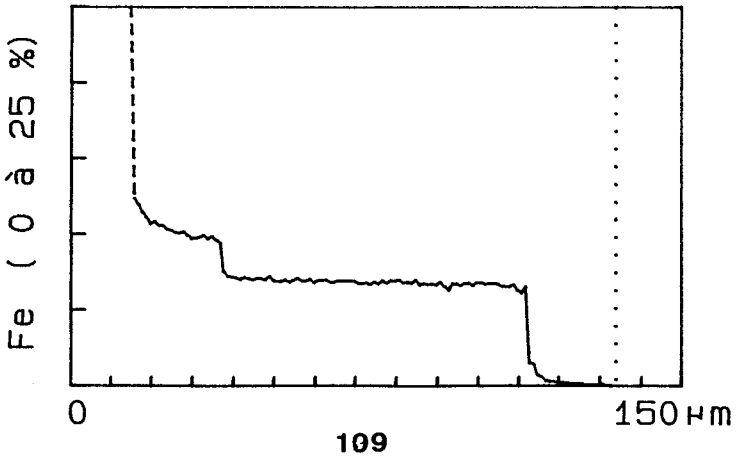
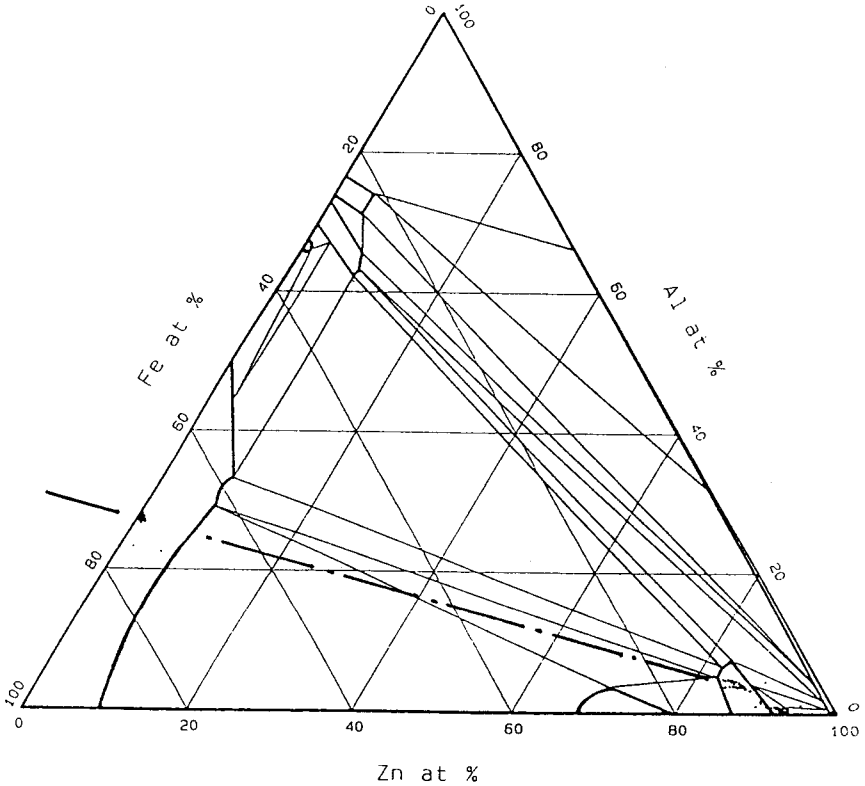
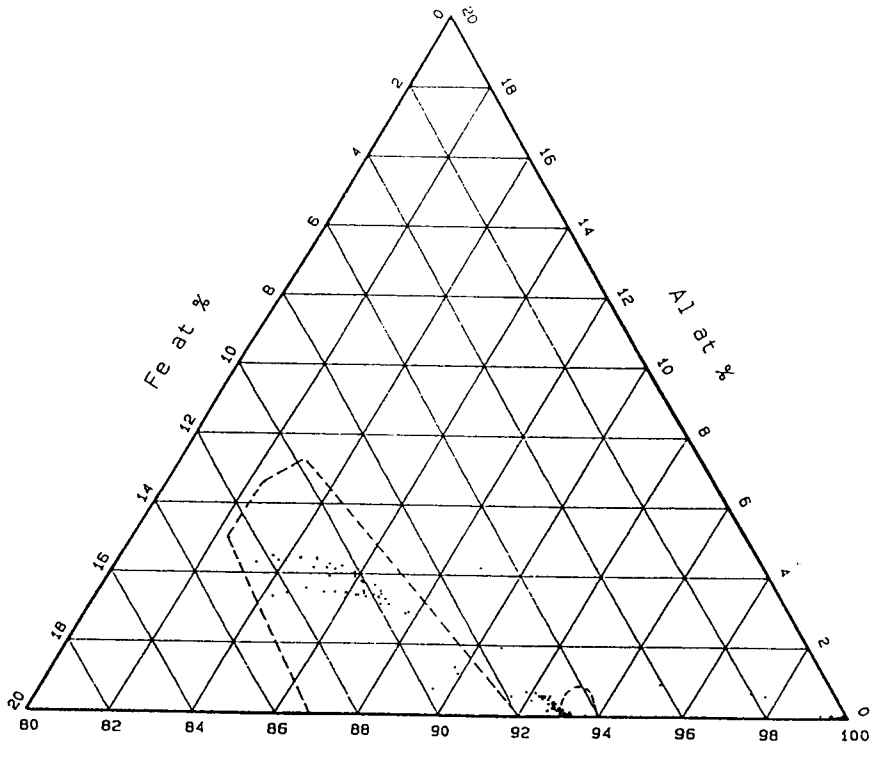


Figure 27

Alliage Fe-Al à 29 at % Al dans du Zinc pur saturé en Fer à 450°C

Chemins de diffusion





3.2.1.3. Alliage à 36 at. % d'Aluminium

Les coupes métallographiques (figure 28) montrent que le revêtement reste toujours constitué des phases intermétalliques δ et ζ.

La morphologie de celles-ci n'est toutefois plus tout à fait la même.

Comme pour l'alliage à 29 at. %, la phase Γ n'existe pas.

Si δ continue à recouvrir le substrat de façon continue, son aspect n'est plus homogène.

ζ cristallise de façon plus fine et finit par former une couche étanche au liquide, dans laquelle les cristaux n'ont plus cet aspect de bâtonnets bien rangés perpendiculairement au substrat.

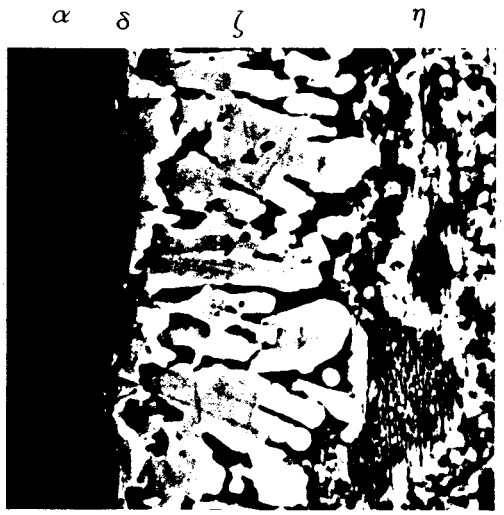
Le potentiel chimique de l'aluminium dans le substrat est important. Il est nul dans le Zinc avant immersion. Dès les premières secondes de la réaction, l'Aluminium part dans le liquide. (Nous le démontrons dans le pararaphe 3.2.1.4.)

Les intéractions Zn-Al sont répulsives alors que les intéractions Fe-Al sont attractives et nous pouvons donc penser que malgré une solubilité importante dans le Zinc à 450°C, la grande partie de l'Aluminium restera au voisinage de l'interface liquide-solide.

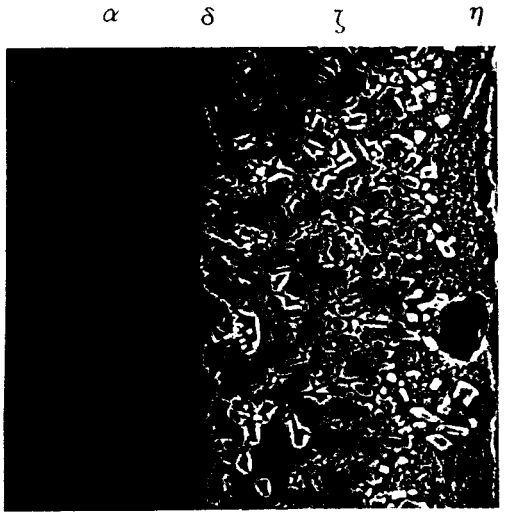
La présence d'Aluminium dans le liquide, même à faible concentration, modifie les propriétés physicochimiques de ce dernier et est responsable de la cristallisation légèrement différente de ζ. Elle n'atteint cependant pas une valeur qui pourrait entraîner une modification radicale de la structure du revêtement avec disparition de ζ.

Figure 28

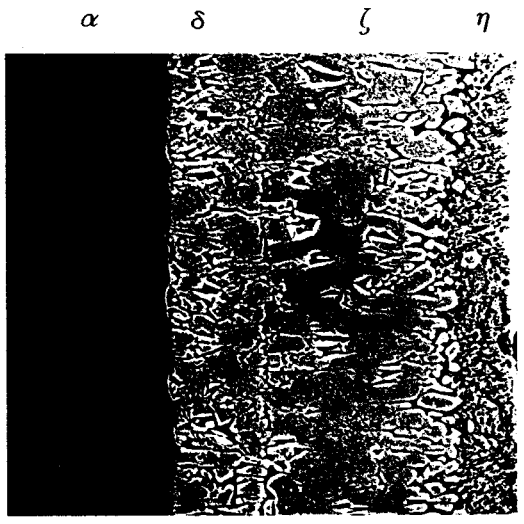
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al à 36 % d'Al. at. dans du Zinc pur saturé en Fer.



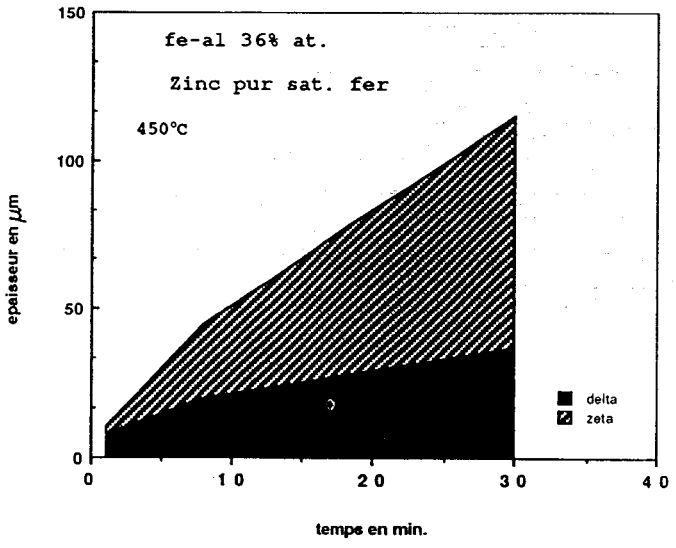
1 mn ——— 10 μm



8 mn —— 10 μm



30 mn —— 10 μm



Le trajet d'analyse réalisé sur l'alliage galvanisé 30 minutes montre que le passage de 29 at. % à 36 at.% d'Al a eu plus d'influence sur la composition de ζ que sur celle de δ. (fig 29).

En effet, si la concentrarion maximale en Aluminium de δ ne change pas (4 at. %), celle de ζ augmente de 0.28 à 0.75 at. %

Les concentrations en Fe, Zn et Al représentées figure 29 entre les points 95 et 144 ne sont pas à prendre en considération. Nous sommes à l'interface ζ, η, là où les cristaux de ζ sont les plus petits et où les impacts successifs de la sonde chevauchent à la fois ζ et η, donnant finalement des valeurs faussées.

Le chemin de diffusion dans le diagramme ternaire de la figure 30 reste tout à fait identique à celui correspondant à l'alliage à 29 at. % d'Al.

Là encore, nous constatons la faible solubilité de l'Aluminium dans l'alliage Fe-Al et un décalage côté Fer de la composition de ζ.

3.2.1.4. Mise en évidence du déplacement de l'Aluminium au cours de la réaction

Les épaisseurs de δ et ζ observées sur les coupes métallographiques sont constantes sur tout le périmètre de chaque échantillon, exception faite des coins.

Les interfaces α-δ, δ-ζ et ζ-η sont parallèles.

Connaissant la composition de chacune des phases, cette régularité géométrique va nous permettre d'établir des bilans sur les quantités déplacées de Fer et d'Aluminium et de montrer que lors de la galvanisation d'alliages Fe-Al dans du Zinc pur saturé en Fer, une partie de l'Aluminium du substrat part dans le Zinc liquide.

*** Echantillon : AL3630MZ ***

** 170 points ** Analyse n° : T 34

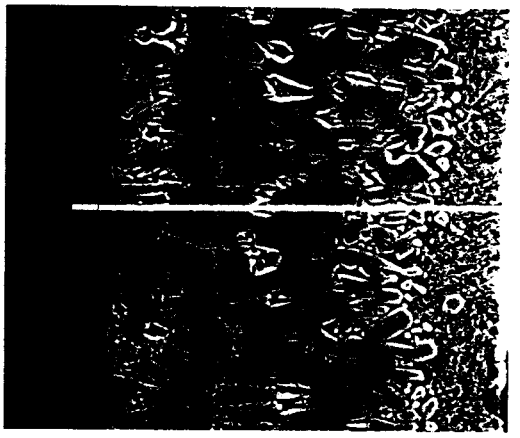


Figure 29

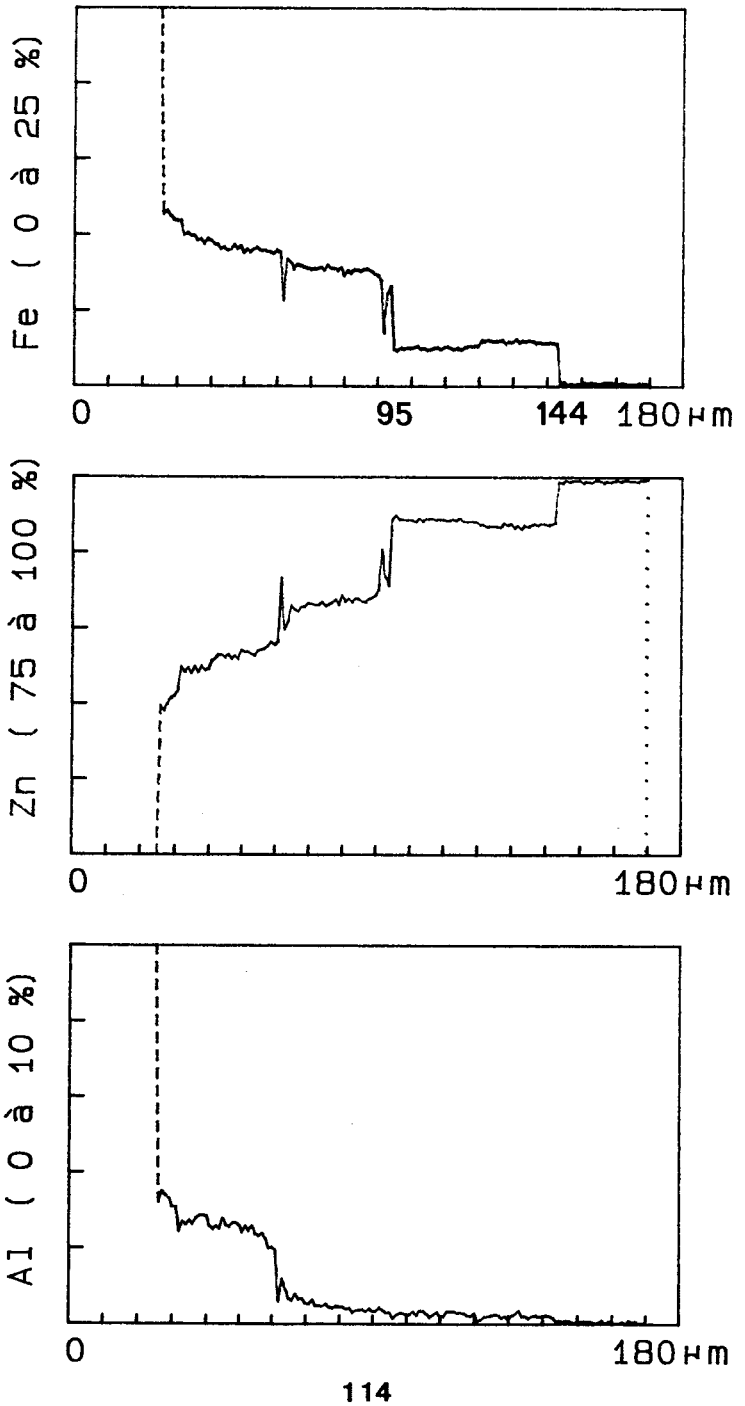
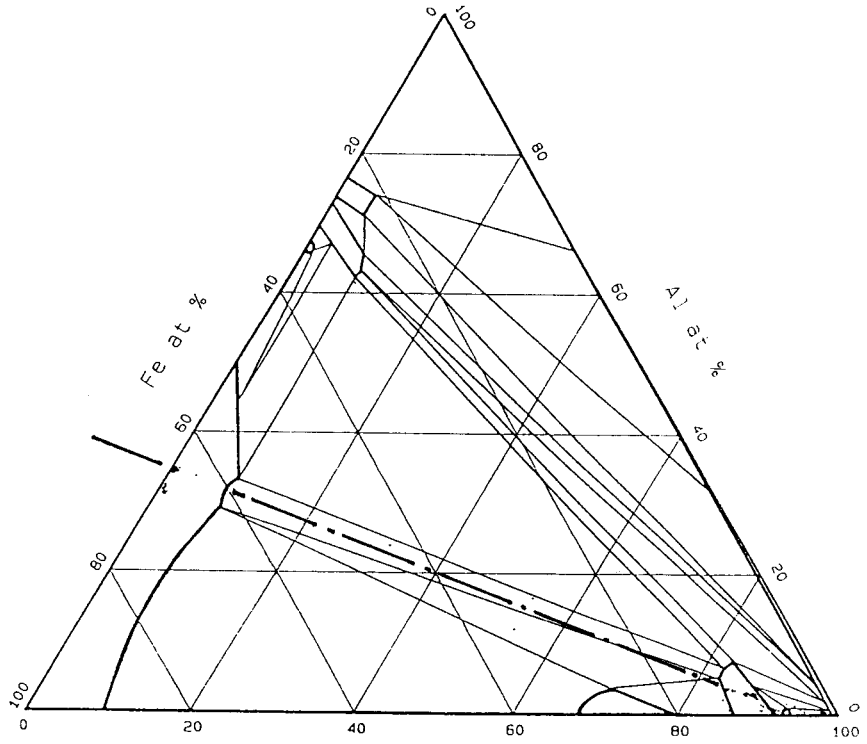
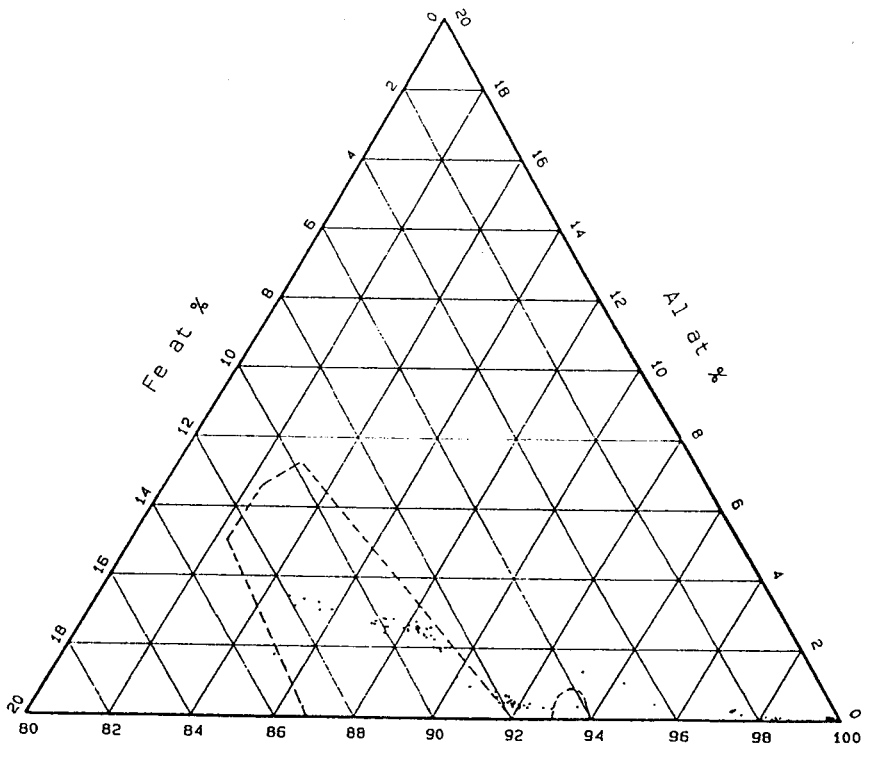


Figure 30

Alliage Fe-Al à 36 at % Al dans du Zinc pur saturé en Fer à 450°C

Chemins de diffusion





Le schéma (a), figure 31 représente l'échantillon à l'instant $t_o = 0$ correspondant à son immersion.

Soit x la position de l'interface substrat-liquide.

Au bout d'un temps t, nous obtenons un revêtement constitué des phases intermétalliques δ, ζ, η, dans lesquelles nous allons effectuer une traversée d'analyse au pas de 1 μm du point n° 0 au point n.

Soient (a) et (b) les abcisses respectives des interfaces α-δ et δ-ζ (schéma b).

Les schémas d et e représentent les variations de concentration du Fer et de l'Aluminium le long de la traversée.

Le bain étant saturé en Fer, nous considérons, par hypothèse, que le Fer qui provient de la dissolution du substrat se retrouve entièrement dans les couches de diffusion.

Si X_{Fes} est la concentration en Fer du substrat, la quantité de Fer Q_{Fe} dans celui-ci au temps $t_o = 0$ est représentée par la surface hachurée du schéma (c).

$$Q_{Fe} = x \cdot X_{Fes}$$

Puisque le Fer se retrouve exclusivement dans les intermétalliques au temps t, la même quantité de Fer est représentée par la surface hachurée du schéma (d).

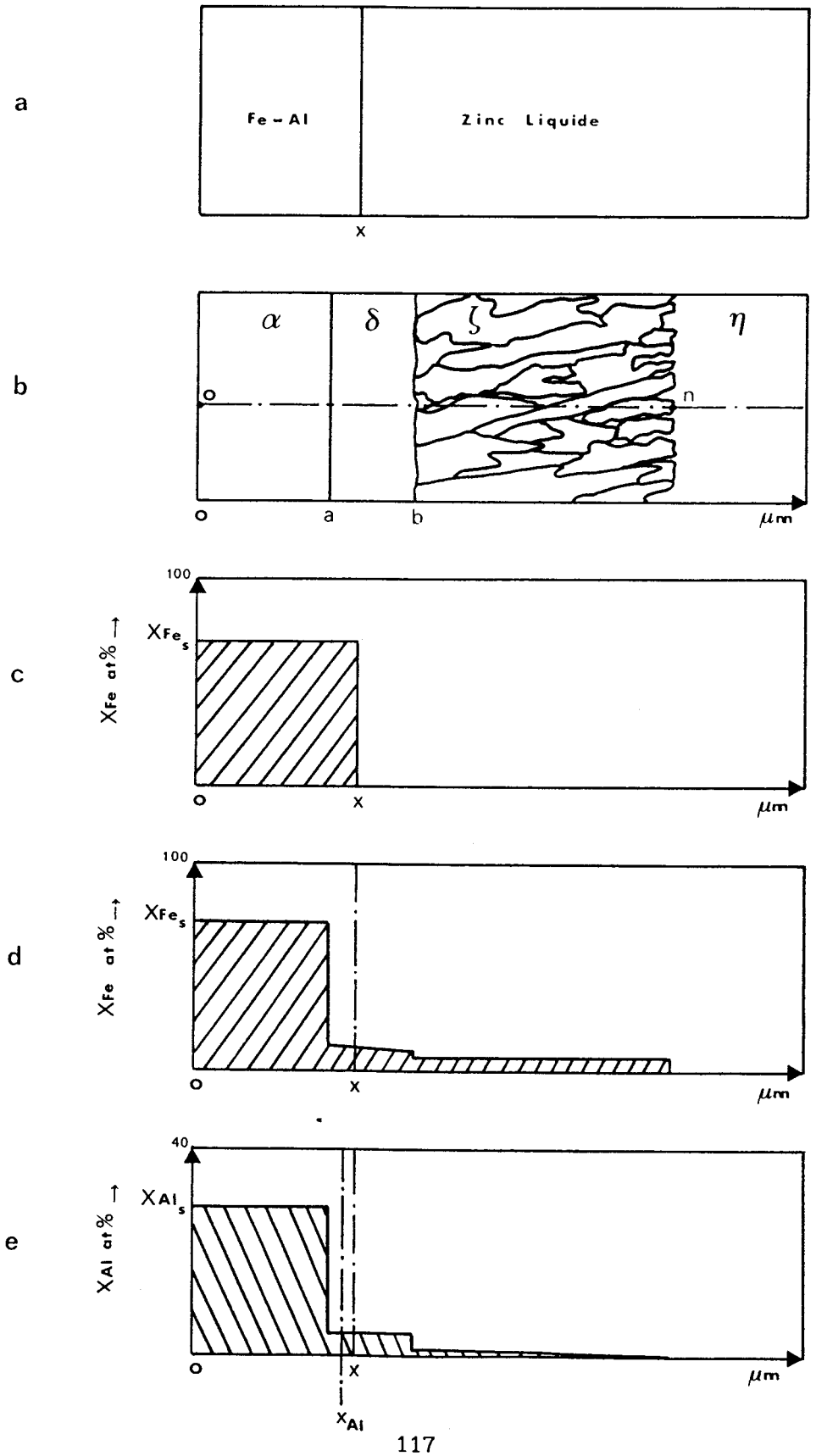
Si dx est le pas de déplacement de la sonde et X_{Fe} la concentration en Fer en un point quelconque du revêtement,

$$Q_{Fe} = \int_0^n X_{Fe}\, dx$$

Cette quantité Q_{Fe} peut facilement être calculée.

Figure 31

Schématisation d'une méthode de calcul qui permet de mettre en évidence le sens de déplacement de l'Aluminium au cours d'un traitement de galvanisation.



La connaissant, nous pouvons situer l'abcisse x de l'interface substrat-liquide originelle à $t_o = 0$.

$$x = \frac{Q_{Fe}}{X_{Fes}}$$

Cette interface est située entre les abcisses a et b.

La même démarche, appliquée à l'Aluminium, va nous permettre de calculer une interface originelle d'abcisse x_{Al}. (x_{Al} pour bien spécifier l'origine du calcul par rapport au précédent).

Si X_{Als} est la concentration en Aluminium du substrat, la quantité d'Aluminium dans celui-ci au temps $t_o = 0$ est

$$Q_{Al} = x_{Al} \cdot X_{Als}$$

La quantité d'Al Q_{Al} dans l'ensemble substrat analysé + revêtement, du point o au point n est représentée par la surface hachurée du schéma (e) et peut être calculée.

Connaissant Q_{Al} nous calculons

$$x_{Al} = \frac{Q_{Al}}{X_{Als}}$$

Signification des résultats :

- Si $x = x_{Al}$:

L'Aluminium provenant de la dissolution du substrat se retrouve entièrement dans le revêtement.

- Si $x_{Al} < x$:

Une partie de l'Aluminium provenant de la dissolution du substrat part dans le bain de Zinc.

Nous avons appliqué ce type de calcul aux alliages contenant 5 et 29 at. % d'Al, galvanisés 8 et 30 mn.

Alliage at. %	Temps en mn	a µm	b µm	x µm	x_{Al} µm	$x - x_{Al}$ µm
5	8	48	66	53	50	3
5	30	26	75	36	34	2
29	8	16	42	28	21	7
29	30	43	67	54	47	7

Mise en évidence du départ de l'Aluminium du substrat dans le liquide lors de la galvanisation d'alliages à 5 et 29 at. % Al dans du Zinc pur saturé en Fer à 450°C.

$x - x_{Al} > 0$... départ d'Aluminium

$x - x_{Al} = 0$... pas de départ d'Aluminium.

Tableau 16

Les résultats rassemblés dans le tableau 16 montrent que lors du traitement d'un alliage Fer-Aluminium dans un bain de Zinc pur saturé en Fer, une partie de l'Aluminium du substrat part dans le Zinc liquide.

Cette quantité augmente avec la concentration en Al du substrat.

3.2.1.5. Conclusion

De la galvanisation d'alliages Fe-Al dans du Zinc pur saturé en Fer, nous faisons les observations suivantes :

- Une augmentation de la concentration en Aluminium du substrat fait disparaître la phase Γ.

- Quelle que soit la teneur en Aluminium de l'alliage Fe-Al, il se forme toujours un revêtement classique du type α, (éventuellement Γ), δ, ζ, η avec une couche de ζ rapidement étanche au liquide entraînant une croissance par diffusion de type parabolique.

- Dès les premières secondes de la réaction, une petite quantité d'Aluminium, proportionnelle à la teneur en Al de l'alliage traité, part dans le bain.

- Pour l'alliage à 36 at. % d'Al, la morphologie des intermétalliques δ et ζ se trouve légèrement modifiée

- La superposition de l'ensemble des chemins de diffusion (figure 32) indique nettement :

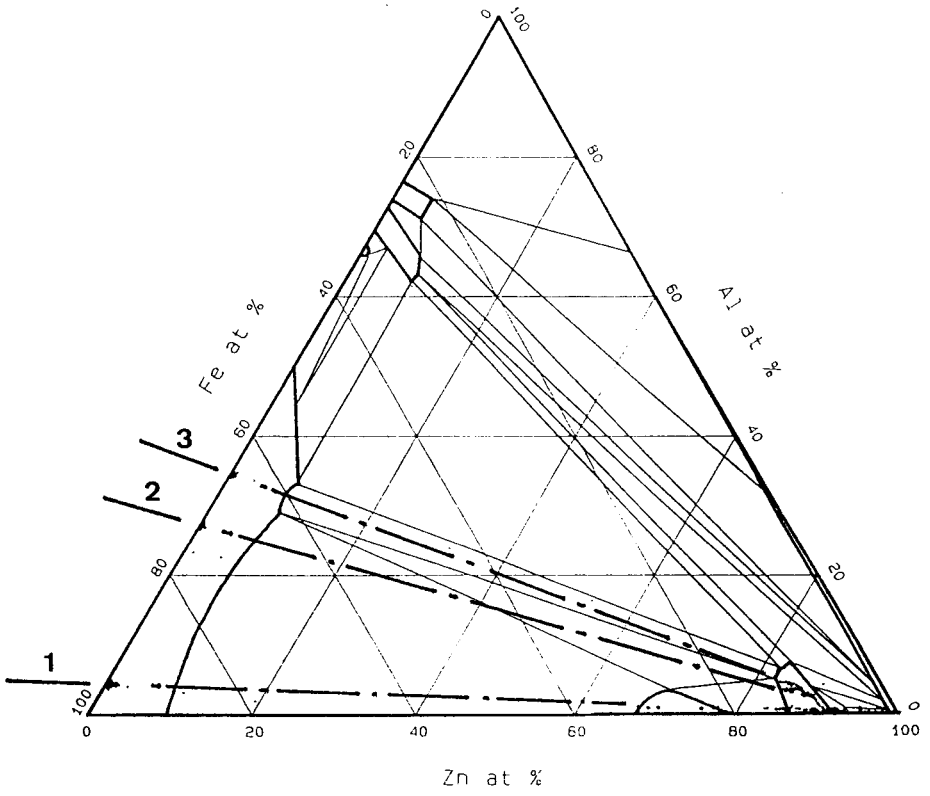
  - que la solubilité du Zinc dans les alliages Fe-Al pour des temps de galvanisation courts est faible.

  - que la composition de δ et de ζ est décalée du côté des fortes concentrations en Fer.

Figure 32

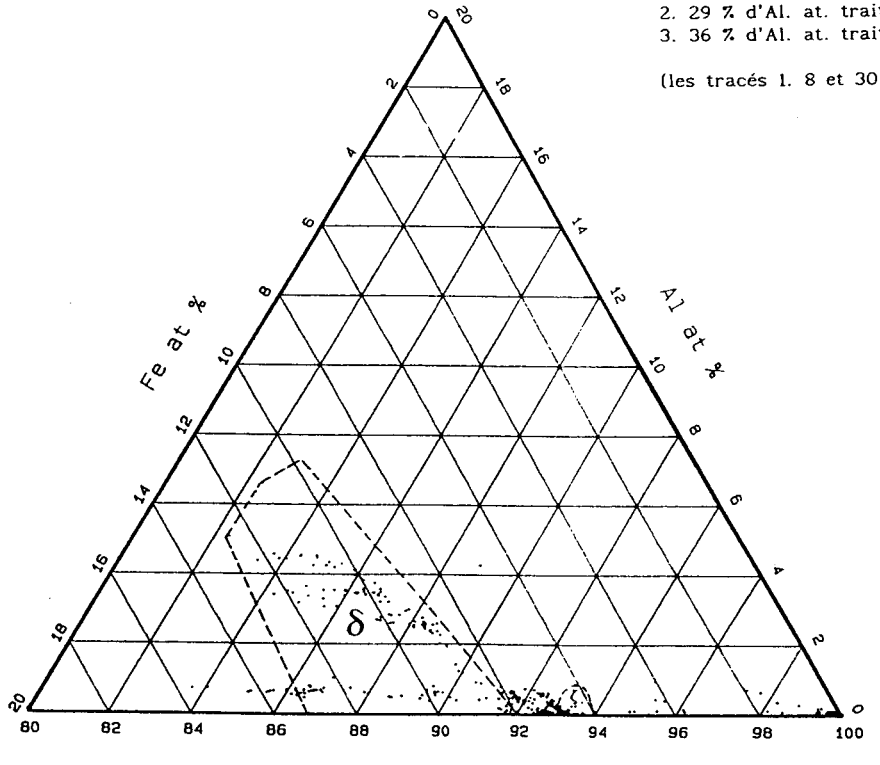
Alliages Fe-Al. traités dans du Zinc pur saturé en Fer, à 450°C

Chemins de diffusion



1. 5 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.
2. 29 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.
3. 36 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.

(les tracés 1. 8 et 30 mn sont superposés).



3.2.2. Essais réalisés en bain de Zinc + 0.05 masse % Al saturé en Fer

3.2.2.1. Alliage à 5 at. % Aluminium

Dès la première minute de l'immersion, il y a formation des intermétalliques ζ, δ, Γ (figure 33); la couche ζ n'est pas étanche et le liquide vient au contact de δ.

Nous avons déterminé (tableaux 12 et 15) que le potentiel chimique de l'Aluminium d'un bain Polygalva à 0.05 masse % Al saturé en Fer (- 33959 J/mol) est très supérieur à celui d'un alliage Fe-Al à 5 at % Al (- 85448 J/mol), et nous montrerons dans le paragraphe 3.2.2.2. qu'il reste toujours supérieur à celui de δ au cours de la croissance du revêtement.

En conséquence, tant que la couche ζ n'est pas étanche au liquide, l'Aluminium diffuse du bain vers le substrat, au travers de δ.

Le trajet d'analyse réalisé sur l'échantillon traité 30 minutes, présenté figure 34 montre très nettement l'enrichissement en Aluminium de δ à partir du bain.

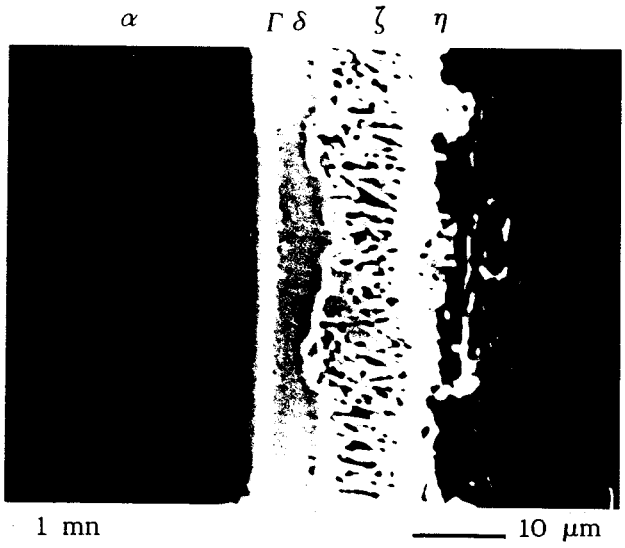
L'examen micrographique de cet échantillon montre nettement les deux morphologies, compacte et palissade de δ ; le passage de l'une à l'autre s'accompagne d'une variation spectaculaire de la teneur en Aluminium.

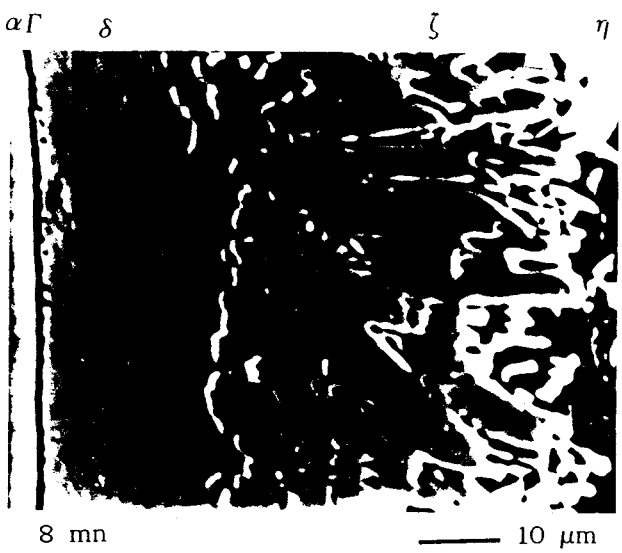
Contribuant à enrichir le revêtement, le bain a une légère tendance à s'appauvrir en Aluminium ; cette évolution de composition contribue à favoriser la cristallisation de ζ.

Dès que δ n'est plus au contact du liquide, ce sont les cristaux de ζ qui s'enrichissent à leur tour en Al, comme l'indique la pente relative à la variation de la teneur en Aluminium, figure 34.

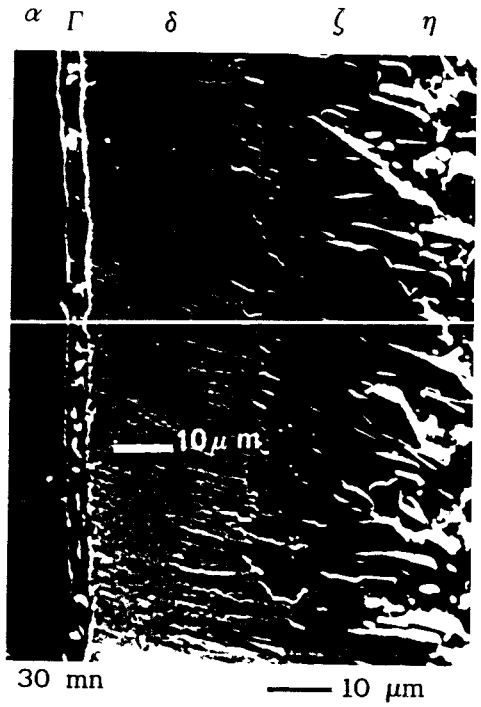
Figure 33

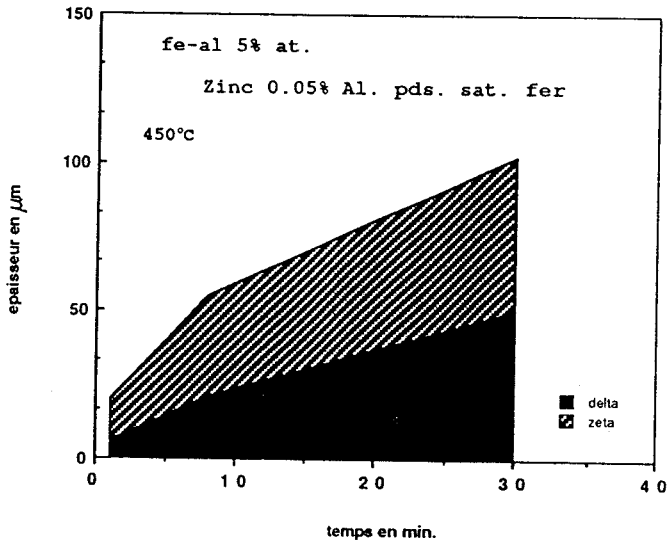
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fer-Al à 5 % d'Al. at. dans du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids, saturé en Fer.





BU LILLE





*** Echantillon : AL5 460 30M ZA5 ***

** 150 points ** Analyse n°: T 21

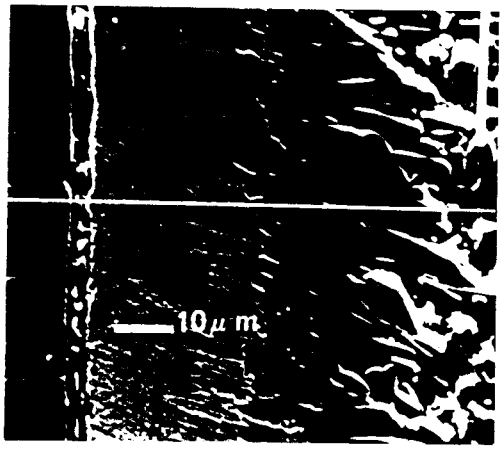
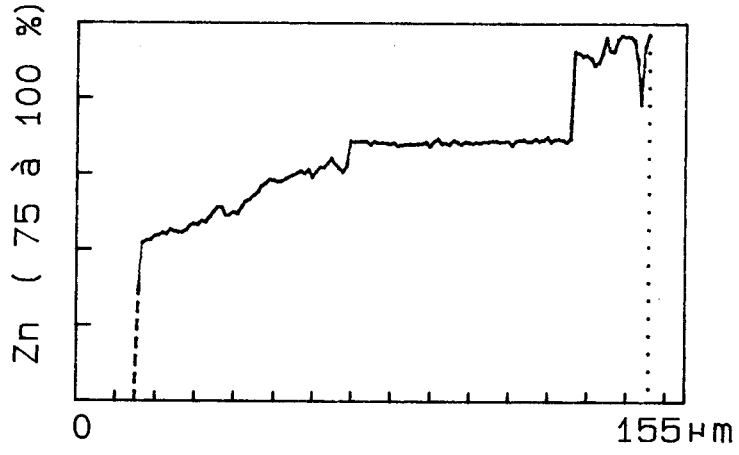
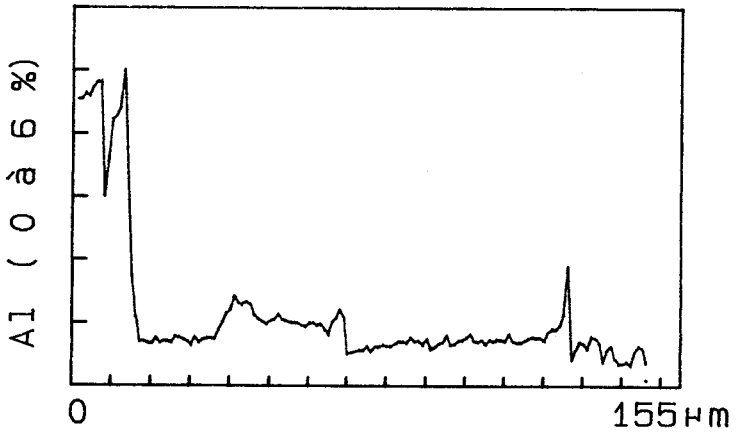
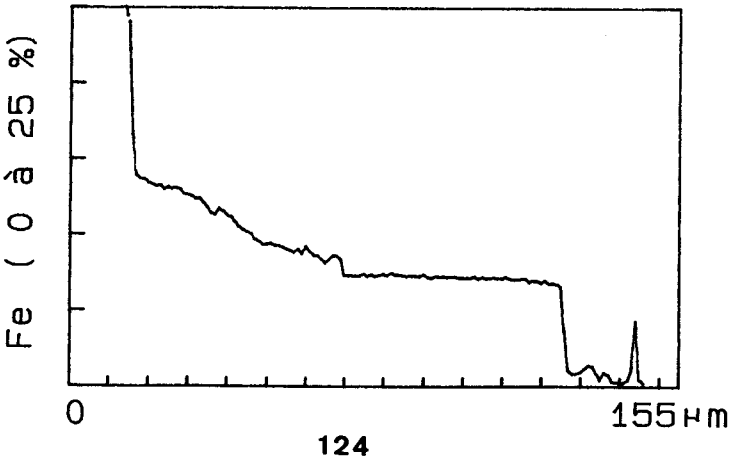


Figure 34







Finalement, au bout de 30 minutes, nous obtenons un revêtement de morphologie identique à celle que nous avions observée sur le même alliage traité dans du Zinc pur saturé en Fer.

La composition de δ en équilibre avec Γ est dans les deux cas de 0.75 at % ; par contre, les épaisseurs totales sont différentes. L'addition d'Aluminium au bain rend difficile la cristallisation et la croissance de ζ, entraînant une diminution de l'épaisseur totale du revêtement.

La présentation dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Al (figure 35) montre

- que le chemin de diffusion traverse les domaines α, Γ, δ, ζ, et η.

- que la solubilité du Zinc dans la phase α Fe-Al est faible (1.07 at % soit 1.25 masse %).

- que les phases δ et ζ contiennent plus de Fer que ne l'indique le diagramme proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

Ces observations sont les mêmes que celles que nous avions faites après traitement du même alliage à 5 at. % Al dans du Zinc pur.

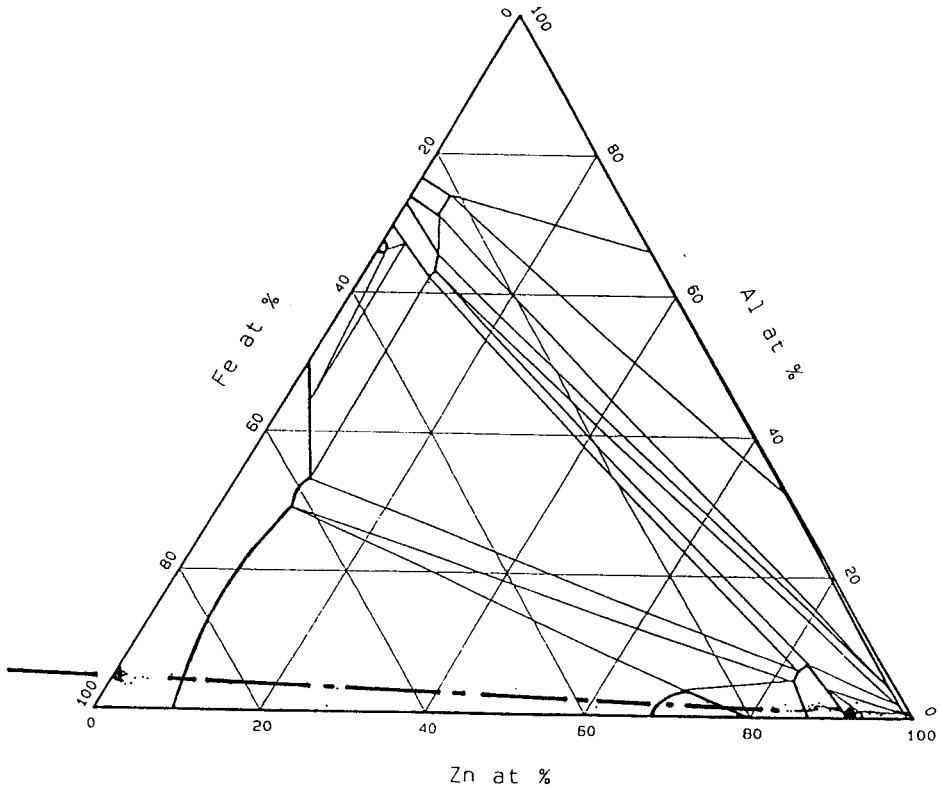
3.2.2.2. Variation du potentiel chimique de l'Aluminium dans δ

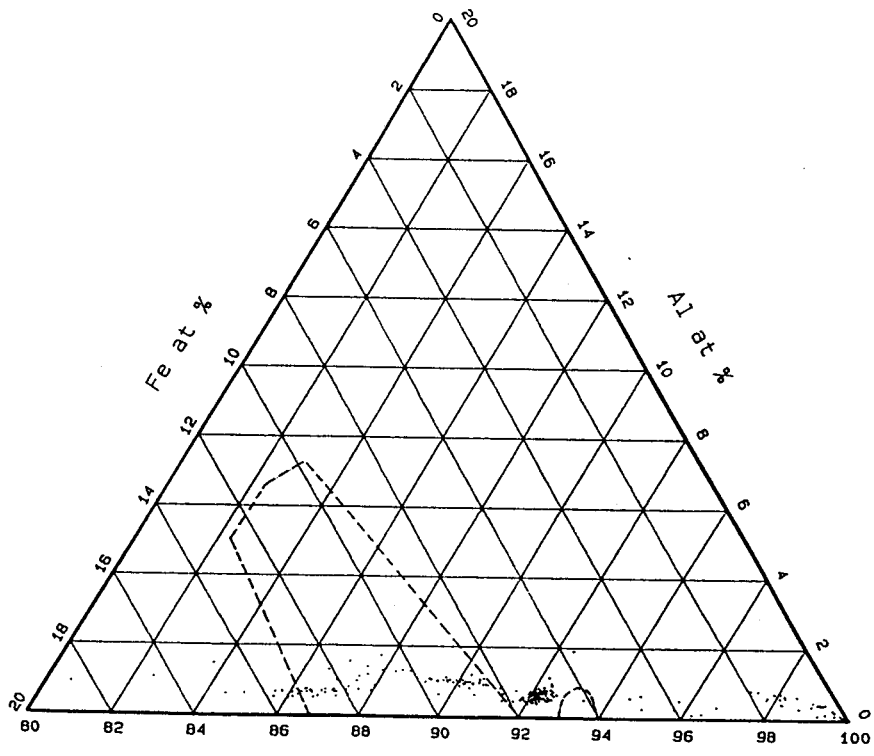
Dans notre conclusion du chapitre 1, nous avons indiqué que nous étions en mesure de calculer les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium pour chaque point d'un chemin d'analyse qui passerait par les domaines α Fe-Al, δ Fe-Zn-Al et liquide Fe-Zn-Al.

Figure 35

Alliage Fe-Al à 5 at.% Al dans du Zinc à 0.05 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C.

Chemins de diffusion.





L'utilisation fréquente de ces calculs dans la suite de nos travaux nécessite quelques explications que nous exposons à travers un exemple.

Nous présentons figure 34 les variations de composition dans le revêtement, le long d'un trajet d'analyse.

Nous allons sélectionner et isoler les points correspondant aux domaines à étudier, par exemple les points d'analyse n° 21 à 73 du domaine δ.

L'ensemble de ces points est représenté par la zone hachurée de la figure 36.

Pour chaque point, nous calculons l'enthalpie libre G de la phase correspondante (ici δ), ainsi que les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium.

Les résultats sont présentés figure 37.

Afin de permettre des comparaisons rapides, toutes les courbes sont tracées avec la même échelle, les ordonnées variant de 0 à - 80000 J/mol et nous positionnons à droite de la figure le potentiel chimique de l'Aluminium que nous avons calculé pour chaque alliage liquide saturé en Fer (Tableau 15).

L'application au chemin d'analyse de la figure 37 correspondant à la traversée de la couche δ du revêtement de l'alliage à 5 at. % Al traité 30 minutes dans du Polygalva saturé en Fer conduit aux observations suivantes :

- le potentiel chimique de l'Aluminium augmente brutalement lorsque nous passons du substrat à δ (côté Γ), puisqu'il varie de - 85448 J/mol (Tableau 12) à - 57648 J/mol (point 21 de la traversée).

Variation des concentrations atomiques

Fe, Zn, Al dans Delta

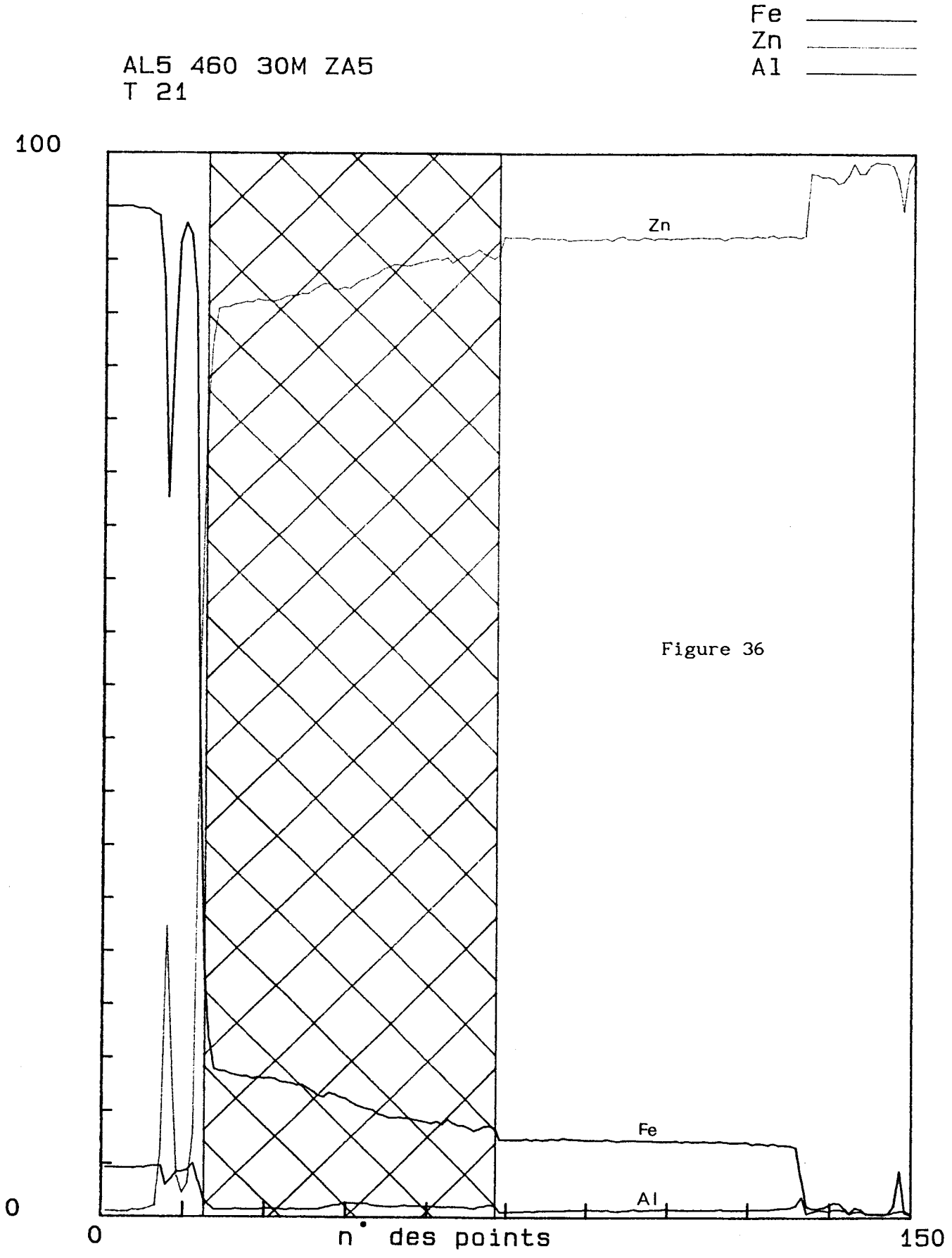
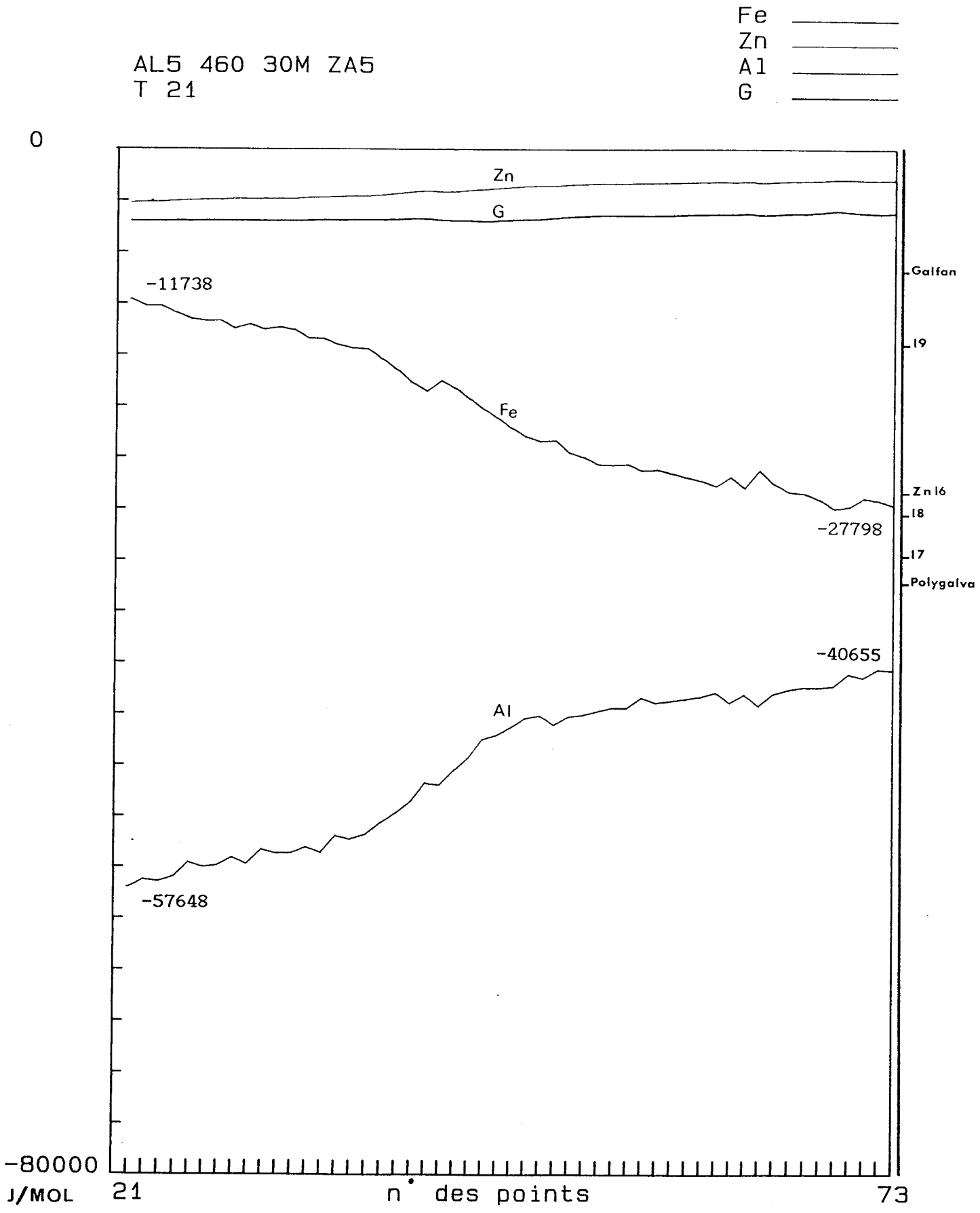


Figure 36

Variation des potentiels chimiques

Figure 37

Fe, Zn, Al dans Delta



- il croît dans δ à partir de l'interface Γ-δ vers l'interface δ-ζ et augmente fortement lors de la transition δ compacte δ palissade.

- remarquons enfin qu'il reste inférieur dans δ côté ζ (- 40655 J/mol) à celui du bain Polygalva (- 33959 J/mol).

Si nous faisons abstraction des 2 phases Γ et ζ, l'évolution du potentiel chimique de l'Aluminium montre clairement que cet élément va diffuser du liquide vers le substrat lors de la réaction entre cet alliage à 5 at. % Al et le Polygalva.

- le potentiel chimique du Fer diminue fortement de - 358 J/mol dans le substrat (tableau 12) à - 11738 J/mol dans δ côté Γ et décroît ensuite dans δ jusqu'à - 27798 J/mol à l'interface δ-ζ.

Cette valeur reste très supérieure au potentiel chimique du Fer dans le bain Polygalva qui est de - 41024 J/mol (Tableau 15).

Au cours de la réaction, le Fer diffuse donc du substrat vers le liquide et la grande différence de son potentiel chimique dans le substrat et dans le liquide constitue un des "moteurs" essentiels de la réaction.

- le potentiel chimique du Zinc augmente lors du passage du substrat à δ pour atteindre - 4260 J/mol et croît ensuite jusqu'à - 2417 J/mol à l'interface δ-ζ, valeur très inférieure à celle du bain qui est de - 1401 J/mol (Tableau 15).

Le Zinc diffuse donc du liquide vers le substrat et comme pour le Fer, sa forte différence de potentiel chimique entre le liquide et le substrat est le moteur de la réaction.

3.2.2.3. Alliage à 29 at. % Aluminium

Nous présentons figure 38 les revêtements obtenus pour des temps de galvanisation de 1, 8 et 30 minutes.

Quel que soit le temps de réaction, le revêtement a pour la première fois une morphologie nettement différente de celles observées jusqu'à présent.

Dès la première minute la couche δ est prépondérante et la cristallisation de ζ est rendue à ce point difficile par la présence de l'Aluminium que cette phase ne se présente plus sous la forme des grands cristaux habituels.

Au bout de 30 minutes nous obtenons un revêtement dont l'épaisseur est remarquablement constante, constitué essentiellement de δ et, à l'interface solide-liquide, d'une alternance très régulière de petits cristaux de ζ et de δ.

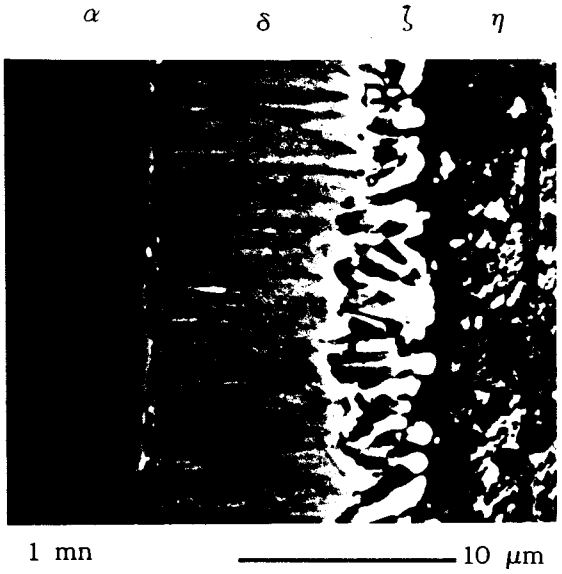
Côté substrat, la phase Γ n'existe pas.

Le même Alliage à 29 at. % Al traité 30 minutes dans du Zinc pur avait un revêtement classique α, δ, ζ, η de 130 microns d'épaisseur. L'effet conjoint de l'Aluminium dans le bain et dans le substrat conduit cette fois-ci à la quasi disparition de ζ et entraîne une réduction très spectaculaire de l'épaisseur totale du revêtement qui n'est plus pour le même temps que de 48 μm.

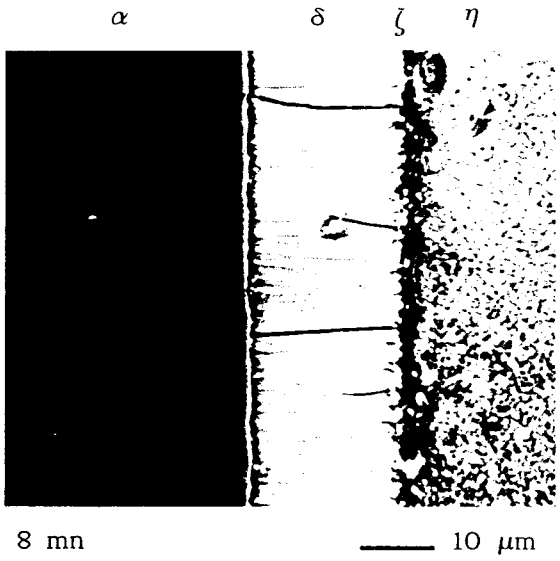
Les profils de concentrations (figure 39) indiquent pour l'Aluminium une teneur qui varie dans δ de 4, 3 at. % côté substrat à 1.95 at. % côté ζ.

Figure 38

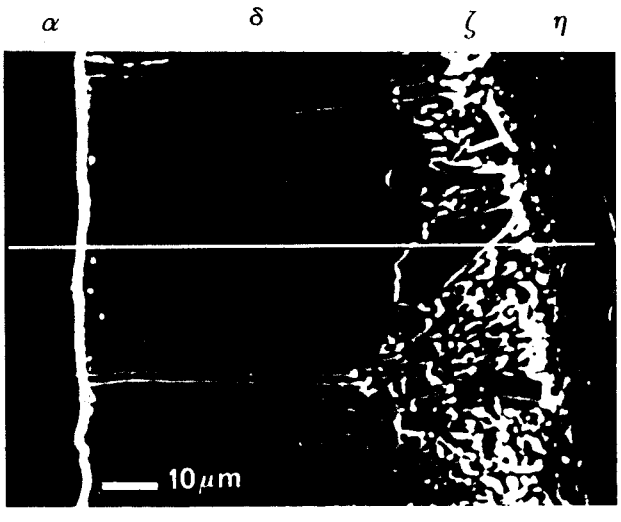
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al à 29 % d'Al. at. dans du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids saturé en Fer.



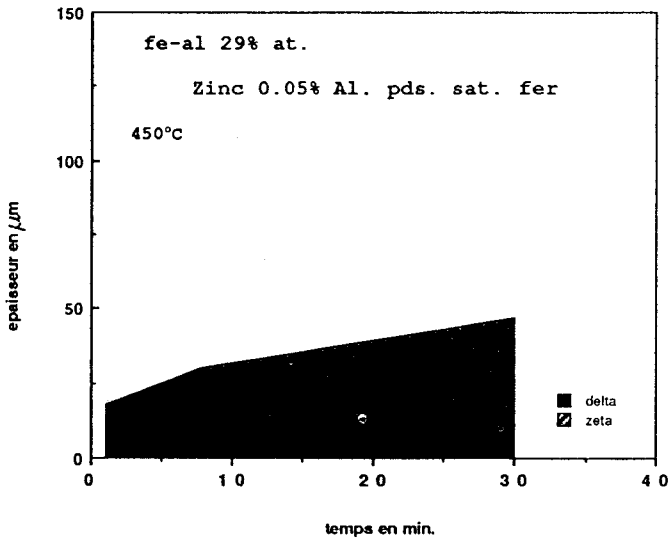
1 mn — 10 μm



8 mn — 10 μm

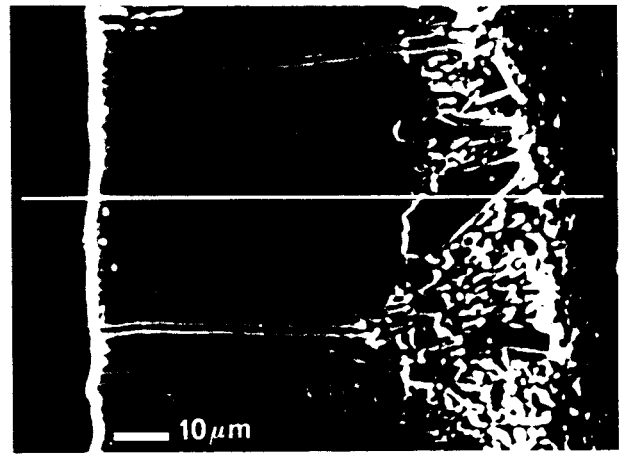


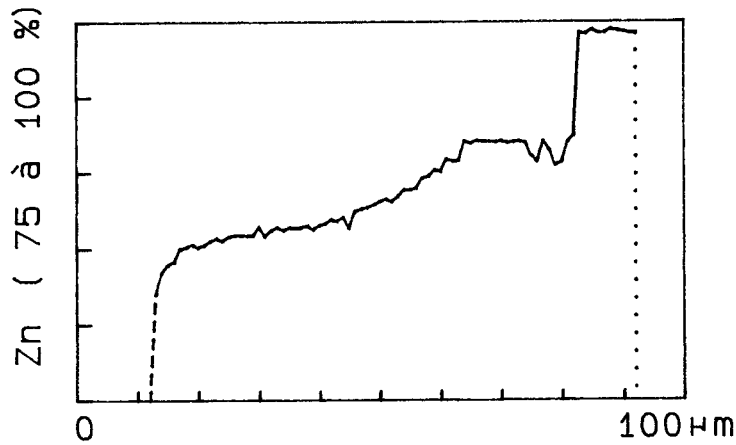
30 mn — 10 μm

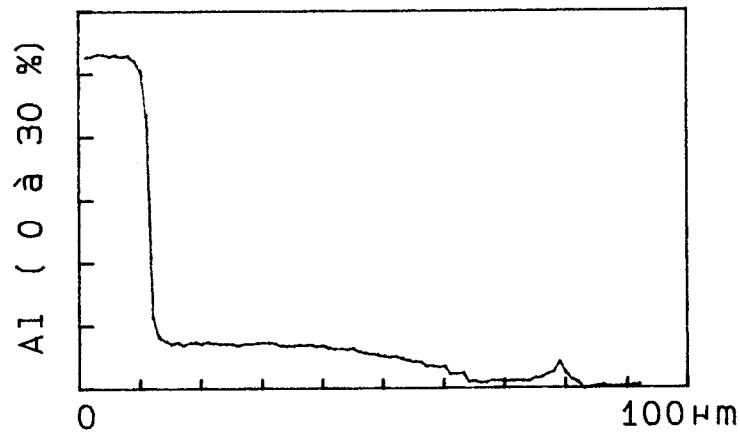


*** Echantillon : AL29 460 30M ZA5 ***

** 92 points ** Analyse n° : T 46







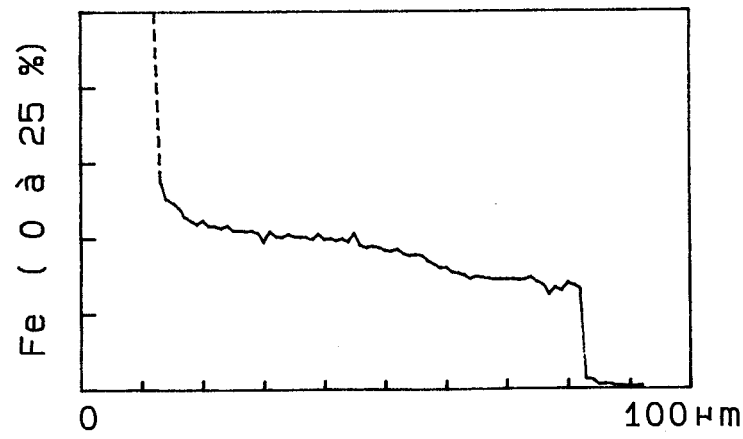


Figure 39

Le long de ce trajet d'analyse, nous calculons pour chaque point de δ les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium.

Les résultats sont représentés figure 40.

Comparés à ceux de la figure 37, ils montrent que l'augmentation de la teneur en Aluminium du substrat de 5 à 29 at % a un effet important sur les potentiels chimiques ; ceci s'explique par le fait que le potentiel chimique de l'Aluminium dans l'alliage croît de - 85448 J/mol pour 5 at. % à - 58331 J/mol pour 29 at. % .

Dès les premières secondes, et tout au long de la réaction, la teneur en Aluminium de δ côté substrat reste de l'ordre de 4.3 at. % et côté ζ de 2 at. % .

Les potentiels chimiques de l'Aluminium correspondant sont de - 42536 J/mol et - 36716 J/mol.

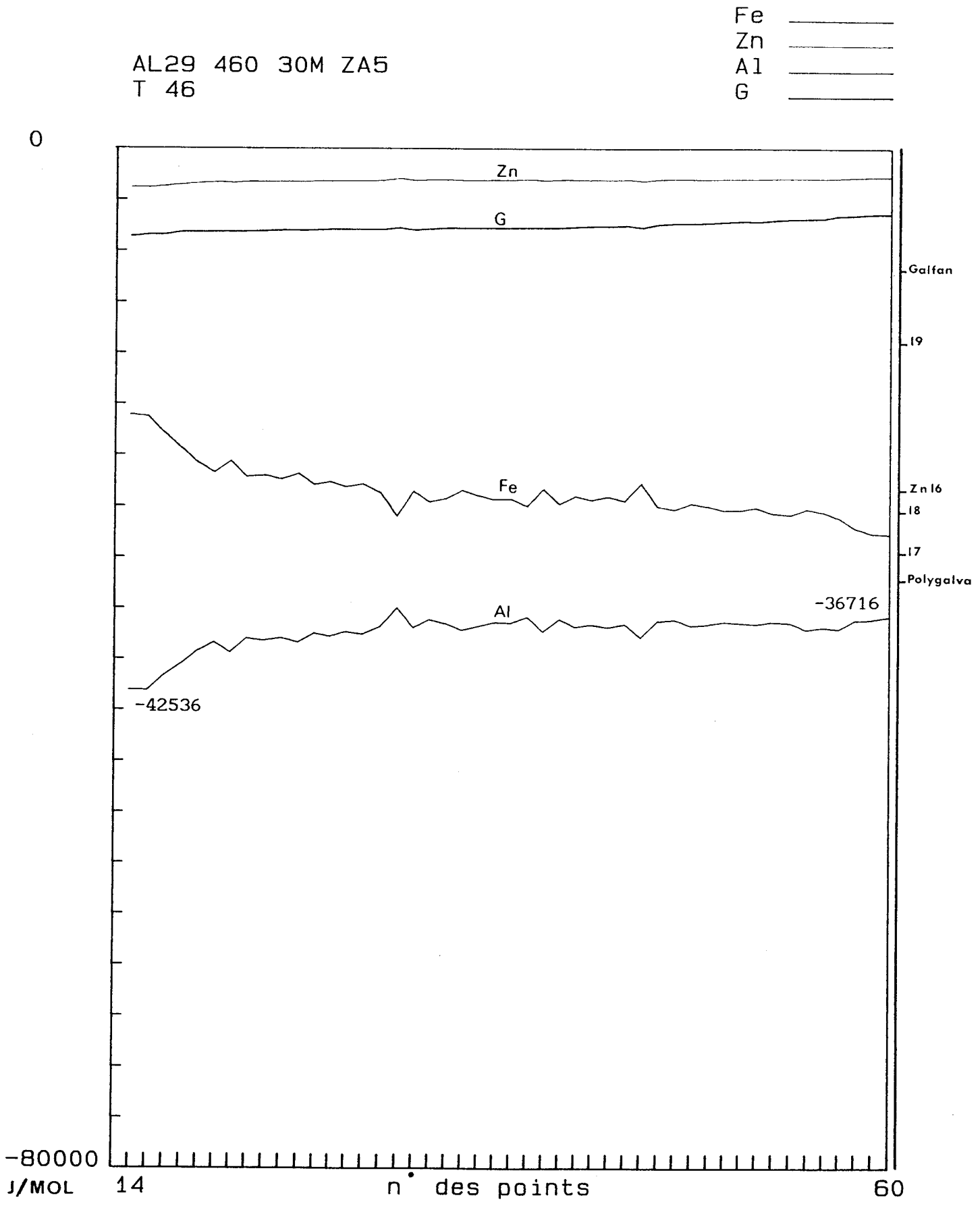
Nous remarquons qu'à partir du quart de l'épaisseur de δ, en se déplaçant vers le liquide, le potentiel chimique de l'Aluminium reste constant.

Le potentiel chimique de l'Aluminium dans le liquide (- 33959 J/mol) est toujours supérieur à celui de δ, mais la différence est faible et la pénétration de l'Aluminium dans le revêtement à partir du bain est beaucoup moins importante qu'elle ne l'était pour l'alliage à 5 at. % .

La teneur en Aluminium à l'interface δ-liquide reste donc forte et est directement responsable de la difficulté de cristallisation de ζ.

Variation des potentiels chimiques Figure 40

Fe, Zn, Al dans Delta



L'appauvrissement en Aluminium du bain se fera très lentement et il sera nécessaire que la réaction se poursuive très longtemps pour que nous arrivions à la formation d'une couche uniforme et étanche de ζ comme permet de le prévoir l'interprétation du diagramme Fe-Zn-Al pour des traitements dans du Polygalva.

La galvanisation de l'alliage à 29 at. % d'Al dans un bain Polygalva a un caractère tout à fait particulier en ce sens que les compositions du substrat d'une part et du bain d'autre part contribuent à former une couche δ dans laquelle le potentiel chimique de l'Aluminium est quasiment constant et reste tout au long de la réaction légèrement inférieur à celui du liquide.

L'apport en Aluminium à partir de ce dernier sera faible et se fera de façon très régulière.

L'évolution de composition du bain sera lente et permettra de maintenir à l'interface solide-liquide une teneur suffisamment élevée pour inhiber presque totalement la cristallisation de ζ.

Nous représentons figure 41 le chemin de diffusion correspondant au trajet d'analyse de la figure 39.

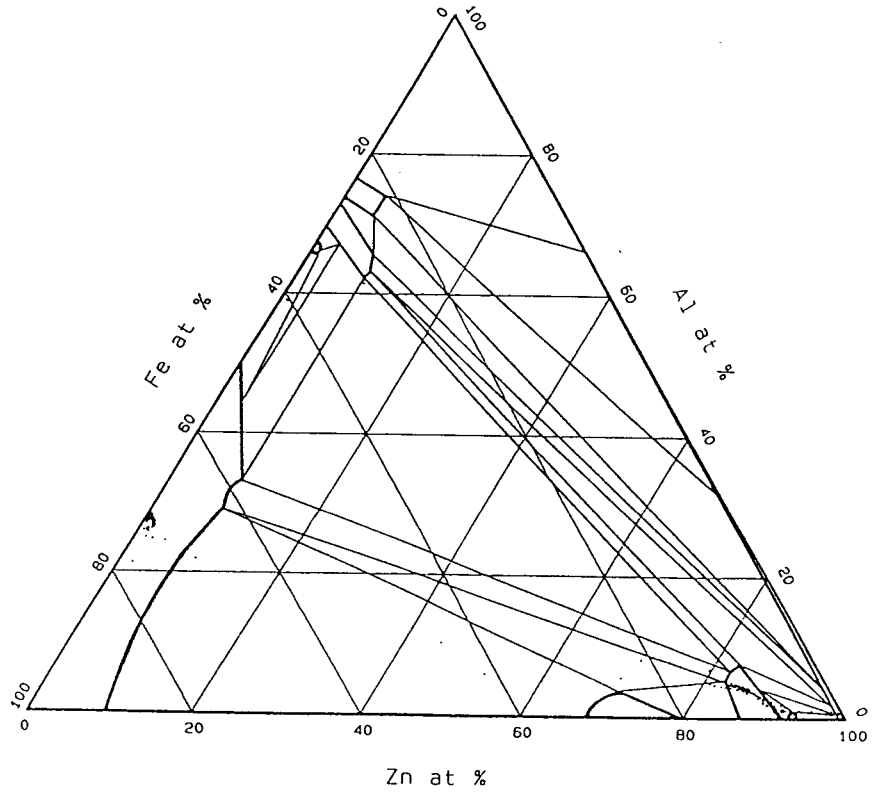
Nous observons comme pour l'alliage à 29 at. % Al traité dans du Zinc pur que le chemin de diffusion passe bien au-delà du domaine Γ et que cette phase n'existe pas.

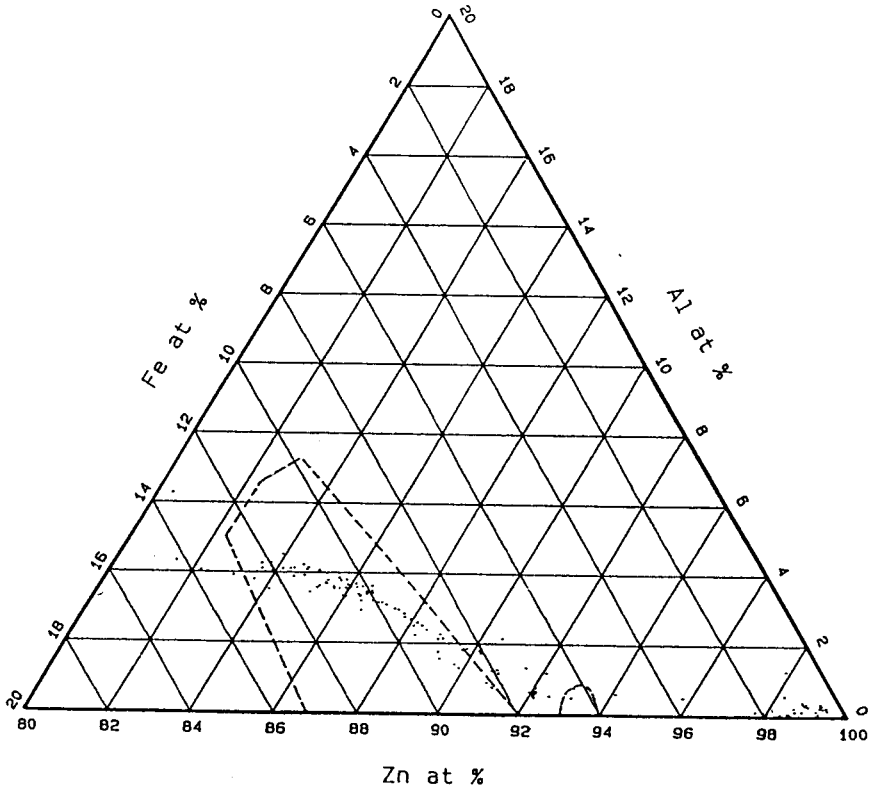
Nous constatons toujours la faible solubilité du Zinc dans α Fe-Al (0.932 at. % soit 1.23 masse %), et les fortes teneurs en Fer dans δ et ζ par rapport aux données de UREDNICEK et KIRKALDY.

Figure 41

Alliage Fe-Al à 29 at.% Al dans du Zinc à 0.05 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C.

Chemin de diffusion.





3.2.2.4. Alliage à 36 at. % Aluminium

Quelque soit le temps de traitement 1, 8 ou 30 minutes, le revêtement n'est constitué que de la phase δ (figure 42).

La disparition totale de ζ entraîne une réduction spectaculaire de l'épaisseur du revêtement qui ne mesure que 42 micromètres.

Après 30 minutes de réaction, celui-ci semble être constitué de deux couches superposées d'épaisseur sensiblement égale.

Le trajet d'analyse de la figure 43 montre que la teneur en Aluminium de δ dans la première couche décroît de 4.79 à 3.67 at. % puis augmente de 3.67 à 4.6 at. % et décroît finalement dans la deuxième couche de 4.6 à 2 at. % .

Nous avons calculé et représenté figure 44 les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium le long de ce trajet.

Le potentiel chimique de l'Aluminium de l'Alliage à 36 at % Al est élevé (- 50625 J/mol. Tableau 12).

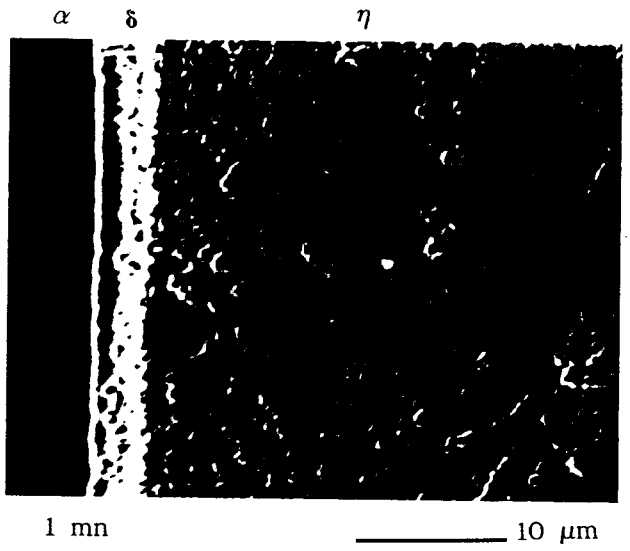
Au cours des dix premières minutes de la réaction, δ riche en Aluminium cristallise à partir du substrat sur une épaisseur de 25 μm environ.

La composition de cette phase varie de 4.79 à 4.6 at. % Al et le potentiel chimique de l'Aluminium de - 42168 à - 31090 J/mol. Cette dernière valeur est supérieure à celle du point caractéristique n° 17 (figure 20 et Tableau 15).

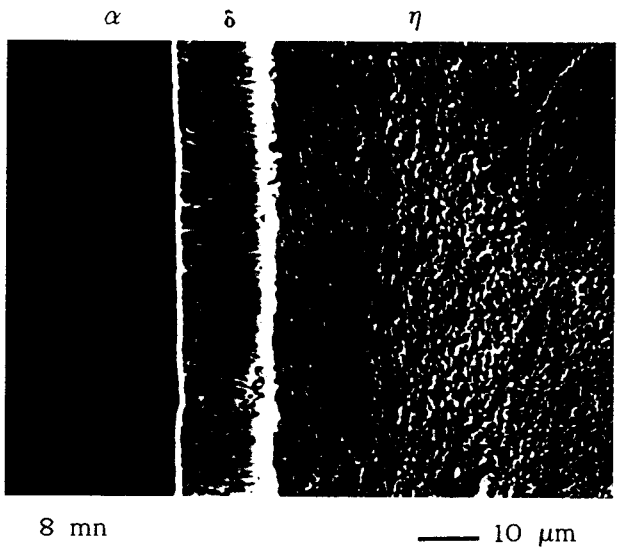
Cette première phase de la cristallisation correspond à la première couche observée dans le revêtement.

Figure 42

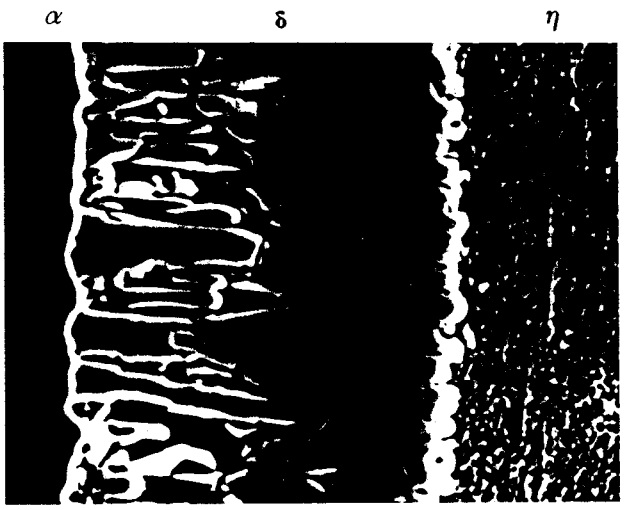
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al. à 36 % d'Al. at. dans du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids, saturé en Fer.



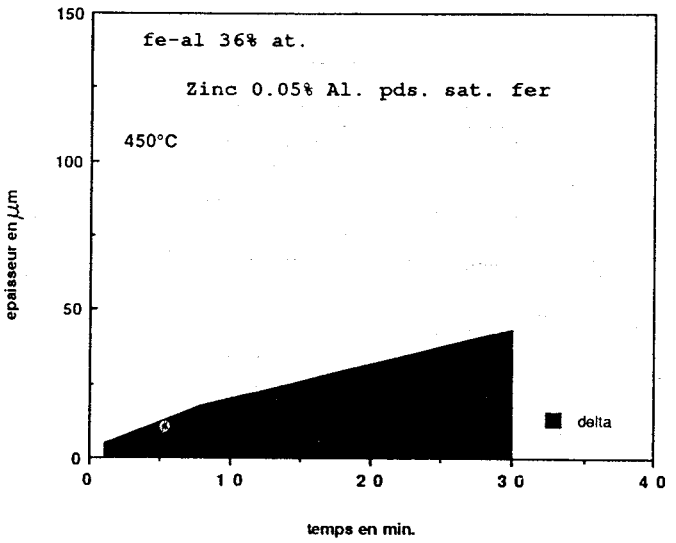
1 mn — 10 µm



8 mn — 10 µm



30 mn — 10 µm



*** Echantillon : AL36 460 30M ZA5 ***

** 142 points ** Analyse n°: T 50

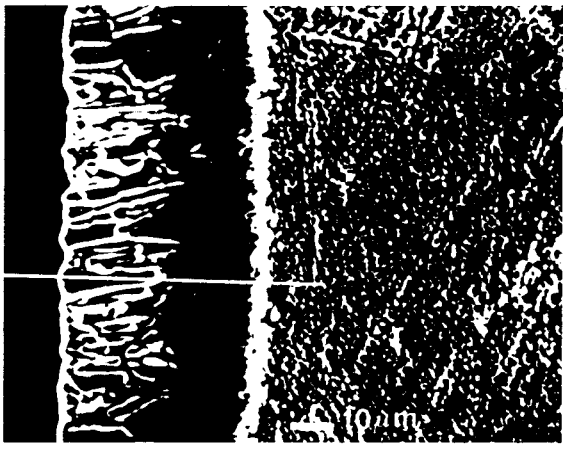
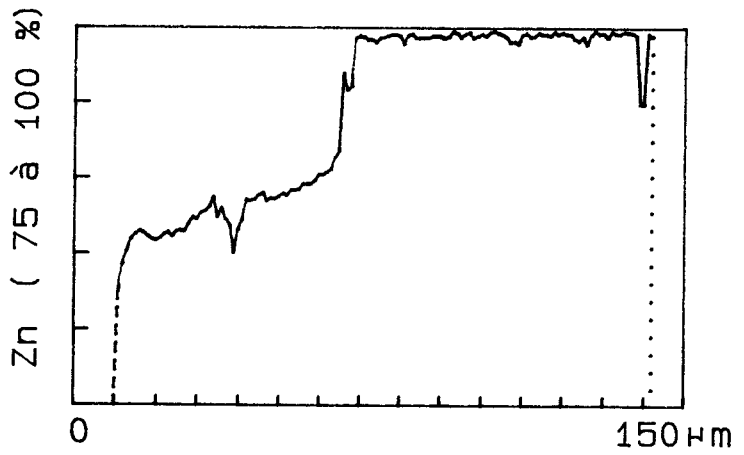
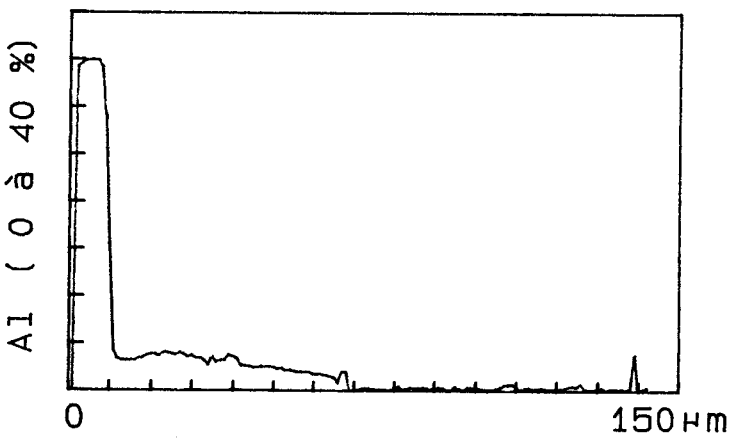
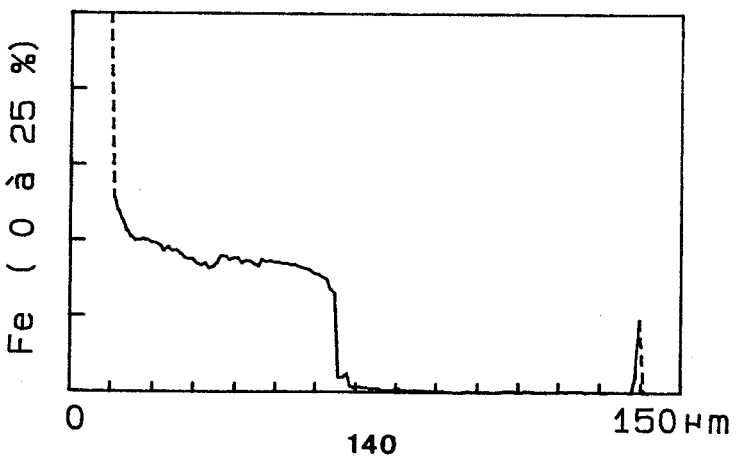


Figure 43

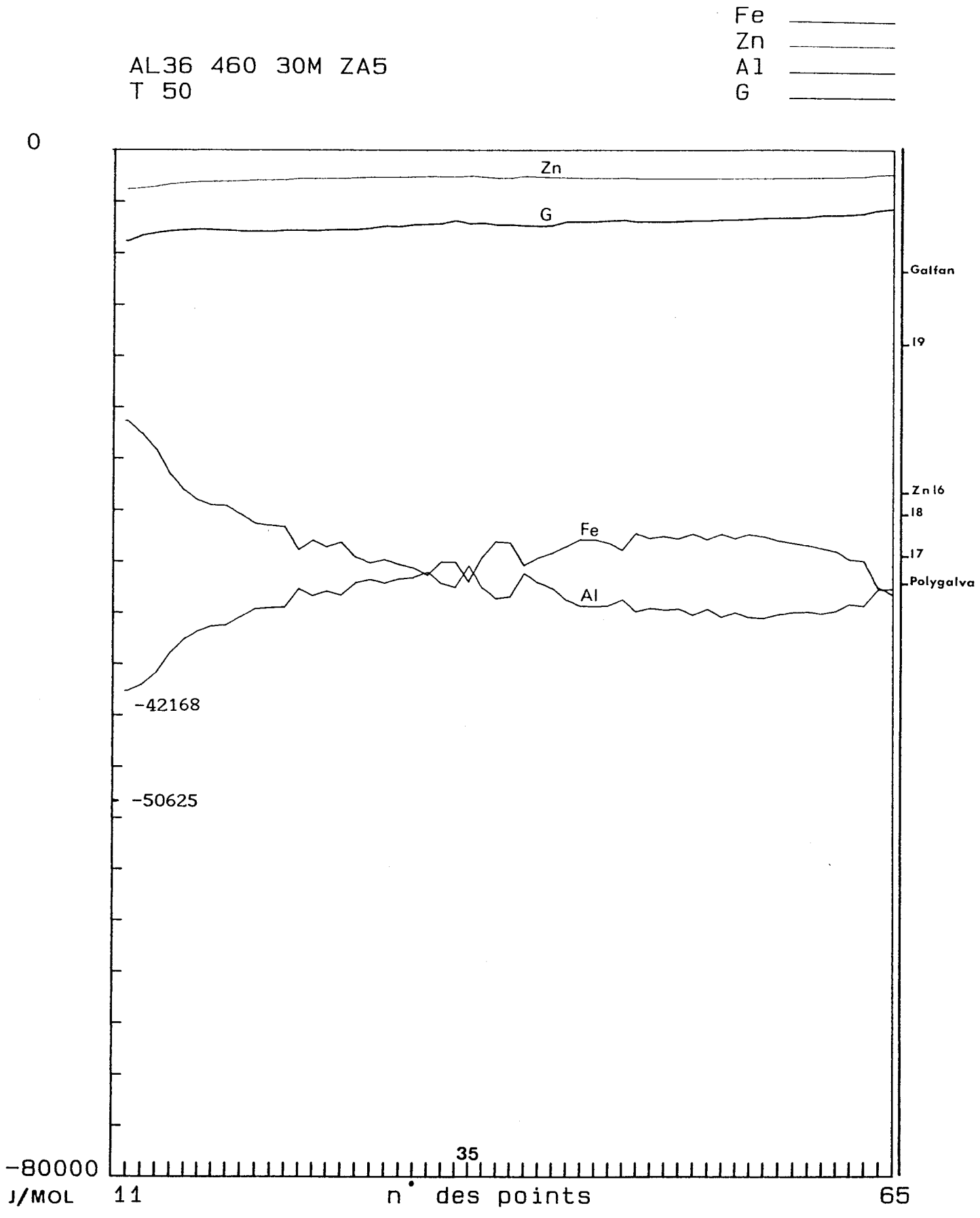






Variation des potentiels chimiques Figure 44

Fe, Zn, Al dans Delta



A ce stade de la réaction et à l'interface δ-liquide, le potentiel chimique de l'Aluminium de δ est supérieur à celui du bain. L'Aluminium diffuse alors dans le liquide.

Les interactions Fer-Aluminium étant fortement attractives et les intéractions Zinc-Aluminium répulsives, l'Aluminium reste au voisinage immédiat de l'échantillon de telle sorte que la concentration du bain dépasse localement 0.169 at. % Al correspondant au point n° 17 de la figure 20, entraînant une sursaturation en Fer du liquide.

C'est cette sursaturation qui va provoquer la germination et la croissance des cristaux de δ qui constituent la deuxième couche du revêtement.

La formation rapide de ces cristaux consomme de l'Aluminium et ramène la composition du liquide en dessous du point 17.

La variation de composition de cette deuxième couche de 4.6 à 2 at. % Al, conduit à un potentiel chimique de l'Aluminium constant dans δ et très légèrement inférieur à celui du liquide (figure 44, points 35 à 65).

Si la réaction se prolonge, l'Aluminium va diffuser du liquide vers le revêtement.

L'appauvrissement lent en Aluminium du bain conduira à terme à la cristallisation de ζ comme permet de le prévoir la lecture du diagramme Fer-Zinc-Aluminium pour les traitements effectués dans un bain de type Polygalva.

Afin de confirmer cette explication, nous avons traité un échantillon d'alliage à 36 at. % Al dans un bain Polygalva saturé en Fer, de très petite dimension.

La taille du bain a été réduite de manière à ce qu'il soit rapidement appauvri en Aluminium pour permettre la cristallisation de ζ après avoir contribué à la cristallisation des deux couches de δ.

Le résultat présenté figure 45 vérifie notre explication.

Le tracé figure 46 du chemin de diffusion correspondant au trajet d'analyse de la figure 43 montre :

- à nouveau la faible solubilité du Zinc dans l'alliage Fer-Al à 36 at. % Al traité 30 minutes dans le Polygalva (elle n'est que de 1.25 at % Zn soit 1.70 masse %).

- que les deux phases Γ et ζ ne sont pas traversées, les couches correspondantes ne se développant pas.

- que le domaine δ est plus riche en Zinc que ne le prévoit le diagramme d'équilibre proposé par UREDNICEK KIRKALDY.

3.2.2.5. Conclusion :

L'addition de 0.05 masse % Al au bain de Zinc a un effet important sur la galvanisation des Alliages Fer-Aluminium à 5, 29 et 36 at. % Al.

Pour mettre en évidence cet effet, nous rassemblons figures 47 et 48 les résultats obtenus en bain de Zinc pur et en bain Polygalva.

Comme nous l'avons dit précédemment, dans le cas des galvanisations en bain de Zinc pur, une augmentation de la teneur

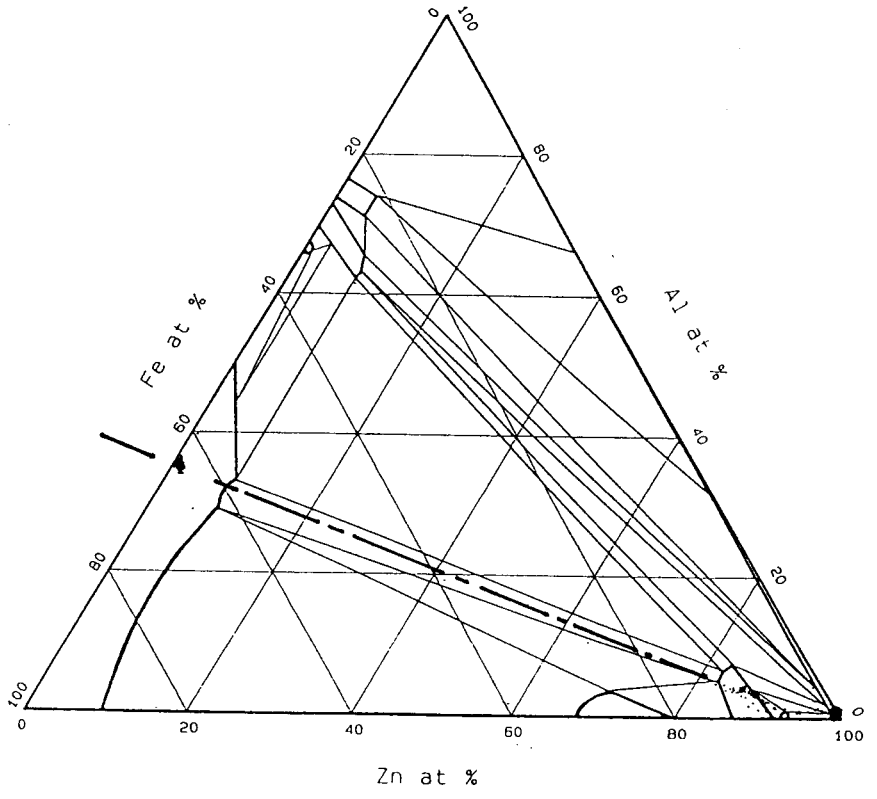
Figure 45

Alliage Fe-Al à 36 at.% Al, traité 45 min
à 450°C dans un bain Polygalva saturé en Fer.

Figure 46

Alliage Fe-Al à 36 at.% Al dans du Zinc à 0.05 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C.

Chemins de diffusion.



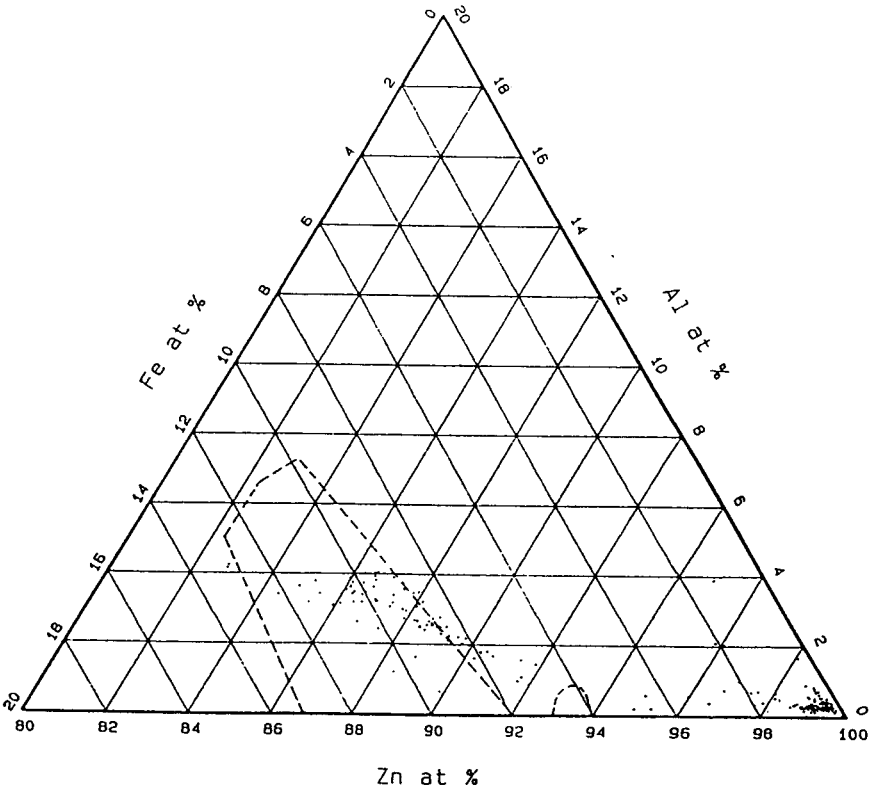
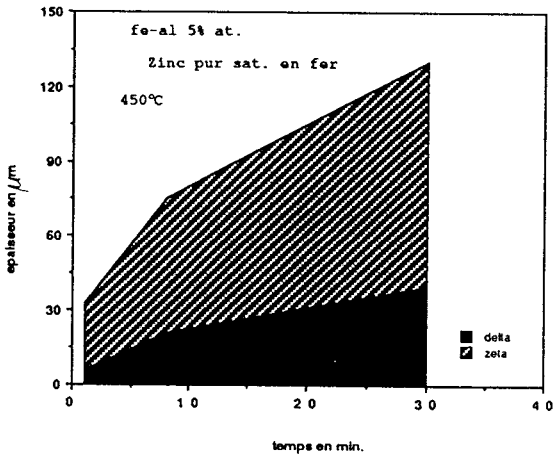
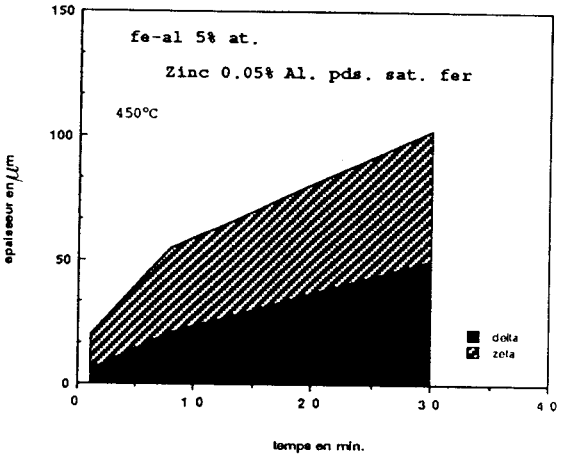
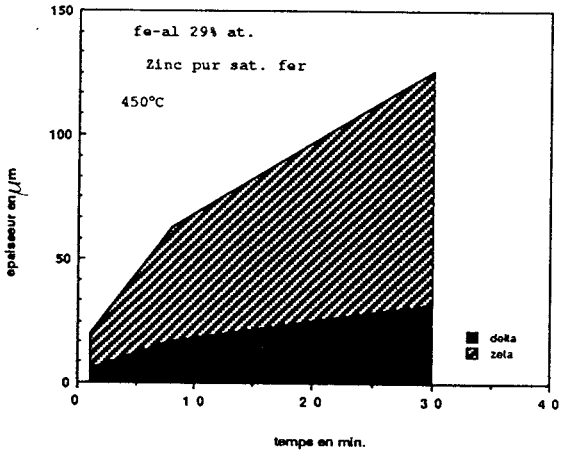


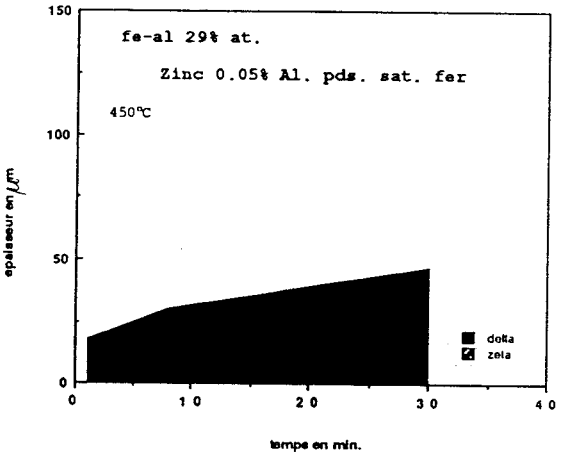
Figure 47

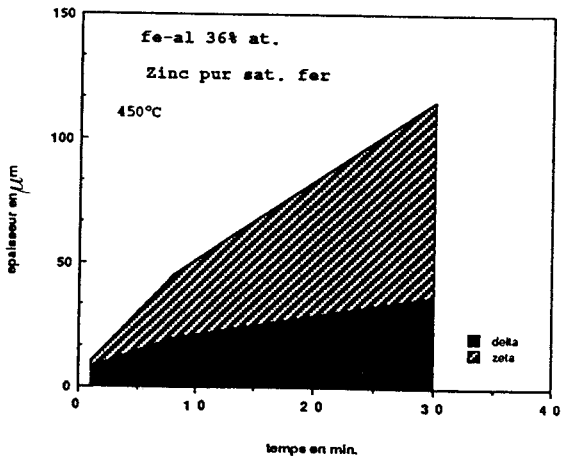
Schématisation des morphologies de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliages Fe-Al dans du Zinc pur et du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids, saturés en Fe.











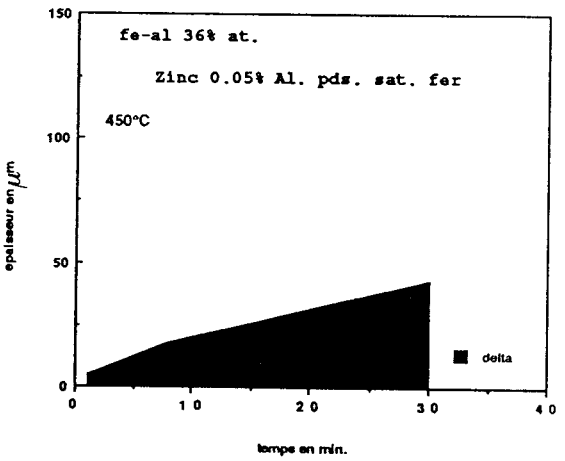
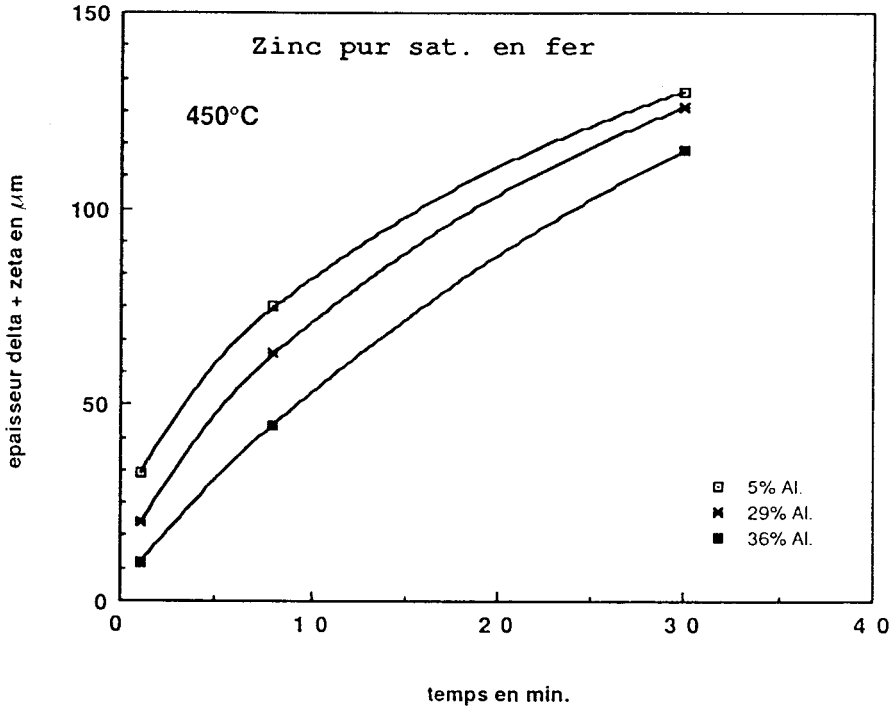
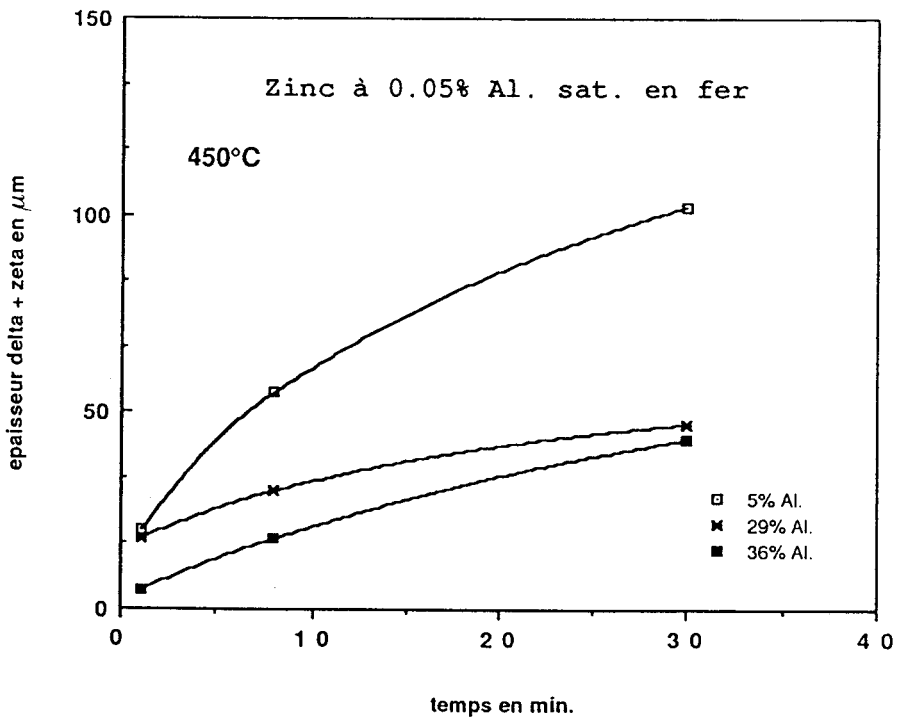


Figure 48

Schématisation des morphologies de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliages Fe-Al dans du Zinc pur et du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids, saturés en Fe.





en Aluminium du substrat modifie légèrement la composition du liquide ce qui contribue à géner la cristallisation de ζ et en conséquence à diminuer l'épaisseur totale du revêtement.

L'ajout de 0.05 masse % Al au liquide accentue encore ce phénomène pour les faibles teneurs en Aluminium du substrat jusqu'à entraîner la disparition complète de ζ au delà de 29 at. % Al dans l'alliage.

Cette composition caractéristique de 29 at. % correspond à un potentiel chimique de l'Aluminium dans δ pratiquement constant et légèrement inférieur à celui du bain ce qui permet de maintenir à l'interface revêtement-liquide une concentration en Aluminium suffisamment élevée pour inhiber presque complétement la cristallisation de ζ.

Dans le cas de la galvanisation de l'alliage à 36 at. % Al, l'effet conjoint de l'Alumnium du substrat et du liquide est tel qu'au cours des premières minutes de la réaction, le potentiel chimique de l'Aluminium dans δ à l'interface δ-liquide est supérieur à celui du bain.

Ceci entraîne la diffusion de l'Aluminium de δ vers le liquide.

Cet enrichissement du Zinc au-delà de 0.169 at. % au voisinage de l'échantillon crée une sursaturation en Fer qui provoque une cristallisation de δ à partir du liquide.

Après 30 minutes de réaction, ce processus donne finalement naissance à un revêtement particulier constitué d'une double couche δ.

Les galvanisations dans un bain de type Polygalva doivent conduire au regard du diagramme Fer-Zinc-Aluminium à un équilibre ζ-Liquide pour des temps longs.

Cette observation nous conduit à dire que les morphologies que nous avons observées pour les alliages à 29 et 36 at. % correspondent à un état métastable.

La superposition de l'ensemble des chemins de diffusion (figure 49) indique :

- que la solubilité du Zinc dans les alliages Fe-Al est faible pour des temps de galvanisation courts.

- que la composition de ζ est décalée du côté des fortes teneurs en Fer et que cette phase contient peu d'Aluminium.

- que la phase δ est beaucoup plus riche en Fer et en Zinc que ne l'indique le diagramme proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

3.2.3. Essais réalisés en bain de Zinc + 0.16 masse % Al saturé en Fer.

Nous avons galvanisé du Fer pur et deux alliages à 5 et 36 at. % Al dans du Zinc contenant 0.16 masse % Al (0.386 at. %), saturé en Fer.

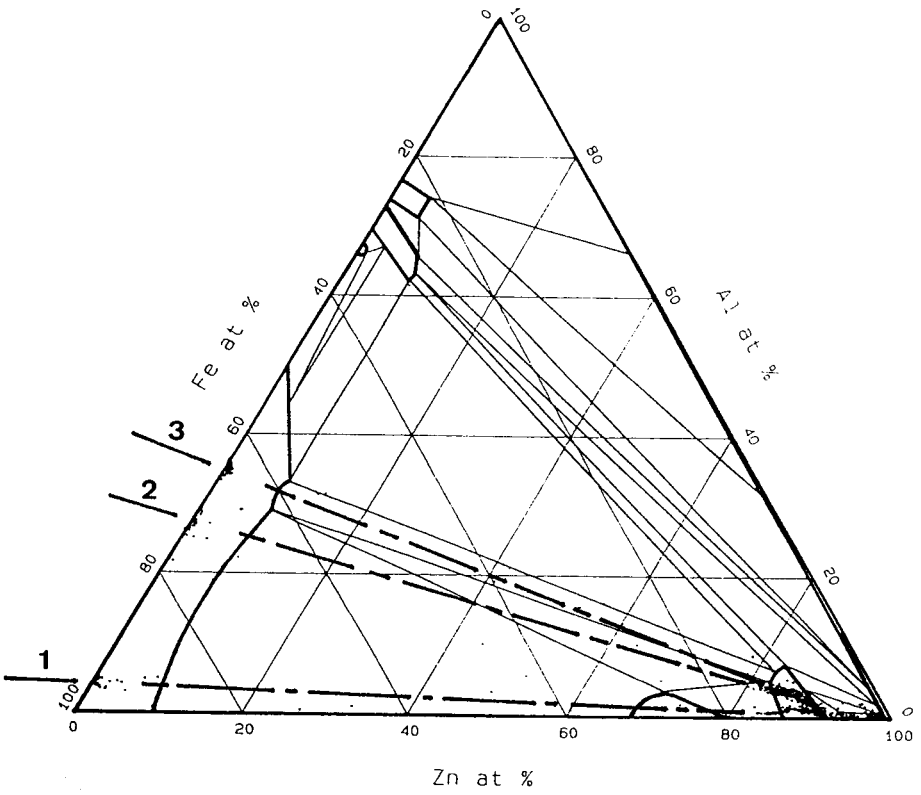
Les morphologies des revêtements obtenus sont présentées figure 50.

Nous montrons figure 51 le point représentatif de ce type de bain dans le diagramme Fer-Zinc-Aluminium. (Point A).

Alliages Fe-Al traités dans du Zinc à 0.05 % d'Al. en poids, saturé en Fer, à 450°C.

Chemins de diffusion

Figure 49



1. 5 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.
2. 29 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.
3. 36 % d'Al. at. traité 1. 8 et 30 mn.

(les tracés 1. 8 et 30 mn sont superposés).

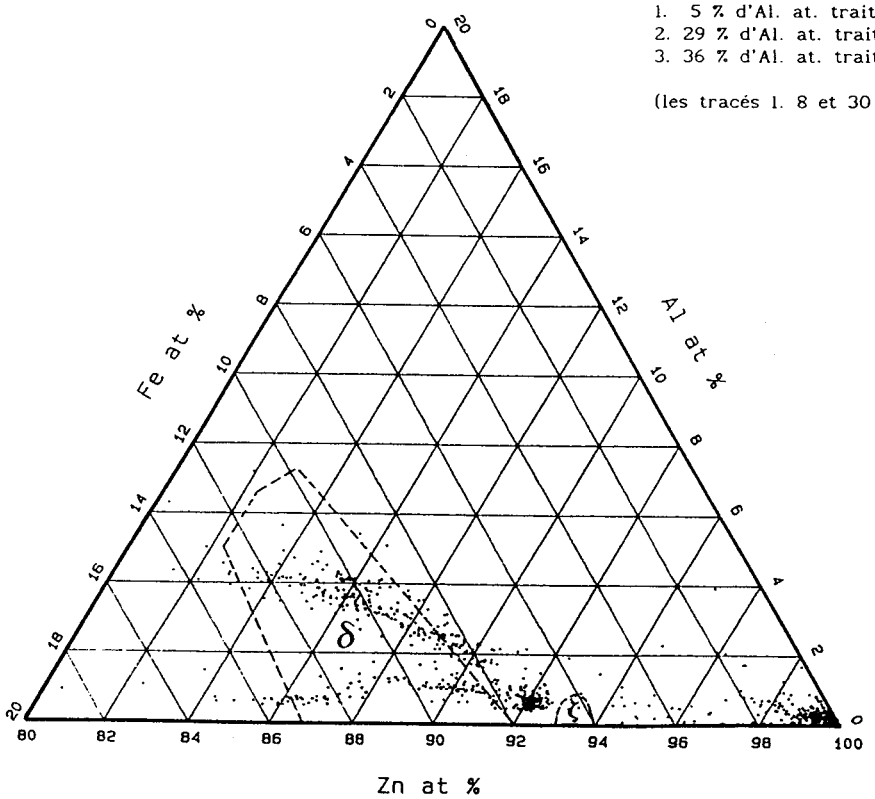
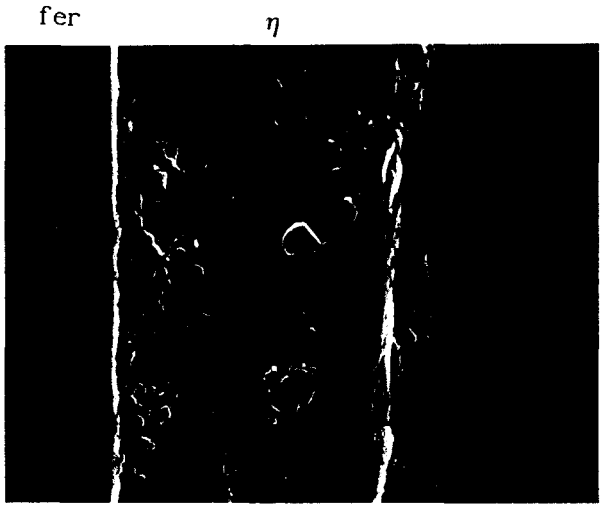
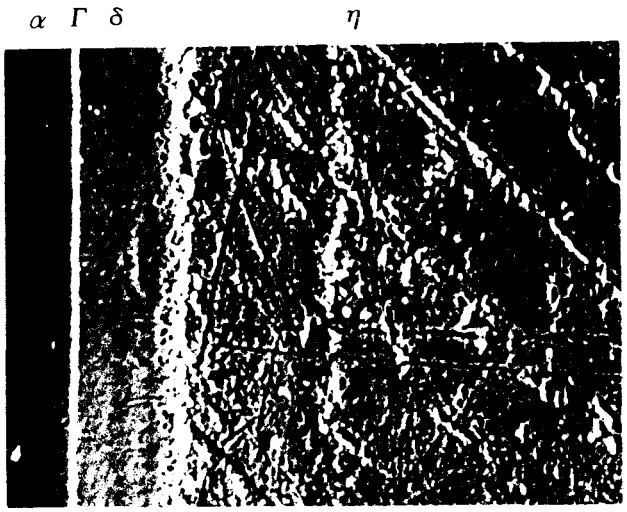


Figure 50

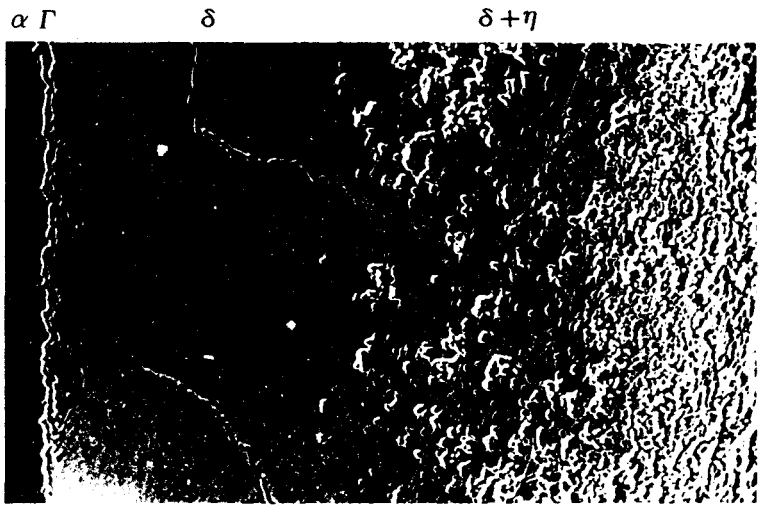
Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C de Fer pur et d'alliages Fer-Al à 5% et 36 % d'Al. at. dans du Zinc à 0.16 % d'Al. en poids, saturé en Fer.



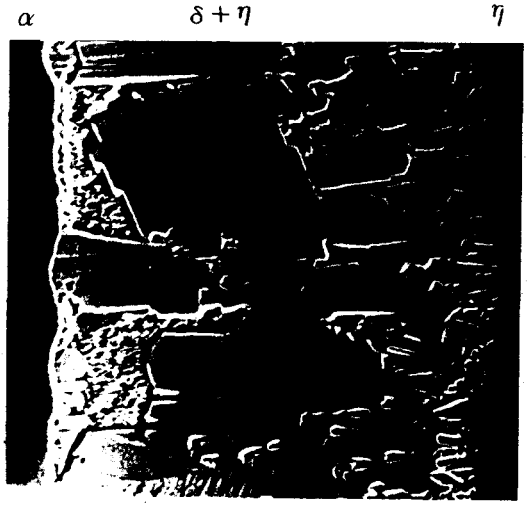
5 sec fer pur —— 10 μm



1 mn 5% Al. at. — 10 μm



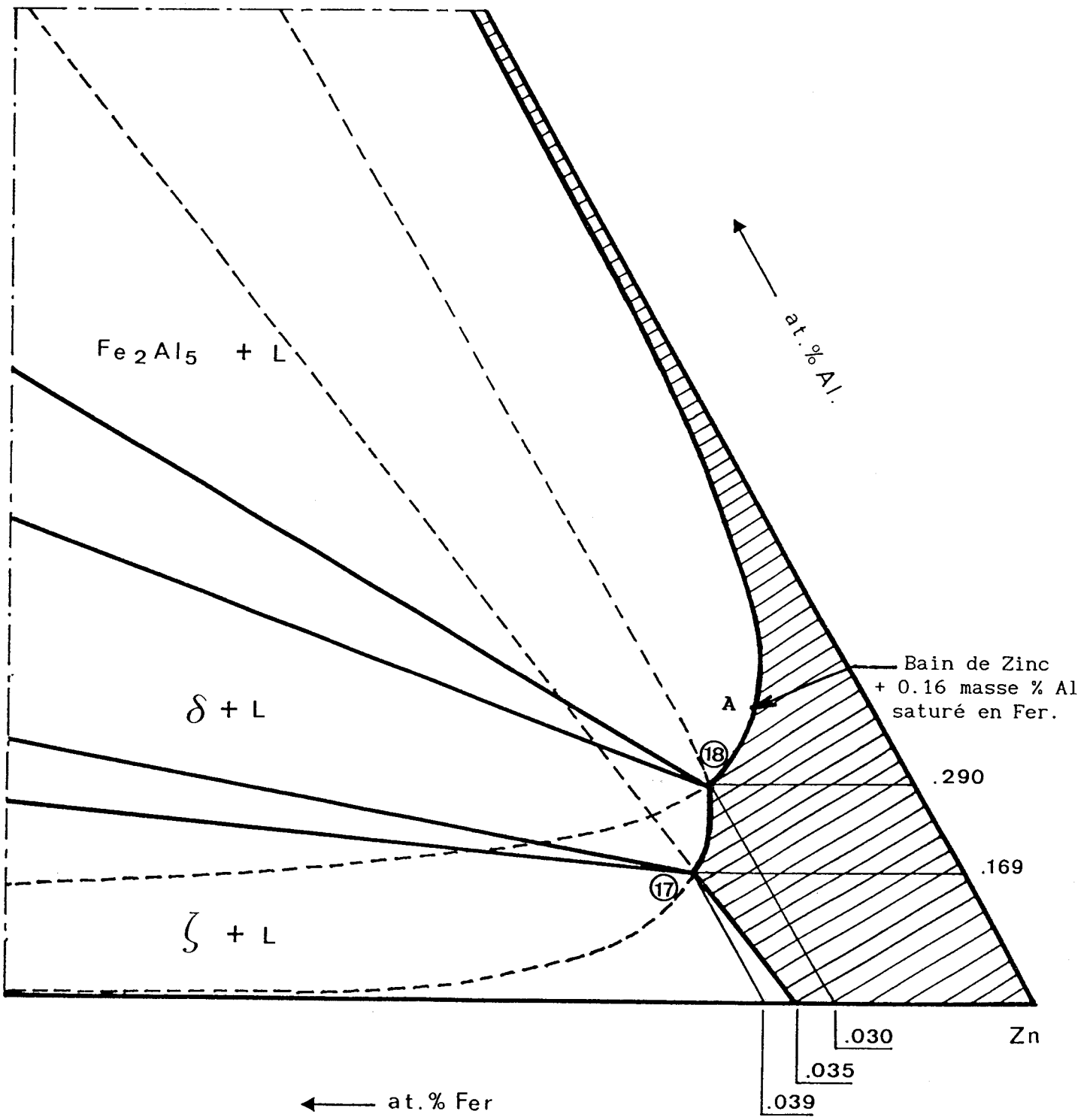
30 mn 5% Al. at. —— 10 μm



30 mn 36 % Al. at. —— 10 μm

Figure 51

Domaine de solubilité du Fer dans le Zinc liquide à 450°C.
(Domaine calculé)



3.2.3.1. Fer pur :

L'échantillon de Fer Armco a été traité 5 secondes, temps qui correspond aux conditions de galvanisation industrielle en continu.

Le revêtement obtenu est essentiellement constitué d'une couche d'environ 20 μm de η.

Seuls de tous petits cristaux très irrégulièrement répartis contre le substrat, sont visibles en microscopie électronique à balayage.

Leur analyse par microsonde révèle qu'il s'agit du composé Fe_2Al_5.

Malheureusement, la taille de sonde n'est pas suffisamment petite pour que nous puissions donner la composition de ces cristaux avec précision. Le volume ionisé intègre en effet soit une partie du substrat de Fer, soit une partie de η.

Le résultat obtenu est tout à fait conforme à ce que nous permettait de prévoir de diagramme Fer-Zinc-Aluminium puisque la lecture de celui-ci indique l'équilibre entre ce type de bain et Fe_2Al_5.

La formation du composé Fe_2Al_5 consomme beaucoup d'Aluminium. Ce dernier est exclusivement apporté par le bain qui va très rapidement s'appauvrir.

Les essais que nous avons faits pour des temps longs et que nous présenterons ultérieurement montrent que la teneur en Aluminium du liquide descend jusqu'à une valeur correspondant au point 17 (0.169 at. %), entraînant la formation d'un revêtement dont l'interface en équilibre avec le Zinc est constituée d'une alternance très régulière de δ et de cristaux de ζ.

3.2.3.2. Alliage à 5 at. % Al

Le bain contenant 0.16 masse % Al (0.386 at. %) représenté par le point A figure 51 se caractérise par un potentiel chimique de l'Aluminium élevé (- 26950 J/mol) et un potentiel chimique du Fer faible (- 46933 J/mol) (Tableau 15).

Ces deux valeurs calculées correspondent respectivement à l'intersection entre la verticale d'abcisse 0.386 at. % et les deux courbes μ_{Al} et μ_{Fe} de la figure 21.

Si nous comparons ce bain à un bain de Zinc pur ou un bain de type Polygalva saturés, l'examen de cette figure indique :

- que l'Aluminium du liquide va avoir une grande influence sur la réaction.

- que l'abaissement important du potentiel chimique du Fer du liquide va rendre ce dernier beaucoup plus réactif par rapport à un échantillon à galvaniser donné.

Comme précédemment lors de la galvanisation du Fer pur, dès le début de la réaction, des petits cristaux de Fe_2Al_5 précipitent irrégulièrement au contact de l'alliage à 5 at% Al.

Immédiatement, la teneur en Aluminium du liquide s'abaisse en dessous du point 18, imposant l'équilibre δ-liquide.

Fe_2Al_5 disparait donc en même temps que δ cristallise. A ce stade de la réaction, le liquide n'est plus saturé en Fer.

La décomposition de Fe_2Al_5 libère de l'Aluminium. La solubilité de celui-ci dans δ est forte et la croissance de cette phase en consomme suffisamment pour que la composition du bain ne remonte que très lentement vers le point 18. (la contribution du substrat est faible).

Après une minute de réaction, le substrat est recouvert très régulièrement d'une couche Γ extrêmement fine, quasiment invisible, et d'une couche δ de 16 μm d'épaisseur dont la composition en Aluminium varie de 1 at. % côté substrat à 4 at. % côté liquide.

La présence de la couche Γ freine la diffusion du Fer du substrat vers le liquide et le retour à la saturation de celui-ci est lente.

L'absence de sursaturation due à la présence de Γ et à l'augmentation lente de la teneur en Aluminium du Zinc empêche la cristallisation de δ à partir du liquide et conduit à un revêtement homogène qui se développe par diffusion.

Au bout de 30 minutes, la micrographie de la figure 50 montre que le revêtement est constitué d'une couche mince de Γ et d'une épaisseur de δ de 110 μm.

Nous avons réalisé un trajet d'analyse dans δ en déplaçant la sonde au pas de 8 microns et pour chaque point, calculé les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium.

Les résultats sont présentés figure 52.

La pente fortement positive de la courbe relative au potentiel chimique de l'Aluminium indique que cet élément diffuse du liquide vers le substrat tout au long de la réaction.

Le potentiel chimique de l'Aluminium du dernier point analysé dans δ en contact avec le Zinc est de -28250 J/mol.

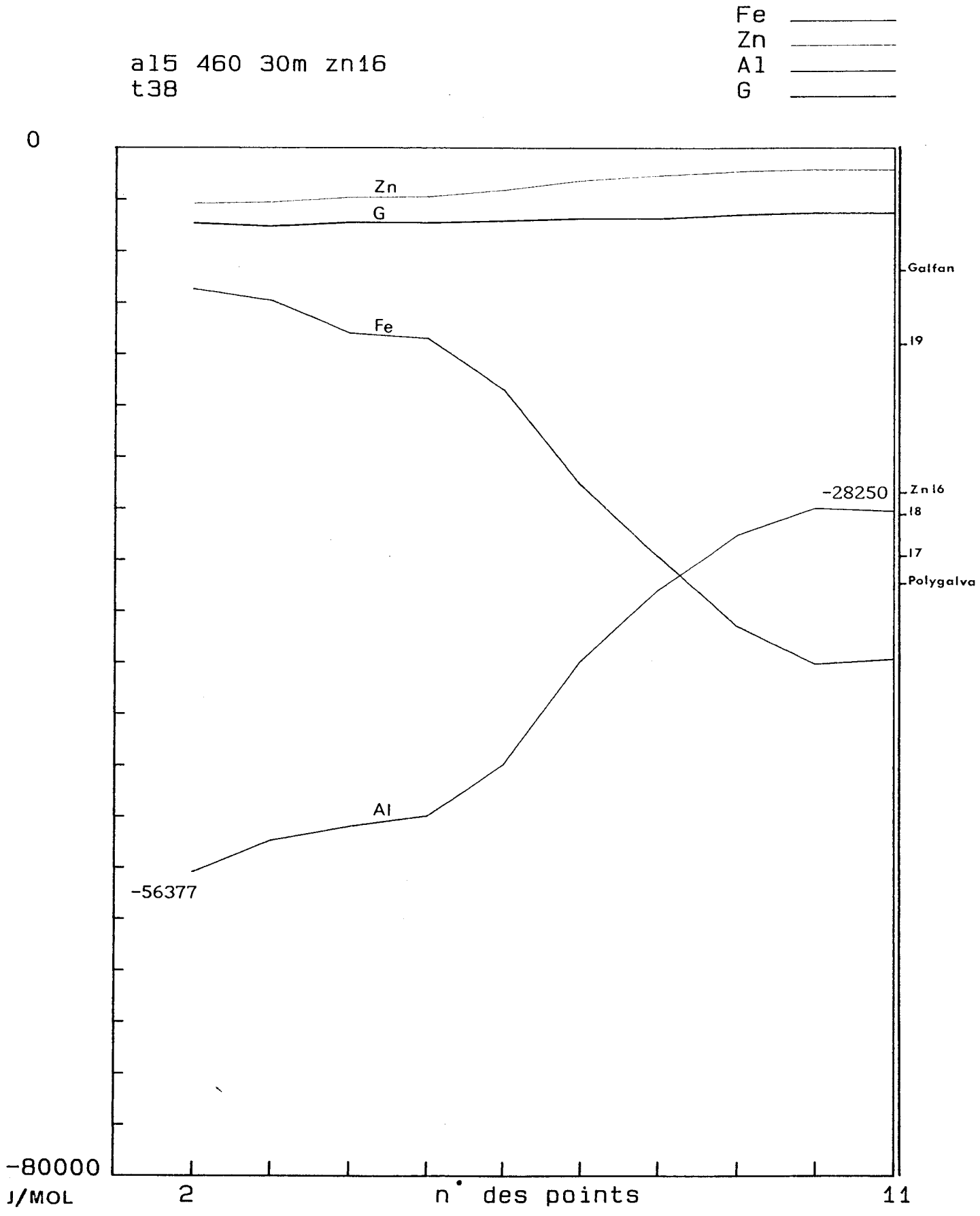
Il est tout juste supérieur à celui du point 18 qui est de - 28682 J/mol (Tableau 15).

Variation des potentiels chimiques

Figure 52

Fe, Zn, Al dans Delta

a15 460 30m zn16
t38



Ce résultat montre qu'au cours de la réaction, la composition du liquide qui s'était abaissée entre les points 18 et 17 lors de la cristallisation de Fe_2Al_5, remonte ensuite lentement au cours de la croissance de δ pour se stabiliser au contact du revêtement juste au-dessus du point 18 mais en dessous du point de départ, après 30 minutes.

Le bain fournit donc de l'Aluminium au revêtement, mais beaucoup moins que dans le cas du traitement du Fer pur (qui conduisait à l'apparition de ζ), car le substrat contribue un peu à cet apport.

Le tracé dans le triangle Fer-Zinc-Aluminium des chemins de diffusion dans la phase δ des revêtements obtenus lors de la galvanisation de cet alliage à 5 at. % Al pendant 1 et 30 minutes est présenté figure 53.

Les points isolés côté Zinc et non reliés par le trait fort ne sont pas à prendre en considération. Ils représentent des résultats d'analyses correspondant au chevauchement par la sonde à la fois de δ et η.

Ces deux parcours repérés 1 et 2 montrent que le fort potentiel chimique de l'Aluminium du liquide au cours de la réaction a un effet spectaculaire sur l'évolution de la teneur en Aluminium de δ qui croît de 1 à 4 at. % .

Le chemin de diffusion passe par Γ et contourne très largement le domaine ζ.

La composition de δ s'éloigne beaucoup côté Fer et côté Zinc du domaine de composition proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

Pour ces deux traitements d'une et trente minutes, la teneur maximale en Zinc mesurée dans la phase α Fer-Aluminium est de 0.10 at. % (ce qui est toujours très peu).

Alliages Fe-Al. traités dans du Zinc à 0.016 % d'Al. en poids, saturé en Fer à 450°C.

Chemins de diffusion

1. 5 % d'Al. at. traité 1 mn..
2. 5 % d'Al. at. traité 30 mn.
3. 36 % d'Al. at. traité 30 mn.

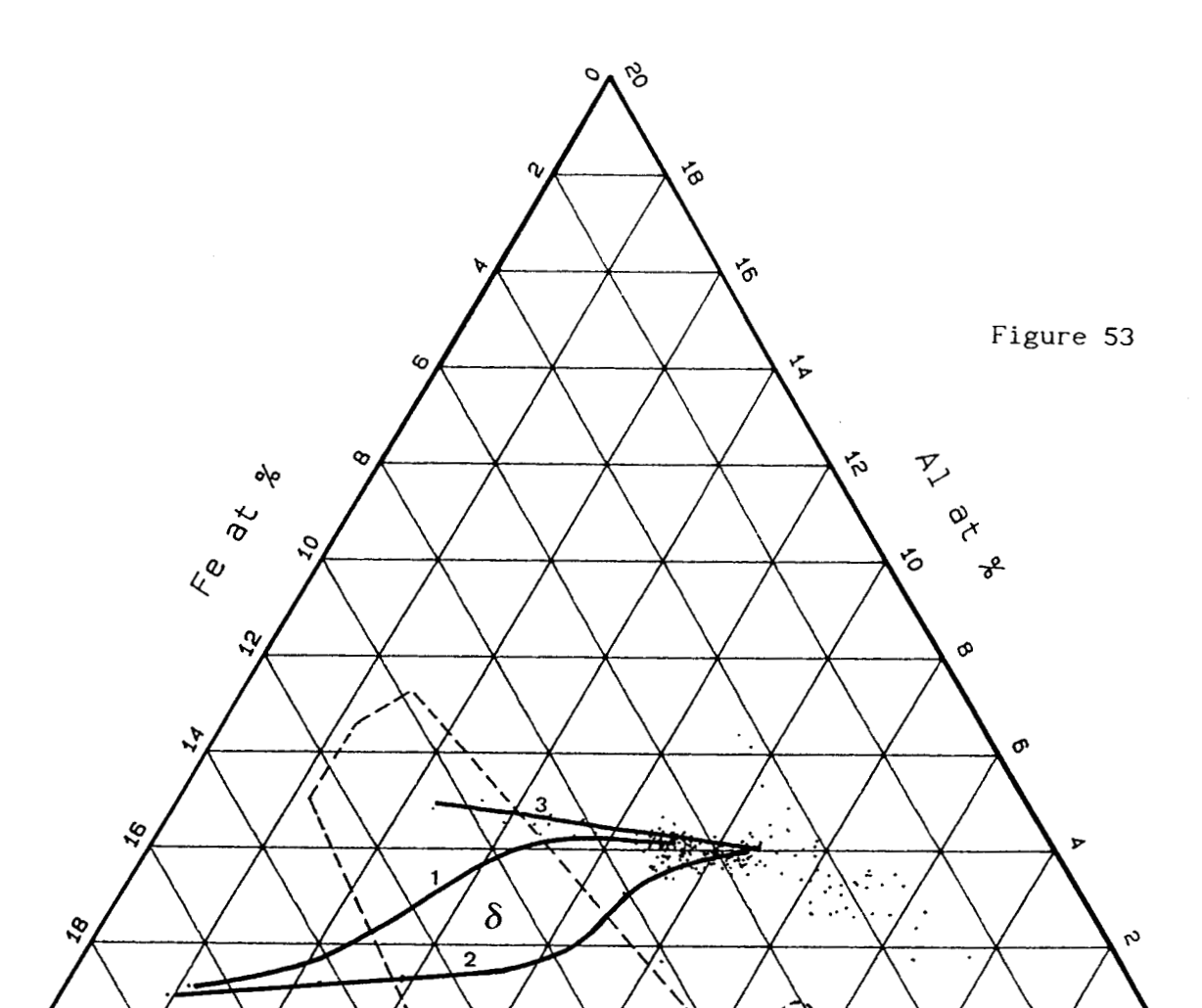


Figure 53

La lecture du diagramme Fer-Zinc-Aluminium à 450°C montre que c'est Fe_2Al_5 qui doit être en équilibre avec un bain de Zinc contenant 0.16 masse % Al.

Le revêtement α, Γ, δ que nous observons au bout de 30 minutes de réaction correspond donc à un état métastable.

3.2.3.3. Alliage à 36 at. % Al

La micrographie de la figure 50 montre que pour 30 minutes de galvanisation, le revêtement est constitué :

- de cristaux de forme allongée de δ, perpendiculaires au substrat et espacés assez régulièrement.

- de gros cristaux polyédriques de δ qui paraissent être posés sur et entre les premiers et qui emprisonnent des poches de liquide.

- de petits cristaux de δ qui forment un front en contact avec le bain.

- d'une fine couche de δ qui s'est développée contre le substrat à partir des poches de liquide.

L'ensemble de ce revêtement a une épaisseur de 85 µm.

La phase Γ n'existe plus.

Nous avons réalisé plusieurs parcours d'analyse schématisés figure 54.

Le trajet repéré A, part de α et traverse jusqu'au liquide une épaisseur de δ continue.

*** Echantillon : fea136 460 30m za16 ***

** 147 points ** Analyse n°: t117

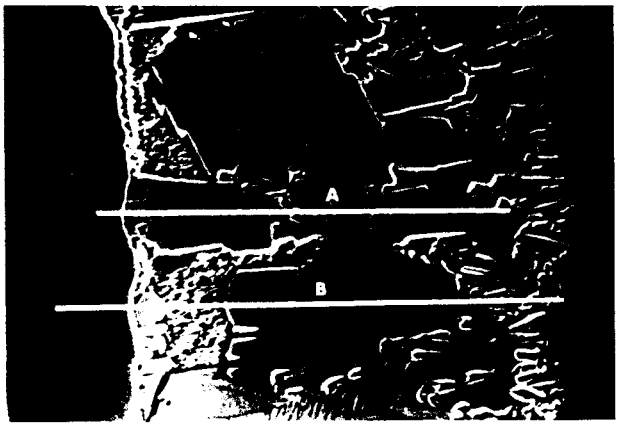
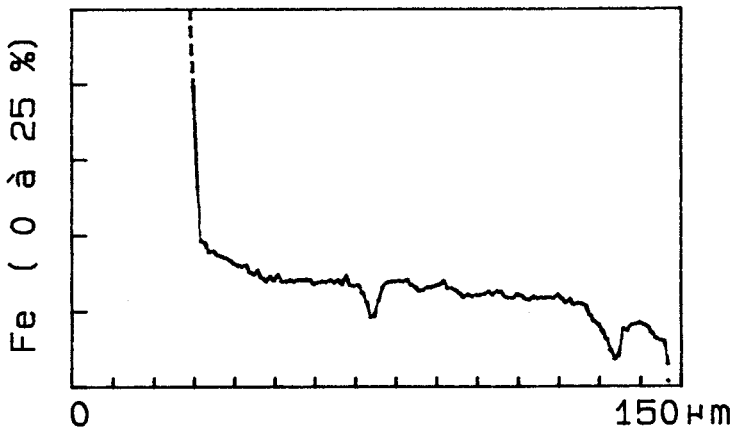
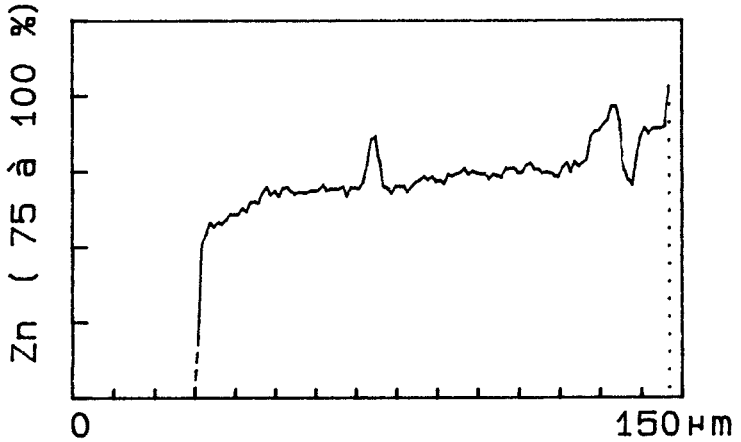
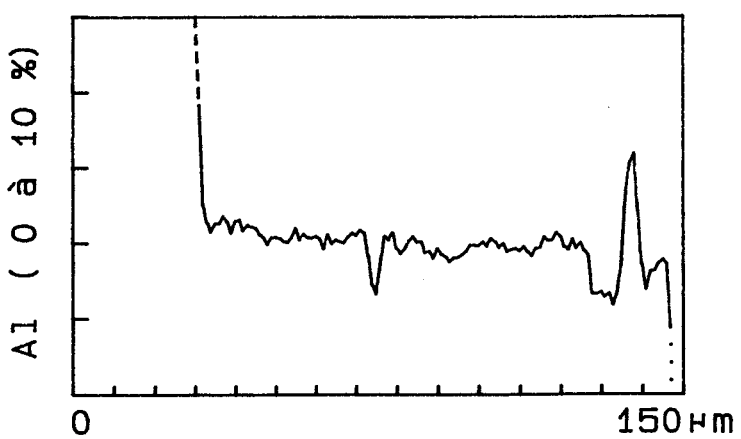


Figure 54







Le trajet B part de α, traverse la mince couche de δ, la poche de Zinc puis le gros cristal polyédrique de δ et enfin les petits cristaux extérieurs de δ.

Les variations de concentrations en Fer, Zinc et Aluminium sont représentées figure 54 pour le trajet A et 55 pour le trajet B.

Nous remarquons que mis à part la poche de Zinc, les courbes sont directement superposables.

Les gros cristaux polyédriques de δ sont de même nature que ceux qui se sont développés perpendiculairement au substrat.

Le long du parcours A, la composition de δ varie de 5 à 4.2 at. % Al. Elle variait de 1 à 4 at. % lors du traitement de l'alliage à 5 at. % .

Nous constatons l'effet important de l'augmentation de la teneur en Aluminium du substrat sur la composition de δ.

Le chemin de diffusion correspondant est repéré 3 sur la figure 53.

Il passe très largement au-dessus du domaine Γ.

Comme nous l'avions remarqué pour la galvanisation de l'alliage à 5 at. % Al dans ce même bain, la composition de δ sort largement côté Zinc du domaine proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

Les trois parcours convergent vers une composition commune de δ en contact avec le bain.

Côté α, la teneur maximale en Zinc mesurée dans l'alliage à 36 at. % Al ne dépasse pas 1.3 at. % .

*** Echantillon : fea136 460 30m za16 ***

** 140 points ** Analyse n°: t116

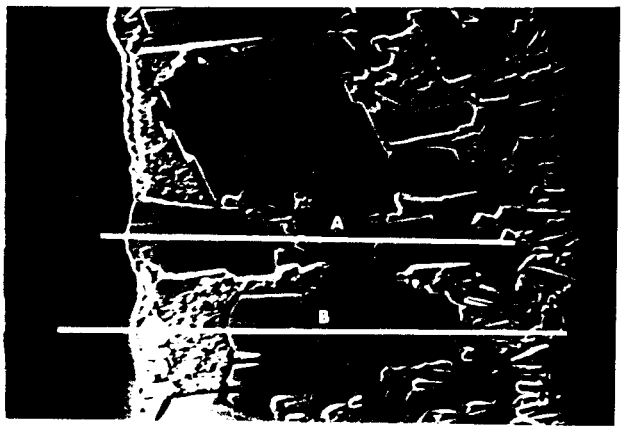
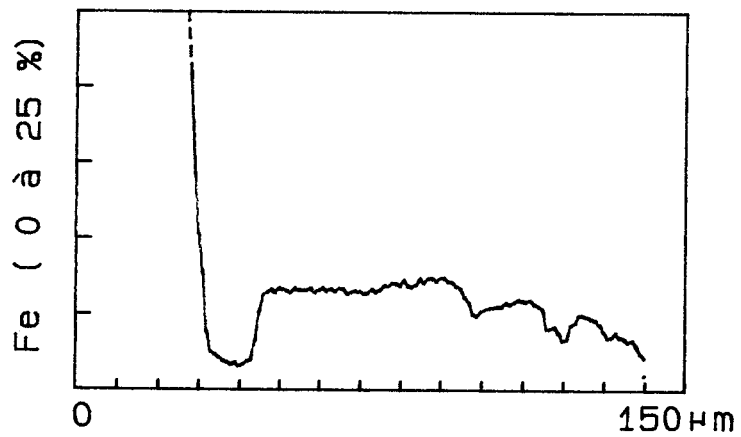
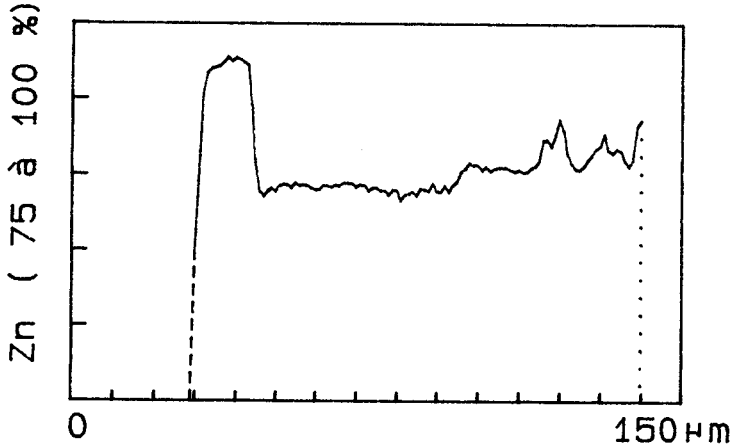
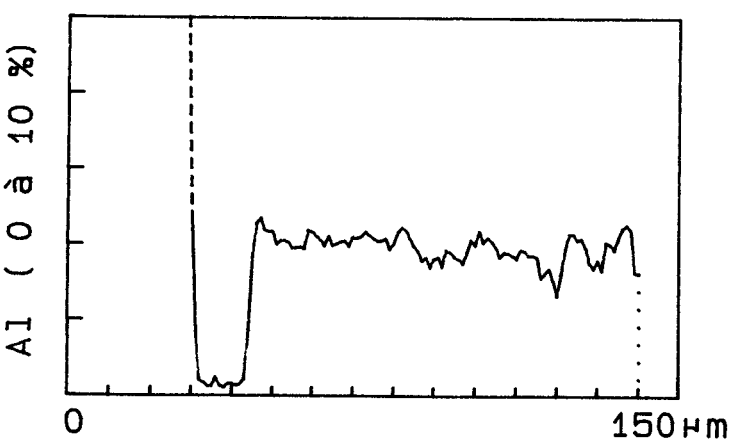


Figure 55







Ceci confirme tous les résultats précédents quant à la faible solubilité du Zinc dans α pour les temps de galvanisation courts.

Nous avons calculé les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et le l'Aluminium le long du trajet A.

Les résultats sont présentés figure 56.

La comparaison avec ceux relatifs à la galvanisation de l'alliage à 36 at. % Al dans un bain Polygalva (figure 44) montre l'effet de l'augmentation de la teneur en Aluminium du bain.

La courbe du potentiel chimique de l'Aluminium se déplace vers les fortes valeurs.

Par exemple, côté substrat, ce potentiel augmente de - 42168 J/mol pour le traitement dans du Polygalva à - 33848 J/mol pour le bain de Zinc + 0.16 masse % Al.

Comme dans le cas de la galvanisation de l'alliage à 5 at. % Al, dès les premières secondes, des petits cristaux de Fe_2Al_5 précipitent, recouvrant cette fois une surface plus importante du substrat.

La teneur en Aluminium du bain s'abaisse brutalement en dessous du point 18 (figure 51) au voisinage de l'échantillon.

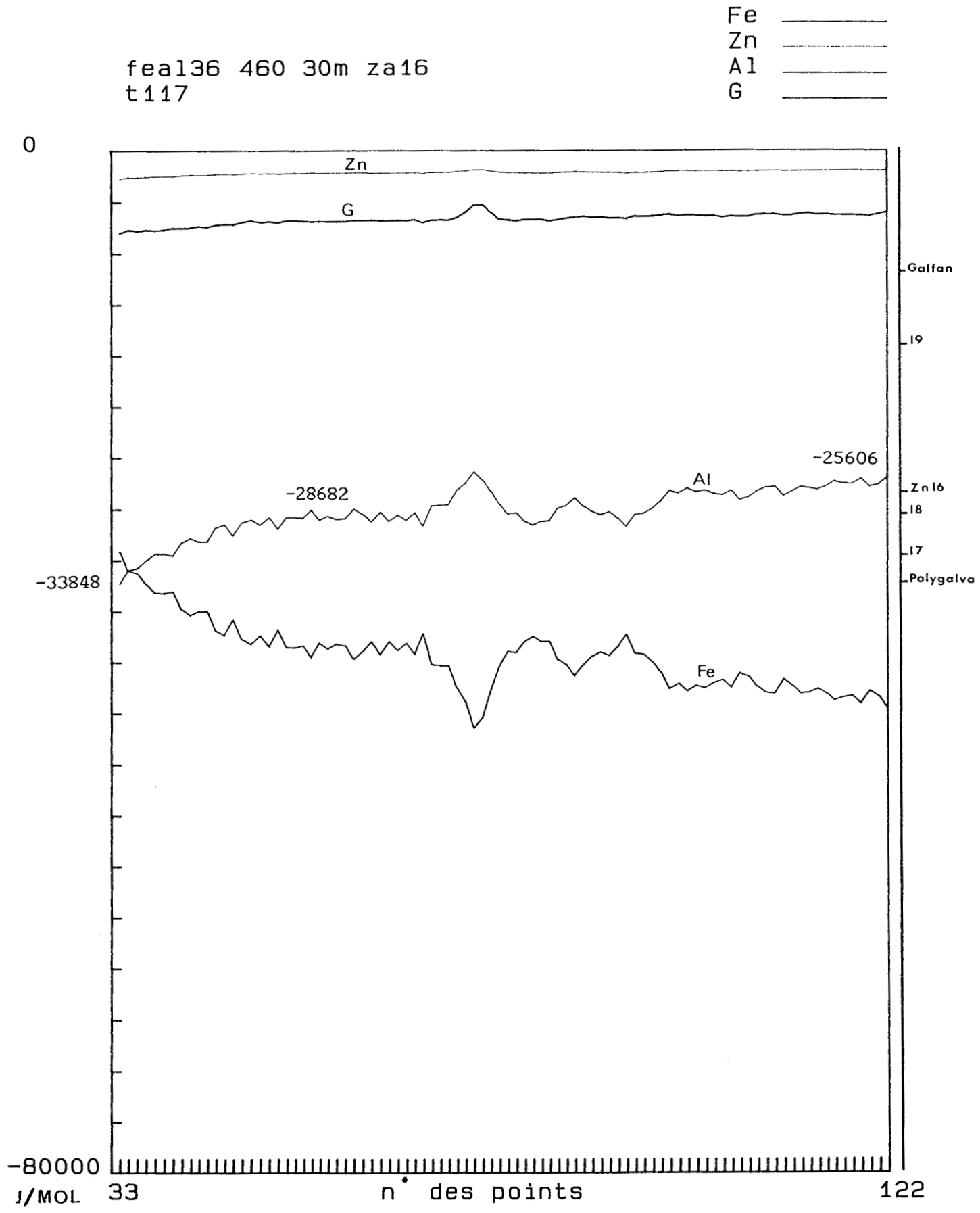
A ce stade de la réaction, le liquide n'est plus saturé en Fer.

Des cristaux de δ apparaissent peu nombreux entre les précipités de Fe_2Al_5 qui ne sont plus en équilibre avec le liquide et se dissolvent.

Variation des potentiels chimiques

Figure 56

Fe, Zn, Al dans Delta



Le Fer, qui provient à la fois de la décomposition de Fe_2Al_5 et de la dissolution continue du substrat, diffuse dans le liquide pour contribuer à rétablir rapidement la saturation.

En raison des intéractions fortement attractives Fer-Aluminium et répulsives Fer-Zinc, il reste au voisinage immédiat de l'échantillon.

Les cristaux de delta qui se développent contiennent environ 5 at. % d'Aluminium. Celui-ci provient à la fois du substrat et du liquide.

Le Zinc fournit un peu d'Aluminium mais en reçoit beaucoup de la dissolution de Fe_2Al_5. Globalement, la teneur en Aluminium du bain au voisinage de l'échantillon augmente.

Ce mécanisme de réaction est exactement le même que celui que nous avons exposé concernant la galvanisation de l'alliage à 5 at. % Al, mais la variation de composition du bain est beaucoup plus rapide pour l'alliage à 36 at. % .

En effet, la quantité de Fe_2Al_5 qui se décompose est beaucoup plus importante et dans le même temps, la quantité de δ qui cristallise est plus faible. Comme par ailleurs le substrat fournit plus d'Aluminium à δ, le liquide s'enrichit très rapidement en Aluminium.

Cette augmentation entraîne une sursaturation en Fer qui provoque la cristallisation à partir du liquide de gros cristaux polyédriques de δ, au voisinage du revêtement.

Des poches de liquide se trouvent alors emprisonnées entre les premiers cristaux de δ qui se sont développés perpendiculairement au substrat et ces gros cristaux qui ont pris naissance dans le liquide.

Fe_2Al_5 a alors complètement disparu et là où il se trouvait, le substrat est au contact du liquide des poches.

Les analyses que nous avons faites dans ce liquide montrent que sa teneur en Aluminium est inférieure à 0.2 at. % et qu'il est très fortement sursaturé en Fer puisque la valeur moyenne obtenue est de 1.5 at. % .

Une mince couche de δ à 2 at.% Al va cristalliser et recouvrir régulièrement le substrat à l'endroit de ces poches.

L'examen de la figure 56 montre que le potentiel chimique de l'Aluminium dans δ perpendiculaire au substrat devient très vite constant lorsqu'on s'éloigne de l'alliage et sensiblement égal à celui du point 18 (- 28682 J/mol).

Il augmente de façon assez importante le long du parcours correspondant à la zone de gros cristaux polyédriques pour atteindre - 25600 J/mol à l'interface δ-liquide.

Le potentiel chimique du bain est au départ de - 26950 J/mol.

Si la réaction se poursuit au-delà de 30 minutes, dans un premier temps l'Aluminium diffusera de ces gros cristaux vers le liquide et vers le substrat.

Pour un temps très long et au regard du diagramme Fer-Zinc-Aluminium, la surface de contact avec le bain devrait être constituée de Fe_2Al_5.

Après 30 minutes de réaction, le revêtement que nous observons correspond à un état métastable.

3.2.3.4. Conclusion

L'addition de 0.16 masse % Al au bain de Zinc a un effet très important sur la galvanisation du Fer pur et des alliages à 5 et 36 at. % Al puisqu'elle conduit dans tous les cas à la disparition complète de ζ pour un temps de réaction inférieur à 30 minutes.

Quelle que soit la nature du substrat, la réaction commence toujours par l'apparition de cristaux de Fe_2Al_5.

Cette précipitation entraîne un appauvrissement brutal en Aluminium du liquide, suffisamment important pour provoquer simultanément la cristallisation de δ et la disparition de Fe_2Al_5.

Cette chute rapide de la teneur en Aluminium conduit à ce que le bain ne soit plus saturé en Fer au voisinage immédiat du substrat.

La dissolution de Fe_2Al_5 modifie la composition du liquide, en augmentant les teneurs en Aluminium et en Fer.

Si l'augmentation de la teneur en Aluminium est lente et si la composition du bain suit la courbe correspondant à la saturation en Fer entre les points 17 et 18, le revêtement sera constitué d'une épaisse couche homogène et continue de δ en équilibre avec le liquide. (C'est le cas de l'alliage à 5 at. % Al).

Si l'augmentation de la teneur en Aluminium est rapide, l'importante sursaturation en Fer qui en résulte provoquera la précipitation de gros cristaux polyédriques à partir du liquide et le revêtement sera constitué finalement de cristaux de δ et de poches de Zinc. (C'est le cas de l'alliage à 36 at. % Al).

La rapidité d'évolution des teneurs en Aluminium et en Fer du bain dépendra de la composition du substrat, des quantités de Fe_2Al_5 et δ mises en jeu et de la composition de δ.

Un substrat pauvre en Aluminium (5 at. %) conduira au bout de 30 minutes à un revêtement constitué des phases α, Γ, δ, et η.

Un substrat riche (36 at. %) conduira à un revêtement α, $\delta + \eta$, η.

Les tracés des chemins de diffusion relatifs à l'alliage à 5 at. % Al traité 1 et 30 minutes, sont tout à fait spectaculaires (figure 53). Ils montrent l'effet de l'addition de 0.16 masse % Al au bain qui fait varier très fortement la composition de δ et conduit à éviter largement le domaine ζ.

Nous voyons sur cette même figure que la composition de δ va largement, côté Fer et côté Zinc, au-delà du domaine proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

Elle varie en effet de (at. %) $X_{Fe} = 17$ $X_{Al} = 1$ $X_{Zn} = 82$ côté Fer à $X_{Fe} = 5$ $X_{Al} = 4$ $X_{Zn} = 91$ côté Zinc.

La solubilité du Zinc dans α Fe-Al, quelle que soit la nature du substrat (Fer pur - 5 at. % - 36 at. % Al), est faible et ne dépasse pas 1.3 at. % .

Les revêtements obtenus après 30 minutes de réaction sont tous métastables puisqu'au regard du diagramme Fer-Zinc-Aluminium ils devraient conduire à un équilibre Fe_2Al_5 - liquide.

3.2.4. Essais réalisés dans du GALFAN saturé en Fer

Nous avons galvanisé dans du Galfan saturé en Fer l'alliage à 5 at. % Al pendant 1 et 30 minutes et l'alliage à 36 at. % pendant 5 secondes, 1 et 30 minutes.

Rappelons que le Galfan est un bain de Zinc contenant 5 % Al en masse, soit 11.31 at. % .

Les figures 20 et 21 montrent, par extrapolation à 11.31 at. % Al, que le Galfan se caractérise par une très faible solubilité du Fer, par un potentiel chimique de l'Aluminium élevé et un potentiel chimique du Fer très faible.

A titre de comparaison, nous rappelons dans le tableau 17 les compositions et potentiels chimiques des bains de Zinc Polygalva, Zn 16 et Galfan.

Bain	Composition		Potentiel chimique en J/mol		
	Masse % Al	At. % Al	μFe	μZn	μAl
Polygalva	0.05	0.12	-41024	-1401	-33959
Zn16	0.16	0.290	-46933	-1415	-26950
Galfan	5	11.31	-99562	-1926	-9656

Compositions et potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium des bains de Zinc Polygalva, Zn16 et Galfan, saturés en Fer à 450°C.

Tableau 17

La différence de potentiel chimique du Fer entre un échantillon à galvaniser donné et le Galfan sera très importante et indique que la réactivité du bain sera violente.

La très faible solubilité du Fer dans le liquide et le très fort potentiel chimique de l'Aluminium laissent présager par ailleurs de la formation des composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ au cours de la réaction.

3.2.4.1. Alliage à 5 at. % Al

Les micrographies des revêtements obtenus sur l'alliage à 5 at. % Al pour des temps de galvanisation de 1 et 30 minutes sont présentées figure 57.

Après une minute de réaction, le substrat est entièrement recouvert d'une couche adhérente, homogène et compacte de Fe_2Al_5 de 25 µm d'épaisseur. L'interface solide-liquide se compose d'un mélange de petits cristaux de Fe_2Al_5, de $FeAl_3$ et de Zinc.

Au bout de 30 minutes, le revêtement a une morphologie tout à fait particulière et complexe illustrée par les micrographies repérées a, b et c.

D'une façon très générale, l'échantillon se recouvre d'une couche d'épaisseur uniforme de Fe_2Al_5 qui se décolle par endroits.

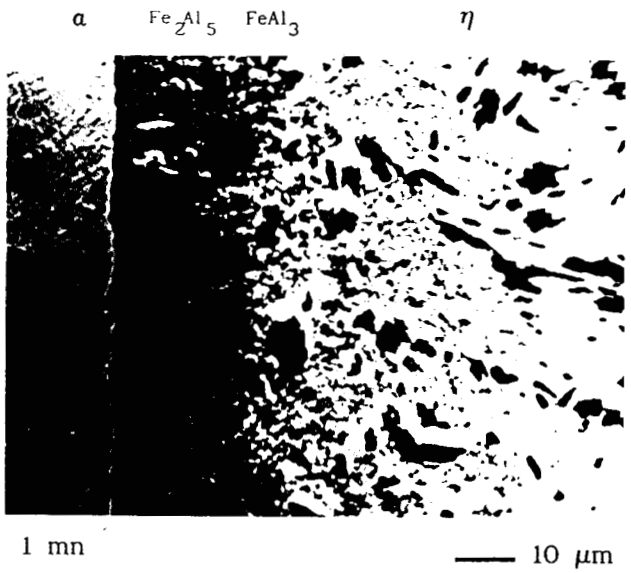
En c, par exemple, Fe_2Al_5 adhère à l'alliage Fe-Al. Son épaisseur est de 130 µm.

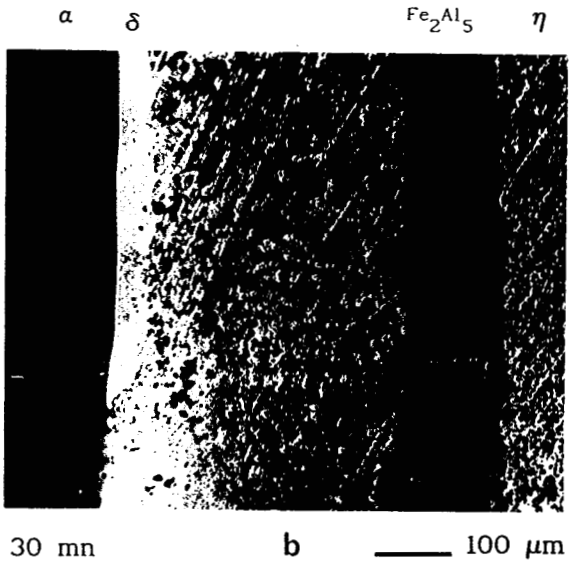
Nous avons réalisé à cet endroit un trajet d'analyse et tracé le chemin de diffusion dans le triangle Fer-Zinc-Aluminium (figure 58).

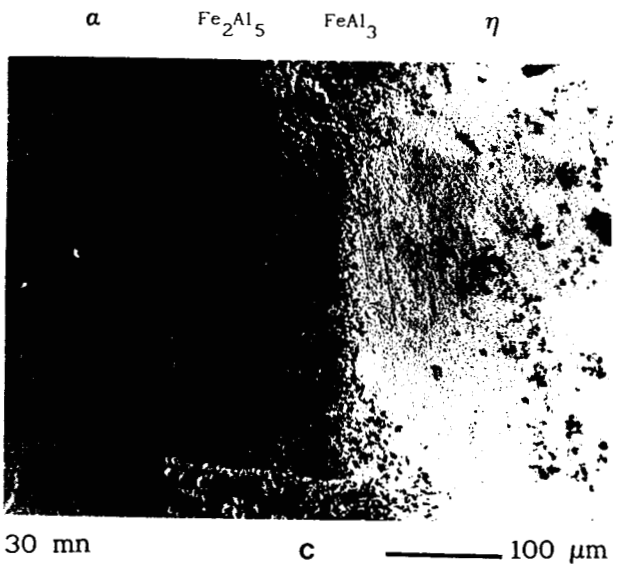
Figure 57

Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al. à 5 % d' Al. at. dans du **Galfan** saturé en Fer.

(Galfan : Zinc à 5 % d'Al. en poids)







Alliage Fe-Al. à 5 % d'Al. at. traité 30 mn dans du Galfan à 450°C.

Chemin de diffusion passant par Fe_2Al_5 adhérent et $FeAl_3$.

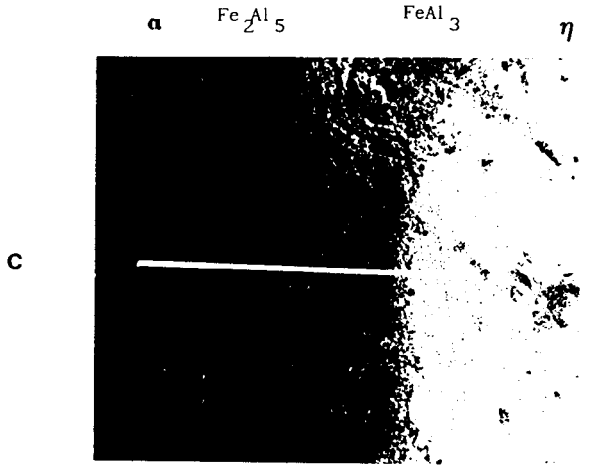
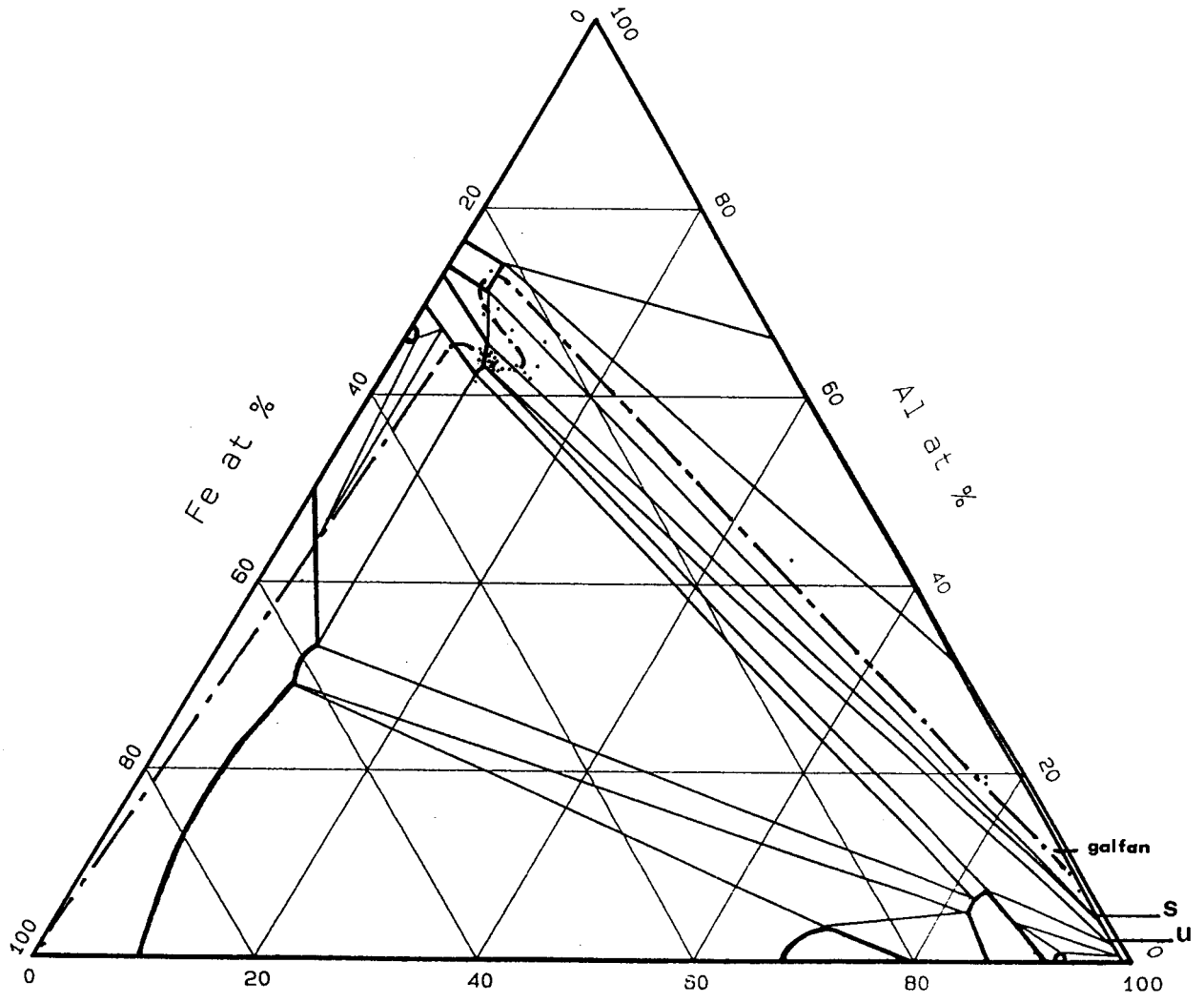


Figure 58



Le chemin suivi part de α Fe-Al, passe par Fe_2Al_5 puis $FeAl_3$ pour aboutir au liquide.

Les résultats montrent que le Zinc ne pénètre pratiquement pas dans le substrat. La teneur la plus élevée que nous ayons mesurée est de 0.35 at. % soit 0.42 masse % .

Fe_2Al_5 est très riche en Zinc, sa composition varie de 9.61 à 11.27 at. % soit 16.37 à 19.22 masse % .

Rappelons que UREDNICEK et KIRKALDY trouvent au maximum 8.28 at. % soit 14.10 masse % de Zinc dans Fe_2Al_5 (Tableau 5, point B).

Les analyses que nous avons faites dans les petits cristaux de $FeAl_3$ en équilibre avec le liquide donnent une composition moyenne de 7 at. % de Zinc soit 12.40 masse %, à comparer aux 4.13 at. % (6.58 masse %) trouvés par UREDNICEK et KIRKALDY (Point D, Tableau 5).

Dans cette région c, dès les premières secondes de la réaction, le Fer du substrat diffuse dans le liquide qui se trouve instantanément sursaturé.

Cette sursaturation provoque la précipitation immédiate de Fe_2Al_5 au contact de l'échantillon.

L'importante consommation d'Aluminium nécessaire à la formation de ce composé abaisse momentanément la teneur en Al du bain jusqu'à une valeur correspondant à l'équilibre Fe_2Al_5-liquide (entre les points repérés S et U sur le diagramme de la figure 58).

La couche de Fe_2Al_5 se développe, un régime de diffusion s'installe, conduisant à réguler la quantité de Fer qui arrive jusqu'à l'interface revêtement-liquide.

Le ralentissement de la réaction qui s'en suit entraîne une augmentation de la teneur en Aluminium du bain au-dessus du point S, mais à une valeur bien inférieure à la composition du départ.

Ce retour à une teneur élevée en Aluminium entraîne l'apparition de cristaux de $FeAl_3$ en équilibre avec le liquide.

Ce mécanisme de réaction conduit finalement au bout de 30 minutes à l'obtention d'un revêtement constitué de 130 µm de Fe_2Al_5 et de quelques µm de $FeAl_3$.

Malheureusement, ce revêtement adhère mal et se décolle en de multiples endroits, donnant lieu aux morphologies observées sur les micrographies a et b (figure 57).

En a, la couche de Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ s'éloigne de l'échantillon de 350 µm environ et se fissure.

Du liquide pénètre dans l'espace disponible et la réaction décrite ci-dessus redémarre au contact du substrat mis à nu.

Les conditions sont toutefois légèrement différentes dans la mesure où l'épaisse couche de Fe_2Al_5 "primaire" fait écran entre l'échantillon et le bain tout en restant perméable par la présence des fissures.

Cet écran gêne la diffusion du Fer vers le Zinc et provoque dans la poche de liquide une sursaturation plus importante que précédemment.

L'apparition de Fe_2Al_5 se fait alors plus par cristallisation à partir du liquide que par diffusion, donnant naissance à un deuxième revêtement moins compact, constitué d'un mélange de cristaux de Fe_2Al_5 + liquide.

Le Zinc emprisonné s'est appauvri en Aluminium.

Contrairement au processus de réaction correspondant à la figure c, le régime d'attaque reste ici localement linéaire et l'apport de Fer dû à la dissolution continue du substrat entretient la cristallisation de Fe_2Al_5 et maintient la teneur en Aluminium à une valeur basse, inférieure à celle du point S (mais supérieure à celle du point U).

L'apport d'Aluminium du bain vers la poche de liquide par l'intermédiaire des fissures est difficile et ne permet pas d'entraîner une modification de la composition du Zinc capable de faire apparaître comme précédemment $FeAl_3$.

Dans la zone b, l'épaisse couche primaire de Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ est parfaitement étanche. Elle isole complètement le bain du liquide qui s'est infiltré par une zone fissurée voisine.

Le Fer provenant du substrat reste cette fois ci emprisonné dans la poche de liquide qui se trouve très brutalement et très fortement sursaturée.

Cet état de sursaturation très supérieur aux précédents entraîne une précipitation à partir du liquide de gros cristaux de Fe_2Al_5.

Le Zinc s'appauvrit localement en Aluminium sans apport extérieur possible.

La chute de la teneur en Aluminium est si forte qu'elle descend en dessous du point U et entraîne l'apparition de δ au contact du substrat.

Nous représentons figure 59 une micrographie à plus fort grossissement de cette couche δ.

Alliage Fe-Al à 5 % d' Al. at. traité 30 mn. dans du Galfan à 450° C.

Chemin de diffusion dans Delta

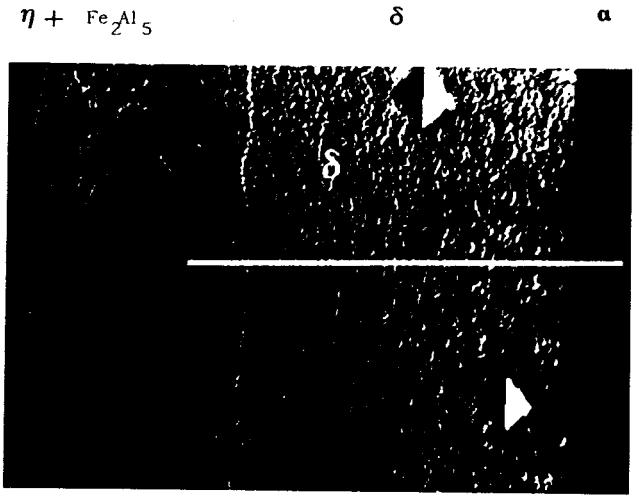
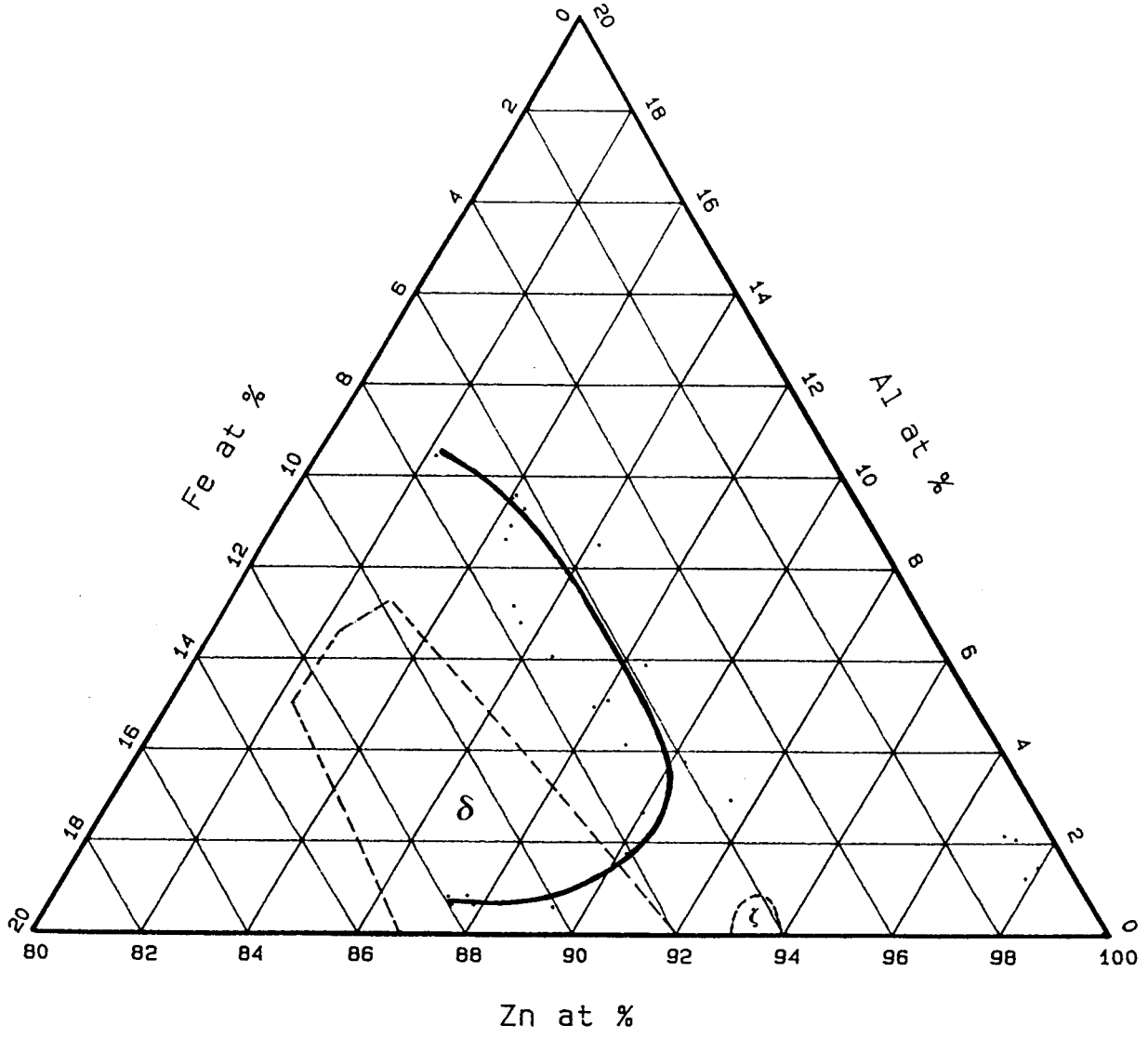


Figure 59



Nous avons réalisé une succession d'analyses en partant du substrat vers le liquide et reporté les résultats sur le diagramme Fer-Zinc-Aluminium.

Nous constatons que lorsque nous nous éloignons de l'échantillon, la composition de δ varie suivant une isofer, l'Aluminium remplaçant le Zinc.

La composition de δ s'éloigne très largement du domaine proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

3.2.4.2. Alliage à 36 at. % Al

Les micrographies des coupes métallographiques de l'alliage à 36 at. % Al galvanisé 5 secondes, 1 minute et 30 minutes sont présentées figure 60.

D'une façon générale, la nature et la composition des couches observées confirment les résultats obtenus sur l'alliage à 5 at. % Al.

Remarquons qu'après 5 secondes d'immersion, la réaction Fer-Zinc ne s'est pas amorcée. Aucune phase ou composé intermétallique ne sont observables au contact ou à proximité de l'échantillon.

En revanche, de très nombreuses soufflures de taille variable recouvrent le substrat.

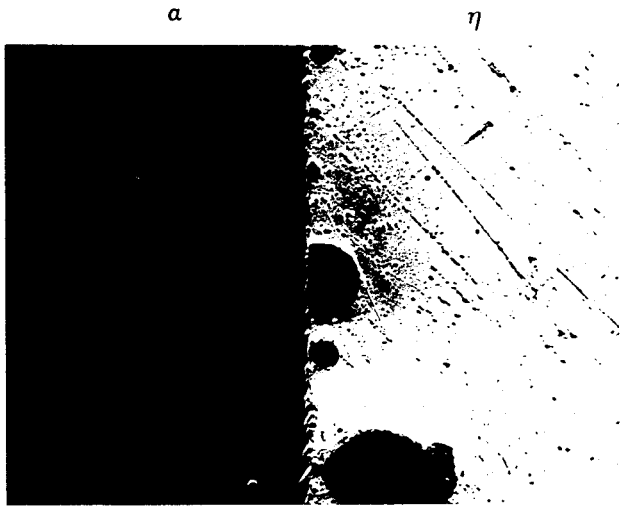
Ce phénomène s'explique par le fait que le fluxage était toujours en cours de volatilisation au moment où l'échantillon a été retiré du bain.

Cette observation particulière est intéressante car elle montre que dès les toutes premières secondes de l'immersion, la réaction Fer-Zinc ne démarrera pas de façon uniforme sur toute la surface de l'échantillon.

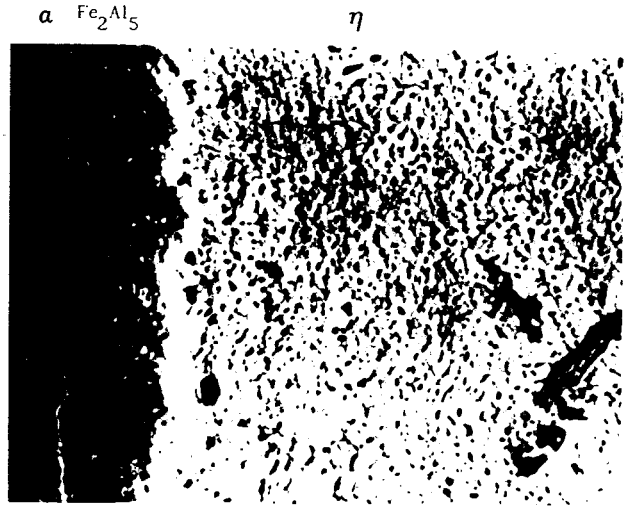
Figure 60

Morphologie de couches de galvanisation obtenues par immersion à 450°C d'alliage Fe-Al. à 36 % d' Al. at. dans du **Galfan** saturé en Fer.

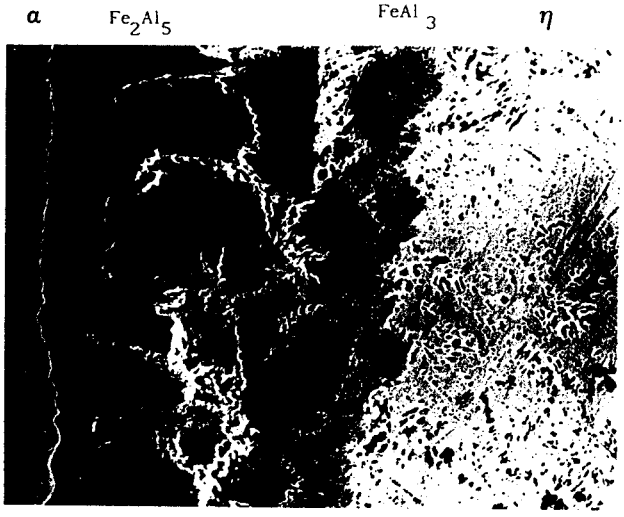
(Galfan : Zinc à 5 % d'Al. en poids)



5 sec ——— 100 µm



1 mn —— 10 µm



30 mn ——— 100 µm

Après 1 minute de réaction, l'alliage à 36 at. % Al est d'ailleurs recouvert de façon très irrégulière d'une couche de 20 µm de Fe_2Al_5 et de cristaux de $FeAl_3$ en équilibre avec le liquide.

Le revêtement de l'échantillon traité 30 minutes présente des discontinuités très brutales et très nombreuses dues à des décollements.

La figure 60 correspond à l'une des zones d'adhérence. Les analyses par microsonde montrent que cette couche de galvanisation est constituée de 180 µm de Fe_2Al_5 et de 40 µm de $FeAl_3$.

Le processus de réaction est identique à celui que nous avons décrit précédemment pour l'alliage à 5 at. % dans la région c.

La différence tient au fait que l'alliage à 36 at. % Al apporte une plus grande partie de l'Aluminium nécessaire à la formation de Fe_2Al_5, diminuant la contribution du liquide.

L'abaissement de la teneur en Aluminium du bain entre les points S et U (diagramme figure 58) sera donc plus faible et la remontée au-dessus du point S plus forte.

Ceci conduit pour le revêtement de l'alliage à 36 at. % à une proportion de $FeAl_3$ plus importante que celle observée sur l'alliage à 5 at. % .

Le tracé du chemin de diffusion dans le diagramme Fer-Zinc-Aluminium reste identique à celui de la figure 58.

Il part de α (36 at. % Al), passe par le domaine Fe_2Al_5 puis $FeAl_3$ pour arriver au liquide, au-dessus du point S, mais en dessous de la composition d'origine.

Nous avons réalisé de très nombreux points d'analyse dans Fe_2Al_5 et dans $FeAl_3$ et nous nous sommes attachés à déterminer la teneur maximale en Zinc de chacun de ces composés.

Nos résultats sont présentés dans le tableau 18. Ils correspondent pour Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ à une moyenne calculée respectivement à partir de 23 et 17 mesures.

		Fe	Zn	Al
Fe_2Al_5	at %	25.45	13.53	61.02
	masse %	35.96	22.37	41.66
$FeAl_3$	at %	23.89	7.64	68.47
	masse %	36.24	13.56	50.19

Compositions de Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ respectivement calculées à partir de 23 et 17 mesures réalisées par microsonde dans le revêtement obtenu par galvanisation d'un alliage Fe-Al à 36 at. % Al, dans du Galfan.

Tableau 18

La teneur en Zinc de Fe_2Al_5 est largement supérieure à celle mesurée par UREDNICEK et KIRKALDY (8.28 at. % soit 14.10 masse %) et plus récemment par CHEN et al (12.48 at. % soit 20.9 masse % ((34) chapitre 2).

La teneur en Zinc de $FeAl_3$ est également supérieure aux 4.13 at. % (6.58 masse %) trouvés par UREDNICEK et KIRKALDY.

3.2.4.3. Conclusion

La galvanisation d'alliages Fe-Al dans du Galfan saturé

en Fer montre, comme nous le supposions au début de ce chapitre, que la réaction est brutale et conduit à des revêtements qui adhèrent mal et se fragmentent facilement.

Quelle que soit la composition du substrat Fe-Al, la couche de galvanisation est constituée de Fe_2Al_5 et d'un peu de $FeAl_3$ en équilibre avec le liquide.

Ces deux composés se présentent essentiellement sous forme d'une multitude de petits cristaux juxtaposés qui donnent au revêtement un aspect spongieux très marqué côté liquide.

La solubilité du Fer dans le Galfan est très faible et le Zinc liquide se trouve très facilement à l'état sursaturé au cours de la réaction.

C'est cette sursaturation qui provoque la précipitation des petits cristaux à partir du bain.

La forte teneur en Aluminium du Galfan impose donc une nature et une composition du revêtement tout à fait différente de celles observées lors des galvanisations dans du Zinc pur, du Polygalva ou du Zn 16.

La comparaison des tracés des chemins de diffusion dans le diagramme Fer-Zinc-Aluminium est d'ailleurs tout à fait significative.

Les domaines Γ, δ et ζ sont complètement court-circuités au profit d'un parcours α, Fe_2Al_5, $FeAl_3$, liquide (figure 58).

Les analyses par microsonde montrent :

- d'une part que la solubilité du Zinc dans la solution solide α Fe-Aluminium au bout de 30 minutes est faible (0.35 at. % soit 0.42 masse % maxi).

Ce résultat confirme les observations que nous avons faites au cours des essais précédents.

- d'autre part que la teneur en Zinc des deux composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ est très supérieue aux valeurs trouvées par UREDNICEK et KIRKALDY.

Ces galvanisations réalisées dans du Galfan mettent très nettement en évidence la grande mobilité de l'Aluminium dans le Zinc.

La morphologie de la figure 57 (b) en est l'illustration.

En effet, la composition du liquide est très différente de part et d'autre de la couche de Fe_2Al_5 décollée.

La teneur en Aluminium est forte à droite, et suffisamment faible à gauche pour permettre l'apparition de δ au contact du substrat.

Cette importante variation de concentration, à courte distance, qui s'établit brutalement, nécessite que l'Aluminium diffuse très rapidement dans le liquide.

Cette grande mobilité entraîne des variations rapides de la solubilité du fer qui engendrent la formation de précipités dans le cas de sursaturation et peuvent conduire à des revêtements de morphologie complexe.

3.3. CONCLUSION DU CHAPITRE 3

Les galvanisations de Fer pur, d'alliages Fer-Aluminium à 5, 29 et 36 at. % Al dans des bains de Zinc pur, Polygalva, Zn

16 et Galfan, saturés en Fer, montrent que l'Aluminium a un effet très important sur la réaction Fer-Zinc, à 450 °C, pour des temps inférieurs à 30 minutes.

Le tableau 19 illustre cette influence sur la nature des phases constituant les différents revêtements.

Bain (sat. Fer)	Alliage (at. %)	Γ	δ	ζ	Fe_2Al_5	$FeAl_3$
Zinc pur	5	—	—	—		
	29		—	—		
	36		—	—		
Polygalva	5	—	—	—		
	29		—	—		
	36		—			
Zn 16	5	—	—			
	36		—			
Galfan	5				—	—
	36				—	—

Influence de la teneur en Aluminium de l'alliage et de la nature du bain de Zinc saturé en Fer sur la morphologie des couches de diffusion obtenues au cours de galvanisations de durée inférieure à 30 minutes.

Tableau 19

Si nous considérons les traitements effectués dans du Zinc pur, du Polygalva puis du Zn 16, nous constatons que l'augmentation de la teneur en Aluminium du substrat a un effet direct sur la disparition de la phase Γ.

La comparaison de la nature des revêtements obtenus dans

ces trois types de bains montre que l'augmentation de la teneur en Aluminium du liquide conduit à faire disparaître la phase ζ.

Cette disparition est radicale, quelle que soit la composition de l'alliage, lorsque la teneur en Aluminium du bain est supérieure ou égale à 0.16 masse % .

En revanche, elle nécessite l'addition d'un minimum de 29 at. % d'Aluminium au substrat dans le cas du traitement dans du Polygalva.

L'absence de la phase ζ réduit de façon brutale l'épaisseur totale de la couche de galvanisation.

La teneur élevée en Aluminium du Galfan modifie complètement la nature du revêtement, imposant un chemin de diffusion qui court-circuite les domaines Γ, δ et ζ, pour passer par les composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$.

Ces composés montrent que l'Aluminium du bain influe sur la réaction Fer-Zinc de façon beaucoup plus importante que l'Aluminium du substrat.

Ceci est dû au fait qu'il modifie très profondément les propriétés du Zinc à 450 °C. Rappelons en effet que son addition augmente fortement le potentiel chimique de l'Aluminium du bain et diminue celui du Fer (figure 21).

Il diminue la solubilité du Fer dans le liquide lorsque sa teneur dépasse 0.169 at. % (figure 20).

La diversité des morphologies de revêtements que nous avons obtenues dépend donc essentiellement de la nature du bain choisi et de l'évolution de sa composition au voisinage de

l'échantillon au cours de la réaction, due à la grande mobilité de l'Aluminium dans le liquide.

La connaissance des potentiels chimiques de l'Aluminium, du Fer et du Zinc, dans la solution solide α Fe-Al, dans δ et dans le liquide nous a permis de comprendre le processus de réaction propre à chacun de nos essais et plus particulièrement de savoir dans quel sens se déplace l'Aluminium au travers du revêtement.

Nous avons démontré qu'au cours de la galvanisation des alliages Fe-Al dans du Zinc pur, une partie de l'Aluminium du substrat diffuse dans le liquide, loin de l'échantillon et de son revêtement.

Les analyses par microsonde, réalisées sur l'ensemble des échantillons montrent :

- que la pénétration du Zinc dans le substrat est faible.

- que la composition de la phase ζ est décalée du côté des fortes teneurs en Fer par rapport à la composition du Tableau 1.

(La figure 49 illustre ces deux observations.)

- que la composition de la phase δ s'éloigne beaucoup côté Fer et côté Zinc des valeurs communément admises.

(Nous avons rassemblé figure 61 l'ensemble des points d'analyse obtenus dans δ et tracé en trait fort le contour de ce domaine).

Représentation des points d'analyse obtenus dans Delta, pour des temps d'immersion inférieurs ou égaux à 30 mn, à 450°C.

- En trait fort, contour du domaine Delta métastable, à 450°C.

- En pointillés, tracés des domaines Delta et Zéta stables, proposés par Urednicek et Kirkaldy, à 450°C.

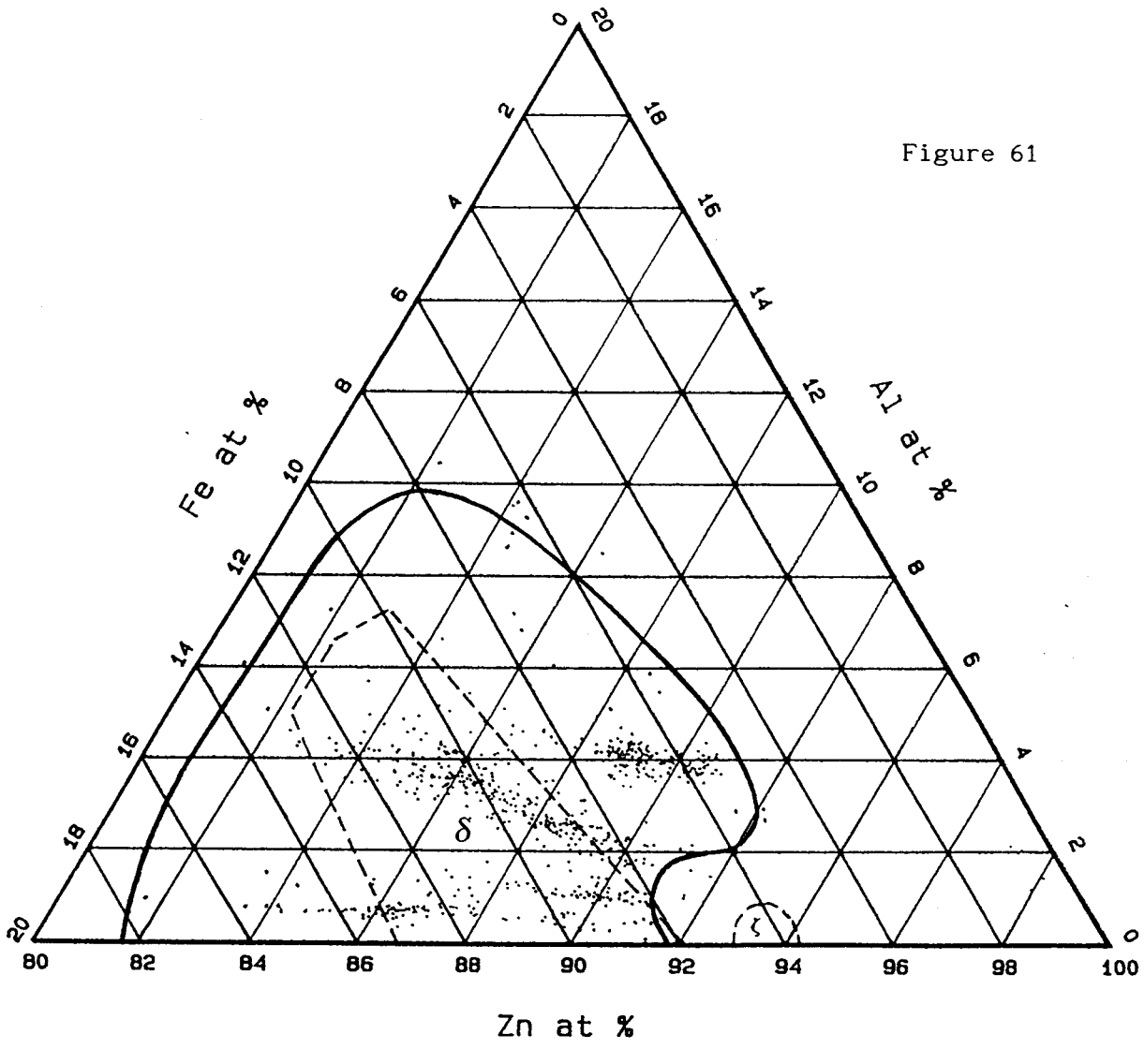


Figure 61

- que les composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ sont plus riches en Zinc que ne l'indiquent les différents Auteurs.

L'ensemble de ces mesures et observations ont été faites sur des échantillons galvanisés moins de trente minutes et qui se trouvent pour la grande majorité d'entre eux (comme nous l'avons démontré), dans un état métastable.

Ces résultats nous amènent donc à proposer le diagramme ternaire Fer-Zinc-Aluminium métastable, à 450 °C représenté sur les figures 62 et 63.

Nous rassemblons dans le Tableau 20 les concentrations atomiques et massiques des points qui permettent de définir les domaines α, Fe_2Al_5, $FeAl_3$, Γ, δ et ζ de ce nouveau diagramme.

Figure 62

Diagramme Fe - Zn - Al. métastable à 450°C

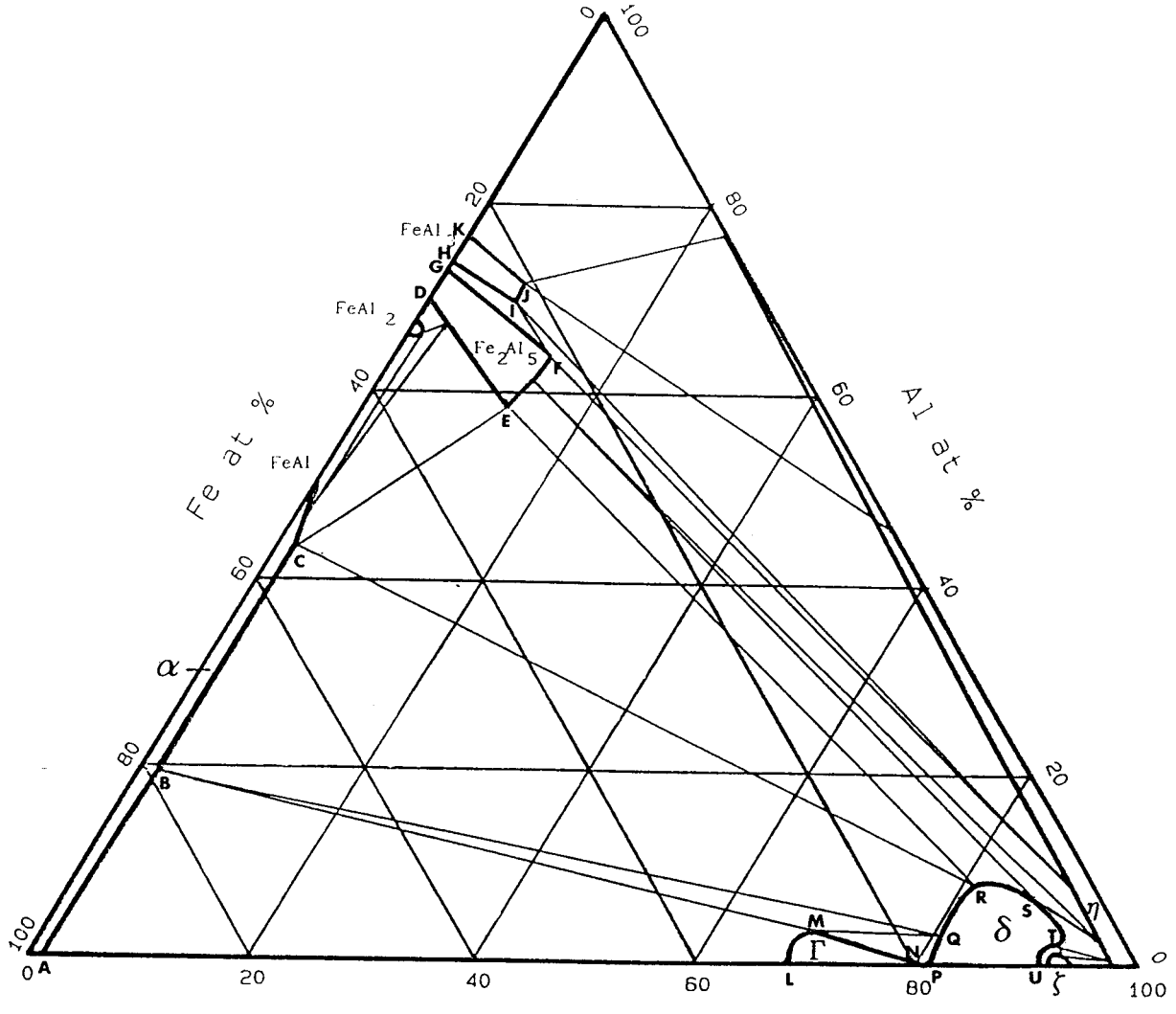
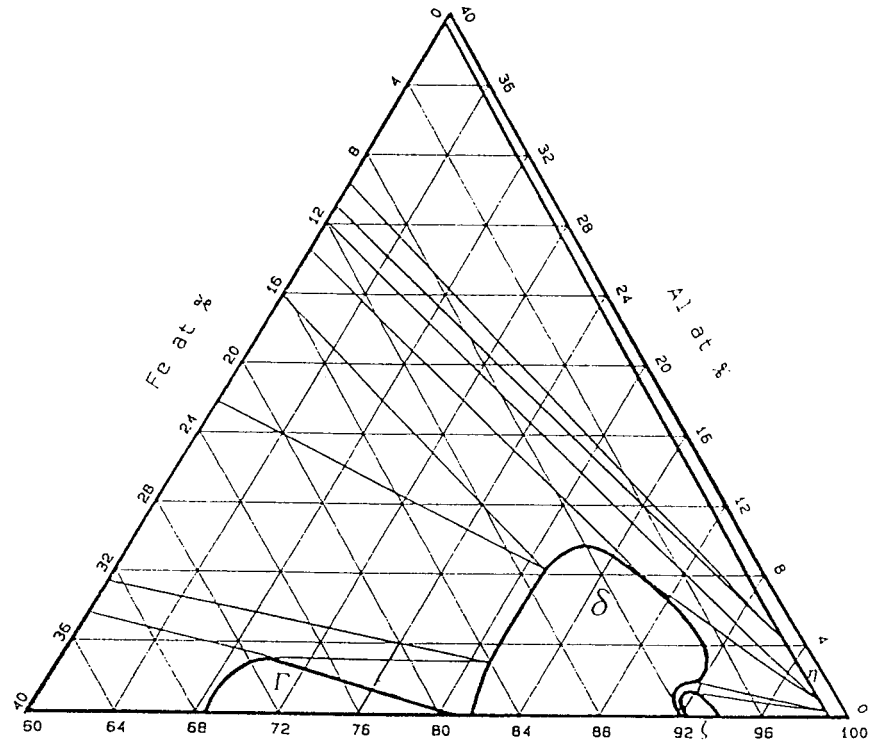
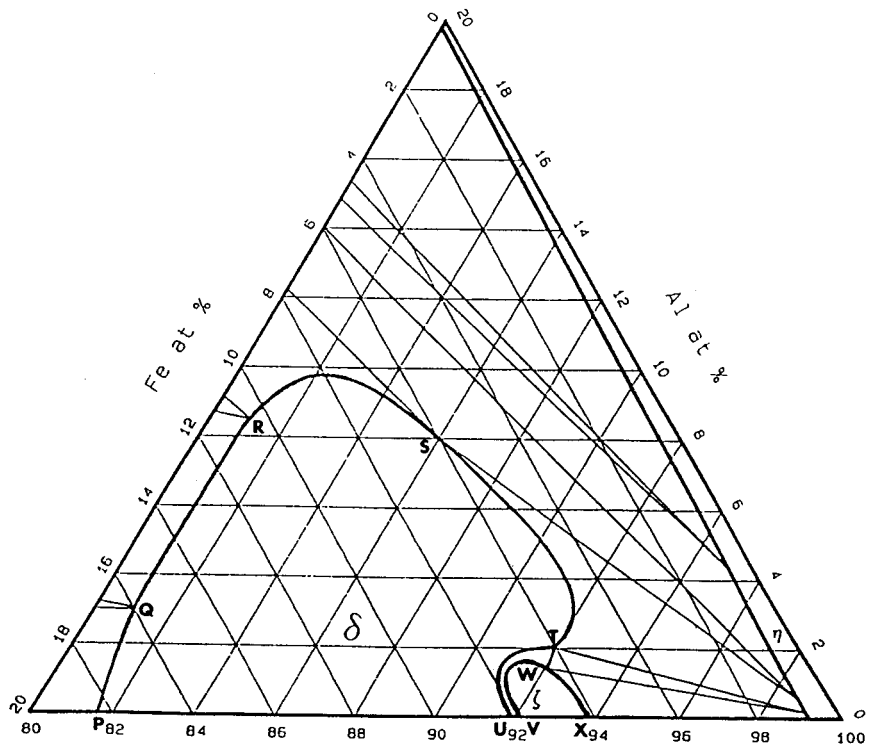


Figure 63

Diagramme Fe - Zn - Al métastable à 450°C

Coin Zinc





		At. %			Masse %		
Domaine	Point	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al
α	A	99	1	0	98.83	1.17	0
	B	79.15	1.25	19.60	87.86	1.62	10.51
	C	54.65	1.50	43.85	70.43	2.26	27.31
Fe_2Al_5	D	30	0	70	47	0	53
	E	28.38	12.97	58.65	39.47	21.11	39.41
	F	22.47	13.53	64	32.46	22.87	44.67
	G	27.4	0	72.6	43.85	0	56.15
$FeAl_3$	H	26	0	74	42.10	0	57.90
	I	23.89	7.64	68.47	36.24	13.56	50.19
	J	20.66	7.64	71.70	32.16	13.92	53.92
	K	23	0	77	38.20	0	61.80
Γ	L	31.80	68.20	0	28.48	71.51	0
	M	26.92	69.83	3.25	24.42	74.15	1.43
	N	18.93	81.07	0	16.63	83.37	0
δ	P	18.31	81.69	0	16.07	83.93	0
	Q	16	81.04	2.96	14.25	84.48	1.27
	R	10.48	81.11	8.41	9.57	86.72	3.71
	S	6	86	8	5.43	91.07	3.5
	T	6	92	2	5.23	93.92	0.85
	U	8.2	91.8	0	7.09	92.91	0
ζ	V	8	92	0	6.92	93.08	0
	W	6.95	91.40	1.65	6.06	93.24	0.70
	X	6.07	93.93	0	5.23	94.77	0

Composition des points caractéristiques du diagramme Fe-Zn-Al métastable à 450°C.

Tableau 20

C H A P I T R E 4

GALVANISATIONS DE LONGUE DUREE

LE DIAGRAMME Fe-Zn-Al STABLE, A 450°C

CHAPITRE 4

SOMMAIRE

4.1. Introduction

4.2. Définition du contour du domaine δ stable dans le système Fe-Zn-Al, à 450°C

4.2.1. Fer Armco 138 H dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C

4.2.2. Alliage Fe-Al à 10 at. % Al 4 H 15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C

4.2.3. Alliage Fe-Al à 29 at. % Al 3 H dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C

4.2.4. Fe_2Al_5 44 H dans du Zinc pur saturé en Fer à 450°C

4.2.5. Conclusion

4.3. Mise en évidence du domaine Γ_2

4.3.1. Etude d'un revêtement de cuve Polygalva

4.3.2. Identification par diffraction de rayons X des mattes à 6 at.% Al du revêtement de cuve Polygalva

4.3.3. Fabrication de mattes Γ_2, Fe-Zn-Al

4.3.4. Mise en évidence du domaine Γ_2, par rapport au domaine δ

4.4. Conclusion

Présentation du diagramme stable Fer-Zinc-Aluminium, à 450°C

4.5. Bibliographie du chapitre 4

4.1. INTRODUCTION

L'historique du système Fer-Zinc-Aluminium que nous avons exposé dans le paragraphe 1.3. du chapitre 1 montre l'existence de deux diagrammes stables à 450°C, présentés fig.4

Le premier, proposé en 1970 par KOSTER et GÖDECKE (14) (chapitre 1), met en évidence deux domaines δ.

Un domaine δ_1 qui contient au maximum 5.45 at. % Al (2.36 masse %) surmonté d'un domaine δ qui s'étend jusqu'à 7.11 at. % Al (3.11 masse %).

Le second, proposé en 1973 par UREDNICEK et KIRKALDY (15) (chapitre 1), ne présente qu'une seule phase δ_1 capable de contenir jusqu'à 7.79 at. % Al (3.42 masse %).

Le diagramme métastable que nous proposons en conclusion du chapitre 3 présente un grand domaine δ qui s'étend jusqu'à 10 at. % Al et recouvre complètement les deux domaines δ et δ_1 de KOSTER et le domaine δ de UREDNICEK.

L'ensemble de ces résultats montre qu'une étude complémentaire du domaine δ stable est nécessaire.

Elle fait l'objet de ce chapitre 4

Dans un premier temps, nous avons déterminé les limites de composition de ce domaine en étudiant des revêtements obtenus à l'issue de galvanisations de longue durée.

Nous avons considéré que les données relatives au système binaire Fer-Zinc (tableau 1) étaient admises.

Nous avons donc choisi de réaliser des galvanisations qui conduisent à des chemins de diffusion qui traversent le domaine δ dans la région des teneurs en Aluminium élevées.

C'est ainsi que nous avons galvanisé du Fer Armco, des alliages à 10 et 29 at. % Al respectivement 138 heures, 4 H 15 et 3 heures dans du Zinc à 0.16 masse % Al et le composé Fe_2Al_5 44 heures dans du Zinc pur.

Ces travaux ont montré que la teneur en Aluminium du domaine δ stable se limitait à 4.3 at. % .

Dans un deuxième temps, en étudiant un échantillon provenant d'un revêtement de cuve industrielle ayant contenu un bain Polygalva pendant 1000 heures à 450°C, nous avons identifié des mattes contenant 6 at. % Al en moyenne.

Leur structure cristalline s'est révélée être identique à celle du composé Γ_2 du système Fer-Zinc.

Nous avons reproduit ces mattes au laboratoire et vérifié leur structure.

Nous avons ensuite montré que les deux phases Γ_2 et δ sont en équilibre à 450°C.

De très nombreuses analyses microsonde et clichés de rayons X réalisés sur des mattes Γ_2 et sur δ nous ont finalement permis de déterminer de façon sure et précise le contour de chacune de ces phases.

L'ensemble de ces résultats va nous amener en conclusion de ce chapitre à présenter un nouveau diagramme ternaire Fer-Zinc-Aluminium stable, à 450°C.

4.2. DEFINITION DU CONTOUR DU DOMAINE δ STABLE DANS LE SYSTEME FER-ZINC-ALUMINIUM, A 450°C

Les limites de composition du domaine δ du système binaire Fer-Zinc, à 450°C, sont parfaitement connues (Tableau 1) et communément admises.

Pour définir le contour du domaine δ, dans le système Fe-Zn-Al, nous n'avons donc pas jugé utile de réaliser des essais qui conduisent à obtenir des chemins de diffusion passant par δ et ζ à faible teneur en Aluminium.

Nous avons au contraire choisi de faire des galvanisations qui permettent d'obtenir des revêtements dont la composition traverse le domaine δ dans la région des hautes teneurs en Aluminium.

C'est ainsi que nous avons galvanisé :

- dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer :
  - du Fer Armco pendant 138 H
  - un alliage Fe-Al à 10 at. % Al pendant 4H15
  - un alliage Fe-Al à 29 at. % Al pendant 3 H

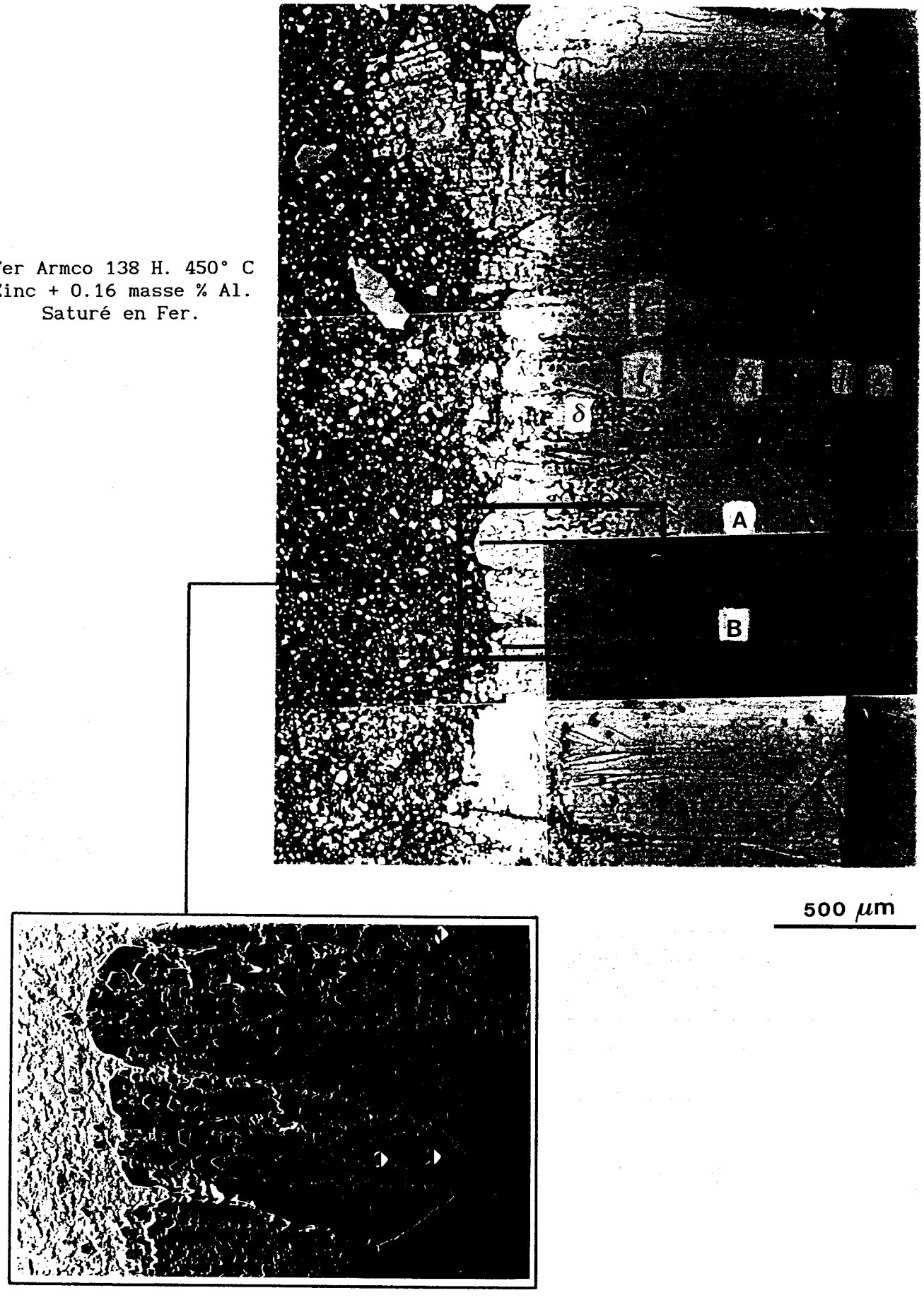
- dans du Zinc pur saturé en Fer :
  - un échantillon de Fe_2Al_5 pendant 44 H

4.2.1. Fer Armco 138 H dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer, à 450°C

Après 138 heures de galvanisation, l'échantillon est recouvert d'un revêtement de 1300 μm d'épaisseur dont la coupe métallographique est présentée figure 64.

Figure 64

Fer Armco 138 H. 450° C
Zinc + 0.16 masse % Al.
Saturé en Fer.



A partir du substrat de Fer, nous observons successivement une couche de quelques microns de Γ, puis 600 μm de δ compacte et palissade et vers l'extérieur, en équilibre avec le Zinc, une alternance de cristaux de ζ et de δ, sur une épaisseur de 700 μm.

Les cristaux de ζ sont de forme allongée, disposés perpendiculairement au substrat, et assez régulièrement espacés.

Entre ces cristaux, la phase δ apparaît très fissurée et se détache même du revêtement par endroits, en de multiples fragments.

Nous avons réalisé deux trajets d'analyse par microsonde, au pas de 200 μm. L'un, repéré A, passe dans les deux phases δ et ζ. L'autre, repéré B, traverse tout le revêtement dans le domaine δ.

Nous avons calculé les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium le long du trajet B. Les courbes sont présentées figure 65.

La figure 66 montre les tracés des deux chemins de diffusion A et B dans le triangle Fe-Zn-Al.

Comme nous l'indiquions au paragraphe 3.2.3.1, la réaction commence par la formation de Fe_2Al_5. La teneur en Aluminium du Zinc s'abaisse alors brutalement du point A de départ (figure 51) au-dessous du point 18, entraînant l'apparition de la phase δ et la disparition de Fe_2Al_5.

Après plusieurs minutes, l'échantillon est recouvert de quelques μm de Γ au contact du substrat et d'une couche uniforme de δ contenant 3.5 at. % Al environ du côté du liquide.

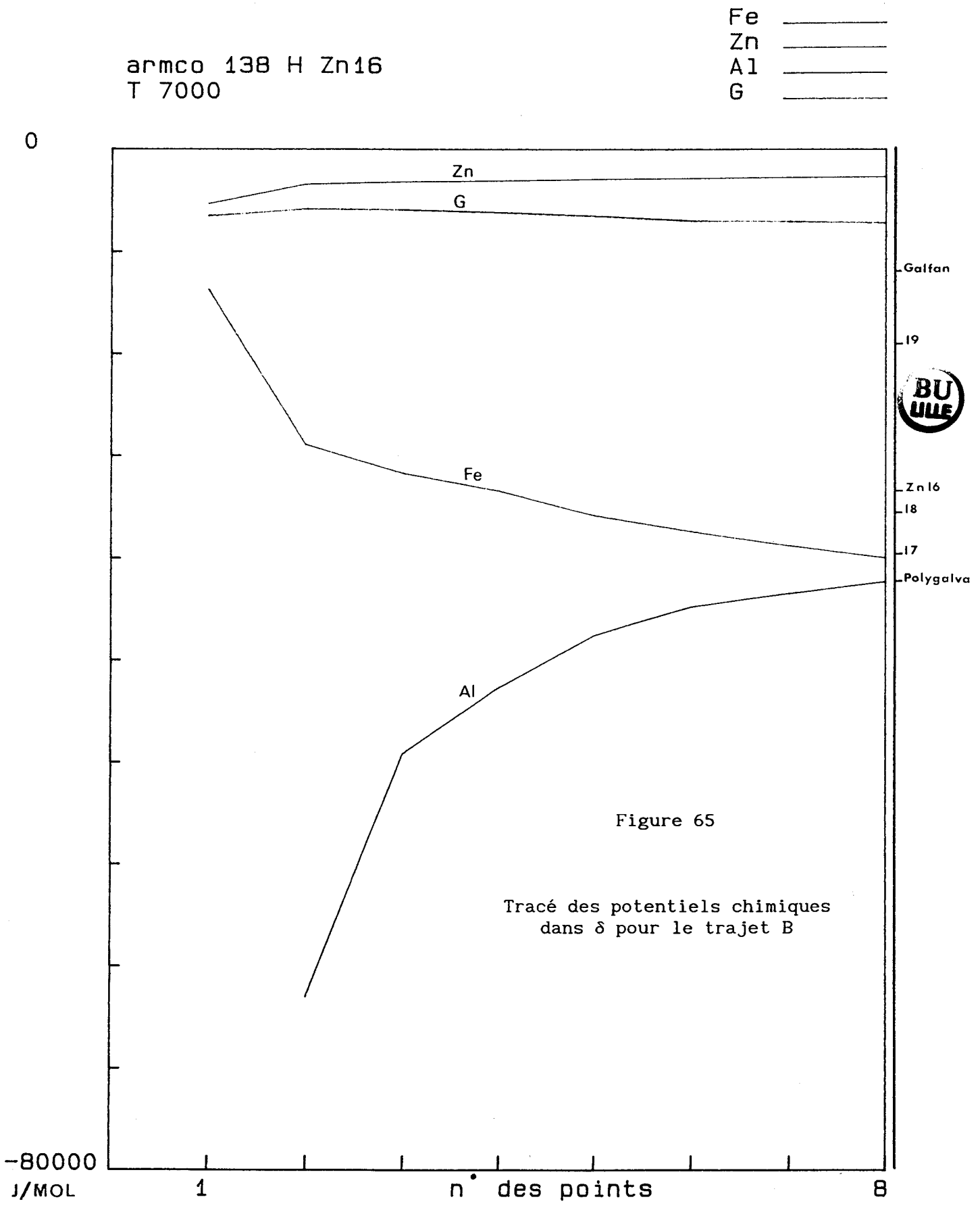


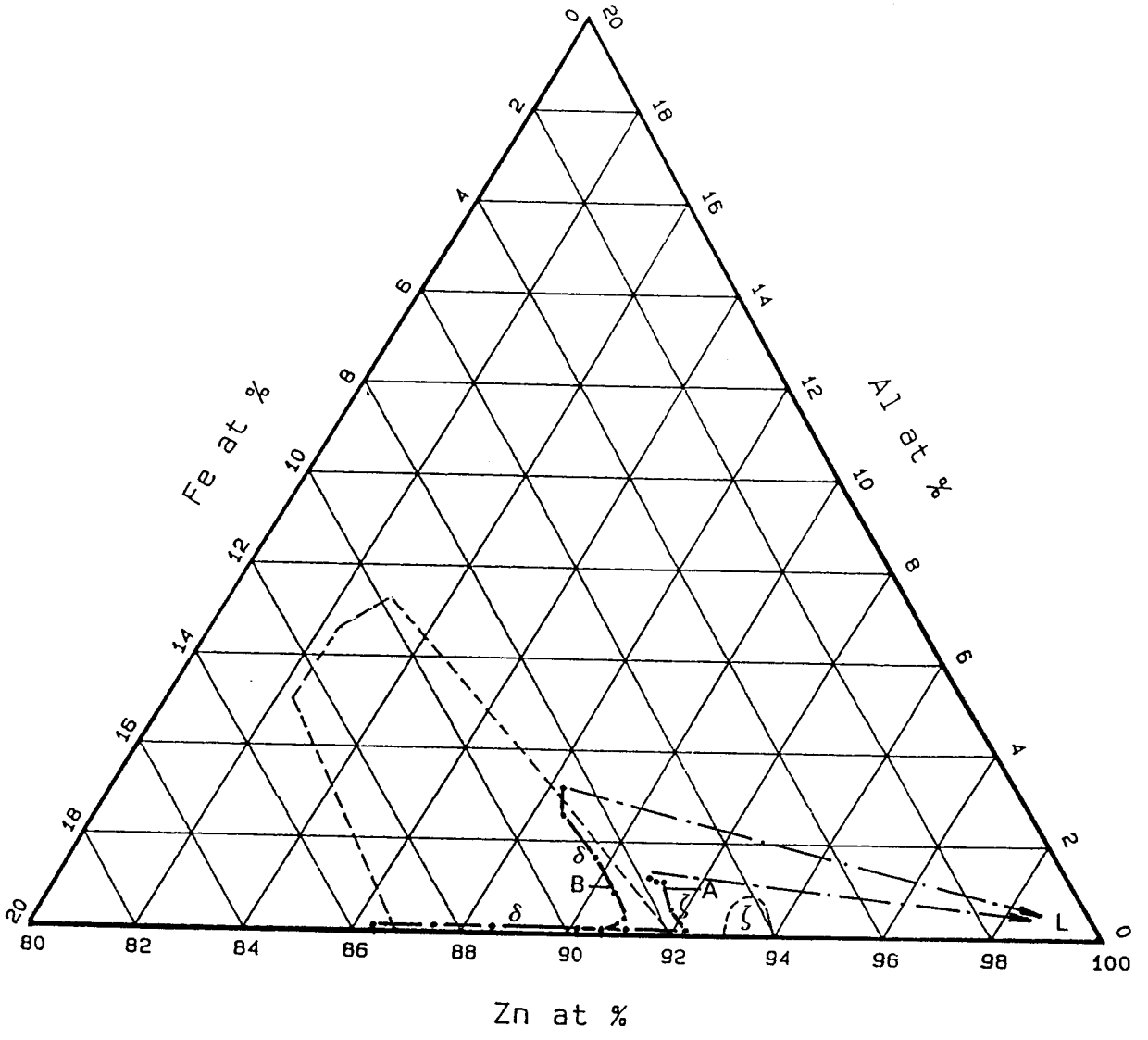
Figure 65

Tracé des potentiels chimiques
dans δ pour le trajet B

Figure 66

Fer Armco 138 H. dans du Zinc à 0.16 masse % Al.
Saturé en Fer, à 450° C.

Chemins de diffusion A et B.



La croissance du revêtement consomme de l'Aluminium et la composition du bain finit par passer au-dessous du point 17, entraînant l'apparition de la phase ζ.

A ce stade de la réaction, δ palissade en contact avec le liquide n'est plus en équilibre et se fragmente en une multitude de petites mattes dont la composition évoluera avec le temps vers celle de ζ.

Le processus de réaction que nous venons de décrire est lié au fait qu'aucun apport extérieur en Aluminium n'est pratiqué au cours du traitement.

Notons en effet qu'un entretien judicieux de la teneur en Aluminium du bain pourrait permettre un équilibre permanent δ-liquide voire même Fe_2Al_5-liquide et changer complètement la morphologie finale du revêtement.

La figure 65 montre que le potentiel chimique de l'Aluminium dans δ à l'interface revêtement-liquide est égal à celui d'un bain Polygalva.

Ce résultat confirme que la teneur en Aluminium du bain s'est abaissée de 0.16 masse % à 0.05 masse % au cours des 138 heures de réaction.

Les deux chemins de diffusion de la figure 66 montrent que les compositions atomiques de δ et de ζ varient suivant une isoFer lorsque nous nous éloignons du substrat vers le liquide, un atome d'Aluminium remplaçant un atome de Zinc.

Aucun chemin de diffusion de ce type n'avait été rencontré lors des galvanisations pour des temps inférieurs à 30 minutes. Ceci montre que cette évolution de composition particulière ne peut se faire que dans des conditions de maintien à 450°C très longues.

Après 138 heures de réaction, la teneur maximale en Aluminium de δ est de 3.25 at. %, celle de ζ de 1.3 at. % .

La forme caractéristique des courbes semble indiquer que ces deux valeurs correspondent à des teneurs limites des domaines δ et ζ.

4.2.2. Alliage Fe-Al à 10 at. % Al 4 H 15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer

Les deux microphotographies de la figure 67 montrent qu'après 4 H 15 de galvanisation dans du Zn 16 saturé en Fer, l'alliage Fe-Al à 10 at. % Al est recouvert d'une couche de δ de 150 μm d'épaisseur, éclatée en quelques endroits.

La réaction commence là encore par l'apparition de Fe_2Al_5 avec abaissement brutal de la teneur en Aluminium du liquide entre les points 18 et 17 (figure 51).

δ apparaît alors en même temps que Fe_2Al_5 disparait.

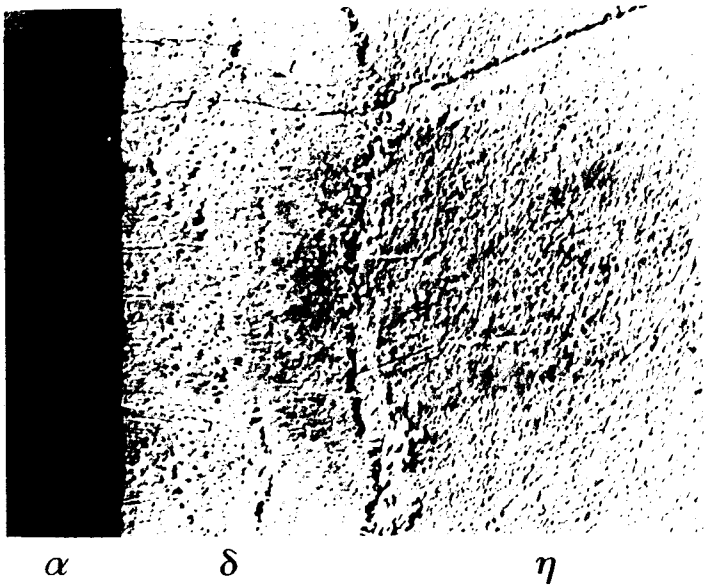
Contrairement à la galvanisation du Fer Armco, la présence de 10 at. % Al dans le substrat contribue à faire en sorte que la composition du bain reste entre les points 17 et 18 tout au long de la croissance du revêtement, interdisant l'apparition de ζ, et maintenant l'équilibre δ-liquide.

Nous représentons figure 68 le chemin de diffusion dans delta..

La teneur en Aluminium du revêtement croît de 3 % à la valeur limite de 3.8 at. % .

Figure 67

Alliage Fe-Al à 10 at.% Al 4 H 15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al, saturé en Fer, à 450° C.



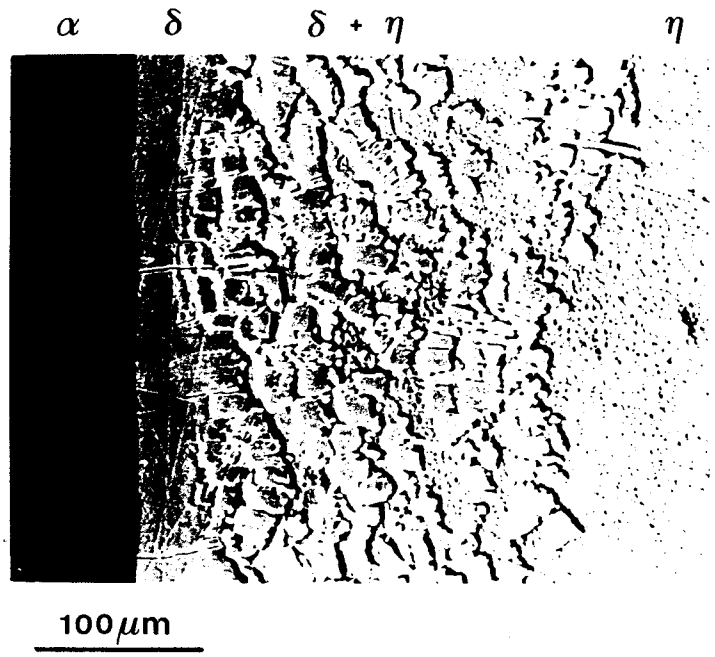
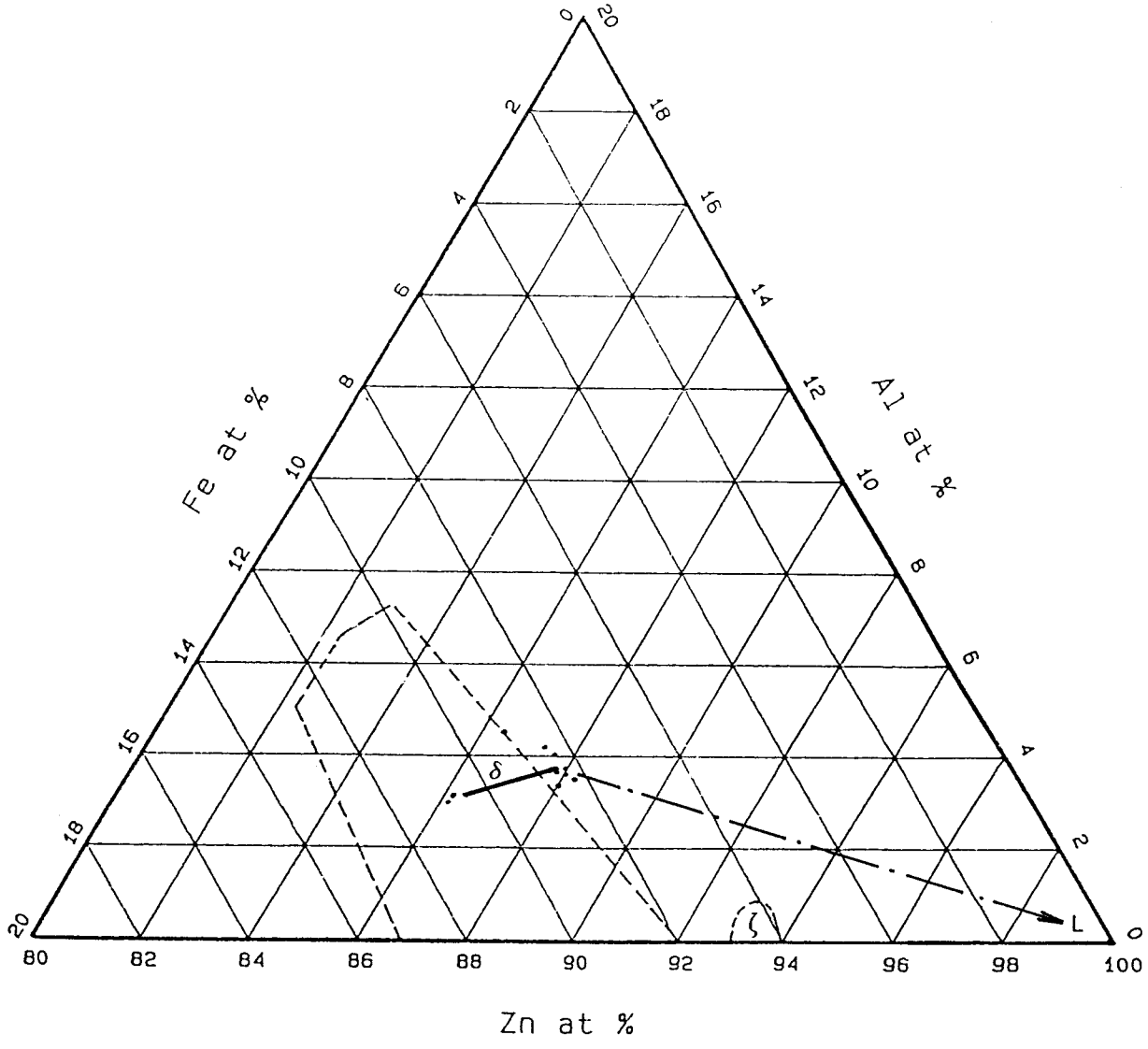


Figure 68

Alliage Fe-Al. à 10 at. % Al. 4 H.15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al. saturé en Fer , à 450° C.

Chemin de diffusion dans δ.



4.2.3. Alliage Fe-Al à 29 at. % Al 3 H dans du Zinc à 0.16 masse Al, saturé en Fer

Le processus de réaction est identique à celui que nous avons exposé précédemment et conduit à un revêtement constitué d'une épaisse couche de δ.

La figure 69 montre à la fois la morphologie obtenue et le tracé dans le diagramme Fe-Zn-Al du chemin de diffusion.

La teneur limite en Aluminium mesurée dans les petites mattes en équilibre avec le liquide est de 3.2 at. % .

4.2.4. Fe_2Al_5 44 H dans du Zinc pur saturé en Fer, à 450°C

La densité de Fe_2Al_5 est faible (4.17) devant celle du Zinc liquide (6.48), aussi l'introduction et le maintien d'un échantillon de ce composé dans un bain de galvanisation nécessite des précautions particulières.

Dans un premier temps, nous mettons une petite quantité de Zinc pur dans un tube de silice de 20 mm de diamètre intérieur.

La fusion du Zinc et son maintien à 450°C sont obtenus par introduction de cet ensemble dans un bain de Zinc de grande dimension, réalisant ainsi un bain marie.

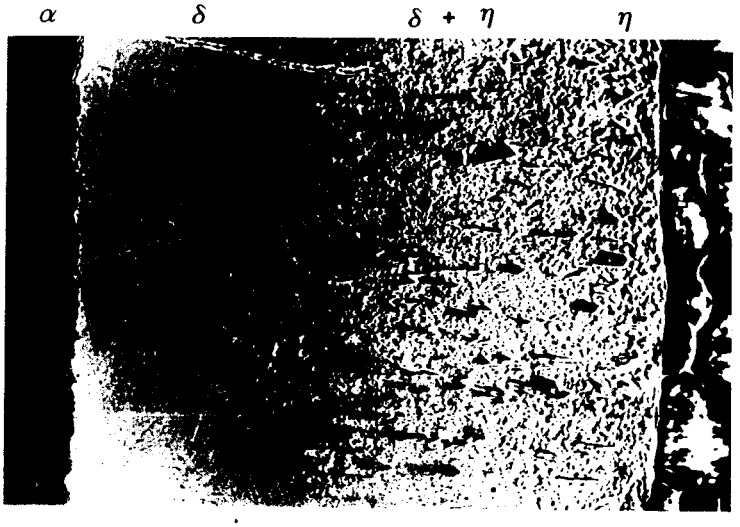
Après saturation en Fer du petit bain de Zinc pur, l'échantillon de Fe_2Al_5 est introduit dans le liquide et maintenu immergé par une tige de silice.

La mise en oeuvre de cette galvanisation conduit à ce que la taille du bain soit petite devant celle de l'échantillon.

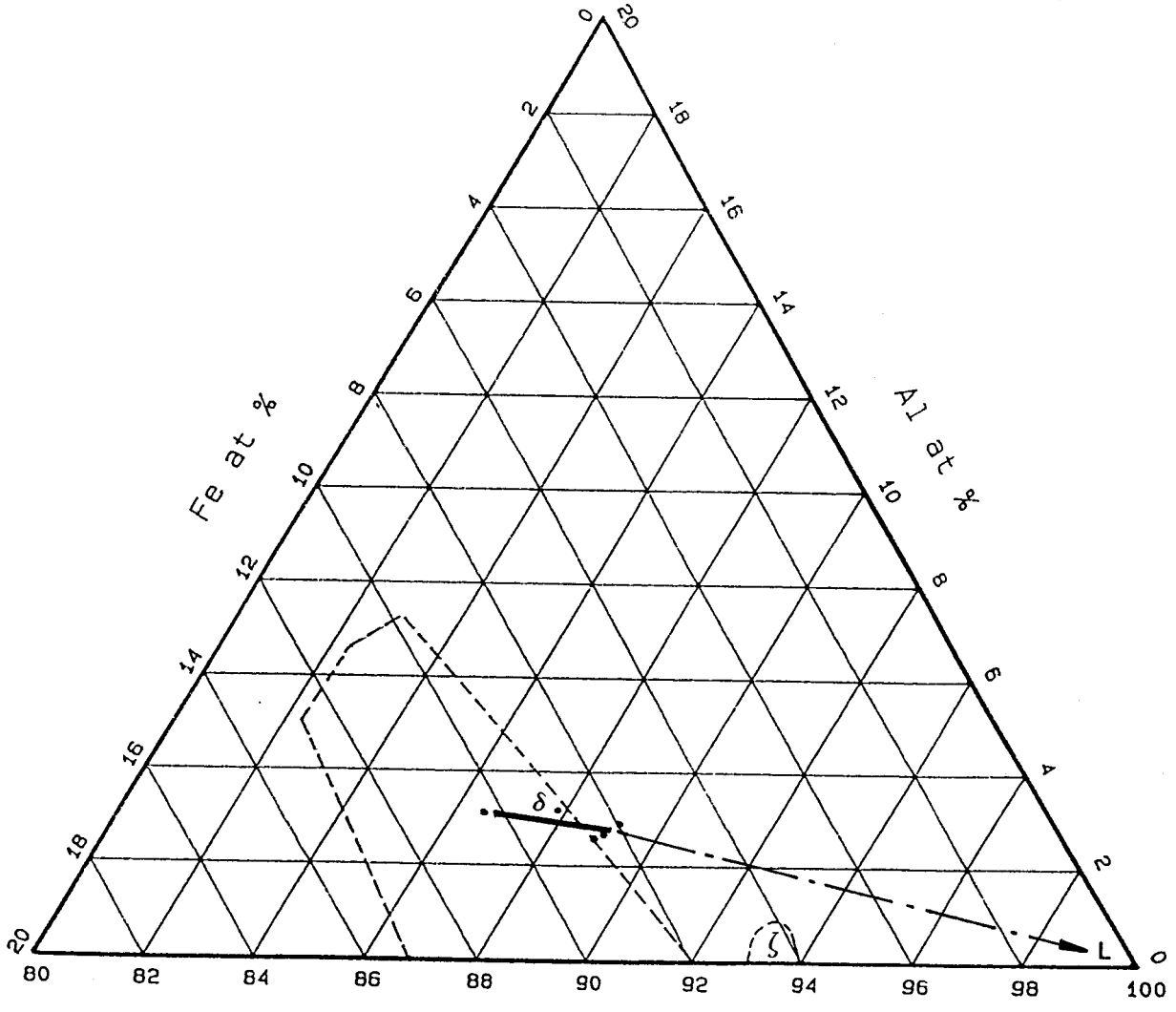
Figure 69

Alliage Fe-Al à 29 at.% Al. 3 H. dans du Zinc à 0.16 masse % Al. saturé en Fer, à 450° C.

Morphplogie et chemin de diffusion dans δ.



100 μm



Après 44 heures de maintien à 450°C, le tube de silice et son contenu sont retirés vivement du bain marie et trempés. (Au cours de cette opération, Fe_2Al_5 est toujours maintenu immobile).

Le lingot obtenu est coupé en deux à la scie diamantée par un plan passant dans Fe_2Al_5. Une moitié est enrobée et subit la préparation métallographique habituelle.

La micrographie est présentée figure 70.

Nous avons réalisé un trajet d'analyse par microsonde (au pas de 1 μm) au travers du revêtement, depuis Fe_2Al_5 jusqu'au Zinc.

Le chemin de diffusion obtenu est représenté dans le triangle Fe-Zn-Al figure 70.

Deux groupes de points A et B apparaissent, nettement détachés l'un de l'autre, 9 points dans le groupe A, 130 dans le groupe B.

La couche de galvanisation est donc constituée d'une épaisseur de 130 μm de δ dans laquelle la teneur en Aluminium reste pratiquement constante et égale à 3.7 at. % (groupe B).

Nous avons réalisé de nombreux points d'analyse le long de l'interface Fe_2Al_5-δ. Les résultats confirment l'existence du groupe A et donc la présence contre le substrat d'une mince couche d'intermétallique de composition différente de δ.

Nous montrerons plus loin que c'est une couche de Γ_2.

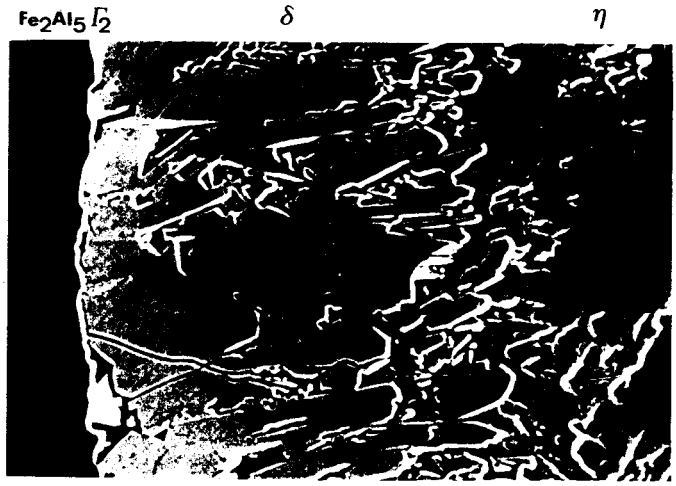
Fe_2Al_5 ne peut pas être en équilibre avec le Zinc pur à 450°C.

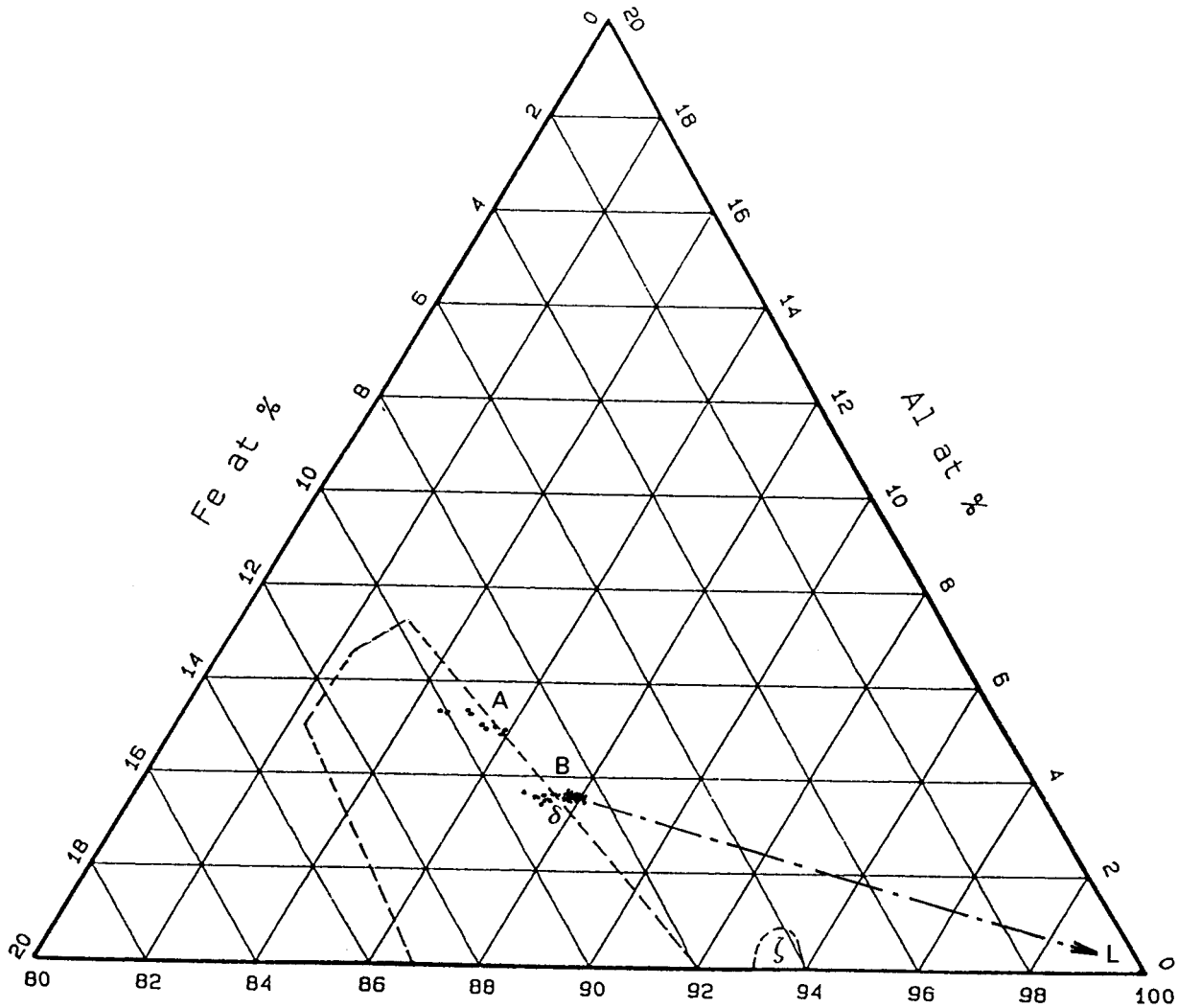
Dès les premiers instants de la réaction, la dissolution de Fe_2Al_5 provoque une augmentation rapide de la teneur en

Figure 70

Fe2Al5 44 H. dans du Zinc pur saturé en Fer, à 450° C.

Morphologie et chemin de diffusion dans δ.





Aluminium du bain, au-dessus du point 17 (figure 51), entraînant l'apparition de δ.

Cette augmentation est d'autant plus rapide que le volume de Zinc est très petit.

La cristallisation de δ est accélérée par le fait que le liquide se trouve instantanément sursaturé en Fer au voisinage de l'échantillon.

Après quelques minutes de réaction, le composé Fe_2Al_5 est recouvert d'une couche uniforme de δ dont l'épaisseur va augmenter avec le temps, suivant un régime de croissance parabolique.

La phase Γ2 n'apparaitra au contact du substrat que très tardivement.

4.2.5. Conclusion

Nous rassemblons dans le triangle Fe-Zn-Al de la figure 71 l'ensemble des points d'analyse que nous avons obtenus dans la phase δ au cours de ces galvanisations de longue durée.

Le gros point circulaire correspond à la composition de mattes déposées au fond d'un bain de Zinc riche en Aluminium, après 1145 H de maintien à 450°C.

Nous expliquerons ultérieurement les conditions dans lesquelles ces mattes à 4.3 at. % Al ont été obtenues.

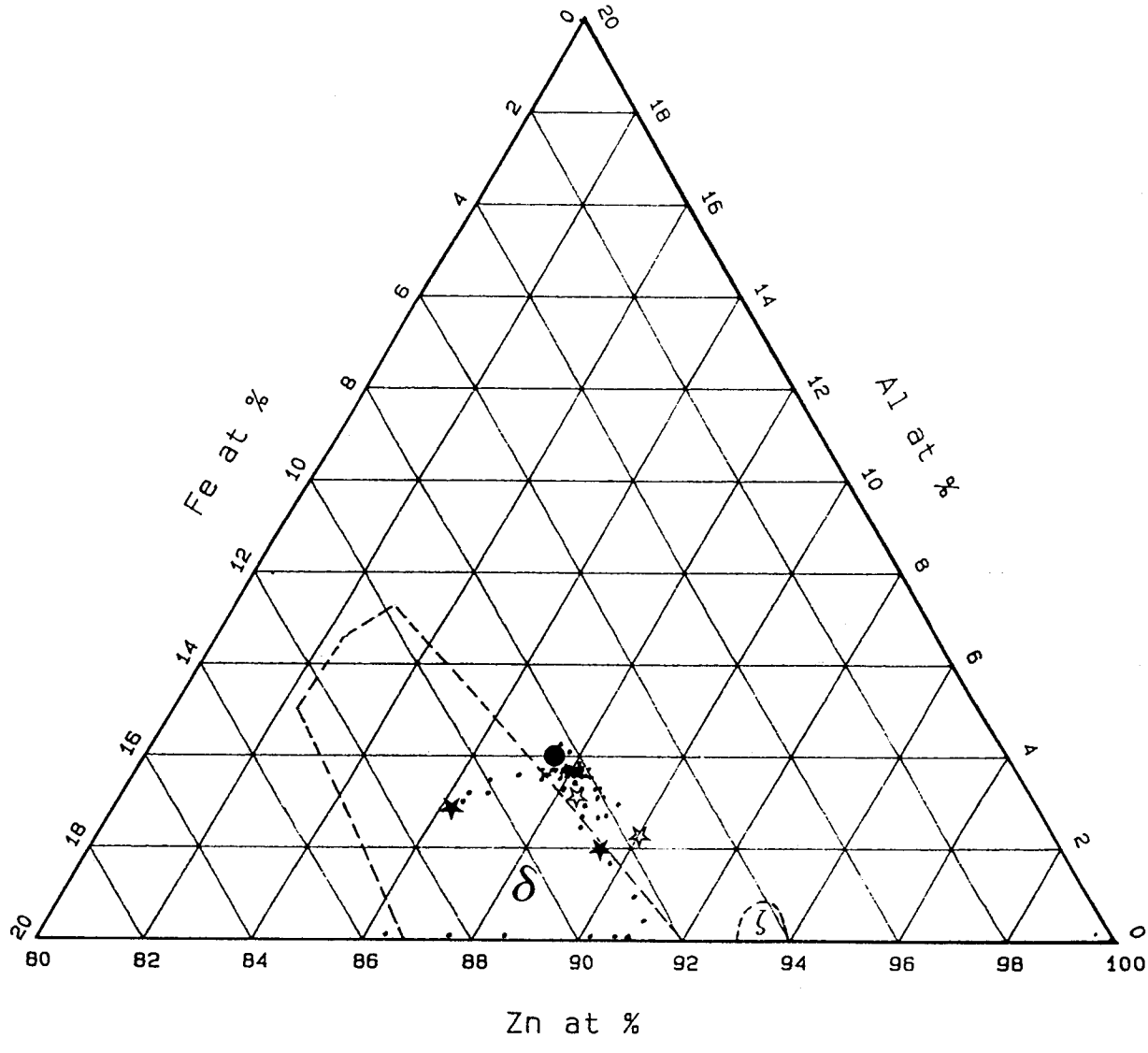
Nous avons ajouté à nos propres résultats ceux de K. OSINSKI ((27) chapitre 2) qui a galvanisé dans du Zinc pur saturé en Fer un alliage à 22.8 at. % Al pendant 21 H et un alliage à 47.6 at. % Al pendant 74 H.

Figure 71

Superposition des chemins de diffusion dans la phase δ
relatifs aux galvanisations à 450° C, de :

- Fer Armco 138 H. dans du Zinc à 0.16 masse % Al.
- Fe-Al à 10 at.% Al 4 H 15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al.
- Fe-Al à 29 at % Al 3 H. dans du Zinc à 0.16 masse % Al.
- Fe2Al5 44 H. dans du Zinc pur.
- ★ Fe-Al à 22.8 at.% Al 21 H. dans du Zinc pur (Osinski).
- ☆ Fe-Al à 47.6 at.% Al 74 H. dans du Zinc pur (Osinski).
- ● Mattes de fond 1145 H. dans du Zinc à 0.2 at. % Al.

(Chaque bain est saturé en Fer).



Chaque échantillon est recouvert d'une couche de δ.

Dans le premier cas, la composition de cette phase varie de 3 à 2 at. % Al (étoiles noires de la figure 71), dans le second de 3.1 à 2.4 at. %Al (étoiles blanches).

Ces deux résultats viennent s'ajouter aux notres de façon tout à fait cohérente.

L'ensemble de ces mesures nous donne dès à présent une bonne idée du domaine δ stable à 450°C qui apparaît beaucoup plus petit que celui proposé par UREDNICEK et KIRKALDY.

La teneur supérieure en Aluminium semble être limitée à 4.3 at. % et le contour côté Zinc suivre l'isofer à 7.8 at. % .

Des résultats complémentaires et une étude par diffraction de rayons X nous permettront de proposer ultérieurement le contour définitif de ce domaine.

4.3. MISE EN EVIDENCE DU DOMAINE Γ_2

4.3.1. Etude d'un revêtement de cuve Polygalva

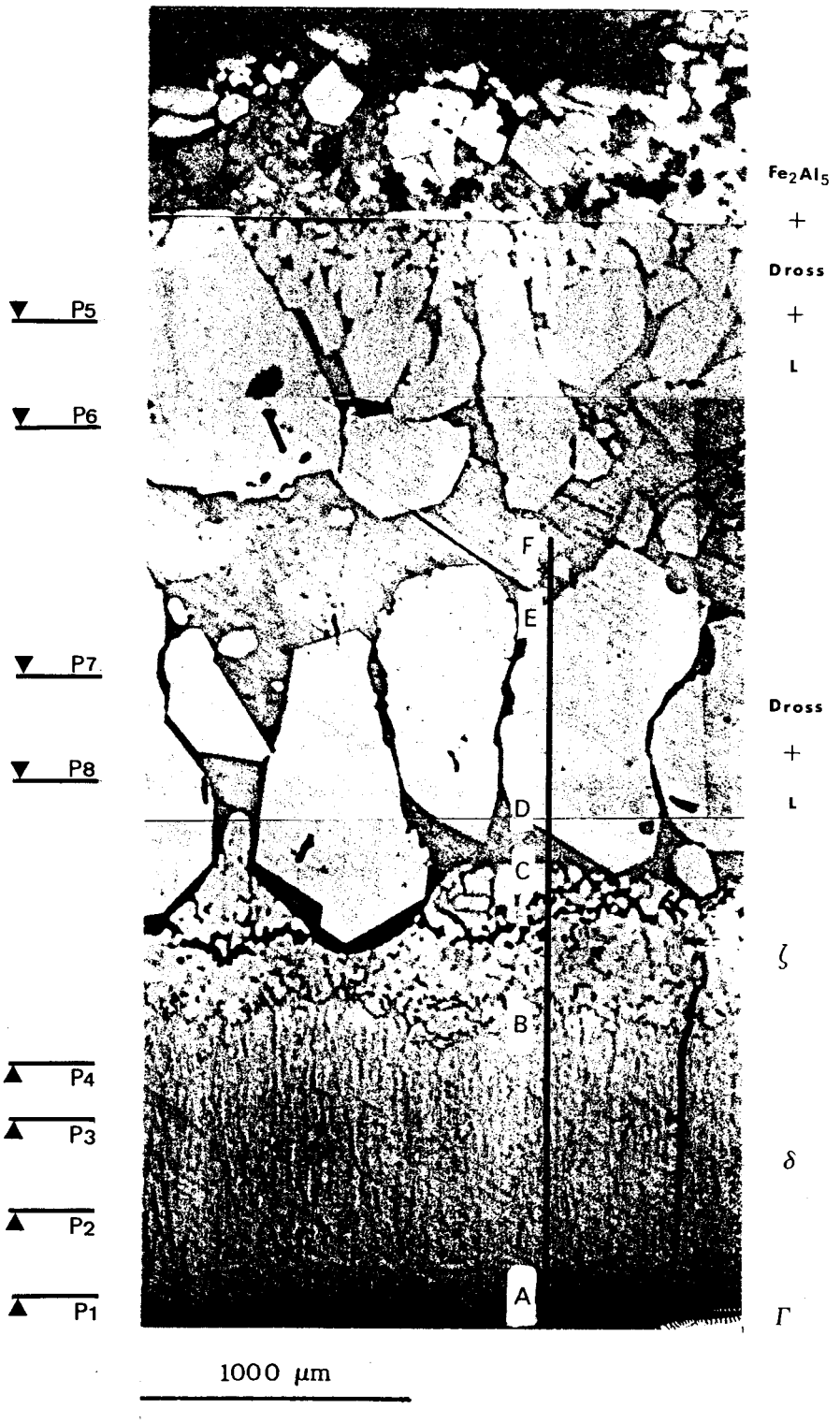
Nous avons étudié des échantillons prélevés dans des "plaques" provenant du revêtement d'une cuve de galvanisation qui a contenu un bain Polygalva (0.05 masse % Al) et qui a fonctionné pendant 1000 heures environ, à 450°C.

La figure 72 montre une coupe métallographique de ce revêtement dont l'épaisseur totale est de 4350 μm.

Nous avons réalisé de nombreuses analyses soit point par point, soit en automatique dans les diverses phases observées.

Figure 72

Revêtement de cuve **Polygalva** 1000 H. à 450° C.



La figure 73 montre le chemin de diffusion correspondant au trajet d'analyse A B C D E F de la figure 72.

Le revêtement est constitué d'une couche de quelques μm de Γ, puis de 1100 μm de δ (compacte et palissade), de 400 μm de ζ, de très grosses mattes en équilibre avec le liquide, d'un mélange de petites mattes et de Fe_2Al_5 et finalement de Fe_2Al_5 seul.

L'allure générale du chemin de diffusion du point A au point C est tout à fait identique à celle que nous avions observée lors de la galvanisation de Fer Armco 138 heures dans du Zinc à 0.16 masse % Al (figure 66) et confirme que pour des temps très longs, la composition de δ et de ζ varient suivant une isofer.

La présence de Fe_2Al_5 dans le revêtement est au premier abord assez surprenante. En effet, l'interprétation du diagramme de la figure 16 montre que seules des mattes de ζ peuvent être en équilibre avec le liquide dans un bain Polygalva.

En cours de fonctionnement, le maintien de la composition du bain à 0.05 masse % nécessite des additions d'Aluminium. Pour ne former que des mattes de ζ, il est nécessaire au regard du diagramme de la figure 51 que la composition du liquide ne dépasse jamais les 0.169 at. % (0.07 masse %) correspondant au point 17.

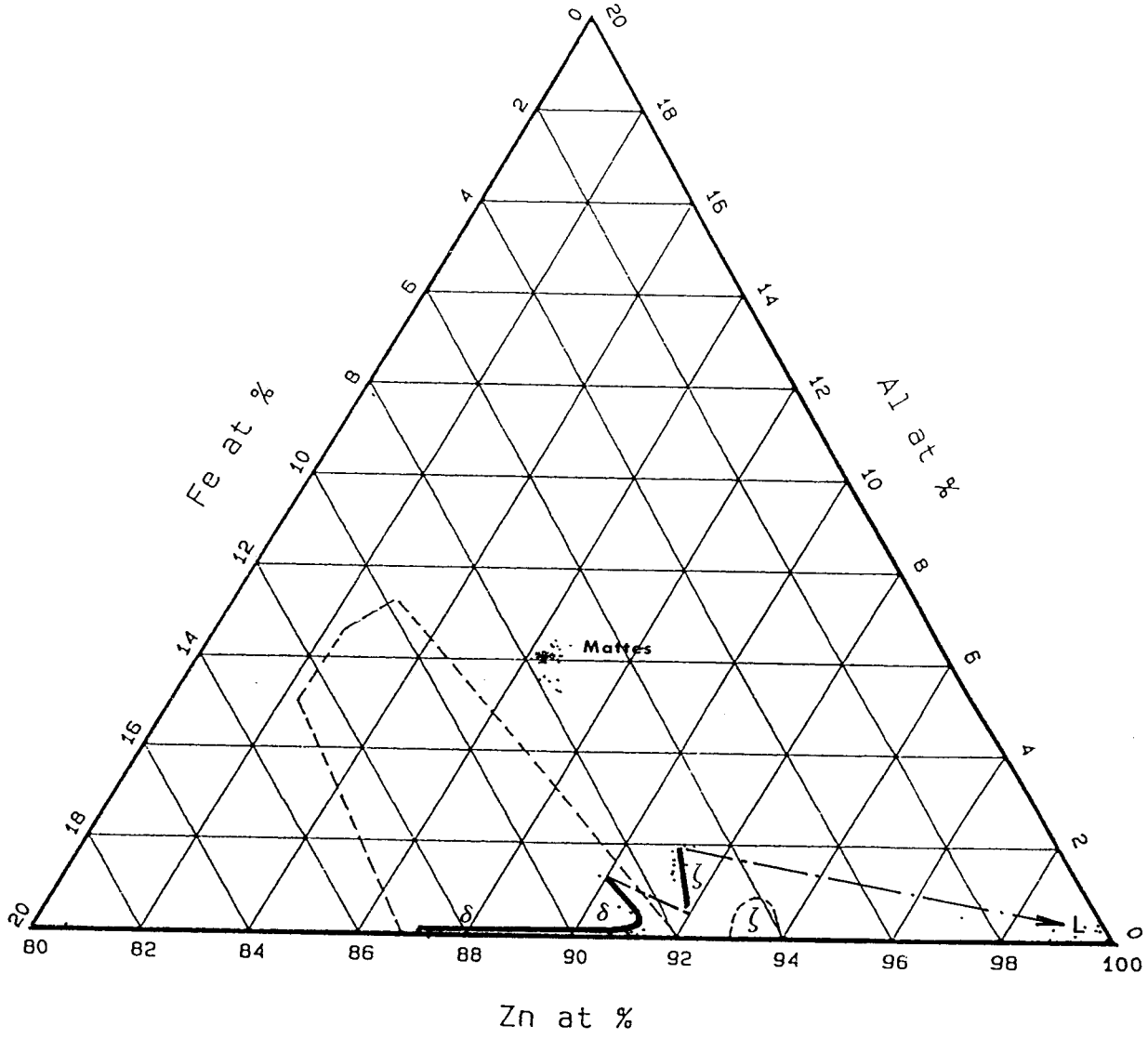
Ceci implique des conditions d'apport tout à fait précises.

L'idéal serait en effet que l'addition d'Aluminium soit faite en continu par du Zinc liquide saturé en Fer, à 450°C, dont la composition soit comprise entre 0.05 et 0.07 masse % Al, c'est-à-dire entre le point représentatif du Polygalva et le point 17.

Figure 73

Revêtement de cuve **Polygalva** 1000 H. à 450° C.

Chemin de diffusion.



Le choix définitif de la teneur en Aluminium du liquide d'apport et le débit seraient fixés en fonction de la quantité d'Aluminium emportée par les pièces galvanisées.

Nous ne savons pas dans quelles conditions était réalisée la régénération du bain de cette cuve.

La présence de Fe_2Al_5 nous laisse penser que l'introduction d'Aluminium était faite périodiquement par dissolution de lingots à haute teneur, qui pouvaient être des lingots de GALFAN.

Dans cette hypothèse, nous pouvons imaginer les conditions dans lesquelles ce revêtement s'est formé.

Après plusieurs dizaines d'heures de service, la cuve est recouverte des intermétalliques Γ, δ et ζ et comme chaque fois que les temps de galvanisation sont très longs, c'est l'épaisseur de la phase δ qui est plus importante que celle de ζ.

L'observation détaillée de la phase ζ montre qu'elle est homogène lorsqu'elle est en équilibre avec δ côté cuve et formée de l'agglomération d'une multitude de petites mattes lorsqu'elle est en équilibre avec le liquide.

Si nous nous référons à la figure 51, nous observons que la concentration en Fer du bain Polygalva avant addition est de l'ordre de 0.038 at. % .

L'introduction d'un lingot entraîne autour de celui-ci dans un important volume de dissolution un abaissement de température et une augmentation considérable de la teneur en Aluminium du liquide, bien au-dessus du point 18.

C'est dans ce volume immédiatement sursaturé en Fer et dans lequel la teneur en Aluminium est forte et variable que vont

précipiter Fe_2Al_5 et une quantité importante de mattes plus ou moins riches en Aluminium.

Les précipités de Fe_2Al_5 vont rejoindre la surface tandis que les autres mattes vont soit stagner dans la zone d'apport si leur teneur en Aluminium est élevée (de 5 à 8 at. %) (ou si elles sont soudées à Fe_2Al_5), soit descendre lentement vers le fond de la cuve si leur teneur en Aluminium est inférieure ou égale à 4 at. % .

Pendant toute la période de fusion du lingot et même quelques temps après, la zone d'apport reste plus riche en Aluminium que tout autre endroit de la cuve.

Lorsque les premières mattes descendantes quittent cette zone, elles se déplacent dans un liquide dont la teneur en Aluminium diminue et se dissolvent complètement, fournissant au bain l'Aluminium qui permettra d'atteindre les 0.05 masse % recherchés et le Fer nécessaire à la restauration de sa saturation.

Les suivantes se transforment en mattes de ζ qui se déposent dans le fond de la cuve où elles s'agglomèrent pour former la couche observée.

Les mattes flottantes quant à elles restent longtemps dans la zone d'apport, au contact d'un liquide riche en Aluminium et s'agglomèrent pour former des cristaux de grandes dimensions contenant de 5 à 8 at. % Al, qui se révèleront être très stables à 450°C.

Lorsque finalement la composition du bain est homogène dans toute la cuve et voisine de 0.05 masse % Al, la dissolution de ces mattes flottantes ne se fait que très lentement, à tel point que leur composition ne varie que peu entre deux régénérations.

Les précipités de Fe_2Al_5 rassemblés en surface ne sont plus en équilibre avec le liquide. Leur dissolution ne sera toutefois que très limitée car ils sont dans une région froide et leur surface de contact avec le bain est faible.

Finalement, après plusieurs centaines d'heures de fonctionnement et de nombreuses régénérations en Aluminium, ce mécanisme **tout à fait hypothétique** rappelons le, conduit à l'existence de précipités de Fe_2Al_5 à la surface du bain et à la présence de mattes flottantes contenant 5 à 8 at. % Al.

Lorsque la cuve sera définitivement vidée de son Zinc, l'ensemble de ces mattes viendra se déposer sur le fond et après solidification et refroidissement complet, nous obtiendrons le revêtement de 4350 µm d'épaisseur présenté figure 72.

Nous avons montré dans le paragraphe 4.2 que la teneur maximale en Aluminium de la phase δ stable, à 450°C, se situait à 4.3 at. % .

La composition moyenne en Aluminium de grosses mattes du revêtement de cuve est de 6 at. % (figure 73).

Ce résultat est très surprenant et nous amène à nous poser la question suivante :

Ces mattes sont-elles des mattes de δ ?

Nous allons répondre à cette question en faisant une identification par diffraction de rayons X.

4.3.2. Identification par diffraction de Rayons X des mattes à 6 at. % Al, du revêtement de cuve Polygalva

Avant d'identifier les mattes de cuve, nous avons étudié les composés intermétalliques ζ, δ, Γ_2 et Γ_1 du système Fer-Zinc.

Ces composés ont été obtenus par polissages successifs de revêtements très épais, formés par galvanisation de Fer dans du Zinc pur à 450°C.

Les diffractogrammes des différents composés sont présentés sur les figures 74 et 75.

O. ABDESSEMED (1) a étudié ces phases par spectrométrie MÖSSBAUER et radiocristallographie, et en a fait une description cristallographique très détaillée.

Le tableau 1 que nous avons présenté chapitre 1 rassemble les données relatives à chacune d'entre elles et rappelle les références bibliographiques que nous donnons à la fin de ce chapitre 4.

Nous montrons figure 72 les plans repérés P_1 à P_8 sur lesquels nous avons réalisé des diffractions de rayons X.

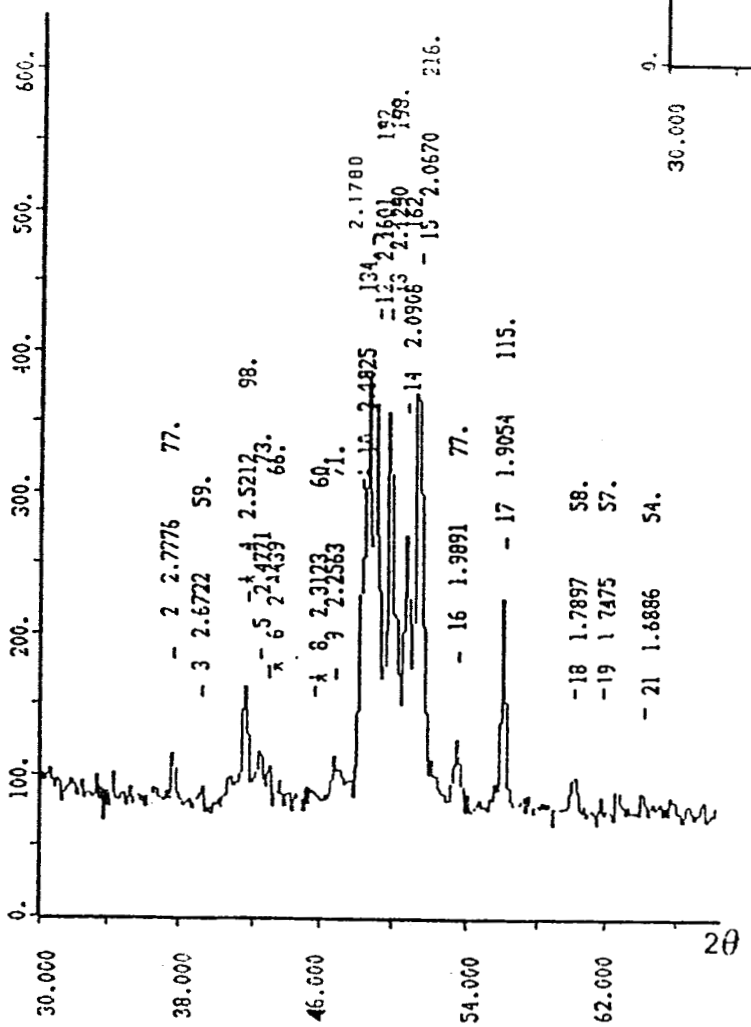
Comme pour l'étude des composés Fer-Zinc, ces plans ont été obtenus par polissages successifs.

Chacun d'entre eux a fait l'objet d'une préparation métallographique jusqu'au grade de 1 μm, d'une observation micrographique et d'analyses par microsonde.

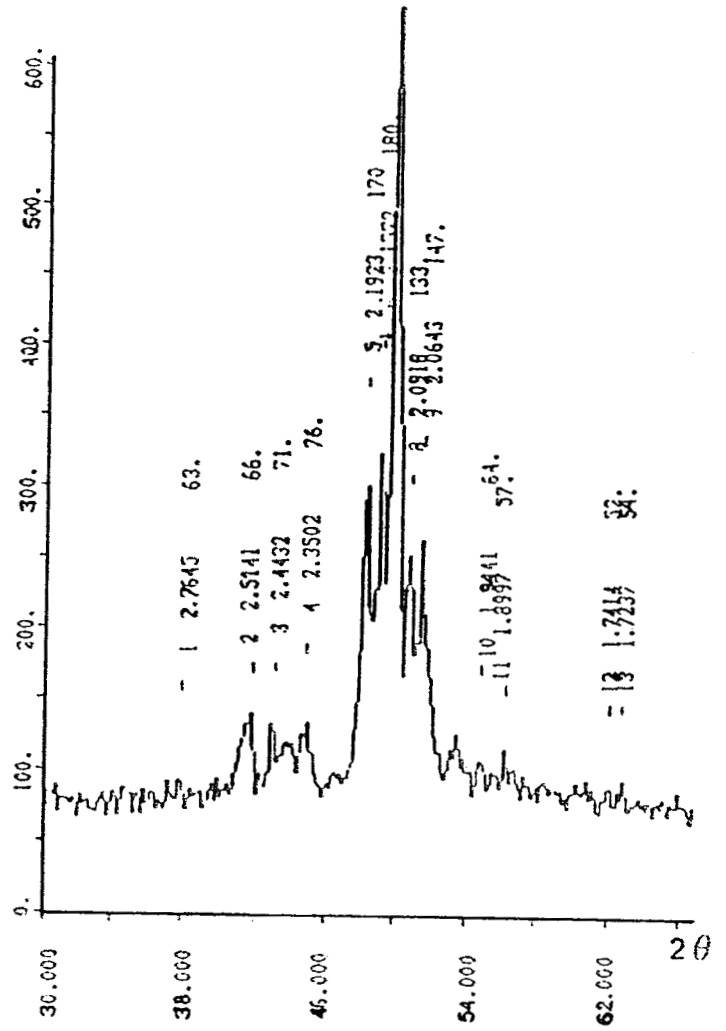
Les quatre diffractogrammes P_1 à P_4 correspondent comme nous l'attendions à la phase δ.

Figure 74

Diffractogramme des composés
du système Fer-Zinc.



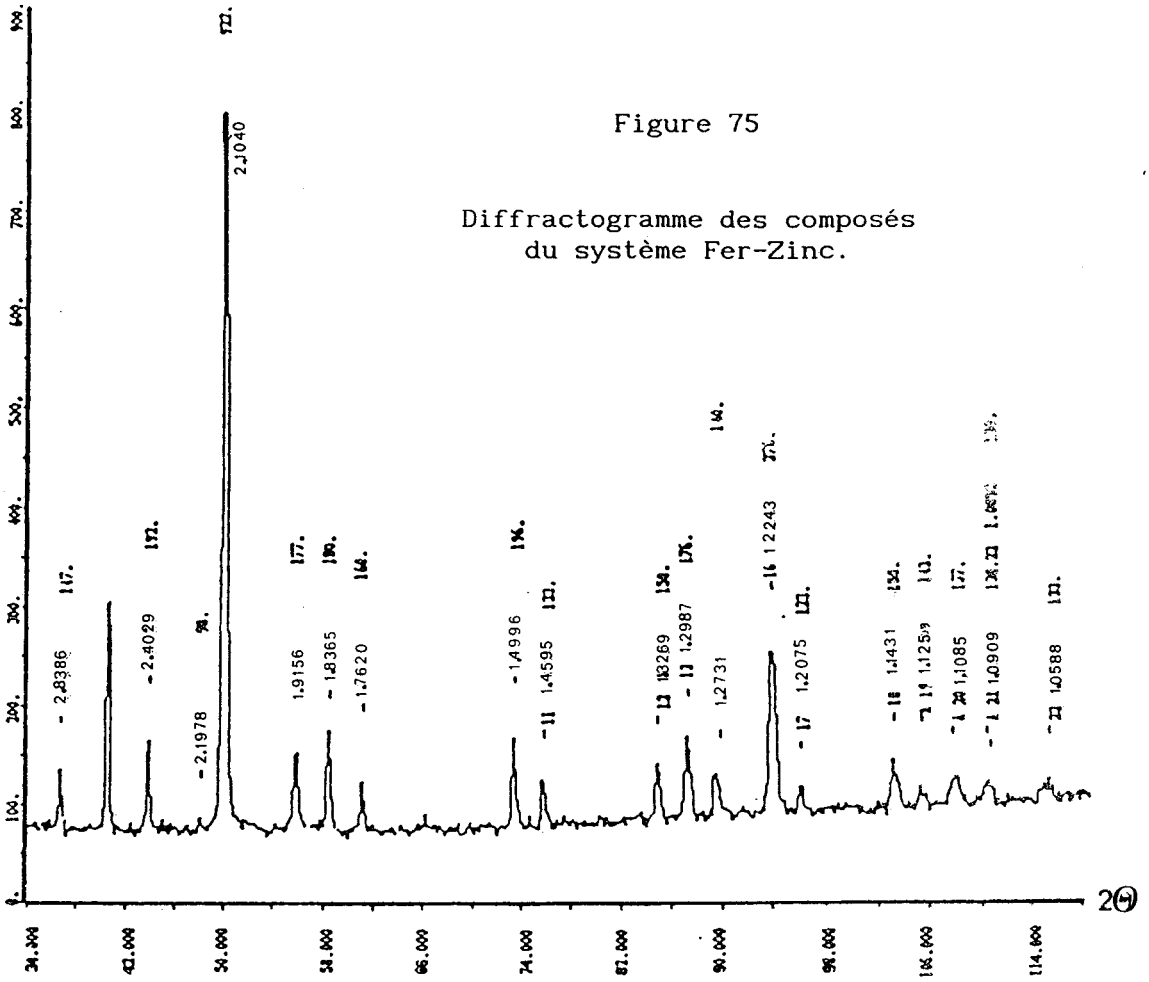
Diffractogramme de ζ



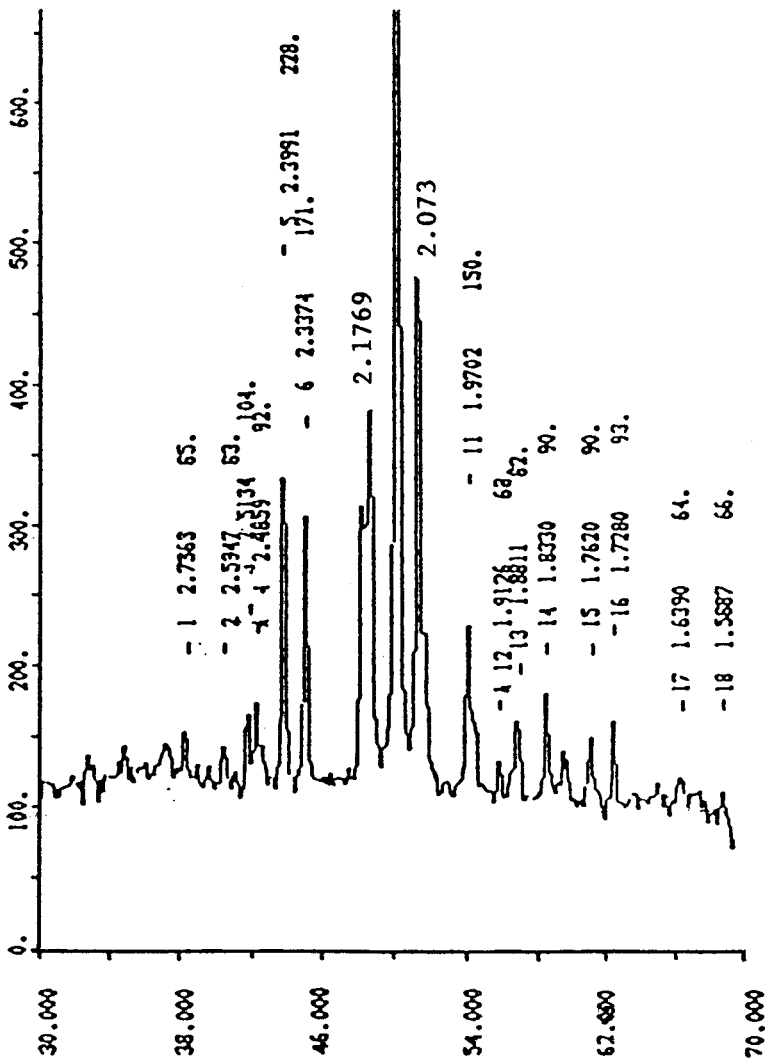
Diffractogramme de δ.

Figure 75

Diffractogramme des composés du système Fer-Zinc.



Diffractogramme de Γ1.



Diffractogramme de Γ2.

Nous présentons figure 76 le cliché obtenu sur le plan P_2.

Les diffractogrammes P_5 à P_8 sont identiques entre eux, et leur étude montre qu'ils correspondent à la phase Γ_2 du système Fer-Zinc.

Le cliché de la figure 77 a été réalisé sur le plan P_7.

Les grosses mattes à 6 at. % Al observées dans le revêtement de cuve Polygalva sont donc des mattes de Γ_2.

Nous avons la réponse à la question que nous nous posions à la fin du paragraphe 4.3.1.

Ce résultat est très important car il montre que le domaine δ Fer-Zinc-Aluminium est limité à une teneur maximale en Aluminium de 4.3 at. % comme nous l'avons montré au paragraphe 4.2. et qu'il est surmonté d'un domaine Γ_2 pour les teneurs plus élevées.

L'analogie entre les deux systèmes Fer-Zinc-Aluminium et Fer-Zinc-Nickel est assez surprenante.

En effet, CHUNG IN-WHA (10) a montré l'existence dans le diagramme Fe-Zn-Ni d'un composé ternaire riche en nickel, de structure identique à celle du composé intermétallique Γ_2 du système Fe-Zn et G. REUMONT (11) a formellement identifié les mattes de galvanisation des bains de Zinc additionnés de nickel à ce composé ternaire.

Ce composé Γ_2 a été étudié par BUDUROV (12) en 1972 puis KOSTER (7) en 1981 et plus récemment en spectrométrie Mössbauer par ABDESSEMED (1).

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées de paramètre a = 1.7963 nm et comporte 408 atomes par maille.

Figure 76

Revêtement de cuve Polygalva 1000 H. à 450° C
Diffractogramme de la phase δ (Plan P2 de la figure 72).

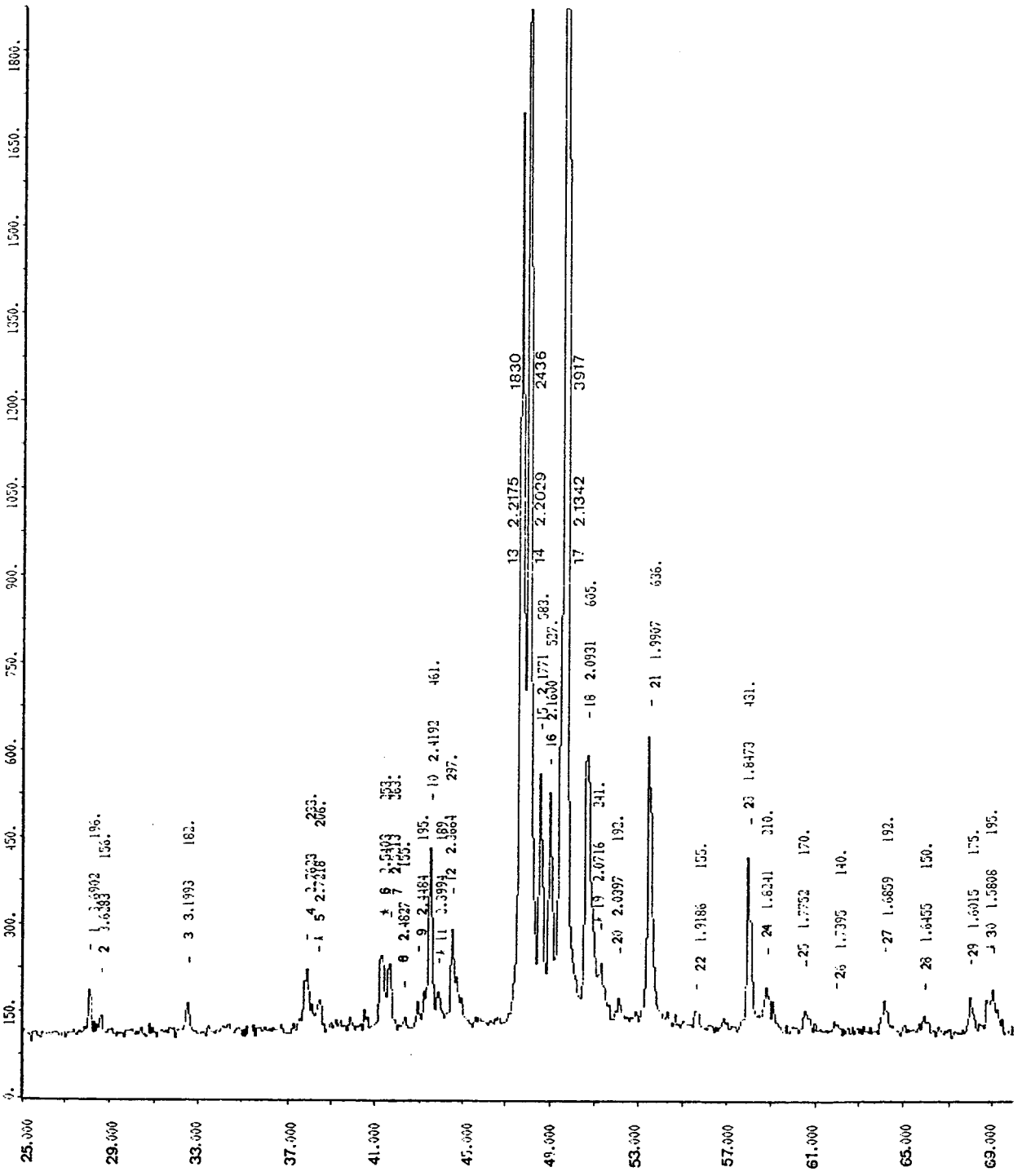
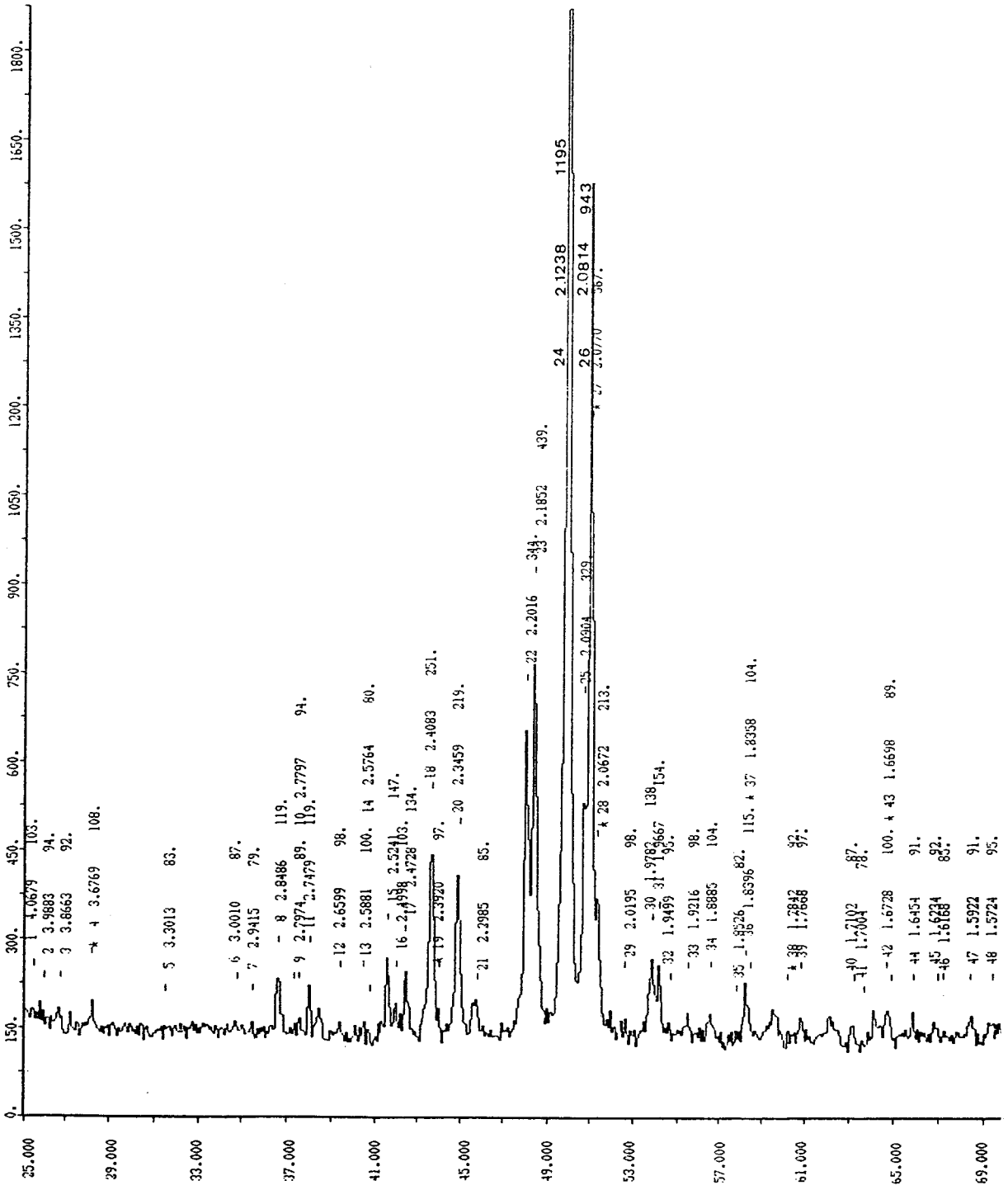


Figure 77

Revêtement de cuve Polygalva 1000 H. à 450° C
Diffractogramme des mattes à 0.6 at.% Al. (Plan P7 Fig.72)
Phase Γ2



Il est décrit par U.G. TCHISSAMBOT (13) et S. BELFRAGE (14) comme une forme ordonnée complexe du composé Γ_1, de maille double.

Une indexation est présentée dans le tableau 21 dans lequel nous rassemblons les valeurs relatives au diffractogramme de la figure 77.

Pour chaque distance interréticulaire d, nous avons calculé la moyenne arithmétique des valeurs relevées sur les quatre diffractogrammes réalisés sur les plans P_5 à P_8 du revêtement de cuve Polygalva, et déterminé l'étendue de la mesure Δd.

Les résultats montrent que l'identification de la phase Γ_2 est faite dans des conditions de mesure précises.

Nous présentons dans ce même tableau les valeurs correspondant à des clichés de rayons X obtenus sur des mattes de Γ_2 que nous avons réalisées au laboratoire dans des conditions que nous présentons au paragraphe suivant.

4.3.3. Fabrication de mattes Γ_2, Fer-Zinc-Aluminium

Dans un premier temps, nous avons réalisé des mattes Γ_2 et nous avons ensuite vérifié qu'elles pouvaient bien être en équilibre avec la phase δ à 4.3 at. % Al, pour des temps de maintien très longs, à 450°C.

Pour obtenir ces mattes Γ_2, nous avons saturé en Fer un bain de 100 cm^3 de Zinc pur, dans lequel nous avons plongé un échantillon de Fer pur, de masse bien déterminée ; nous avons

	Cuve Polygalva				Mattes 700 H			
	Cliché P7		Moy. Ps à P8		Cliché 1		Cliché 2	
h k l	d (Å)	I/Io	d (Å)	$\Delta d_4 \times 10^4$	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io
2.2.4	3.6769	9.03	3.6758	237	3.6769	11.3		
4.4.0			3.1836	24				
4.4.2								
6.2.0								
5.3.3							2.7132	12.7
4.4.4	2.5881	8.36						
7.1.1			2.5203	54	2.5235	15.4	2.5243	17.4
6.4.0	2.4998	8.61	2.4954	78	2.50	11		
6.4.2	2.4083	21	2.4077	46	2.4095	23.7	2.4103	27.4
7.3.1	2.3459	18.32	2.3468	66	2.3451	22.1	2.3467	21.3
7.3.3	2.2016	28.78	2.1995	53	2.1984	27.1	2.2023	34.6
8.2.0	2.1852	36.73	2.1834	79	2.1851	100	2.1858	41.1
6.6.0	2.1238	100	2.1215	44	2.1238	81.4	2.1268	100
7.5.1	2.0770	30.71	2.07	47				
6.6.2	2.0672	17.82	2.0673	40	2.0664	59.6	2.0674	21.3
9.1.1	1.9782	11.54	1.9765	21	1.9785	13.8	1.9751	15.5
8.4.2			1.9648	11	1.9660	12.4	1.9666	16.8
6.6.4			1.9199	2				
9.3.1	1.8885	8.70	1.8883	9	1.8895	11.5	1.8839	12.7
8.4.4	1.8358	8.70	1.8379	10			1.8381	14.7
7.7.1			1.8103	16			1.8023	14.1
10.2.0	1.7668	8.12	1.7666	29				
9.5.1			1.7401	34				
9.5.3	1.6728	8.37	1.6746	62	1.6706	10.3	1.6676	13.9
10.4.2	1.6454	7.61			1.6452	11.4		
11.1.1	1.6234	7.65	1.6246	60				
8.8.0	1.5922	7.61					1.5934	18.2
11.3.1	1.5724	7.95	1.5718	60	1.5705	10.3	1.5683	13.1
10.6.0			1.5455	8				
11.3.3			1.5278	8	1.5286	10	1.5257	13.7
12.0.0			1.5023	24	1.5020	12.3	1.4985	13.7

Diffractogrammes et indexation de la phase Γ_2.

Tableau 21

ensuite introduit dans le liquide une plaque d'Aluminium pur dont la masse a été calculée en faisant l'hypothèse que l'échantillon de Fer se transforme entièrement en mattes Γ_2 à 6 at. % Al, et que le bain atteigne une teneur finale de 0.28 at. % Al (juste en-dessous du point 18. figure 51) après 700 heures de maintien à 450°C.

Après solidification et refroidissement, le lingot a été tronçonné en deux et le plan de coupe de chaque 1/2 lingot a été poli jusqu'au grade de 1 µm et attaqué au Nital 1 quelques secondes.

L'observation micrographique montre que l'échantillon de Fer s'est complètement transformé en de grosses mattes accumulées au 1/3 de la hauteur à partir du fond du creuset.

Nous avons prélevé des plaquettes contenant ces mattes afin de les analyser par microsonde et par diffraction de rayons X. Certaines plaquettes ont été réduites en poudre.

Les résultats montrent que la composition moyenne de ces mattes est de 6.5 at. % Al, et que ce sont bien des mattes de Γ_2.

Nous présentons dans le tableau 21 les valeurs relatives à deux des huit clichés de rayons X qui ont été réalisés.

Le cliché n° 1 a été obtenu par diffraction sur une plaquette polie, le cliché n° 2 sur de la poudre.

Pour vérifier que ces mattes Γ_2 pouvaient être en équilibre avec des mattes de δ à 4.3 at. % Al, nous avons placé dans un creuset un des deux demi-lingots précédents et un petit lingotin contenant des mattes à 4 at. % Al provenant du fonctionnement d'un bain à 0.10 masse % Al (0.25 at. %).

L'ensemble a été maintenu à 450°C pendant 1145 H.

Après refroidissement, tronçonnage et préparation métallographique, nous constatons que les grosses mattes de Γ_2 flottent dans le liquide et se sont partiellement déposées sur les mattes de δ accumulées au fond du creuset et avec lesquelles elles sont en équilibre.

Nous avons à nouveau prélevé des plaquettes pour analyse par microsonde et rayons X.

Les résultats montrent que la structure métallographique des grosses mattes de Γ_2 est inchangée et que leur composition moyenne reste de 6.5 at. % Al.

Les clichés de diffractions de rayons X réalisés sur les petites mattes confirment que ce sont bien des mattes de δ.

Leur teneur en Aluminium a augmenté de 4 à 4.3 at.% . La moyenne des nombreuses analyses réalisées dans le Zinc montre que la composition de celui-ci est de 0.25 at. % .

Nous montrons figure 78 une reconstitution du lingot obtenu après prélèvement des plaquettes et une micrographie des mattes Γ_2.

4.3.4. Mise en évidence du domaine Γ_2 par rapport au domaine δ

L'ensemble des points d'analyse que nous avons obtenus au cours des galvanisations ou traitements de longue durée sont rassemblés figure 79.

Trois domaines apparaissent nettement :

Figure 78

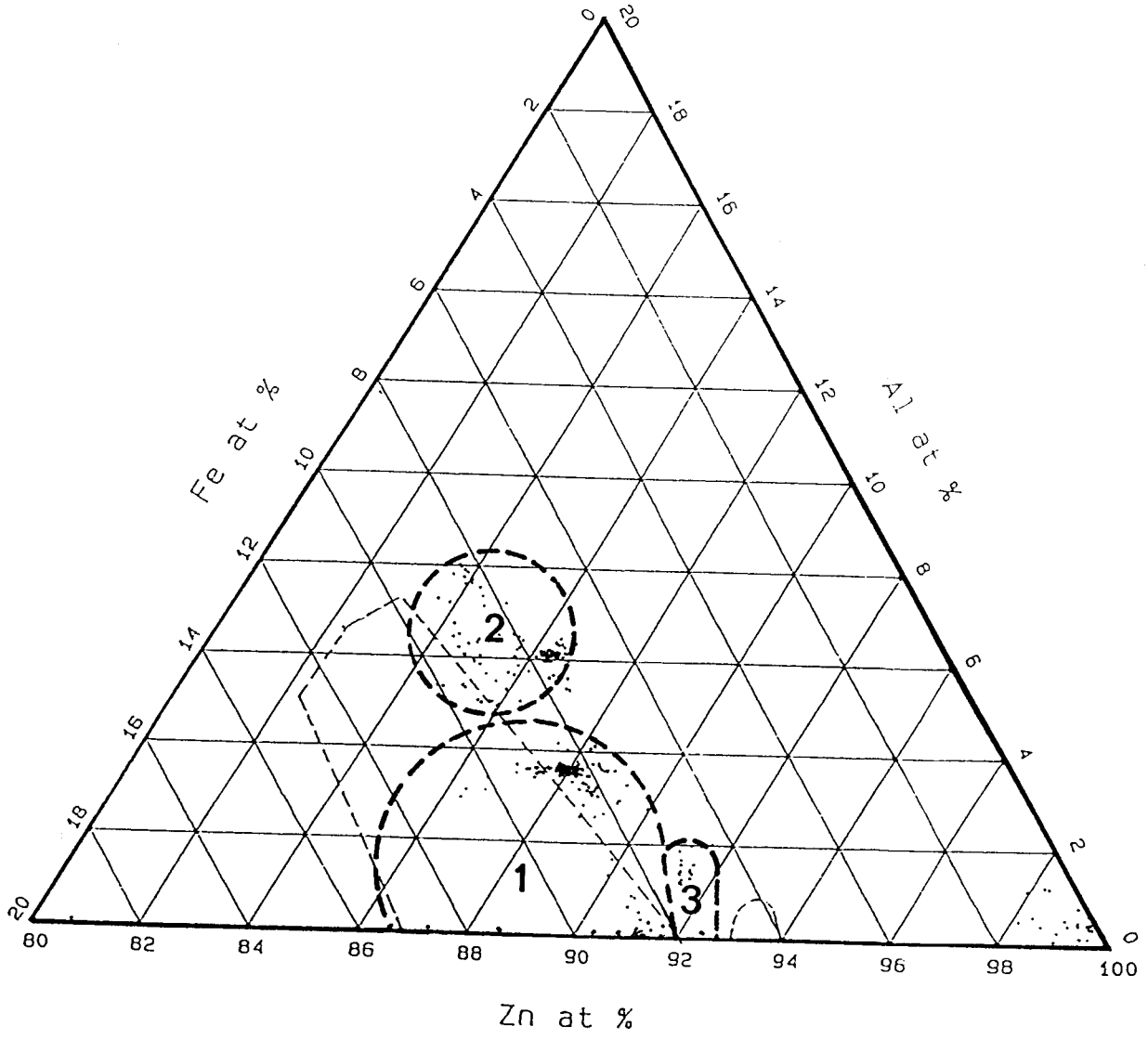
Mattes Γ2 à 6.5 at.% Al et mattes δ à 4.3 at.% Al
en équilibre dans un bain de Zinc à 0.25 at.% Al
après 1145 H. de maintien à 450° C.

Figure 79

Ensemble des points d'analyse obtenus dans:

- 1 la phase δ
- 2 la phase $\Gamma 2$
- 3 la phase ζ

au cours des galvanisations ou traitements de longue durée.



1 - le domaine δ

2 - le domaine Γ_2

3 - le domaine ζ.

Les points des domaines δ et Γ_2 sont nettement séparés.

Afin d'avoir la certitude que tous les points du domaine 1 appartiennent bien à la phase δ et que tous les points du domaine 2 appartiennent à la phase Γ_2, nous avons réalisé sur l'ensemble de nos échantillons traités plusieurs heures, des identifications par diffraction de rayons X.

Chaque plan de diffraction a été obtenu par polissages successifs et a fait l'objet d'analyses par microsonde.

La composition moyenne de la phase constituant chaque plan étudié est représentée par un point figure 80.

Tous les points étoilés ont donné des diffractogrammes correspondant à la phase δ.

Les points circulaires correspondent à la phase Γ_2.

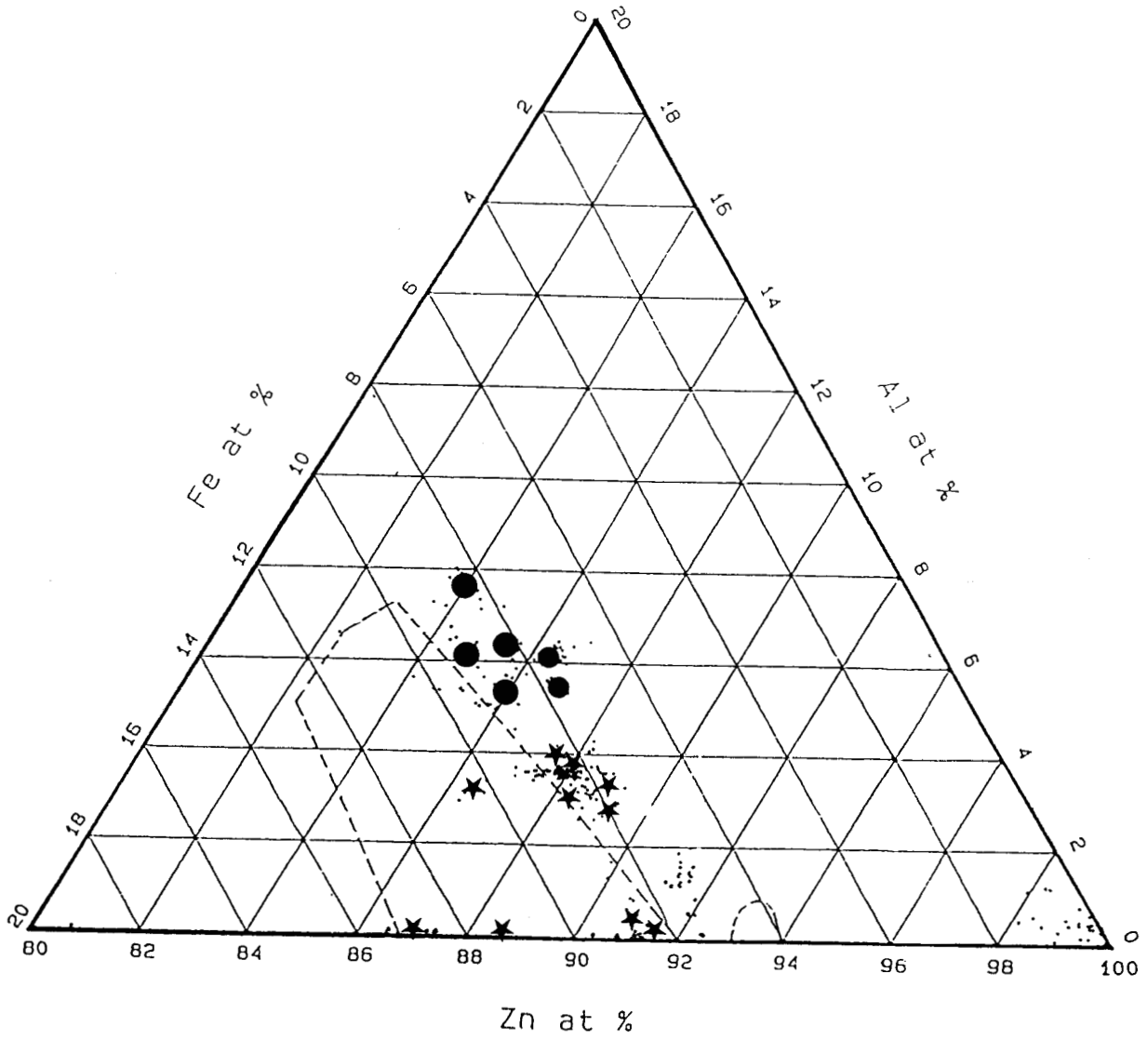
A partir de ces résultats expérimentaux, nous allons présenter dans la conclusion de ce chapitre un nouveau diagramme stable Fer-Zinc-Aluminium à 450°C.

Figure 80

Représentation de la composition chimique moyenne
des plans étudiés par diffraction de rayons X.

- ✶ Plans correspondant à δ.

- ● Plans correspondant à Γ2.



4.4. CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Les galvanisations de longue durée que nous avons réalisées sur des alliages Fer-Aluminium et sur le composé Fe_2Al_5

nous ont montré que la phase δ Fe-Zn-Al présente dans les couches de diffusion ne contenait pas plus de 4 at. % Al, et que le contour du domaine δ côté Zinc semblait suivre l'isofer à 7.8 at.%

L'étude détaillée du revêtement d'une cuve de galvanisation ayant contenu un bain Polygalva pendant plus de 1000 heures à 450°C nous a permis de mettre en évidence la présence de mattes de grande dimension (1 mm) contenant 6 at. % Al.

L'identification de ces mattes par diffraction de rayons X a montré que leur structure était identique à celle du composé Γ_2 du système Fer-Zinc.

Nous avons réalisé au laboratoire des mattes de même composition et leurs diffractogrammes ont montré là encore qu'il s'agissait de mattes Γ_2.

Le maintien pendant 1145 H à 450°C du mélange de ces mattes à 6.5 at.% Al et de mattes à 4 at. % Al dans un bain de Zinc à 0.25 at. % Al, démontre l'existence de l'équilibre Γ_2, δ, liquide et montre que la teneur maximale de l'Aluminium dans δ est de 4.3 at. % .

La représentation dans le diagramme Fe-Zn-Al de l'ensemble des points d'analyses que nous avons réalisés au cours de toutes ces expérimentations de longue durée nous conduit à distinguer très nettement les deux domaines δ et Γ_2.

Nous avons réalisé des diffractions de rayons X sur des échantillons de δ et de Γ2 à teneurs variables en Aluminium afin de déterminer avec certitude le contour de ces deux domaines.

L'ensemble de ce travail nous conduit à présenter figures 81 et 82 le diagramme Fer-Zinc-Aluminium stable, à 450°C.

Les points A, E, K, L et N correspondent aux limites de phases définies dans le tableau 1 du chapitre 1.

La position du point B est incertaine.

Nous avons observé d'une part que la galvanisation d'un alliage à 10 at. % Al 4 H 15 dans du Zinc à 0.16 masse % Al conduit à l'équilibre direct α - δ, d'autre part que le traitement de Fer Armco 138 heures dans ce même bain conduit à l'équilibre α - Γ.

Le point B est donc situé entre 0 et 10 at. % Al. Nous l'avons placé à 8 at. % .

Plus de précision nécessiterait que l'on galvanise des alliages Fe-Al à teneur croissante en Aluminium et que l'on relève la teneur caractéristique à partir de laquelle la phase Γ disparaît.

Le point C fait l'objet d'une discussion.

Lorsqu'il a galvanisé un alliage Fe-Al à 50 at. % Al 74 heures dans du Zinc pur saturé en Fer, K. OSINSKI (27) (chapitre 2) a trouvé dans α à l'équilibre avec δ la composition suivante (en at. %) :

Fe 52.5 Zn 0.30 Al 47.2

Figure 81

Diagramme Fer-Zinc-Aluminium stable

à 450° C.

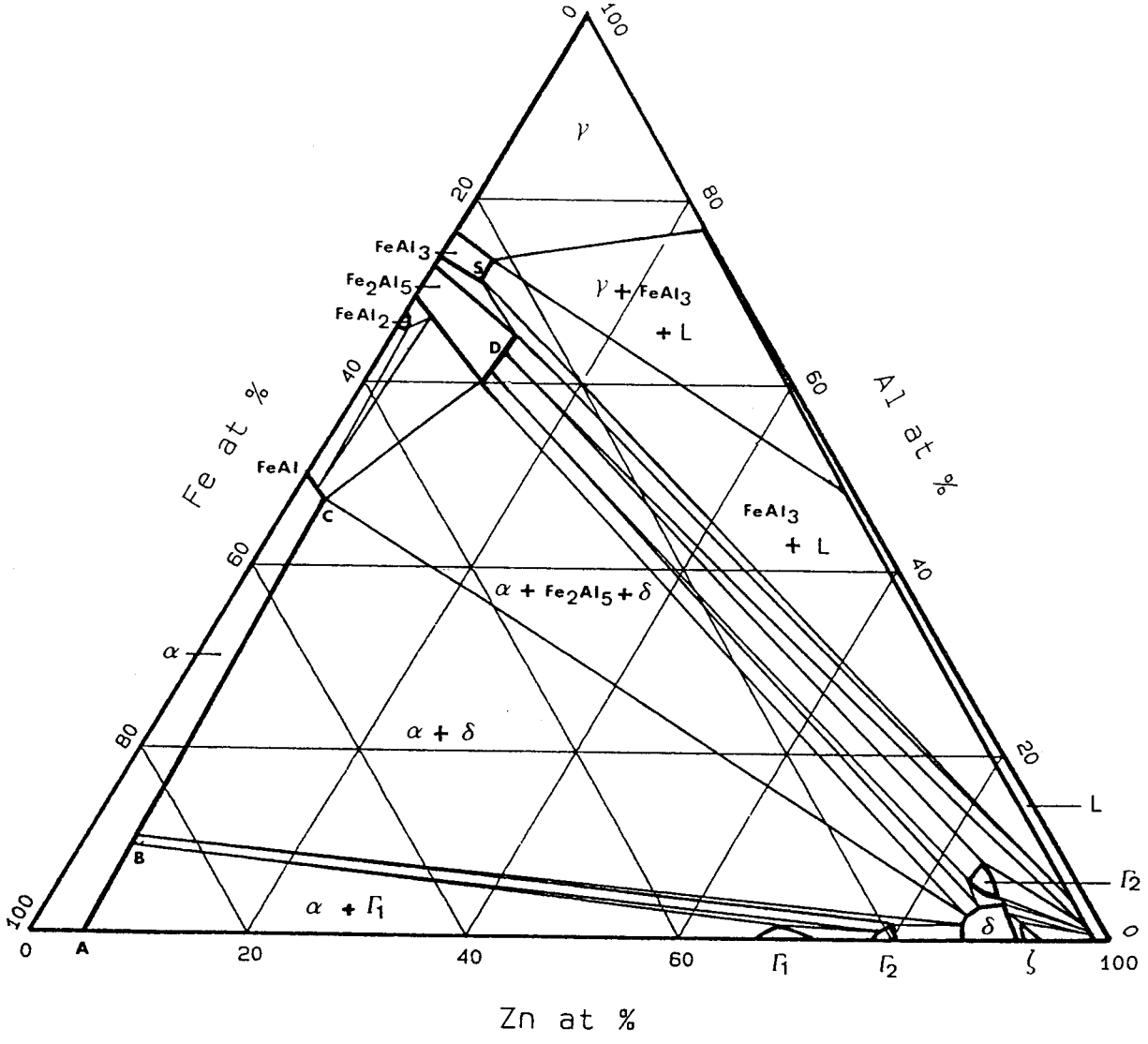
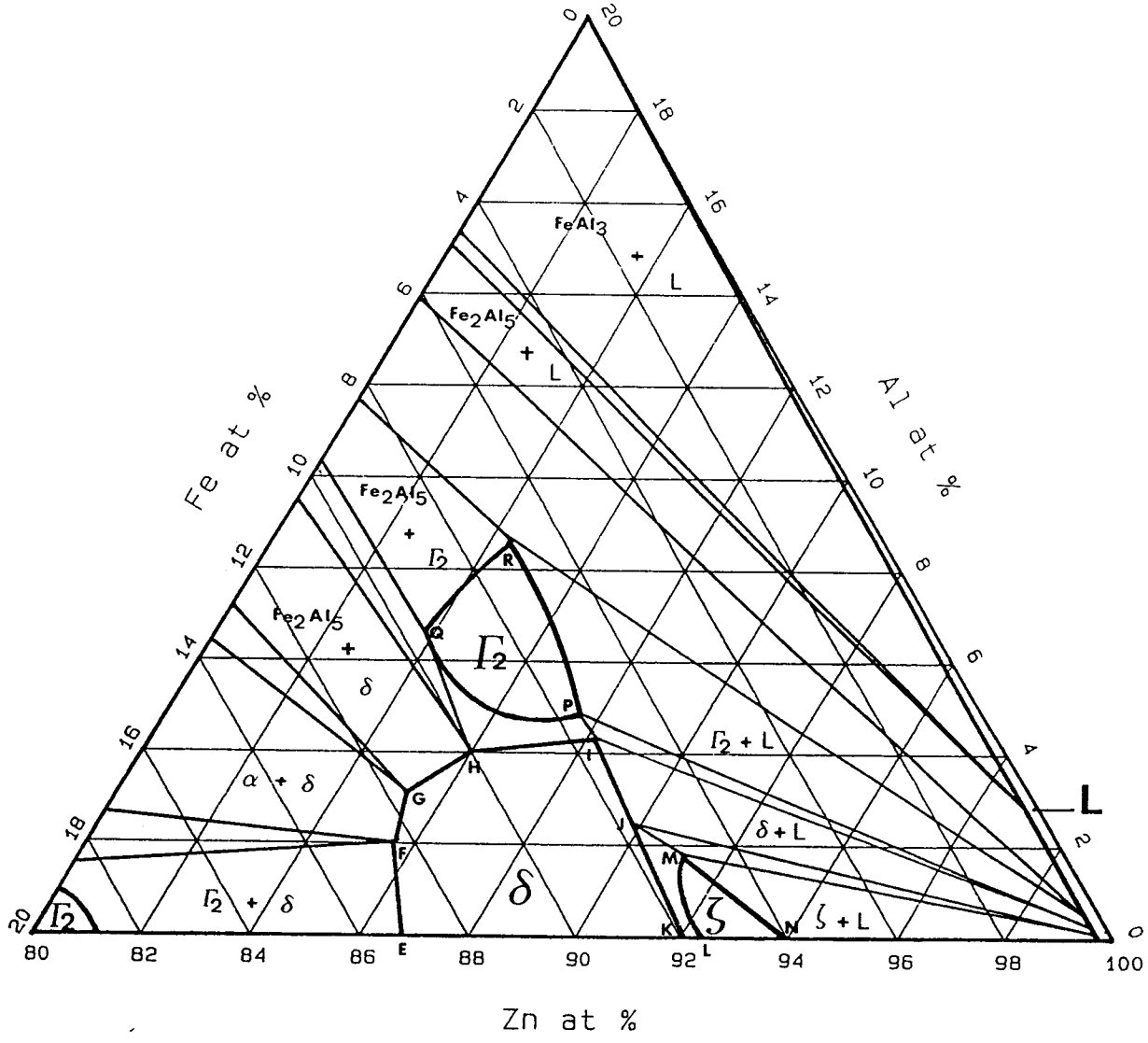


Figure 82

Diagramme Fer-Zinc-Aluminium stable

à 450° C

Coin Zinc.



CHEN et AL (34) (chapitre 2) ont décomposé un mélange de poudres de Fer (23.29 at. %), de Zinc (47.76 at. %) et d'Aluminium (28.93 at. %) par maintien à 450°C pendant plusieurs dizaines d'heures.

Ils ont obtenu trois phases en équilibre : α, δ et Fe_2Al_5.

La composition de la phase α est la suivante (en at. %):

Fe 46.69 Zn 1.25 Al 52.04

Nous avons recuit un échantillon du revêtement de cuve Polygalva pendant 15 minutes, à 600°C, en ampoule scellée.

Nous avons observé que le composé Fe_2Al_5 qui était en équilibre avec les grosses mattes de Γ_2 s'était transformé en FeAl.

Nous avons maintenu cet échantillon recuit plusieurs heures à 450°C sous atmosphère inerte.

Les analyses que nous avons faites dans α Fe-Al en équilibre avec δ donnent la composition suivante (en at. %) :

Fe 47.29 Zn 2.69 Al 50

Notre résultat est tout à fait satisfaisant au regard de ceux obtenus par OSINSKI et CHEN et nous le retenons pour positionner le point C dans le diagramme Fe-Zn-Al.

En ce qui concerne Fe_2Al_5, les très nombreuses analyses que nous avons faites dans ce composé lorsqu'il est à l'équilibre, soit avec δ lors de nos galvanisations de longue durée, soit avec Γ_2 dans le revêtement de cuve Polygalva, montrent que sa teneur en Zinc n'excède pas 11 at. % .

Nous remarquons que Fe_2Al_5 stable dissout moins de Zinc que Fe_2Al_5 métastable. Rappelons que nous avons trouvé 13.53 at. % de Zinc dans ce composé pour des galvanisations de courte durée dans du Galfan.

La composition correspondant au point D est donc la suivante (en at. %) :

Fe 25 Zn 11 Al 64

Pour $FeAl_3$, nous n'avons pas de résultats d'analyses suffisamment nombreux pour nous permettre de déterminer sa teneur maximale en Zinc, aussi nous retiendrons les 4.13 at. % fixés par UREDNICEK et KIRKALDY au cours de leurs expérimentations de longue durée.

C'est une valeur moyenne située entre les 2.92 at. % trouvés par CHEN dans ce composé après plusieurs heures de maintien à 450°C et les 7.64 at. % que nous avons analysés dans $FeAl_3$ métastable (tableau 20).

Nous rassemblons dans le tableau 22 les concentrations atomiques et massiques des points qui permettent de définir les domaines α, Fe_2Al_5, $FeAl_3$, δ, Γ_2 et ζ.

En observant les deux diagrammes figures 81 et 82, nous sommes amenés à nous demander si les deux domaines distincts Γ_2 Fer-Zinc et Γ_2 Fer-Zinc-Aluminium n'appartiennent pas à une solution solide unique et continue que nous représentons en pointillés figure 83.

Si nous considérons des galvanisations de très longue durée à 450°C dans du Zinc contenant moins de 0.16 masse % Al, ce tracé impose que la phase Γ_2 apparaisse dans les couches de diffusion, quelle que soit la teneur en Aluminium du substrat traité.

		At. %			Masse %		
Domaine	Point	Fe	Zn	Al	Fe	Zn	Al
	A	96.08	3.92	0	95.44	4.56	0
α	B	88	4	8	91.15	4.85	4
	C	47.30	2.70	50	63.38	4.23	32.39
Fe_2Al_5	D	25	11	64	36.34	18.71	44.95
	E	13.4	86.6	0	11.67	88.32	0
	F	12.39	85.61	2	10.91	88.24	0.85
	G	11.70	85.23	3.07	10.36	88.33	1.31
δ	H	10	86	4	8.89	89.40	1.71
	I	7.47	88.23	4.30	6.62	91.54	1.84
	J	7.70	89.84	2.46	6.75	92.21	1.04
	K	7.86	92.14	0	6.79	93.21	0
	L	7.50	92.50	0	6.48	93.52	0
ζ	M	6.90	91.25	1.85	6.02	93.20	0.78
	N	6.07	93.93	0	5.23	94.77	0
	P	7.45	87.70	4.85	6.62	91.30	2.08
Γ_2	Q	9.50	83.80	6.70	8.57	88.50	2.93
	R	7	84.40	8.60	6.36	89.86	3.78
$FeAl_3$	S	23.85	4.13	72.02	37.57	7.61	54.82

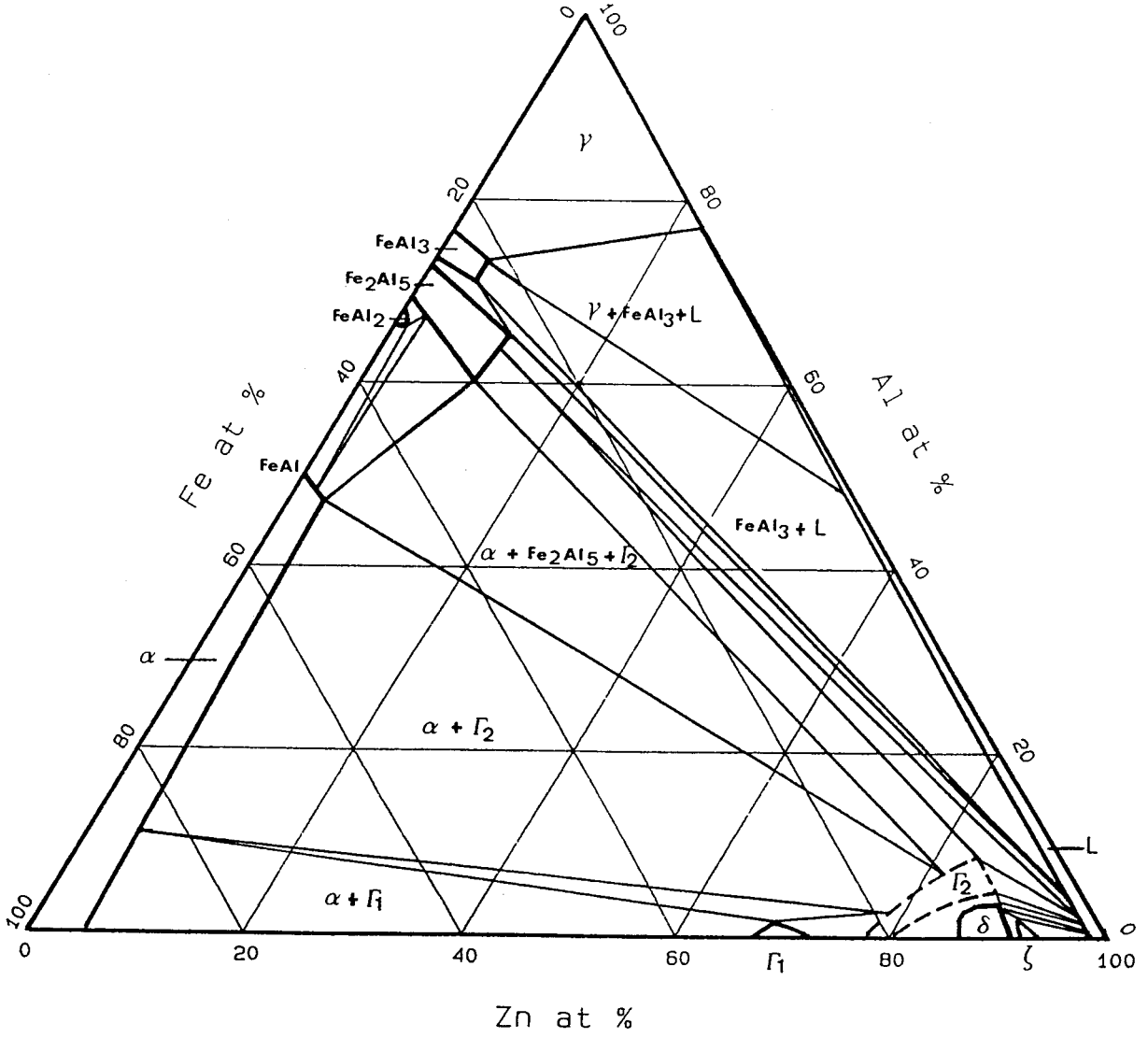
Composition des points caractéristiques du diagramme Fe-Zn-Al stable à 450°C.

Tableau 22

Figure 83

Diagramme Fer-Zinc Aluminium stable

à 450° c.



Nous avons nettement observé la présence de cette phase (quelques µm) lorsque nous avons traité du Fer Armco 138 heures dans du Zinc à 0.16 masse % Al saturé en Fer à 450°C (paragraphe 4.2.1) et nous l'avons mise en évidence par microanalyse lors de la galvanisation du composé Fe_2Al_5 pendant 44 heures dans ce même bain.

Le premier chemin de diffusion passe par le domaine Γ_2 Fer-Zinc, le second par le domaine Γ_2 Fer-Zinc-Aluminium.

Entre ces deux observations qui confirment la présence de Γ_2 aux extrêmes, nous n'avons pas de résultats expérimentaux qui nous permettent de démontrer l'existence d'une phase Γ_2 continue.

En effet, les soins que nous avons apportés à nos observations (microscopie électronique et microanalyse) sur les alliages à 10 et 29 at. % Al traités 4 H 15 et 3 H dans du Zinc à 0.16 masse % Al (paragraphes 4.2.2. et 4.2.3.) ne nous ont pas permis de mettre la phase Γ_2 en évidence.

Nous considérons que le tracé définitif du diagramme Fer-Zinc-Aluminium stable à 450°C est celui de la figure 81.

4.5. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4

(1) **O. ABDESSEMED**
Thèse USTLFA 12 JUIN 1987 N° 1385
Etude structurale des phases stables et métastables du système Fer-Zinc, élaborées par diffusion et par électrodéposition

(2) **G. BASTIN, F.J.J. VAN LOO et G.D. RIECK**
on the texture in the δ (Fe-Zn) Layer Formed during Hot dix Galvanizing
Z. Metallkde, Bd 65 (1974) H. 10

(3) **J.Y. DAUPHIN**
Communication interne

(4) **P.J. BROWN**
Acta Cryst (1962), 15, 608

(5) **P.J. GELLINGS, E.W. DEBREE et G. GIERMAN**
Synthesis and characterization of homogenious intermetallic Fe-Zn compounds
Z. Metallkde, Bd. 70 (1979) H.

(6) **AKSHAYA, JENA et LÖHBERG**
Z. Metallkde, 78, (1982), H. 8

(7) **A.S. KOSTER, J.C. SCHOONE**
Acta Cryst, (1981), B 37, 1905-1907

(8) **J.S. SCHRAMM**
Z. Metallkde, 28, (1936), 203

(9) **A. JOHANSSON, H. LJUNG, S. WESTMAN**
Acta. Chem. Scand., 22, (1968), 2743 - 2753

(10) **CHUNG IN6WHA**
Thèse USTLFA (1989)
Etude physico-chimique des équilibres de phases dans le diagramme Fe-Ni-Zn

(11) **G. REUMONT**
Thèse USTLFA (1990)
Etude thermodynamique et structurale du système Fe-Ni-Zn. Application à la formation des mattes en galvanisation

(12) **BUDUROV**
Z. Metallkde 63, 348 (1972)

(13) **U.G. TCHISSAMBOT**
Thèse USTLFA 1988
Description thermodynamique du système Fer-Zinc

(14) **S. BELFRAGE, P. OSTROM**
15 th Int. Galvanizing Conf., GE3, 1-13, Rome (1988)

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

La réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium a fait l'objet de très nombreuses investigations et observations.

Malgré tout, des zones d'ombre subsistent et les difficultés de compréhension viennent sans doute du fait que la plupart des travaux correspondent à la réalisation de galvanisations de courte durée et que l'interprétation des résultats se fait en s'appuyant sur un diagramme Fe-Zn-Al établi à 450°C dans des conditions de réaction totalement différentes.

Pour ajouter à la difficulté, précisons que deux diagrammes stables peuvent être utilisés.

L'un, proposé par W. KÖSTER et T. GÖDECKE en 1970 (14)* met en évidence deux domaines δ. Un domaine δ_1 qui contient au maximum 5.45 at. % Al surmonté d'un domaine δ qui s'étend jusqu'à 7.11 at. % Al.

L'autre, proposé en 1973 par UREDNICEK et KIRKALDY (15)* ne présente qu'une seule phase δ_1 capable de contenir jusqu'à 7.79 at. % Al.

Pour clarifier cette situation, nous avons étudié la réaction Fer-Zinc en présence d'Aluminium à 450°C en réalisant des galvanisations de courte durée d'une part et de longue durée d'autre part.

Pour chacune de ces deux études, et dans le but d'être complet, nous avons fait varier la teneur en Aluminium dans le

substrat, dans le Zinc liquide, et tracé de nombreux chemins de diffusion.

Les résultats obtenus nous conduisent à mettre en évidence le fait que la plupart des diagrammes utilisés par les galvanisateurs sont en réalité des diagrammes stables alors que les conditions de galvanisation devraient conduire à travailler sur des diagrammes métastables.

Comparé au diagramme stable de UREDNICEK et KIRKALDY, le diagramme métastable se caractérise par une augmentation très importante de la surface des domaines δ, Fe_2Al_5, $FeAl_3$ et par une diminution de celle du domaine α.

Le domaine α proposé par UREDNICEK et KIRKALDY est seulement schématique, car il ne s'appuie sur aucune mesure expérimentale.

En réalité, la diffusion du Zinc dans le Fer α est très lente, surtout à 450°C, ce qui explique des solubilités mesurées toujours très faibles, bien inférieures à la saturation.

Dans le cas du Fer pur, il est difficile de trouver plus de 1.5 at. % de Zinc dans α à l'interface α-Γ_1 alors que le diagramme d'équilibre donne une solubilité de 3.92 at. %.

La couche δ formée dans les conditions classiques de galvanisation est en partie métastable. Ce fait a été observé dans le cas de Fer pur, la phase δ en équilibre avec Γ_2 ayant une teneur en Fer pouvant aller jusqu'à 18.30 at. % alors que le diagramme Fe-Zn ne donne à δ en équilibre avec Γ_2 qu'une composition limite de 13.4 at. % Fe.

En présence d'Aluminium, δ peut dissoudre jusqu'à 10 at. % Al, sursaturation qui disparaît avec le temps. De même, la phase δ métastable riche en Aluminium peut contenir aussi peu de Fer que

la phase ζ.

Enfin, nous avons mesuré des solubilités de Zinc dans Fe_2Al_5 et dans $FeAl_3$ pouvant aller jusqu'à 13.53 et 7.64 at. % Zn à 450°C alors que UREDNICEK et KIRKALDY ne mesurent que 8.28 et 4.13 at. % de Zinc.

Nos mesures correspondent bien à une sursaturation en Zinc de ces phases, la solubilité du Zinc déclinant avec le temps.

La phase ζ métastable quant à elle contient au maximum 1.65 at. % Al et 8 at. % de Fer. Elle est légèrement sursaturée en Fer.

Le diagramme stable que nous proposons ne diffère guère, au premier abord, de celui présenté par UREDNICEK et KIRKALDY en ce sens que les solubilités du Zinc dans Fe_2Al_5 et dans $FeAl_3$, celle de l'Aluminium dans δ sont de même ordre de grandeur.

Par contre, la grande surprise vient de la transformation avec le temps de δ riche en Aluminium en une phase de même composition mais dont le cliché de diffraction des rayons X est celui de la phase Γ_2.

Nous avons montré que les mattes riches en Aluminium qui apparaissent dans des conditions bien particulières de galvanisation se transforment au cours du temps en Γ_2. Ces mattes sont en équilibre à 450°C avec une phase δ contenant au maximum 4.3 at. % Al.

Comparé au diagramme métastable, le diagramme stable Fe-Zn-Al à 450°C se caractérise donc par l'existence d'un petit domaine δ limité à 4.3 at. % Al, surmonté d'un domaine Γ_2 contenant de 4.85 à 8.6 at. % Al.

Les deux composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ stables sont moins

riches en Zinc que les composés métastables. Ils contiennent respectivement 11 et 4.13 at. % au lieu de 13.53 et 7.64 at. %.

La composition de la phase ζ varie peu. Sa teneur en Fer diminue de 8 à 7.5 at. % et sa teneur en Aluminium augmente de 1.65 à 1.85 at. % lorsque l'on passe du diagramme métastable au diagramme stable.

La composition des phases intermétalliques constituant les revêtements de galvanisation dépend donc directement du temps de réaction.

La transformation des mattes de δ ou de ζ en Γ_2 ne peut s'observer que dans des conditions tout à fait particulières. Il est en effet nécessaire, partant de ces mattes, de maintenir la teneur en Aluminium dans le Zinc entre 0.25 et 0.30 at.%..

Les bains de galvanisation industriels contiennent soit moins de 0.169 at. % Al dans le cas de la galvanisation à façon, soit plus de 0.290 at. % Al dans le cas de la galvanisation en continu.

Nous comprenons donc qu'il est pratiquement impossible de trouver des mattes Γ_2 dans de tels bains.

Afin de mieux comprendre le processus de galvanisation en présence d'Aluminium, nous avons cherché à obtenir une description thermodynamique des phases α, δ et liquide du système ternaire à 450°C.

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les développements de REDLICH-KISTER déjà proposés dans la littérature pour les solutions binaires.

A partir de cette description, nous avons déterminé les solubilités du Fer dans les alliages Zn-Al liquide en

équilibre avec les phases ζ, δ, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$.

Les résultats montrent que la solubilité du Fer diminue fortement lorsque la teneur en Aluminium du Zinc est supérieure à 0.290 at.%.

De la description thermodynamique de la phase δ, nous avons déduit les potentiels chimiques du Fer, du Zinc et de l'Aluminium, ce qui nous a permis de tracer le long de chemins d'analyse traversant cette phase, des courbes de variation de ces potentiels en fonction de la composition de chaque point analysé.

Ces courbes ne prétendent pas à une très grande rigueur du fait qu'elles ne reposent que sur une description empirique du système binaire Fer-Zinc, modifiée par l'introduction également empirique d'un coefficient d'intéraction ternaire, mais elles nous ont rendu de grands services en nous permettant de visualiser le déplacement des éléments et plus particulièrement de l'Aluminium à l'intérieur de la couche δ.

Nous avons pu ainsi nous rendre compte du fait que l'Aluminium du bain, bien que présent en quantités infimes, exerce sur le processus de galvanisation une influence beaucoup plus considérable que l'Aluminium du substrat.

Une addition de 0.05 masse % Al au bain de Zinc ralentit de façon importante la cristallisation et la croissance de la phase ζ. Celle-ci disparaît même complètement pour des teneurs supérieures à 0.07 masse % , et , au-delà de 0.12 masse %, le processus de réaction est à ce point modifié que ce sont les composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ que l'on observe dans la couche de galvanisation.

* Voir bibliographie du chapitre 1

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

PPN 036119369

De tous les éléments d'addition intervenant dans la galvanisation, l'Aluminium est de loin le plus utilisé.

Un examen attentif des couches de galvanisation montre que les phénomènes observés correspondent à des équilibres métastables bien qu'ils soient le plus souvent interprétés à partir de diagrammes stables.

Dans ce travail, nous établissons une nette distinction entre diagramme stable et métastable.

Nous montrons en particulier que la couche delta peut dans un premier temps dissoudre une grande quantité d'Aluminium pour ensuite se transformer en une nouvelle phase de structure gamma 2, phase du système Fe-Zn difficilement synthétisée.

D'une façon générale, le diagramme métastable se caractérise par une sursaturation de toutes les phases, à l'exception de la ferrite.

Une analyse thermodynamique du diagramme nous a permis de suivre l'évolution des potentiels chimiques le long des chemins de diffusion.

Mots clés :

Galvanisation - Réaction Fer-Zinc - Système Fe-Zn-Al
Diffusion - Thermodynamique - Diagramme métastable.