

50376
1993
173

50376
1993
173

N° d'ordre : 1158

THÈSE
JOURNAL

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR
SCIENCES DES MATERIAUX**

par

Guillaume DUPONT

**ETUDE DU SYSTEME Fe-Zn-Mn
DANS LE CADRE DE
LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM**



Soutenue le 8 Septembre 1993 devant la commission d'Examen :

MM.	P. DESRE	Président du jury
		Rapporteur
	M. GUTTMANN	Rapporteur
	P. PERROT	Directeur du travail
	M. DESCAMPS	Examineur
	J. FOCT	Examineur

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur J. Foct. Je le remercie de m'y avoir accueilli et lui suis très reconnaissant d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. Perrot qui a dirigé cette étude. Sa connaissance de la thermodynamique a été précieuse et a permis de porter un nouveau regard sur la réaction de galvanisation.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J.Y. Dauphin; il a toujours montré beaucoup d'intérêt aux travaux entrepris et les a rendu possibles grâce à son aide bienveillante et ses nombreux conseils. J'ai tout particulièrement apprécié son enthousiasme et sa passion pour la recherche.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J.C. Tissier pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans la réalisation de cette étude.

Je tiens à remercier Monsieur G. Reumont qui m'a initié à la microscopie à balayage et à la microanalyse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. Desré pour avoir bien voulu juger ce travail et venir de Grenoble pour me faire l'honneur de présider le Jury

Je remercie vivement Monsieur M. Guttmann, Directeur de recherche de l'IRSID, qui a accepté de juger ce travail et de participer au Jury.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. Descamps pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer au Jury.

Enfin je remercie toutes les personnes ayant contribué de quelque façon que ce soit à l'élaboration de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
--------------	---

CHAPITRE I

LA GALVANISATION AU TREMPE : ASPECTS CINETIQUES ET MORPHOLOGIQUES

INTRODUCTION	9
I.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Zn	9
I.1.1. Le diagramme Fe-Zn	9
I.1.2. Les phases du système Fe-Zn	11
I.2. GALVANISATION DE FER PUR EN BAIN DE ZINC PUR	14
I.2.1. Galvanisation à 450°C	14
I.2.2. Influence de la température	16
I.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ACIER	18
I.3.1. Rôle du silicium et du phosphore	18
a/ Présentation des diagrammes Fe-Si, Si-Zn et Fe-Zn-Si	18
b/ Rôle du silicium	21
c/ Rôle du phosphore	24
d/ Influence du silicium et du phosphore	25
I.3.2. Rôle d'autres éléments d'addition	25

I.3.3. Rôle du manganèse	26
a/ Domaine d'attaque linéaire	26
b/ Aciers au silicium	29
c/ Perspectives	29
I.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU BAIN DE ZINC	30
I.4.1. Bains additionnés d'aluminium	30
a/ Le diagramme Fe-Zn-Al	30
b/ Période d'inhibition	33
c/ Aciers au silicium	34
I.4.2. Bains additionnés de nickel	35
a/ Le diagramme Fe-Zn-Ni	35
b/ Aciers au silicium	37
I.4.3. Addition d'autres éléments	37
I.4.4. Addition de manganèse?	38
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	41
CHAPITRE II	
GALVANISATION EN BAINS ADDITIONNNES DE MANGANESE	
II.1. PRESENTATION DU SYSTEME Zn-Mn	47
II.1.1. Le diagramme Zn-Mn	47
II.1.2. Galvanisation de manganèse	49
II.1.3. Les phases du système Zn-Mn	55
II.2. GALVANISATION DE FER A 450°C	60

II.3. GALVANISATION DE FER	
A DIFFERENTES TEMPERATURES	63
II.4. GALVANISATION D'ACIERS AU SILICIUM A 450°C	67
II.4.1. Bain zinc pur	67
II.4.2. Bains zinc-manganèse	71
a/ Résultats	71
b/ Evolution pour chaque acier	82
c/ Oxydation	87
d/ Examen des bains	87
II.4.3. Bains zinc-manganèse-aluminium	90
a/ Justification	90
b/ Résultats	92
c/ Temps courts	94
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	97

CHAPITRE III

GALVANISATION D'ALLIAGES FER-MANGANESE

III.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Mn	103
III.1.1. Le diagramme Fe-Mn	103
III.1.2. Les phases du système Fe-Mn	104
III.2. GALVANISATION D'ALLIAGES FE-MN A 450°C	104
III.2.1. Bain zinc pur	104

III.2.2. Bains additionnés de manganèse	111
a/ Bain contenant 1% de manganèse	111
b/ Bain saturé en manganèse	113
III.3. INFLUENCE DU MANGANESE	
DANS LES ACIERS AU SILICIUM	113
III.3.1. Etude de la formule de Pelerin	113
III.3.2. Etude statistique	115
III.3.3. Aciers à plus forte teneur en manganèse	119
III.4. AUTRES TYPES DE REVETEMENTS	122
III.4.1. Revêtements obtenus après recuit	122
III.4.2. Dépôts en phase vapeur	134
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	143
CHAPITRE IV	
LES PROCESSUS DE GALVANISATION EN RELATION	
AVEC LE SYSTEME FeZnMn	
IV.1. LE DIAGRAMME Fe-Zn-Mn	149
IV.1.1. Aspect thermodynamique	149
a/ Système Fe-Zn	149
b/ Système Mn-Zn	156
IV.1.2. Le coin riche du diagramme ternaire	157
IV.1.3. Températures différentes de 450°C	173
IV.1.4. Le diagramme Fe-Mn-Zn à 450°C	174

IV.2. ETUDE DE LA REACTION DE GALVANISATION	181
IV.2.1. Les premiers instants de la galvanisation du fer en bain de zinc pur	181
IV.2.2. Equilibre δ_1 -liquide dans le système Fe-Mn-Zn	185
IV.2.3. Mécanisme de la réaction de galvanisation des aciers au silicium	190
IV.3. INTERET DE L'UTILISATION DE MANGANESE	194
IV.3.1. Utilisation industrielle de bains alliés de manganèse	194
IV.3.2. Disparition du pic de Sandelin	197
IV.4. PERSPECTIVES	201
IV.4.1. Bains additionnés de plusieurs éléments	201
IV.4.2. Aciers contenant les éléments silicium et manganèse	201
IV.4.3. Autres températures	203
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	205
CONCLUSION	209

ANNEXE	215
1. Elaboration des alliages synthétiques	215
2. Traitement des échantillons	217
3. Bains de galvanisation	217
4. Diffraction des rayons X	219
5. Technique d'analyse	220

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'acier est un matériau largement utilisé en raison de ses nombreuses propriétés; cependant la corrosion dévalorise son utilisation. La masse d'acier détruit par la corrosion est généralement estimée au dixième de la production sidérurgique.

De nombreuses solutions nous sont offertes pour lutter contre cette corrosion. L'une d'entre elles consiste à additionner des éléments tels que le chrome ou le nickel à l'acier; cependant ce procédé a pour inconvénient d'être coûteux.

Une autre solution réside dans l'utilisation d'un dépôt à la surface de l'acier; l'application d'une couche de peinture serait une solution idéale si le moindre défaut ne se révélait être fatal.

La galvanisation, procédé consistant à recouvrir l'acier d'une couche de zinc, est un moyen de protection à la fois efficace et économique. En raison de sa position anodique par rapport au fer, le zinc se corrode préférentiellement et procure aux aciers une protection sacrificielle. Bien que ce soit le zinc qui se corrode, l'épaisseur du revêtement n'est érodée que de quelques micromètres par an; sa durée de vie est donc importante.

Pour revêtir des articles manufacturés la technique employée est la galvanisation au trempé qui consiste à immerger les pièces, après préparation, dans un bain de zinc à l'état liquide. Cependant lorsque les aciers sont calmés ou semi-calmés au silicium, les galvanisateurs rencontrent

certains problèmes liés à la réactivité de ces aciers vis à vis du zinc liquide.

Pour y remédier ils ajoutent de petites quantités d'aluminium ou de nickel à leur bain. Néanmoins ces solutions ne se révèlent pas parfaites car elles induisent de nouveaux désagréments tels que l'apparition de cristaux dans le bain (appelés mattes) ou de sous-épaisseurs de revêtement.

Nous nous proposons donc d'étudier les divers aspects de l'influence, en galvanisation au trempé, d'un autre élément : le manganèse. Ainsi après avoir fait le point sur la galvanisation nous nous intéresserons particulièrement à la galvanisation en bains alliés au manganèse, à l'influence de cet élément lorsqu'il entre dans la composition des aciers ou alliages ainsi qu'au diagramme Fe-Zn-Mn (qui est à la base de la compréhension des phénomènes se déroulant en présence de manganèse) et par conséquent à l'étude des processus de galvanisation dans ce système.

Chapitre I

LA GALVANISATION AU TREMPE :

ASPECTS CINETIQUES ET MORPHOLOGIQUES

PLAN DU CHAPITRE I
LA GALVANISATION AU TREMPE :
ASPECTS CINETIQUES ET MORPHOLOGIQUES

INTRODUCTION	9
I.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Zn	9
I.1.1. Le diagramme Fe-Zn	9
I.1.2. Les phases du système Fe-Zn	11
I.2. GALVANISATION DE FER PUR EN BAIN DE ZINC PUR	14
I.2.1. Galvanisation à 450°C	14
I.2.2. Influence de la température	16
I.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ACIER	18
I.3.1. Rôle du silicium et du phosphore	18
a/ Présentation des diagrammes Fe-Si, Si-Zn et Fe-Zn-Si	18
b/ Rôle du silicium	21
c/ Rôle du phosphore	24
d/ Influence du silicium et du phosphore	25
I.3.2. Rôle d'autres éléments d'addition	25
I.3.3. Rôle du manganèse	26
a/ Domaine d'attaque linéaire	26
b/ Aciers au silicium	29
c/ Perspectives	29

I.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU BAIN DE ZINC	30
I.4.1. Bains additionnés d'aluminium	30
a/ Le diagramme Fe-Zn-Al	30
b/ Période d'inhibition	33
c/ Aciers au silicium	34
I.4.2. Bains additionnés de nickel	35
a/ Le diagramme Fe-Zn-Ni	35
b/ Aciers au silicium	37
I.4.3. Addition d'autres éléments	37
I.4.4. Addition de manganèse?	38
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I	41

INTRODUCTION

Il nous a semblé nécessaire de rappeler dans le présent chapitre les principales connaissances relatives à la galvanisation au trempé qui nous permettront de situer nos travaux dans leur contexte. En effet la galvanisation pose un certain nombre de problèmes car elle est fortement influencée par divers paramètres tels que la durée d'immersion, la température, la nature du bain utilisé et la composition de l'acier à revêtir. Nous examinerons donc l'ensemble de ces paramètres en nous intéressant plus particulièrement au manganèse et indiquerons les propriétés que nous pouvons attendre de cet élément en nous justifiant.

La galvanisation a pour but la formation d'un revêtement protecteur. Les caractéristiques de ce revêtement que nous avons principalement étudiées sont sa morphologie et sa cinétique de croissance. Après avoir examiné le cas le plus simple : la galvanisation de fer pur en bain de zinc pur, nous poursuivrons par l'influence des éléments d'addition de l'acier et terminerons par celle de la composition du bain de galvanisation.

I.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Zn

I.1.1. Le diagramme Fe-Zn

Pour comprendre les phénomènes se déroulant lors de galvanisation il est nécessaire de bien connaître le diagramme Fe-Zn. Le diagramme actuellement admis présenté sur la figure I.1 a été proposé par

Kubaschewski [1] après analyse critique des travaux antérieurs. A part les formes allotropiques du fer, le zinc et le liquide, le diagramme présente 4 composés intermétalliques : Γ_1 , Γ_2 , δ_1 et ζ . Les phases Γ_1 , δ_1 et ζ disparaissent par transformation péritectique, la phase Γ_2 par transformation péritectoïde; nous indiquons ci-après les réactions et leurs températures respectives.

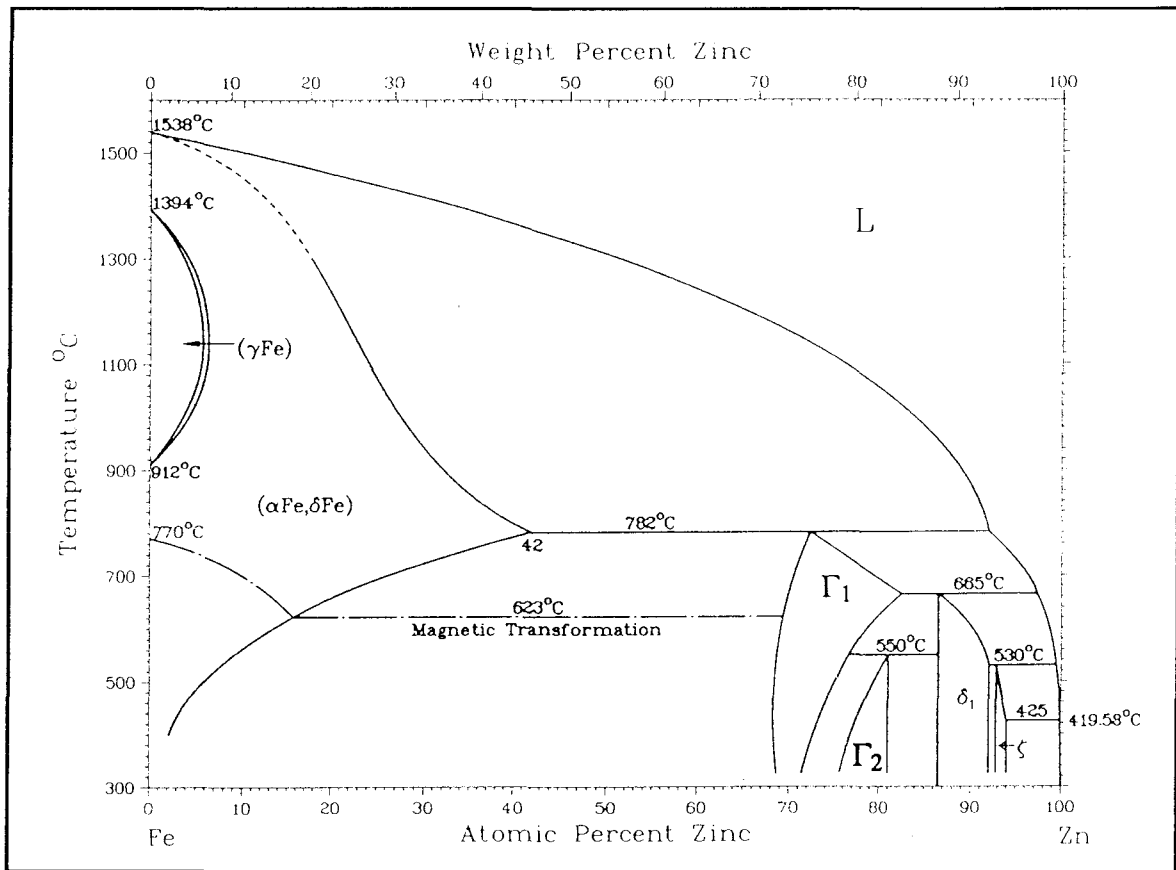
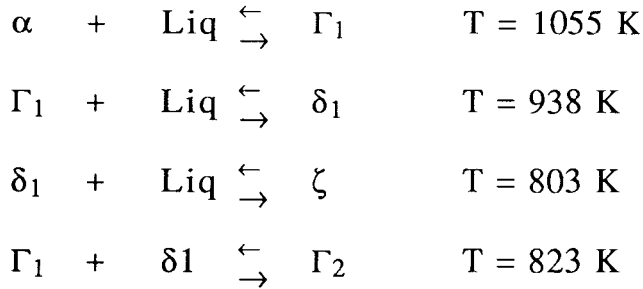


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Zn [1]

Nous utilisons préférentiellement les appellations Γ_1 et Γ_2 pour désigner les deux phases situées au milieu du diagramme et Γ lorsque nous ne cherchons pas à les différencier.



Les phases α et δ du fer ne forment qu'un seul domaine dans ce diagramme et la phase γ un domaine fermé relativement étroit dont la forme est très sensible aux impuretés.

I.1.2. Les phases du système Fe-Zn

Les caractéristiques des différentes phases de ce système sont présentées dans le tableau I.3 (les compositions indiquées correspondent à la température de 450°C) et les principaux diffractogrammes, sur la figure I.2. L'étroit domaine d'existence de la phase ζ nous conduit généralement à la considérer comme stoechiométrique; à 450°C le zinc liquide dissout très peu de fer (0,035 at.%).

Le diffractogramme de la phase η a été obtenu à partir d'une poudre de zinc pur, celui de la phase Γ_2 en décollant le revêtement épais d'un substrat de fer ayant servi à saturer un bain de zinc. Nous avons ensuite poli ce revêtement pour atteindre la phase δ_1 et obtenir son diffractogramme. Le composé ζ est difficile à obtenir séparément des autres phases. Son diffractogramme a été obtenu à partir de mattes de galvanisation réduites en poudres; il comprend quelques raies parasites du zinc.

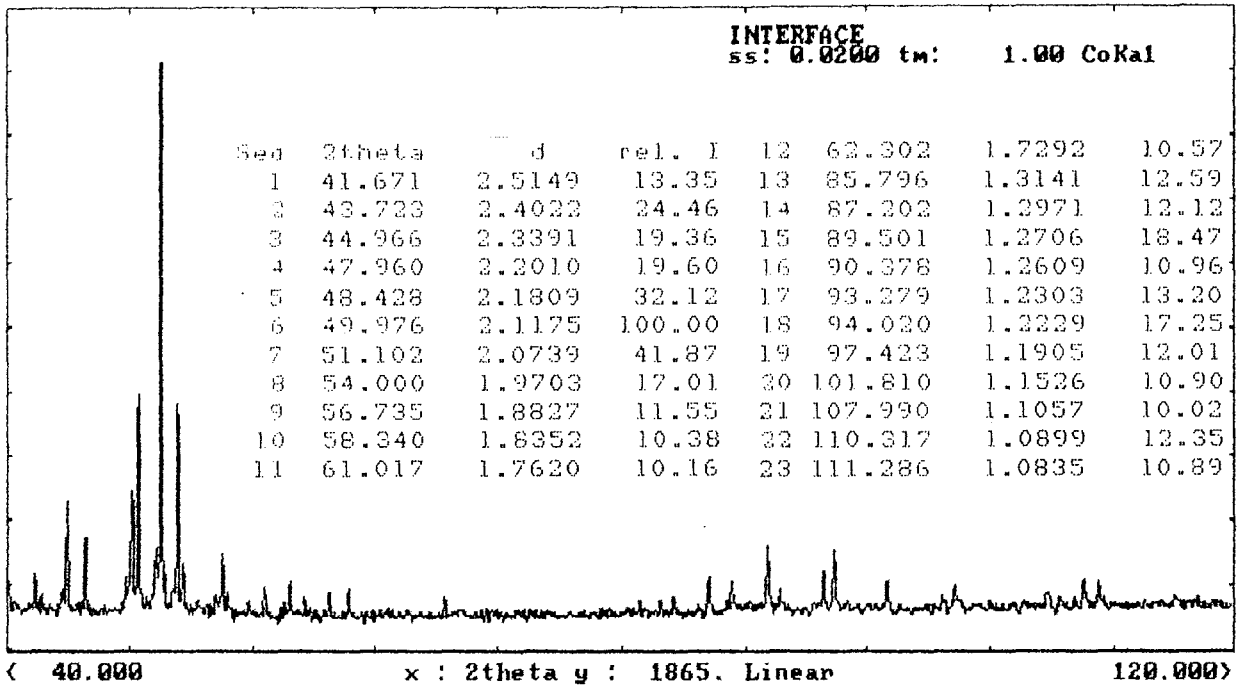
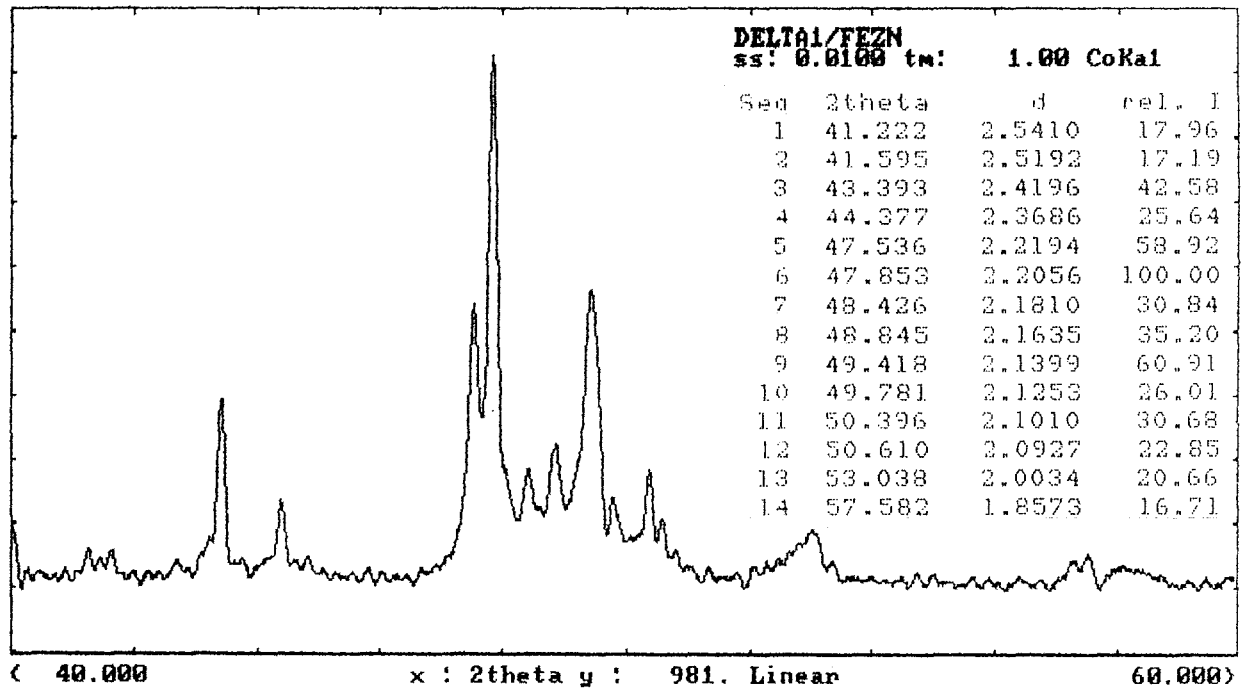
a/ Diffractogramme de la phase Γ_2 b/ Diffractogramme de la phase δ_1

Figure I.2 : Diffractogrammes des phases du système Fe-Zn

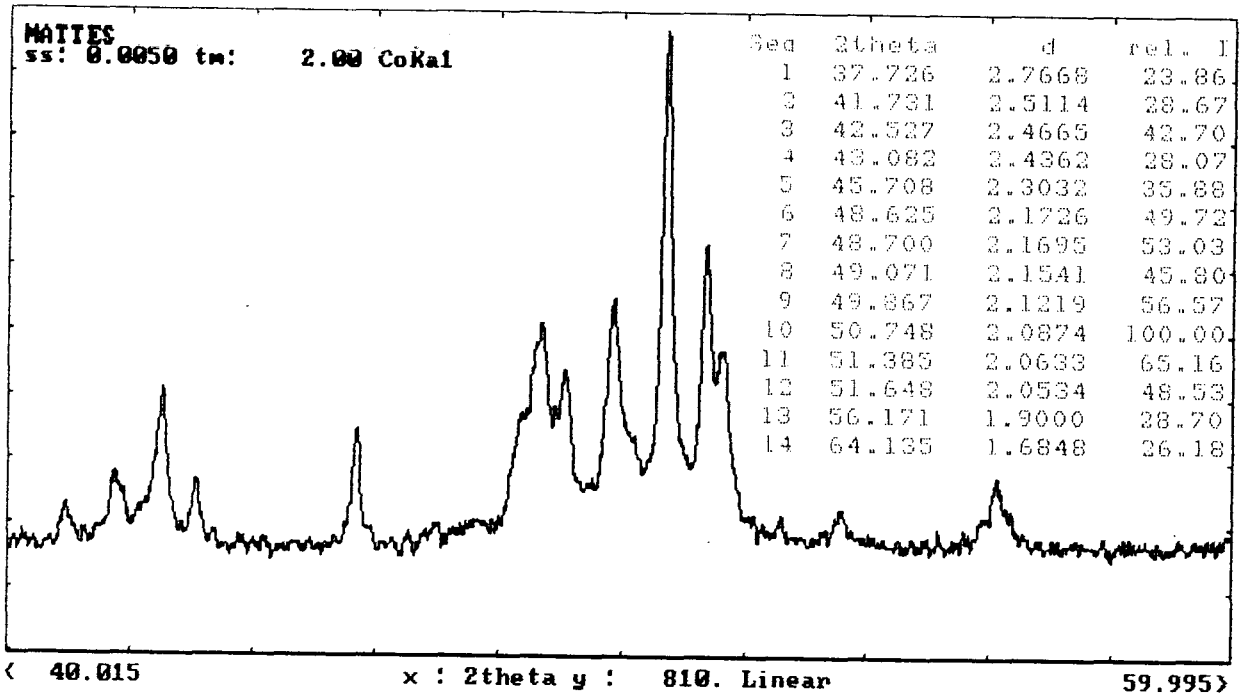
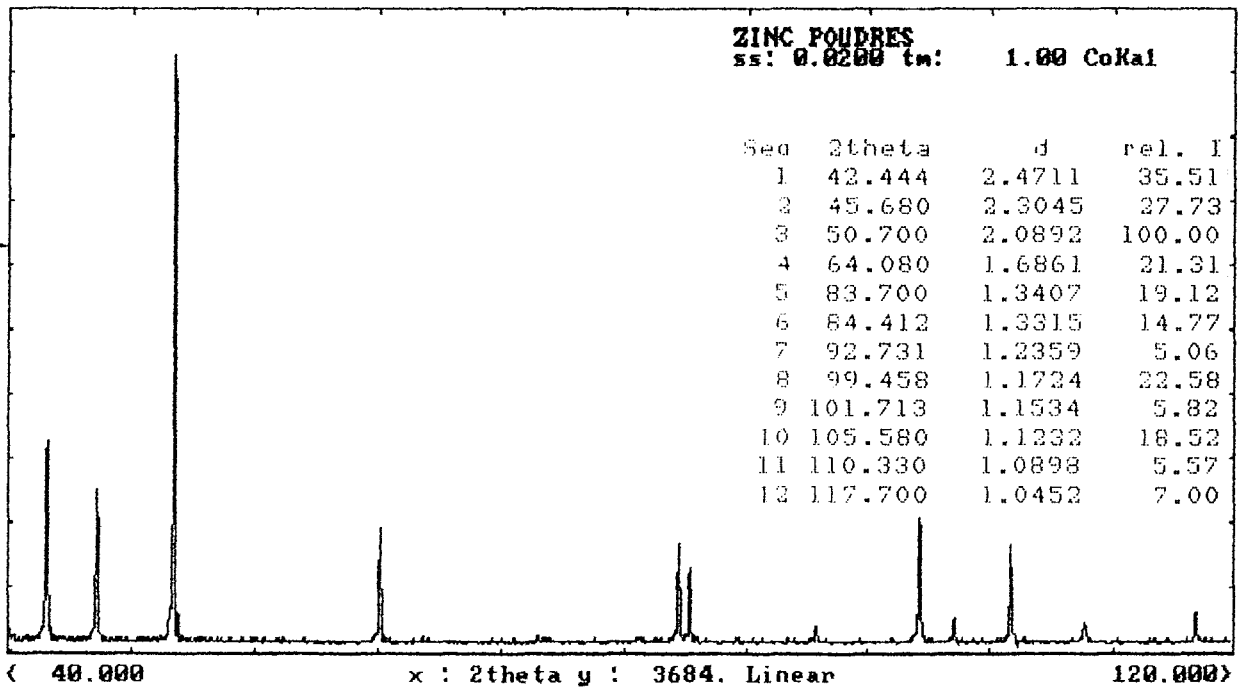
c/ Diffractogramme de la phase ζ d/ Diffractogramme de la phase η

Figure I.2 : Diffractogrammes des phases du système Fe-Zn

Tableau I.3 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-Zn

phase	composition at.%Zn	structure	paramètre/nm
α	0-3	cI2	a=0,287
Γ_1	68-74	cI52	a=0,898
Γ_2	78,6-81	cF408	a=1,796
δ_1	86,5-92	hP555	a=1,28 c=5,7
ζ -FeZn ₁₃	92,5-94	mC28	a=1,365 b=0,761 c=0,51 $\beta=128^\circ44$
η	100	hP2	a=0,266 c=0,495

I.2. GALVANISATION DE FER PUR EN BAIN DE ZINC PUR

I.2.1. Galvanisation à 450°C

Nous examinons ici le cas le plus simple consistant à plonger un échantillon de fer pur dans un bain de zinc pur saturé en fer à 450°C, température habituelle de galvanisation; nous évitons ainsi l'attaque violente du substrat observée lorsque le bain n'est pas saturé. Nous devrions nous attendre à obtenir un revêtement constitué de toutes les phases existantes à 450°C; cependant les composés Γ_1 et Γ_2 ne sont pas visibles ou d'épaisseur

très réduite et nous observons principalement des couches successives des composés δ_1 , ζ et de zinc qui s'est solidifié lors de la trempe. La couche δ_1 se compose de deux zones : δ_{1k} et δ_{1p} dites compacte et palissade. Ces deux morphologies, régulière côté riche en fer et chevronnée côté riche en zinc, correspondent à deux intervalles de concentration distincts et adjacents; cependant elles sont identiques du point de vue structural comme le révèlent la diffraction des rayons X. Nous pouvons remarquer sur la figure I.4 que l'interface ζ -liquide n'est pas plane mais très découpée, la phase ζ se développant sous forme de cristaux; Reumont étudie l'évolution de la dimension fractale de cette interface suivant la composition du bain [2].

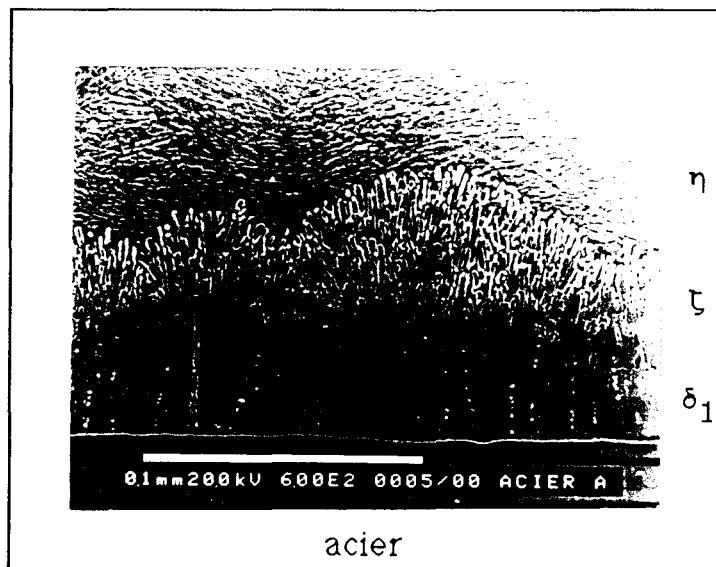


Figure I.4 : Micrographie électronique d'un revêtement de galvanisation obtenu sur un substrat de fer

L'étude cinétique montre que dans notre cas la croissance du revêtement obéit à une loi parabolique, caractéristique d'une diffusion en volume. Dans le cas général la loi cinétique s'exprime sous la forme suivante : $e = c.t^n$. La valeur de l'exposant n caractérise le type d'attaque soit

parabolique ($n=1/2$) soit linéaire ($n=1$); e représente l'épaisseur du revêtement, la prise en masse en zinc ou la perte en masse de fer selon le paramètre étudié; c est une constante qui dépend de la température, de la nature de l'acier, du bain et du type de mesure effectué.

Il apparaît que la morphologie du revêtement et la cinétique d'attaque correspondant à 450°C ne se rencontrent plus pour certains intervalles de température plus élevés; c'est pourquoi nous examinons cet important paramètre dans le paragraphe suivant.

1.2.2. Influence de la température

La température du bain de zinc est un paramètre essentiel de la galvanisation tant sur le plan économique que par son influence sur la cinétique de croissance et la morphologie du revêtement obtenu. Nous pouvons différencier plusieurs intervalles de température correspondant aux différents types d'attaque rencontrés :

en-dessous de 473°C et au-dessus de 530°C l'attaque est parabolique;

entre 473 et 490°C mais également entre 518 et 530°C l'attaque est parabolique et vive;

entre 490 et 518°C l'attaque est linéaire ce qui est caractéristique d'une réaction directe entre le substrat et le liquide, le revêtement n'étant plus protecteur;

La connaissance de ces différents intervalles est très importante car ils conditionnent les épaisseurs des revêtements; mais aussi l'attaque de la cuve contenant le zinc liquide si celle-ci est en acier; dans ce cas, la galvanisation à température élevée est prohibée.

La morphologie du revêtement est directement lié à la cinétique de

croissance.

jusqu'à 490°C les phases croissent sous forme de couches compactes;

entre 490 et 500°C le revêtement est constitué d'une couche δ_1 compacte surmontée d'une couche formée de petits fragments δ_1 noyés dans une matrice η . Ce phénomène résulte de la pénétration de zinc dans les fissures de la couche δ_1 entraînant leur propagation et l'isolement de petits blocs de δ_1 ; la diffusion est court-circuitée provoquant une attaque linéaire. Bien que la phase ζ soit thermodynamiquement stable jusque 530°C elle n'est observée qu'en dessous de 500°C, apparaissant alors sous forme de cristaux noyés dans une matrice η ;

entre 500 et 530°C le même type de revêtement est observé, toutefois les cristaux de ζ sont absents;

entre 530 et 620°C sont observées une fine couche Γ et une couche δ_1 (δ_{1k} , δ_{1p}), cette dernière étant fissurée comme précédemment. Il est à remarquer qu'entre 620 et 665°C le revêtement croît de nouveau sous forme de couches compactes, la morphologie δ_{1k} étant prédominante. La compacité de la couche intermétallique est très probablement liée à la disparition de la couche δ_{1p} . Dans toute cette gamme de température la phase δ_1 est en équilibre avec le liquide et la cinétique suit une loi parabolique.

En ce qui concerne les plus hautes températures, la morphologie observée est fonction des phases existant dans le diagramme Fe-Zn; des précipitations de composés intermétalliques n'existant pas à la température de galvanisation peuvent se former dans la couche de zinc entraînée en surface. Elles résultent de la différence de solubilité du fer dans le zinc suivant la température et apparaissent lors du refroidissement bien que celui-ci soit très rapide.

Toutes les caractéristiques présentées ici correspondent au cas de la

galvanisation de fer pur. Dans le cas plus général des aciers, les éléments d'addition influent de différentes façons sur l'ensemble de ces caractéristiques. Cela nous amène bien évidemment à examiner, dans la suite de ce chapitre, l'influence des principaux éléments rencontrés dans la composition des aciers.

I.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ACIER

I.3.1. Rôle du silicium et du phosphore

a/ Présentation des diagrammes Fe-Si, Si-Zn et Fe-Zn-Si

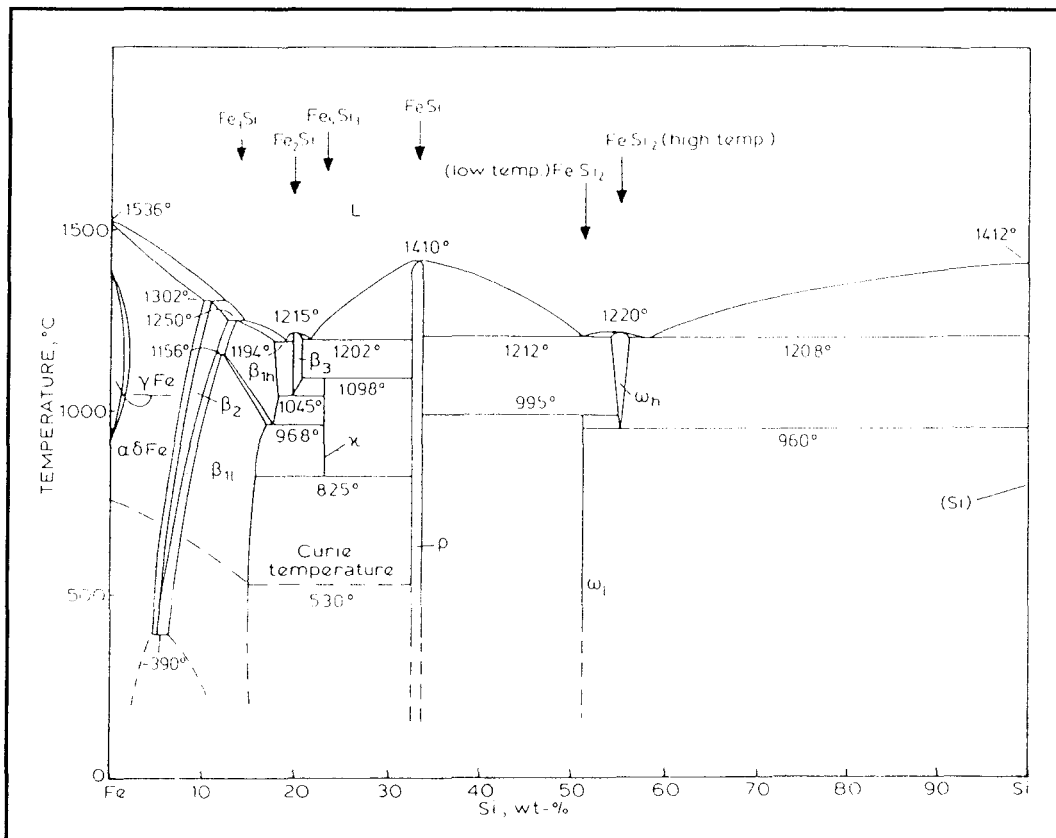


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre Fe-Si [3]

Le diagramme Fe-Si [3] est présenté sur la figure I.5; la solubilité du silicium dans γ -Fe est restreinte. Par contre la solubilité du silicium est importante dans $\alpha\delta$ -Fe, atteignant jusqu'à 11% (20at.%). Six phases intermédiaires sont connues dont trois sont dérivées de la phase cubique $\alpha\delta$ -Fe : β_1 (Fe_3Si), β_2 et β_3 (Fe_2Si).

La région riche en fer du diagramme est controversée, particulièrement les limites des domaines de phases en dépit des investigations réalisées, outre les phases β s'y trouve un composé Fe_5Si_3 . Les relations entre phases dans la partie allant du silicium à FeSi sont bien établies; nous y trouvons les composés FeSi , FeSi_2 haute et basse température.

Le diagramme Si-Zn [4], figure I.6, ne présente qu'un eutectique dégénéré.

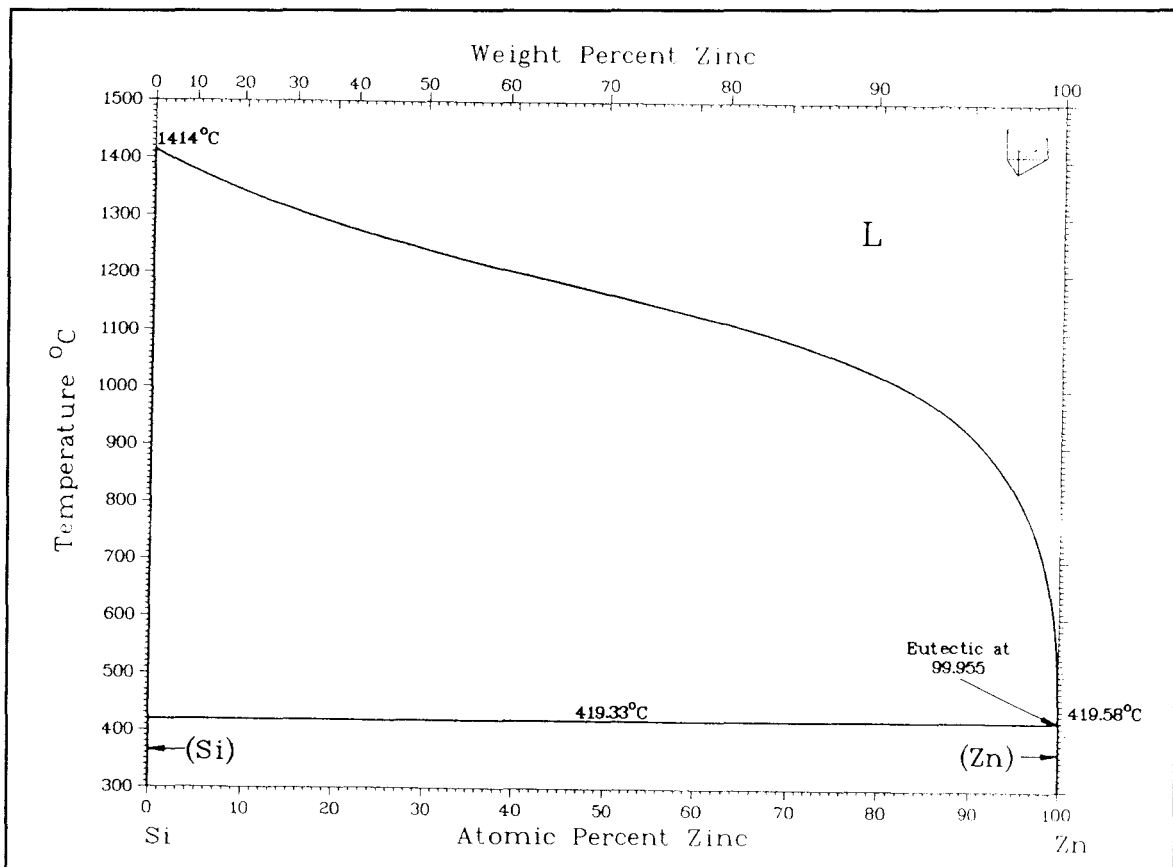


Figure I.6 : Diagramme d'équilibre Si-Zn [4]

Les solubilités réciproques du silicium et du zinc solides sont pratiquement nulles. Le zinc liquide dissout 0,058at.% Si à 450°C.

Nous présentons sur la figure I.7 le diagramme ternaire Fe-Zn-Si [5] à 460°C. Nous constatons que la solubilité du silicium dans les phases intermédiaires du système Fe-Zn est faible voire très faible. Ainsi la phase δ_1 dissout 1% de silicium du côté zinc et 0,2% du côté fer; les phases Γ et ζ n'en dissolvent pas plus de 0,1% Si. Le liquide est capable de dissoudre 0,035at%Fe ou 0,058at%Si mais pratiquement 0% du composé FeSi. Le liquide peut se trouver en équilibre avec ζ , δ_1 ou FeSi, ce qui interdit la coexistence de ζ et FeSi.

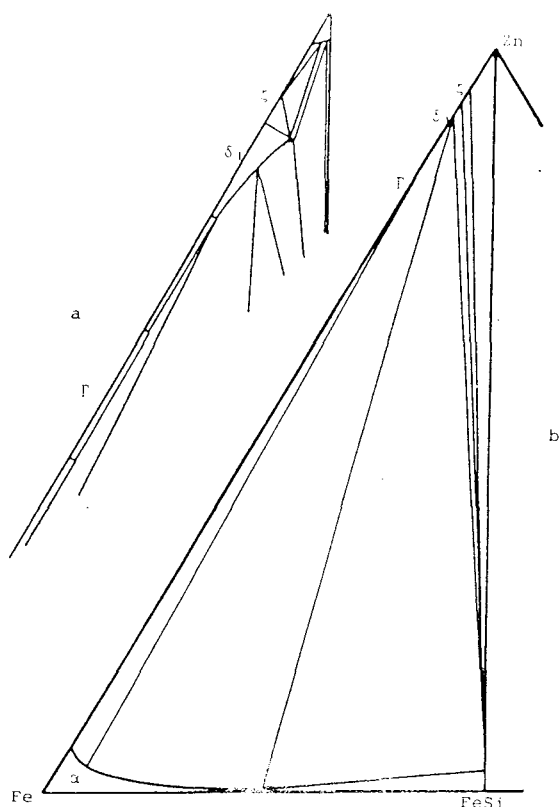


Figure I.7 : Diagramme Fe-Zn-Si [5]

a/ à 500°C (schématique)

b/ à 460°C (à l'échelle)

b/ Rôle du silicium

L'influence du silicium sur le comportement lors de galvanisation de l'acier a été mis en évidence dès 1940 par Sandelin [6]. Au voisinage de 0,07% de silicium dans l'acier le revêtement est essentiellement constitué d'une couche qui se présente sous la forme d'un mélange de composé ζ et de η dont l'épaisseur est nettement plus importante que celle produite par un acier effervescent. De plus il est peu adhérent et conduit souvent à une moindre protection contre la corrosion. Cette surépaisseur est connue sous le nom de "pic de Sandelin".

La figure I.9 présente l'évolution de l'épaisseur des couches de composés intermétalliques qui se sont développées par galvanisation (dans des conditions identiques) sur les différents aciers que nous avons étudiés, ceci en fonction de leur teneur en silicium; nous présentons également les micrographies correspondantes (figure I.8). Une part importante de notre étude est consacrée à ces aciers; nous indiquerons dans le chapitre concerné leur composition de façon plus détaillée.

Horstmann [7] montre l'existence d'un effet conjugué de la température et de la teneur en silicium. Le domaine d'attaque linéaire compris entre 490 et 518°C dans le cas du fer pur, s'étend sur quelques %Si mais également à de plus basses températures. La zone mise en évidence par Sandelin constitue une bande étroite apparaissant au dessus de 430°C.

A partir d'observations morphologiques et cinétiques, Bretez [5] a posé les bases d'une explication claire du phénomène de Sandelin.

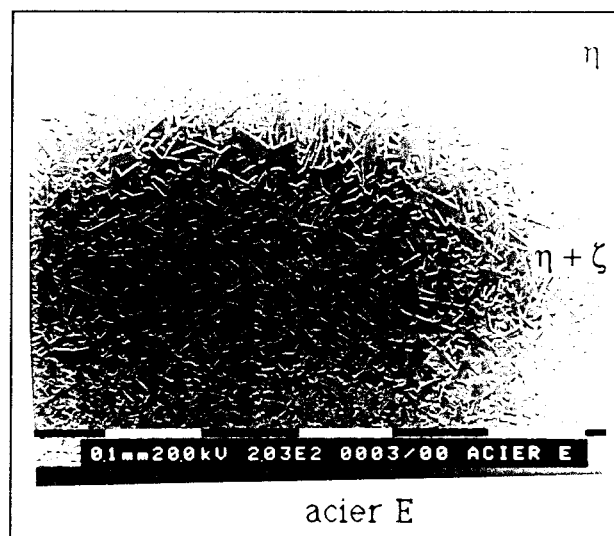
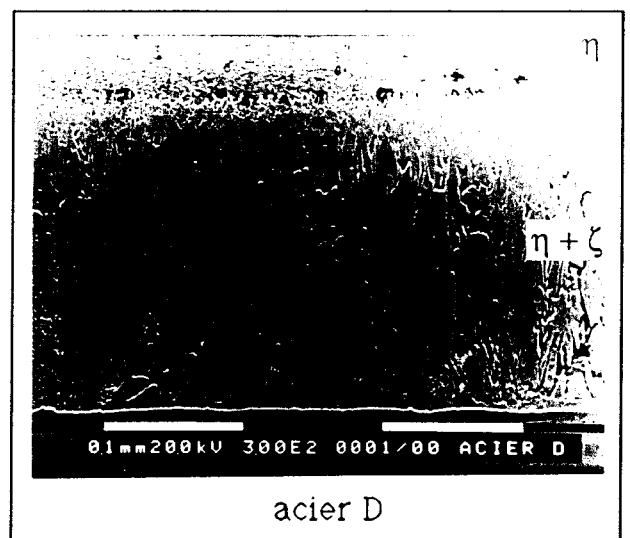
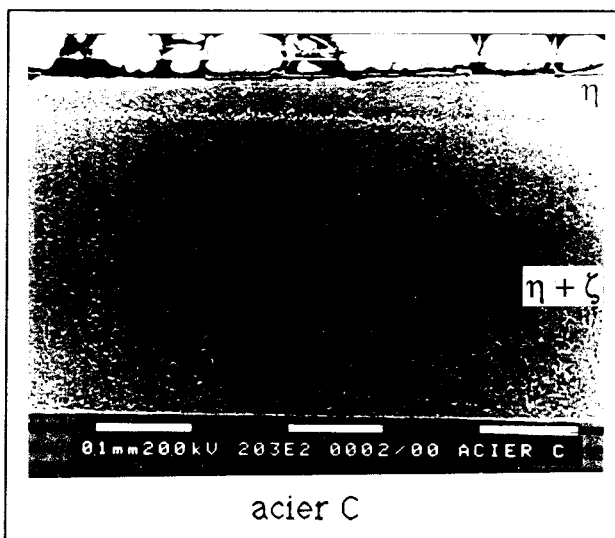
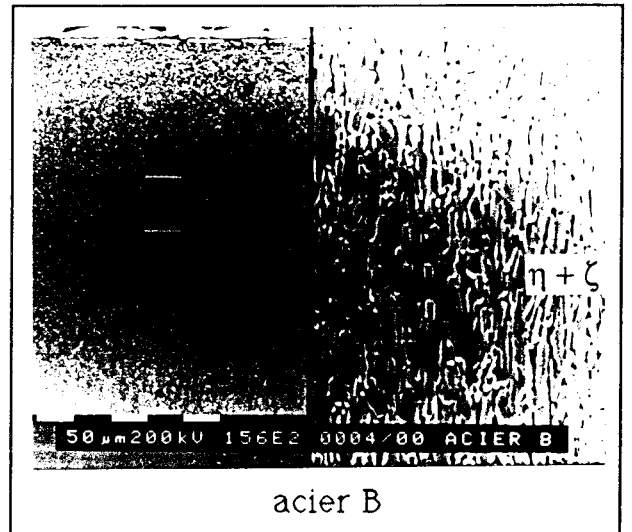
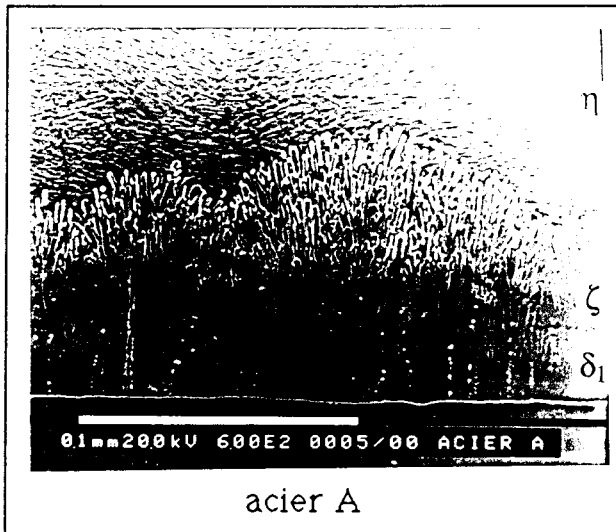


Figure I.8 : Micrographies électroniques des différents revêtements

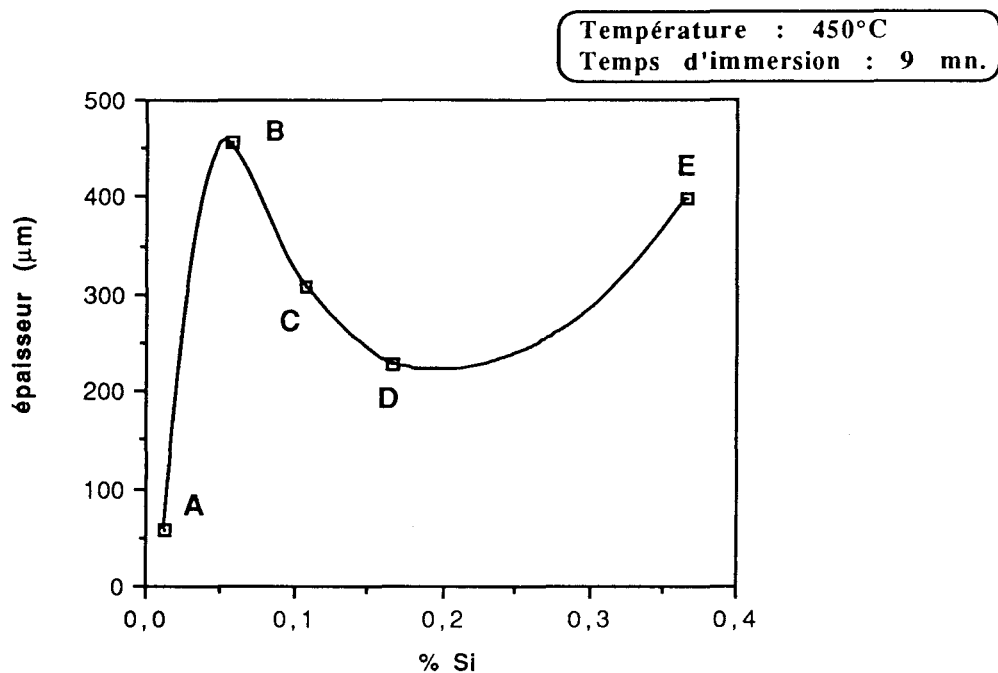


Figure I.9 : Influence de la teneur en silicium dans l'acier sur l'épaisseur du revêtement

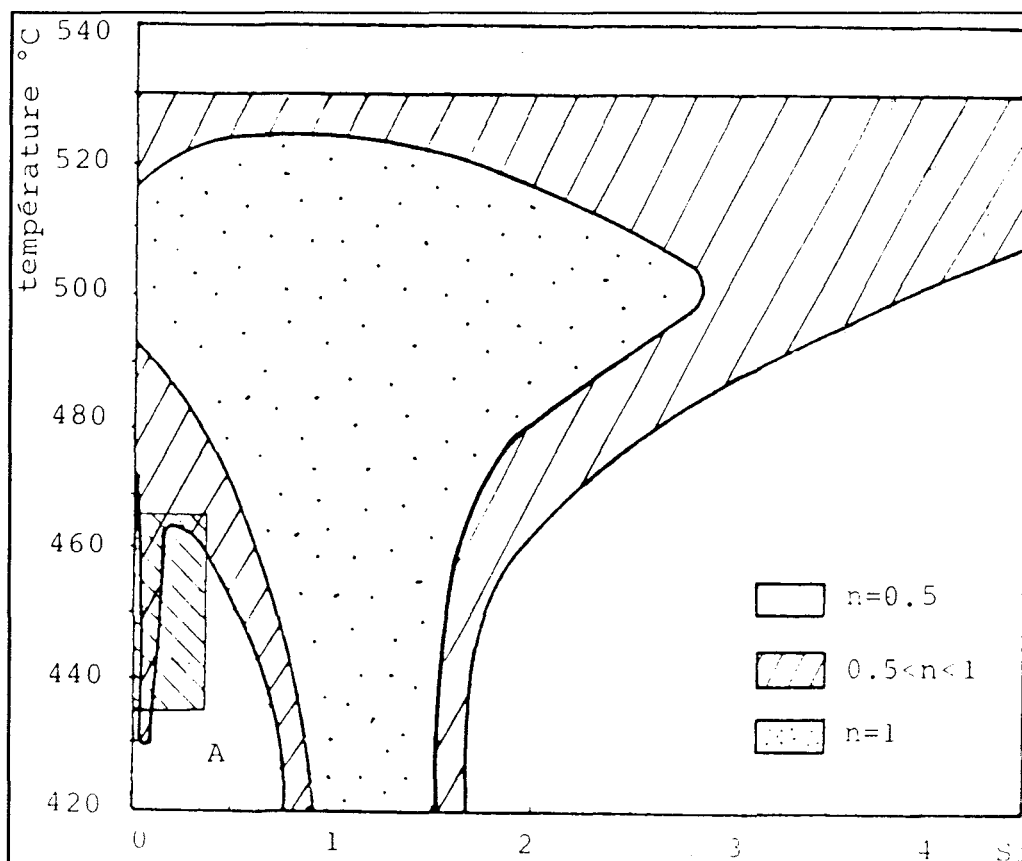


Figure I.10 : Etendue des différents types d'attaque du fer en fonction de la température et de la teneur en silicium [7]

Il développe le concept de bande de liquide sursaturé et inhibitrice de la germination du composé ζ . Nous développerons ce concept grâce à des données thermodynamiques et en considérant l'existence d'équilibres métastables qui nous permettront de proposer un modèle expliquant les phénomènes de galvanisation d'aciers au silicium.

c/ Rôle du phosphore

Pelerin [8] a étudié la galvanisation d'alliages synthétiques Fe-P à 460°C et a observé un pic analogue au pic de Sandelin pour des concentrations comprises entre 0,08 et 0,1% (figure I.11), le revêtement est alors essentiellement constituée d'un mélange de ζ et de liquide rappelant la structure caractéristique du pic de Sandelin.

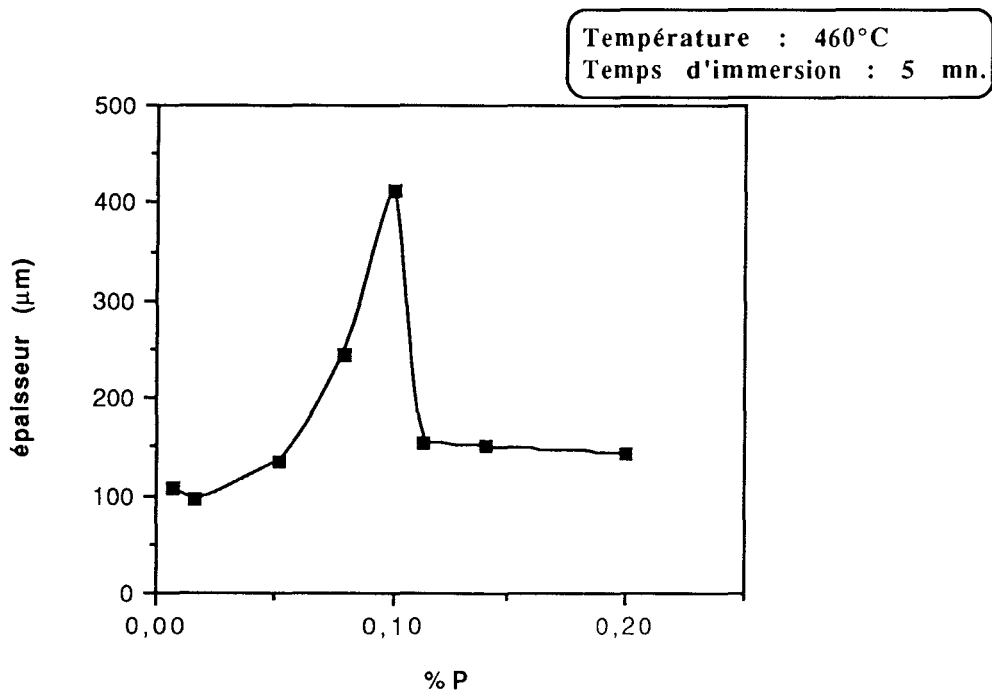


Figure I.11 : Influence de la teneur en phosphore dans l'alliage sur l'épaisseur du revêtement [8]

d/ Influence du silicium et du phosphore

Pélerin étudie également des alliages contenant Si et P en gardant constante la teneur de l'un des deux éléments, puis de l'autre. Ils donnent lieu à un pic dans les deux cas, marquant l'action conjointe de ces deux éléments. Pélerin introduit alors un paramètre $Si+2,5P$ unique en fonction duquel est étudié l'épaisseur du revêtement obtenu par galvanisation. Ce paramètre, appelé silicium équivalent, est utilisé dans la norme NF A 35-503 qui classe les aciers galvanisables en deux catégories suivant leur composition : classe I $Si < 0,03$ et $Si+2,5P < 0,09$ et classe II $Si < 0,04$ et $Si+2,5P < 0,11$.

Richards [9] introduit un critère de galvanisabilité en fonction de ces deux éléments; sont galvanisables les aciers qui répondent aux deux critères suivants: $Si < 0,04$ et appartenance au domaine limité par la courbe :

$$[\%P] = 0,045 \exp(-40,5465 [\%Si]).$$

Certains éléments d'addition au bain de zinc permettent de s'affranchir des problèmes posés par la galvanisation d'aciers au silicium, ceux-ci seront exposés plus en détail au paragraphe I.4.

Le silicium et le phosphore ne sont pas les seuls éléments susceptibles d'agir sur les caractéristiques morphologiques et cinétiques des revêtements de galvanisation; ce qui nous conduit à examiner l'influence des principaux éléments présents dans les aciers.

I.3.2. Rôle d'autres éléments d'addition

Le carbone intervient essentiellement par les microstructures qu'il confère au substrat lors des traitements thermiques préalables; suivant la

structure obtenue la cinétique se trouve modifiée. Corroyez [10] montre, à partir d'alliages synthétiques Fe-C, que la perlite (lamellaire ou globulaire) présente une réactivité supérieure à celle de la ferrite ou de la martensite. Quantin [11] montre également l'importance de la structure pour des alliages plus complexes (Fe-C-Si, Fe-C-Mn-Si, Fe-C-P) mais aussi de la composition.

L'aluminium, peu étudié en tant qu'élément d'alliage des aciers, semble réduire la vitesse d'attaque lorsque sa concentration est suffisamment élevée.

Le soufre jusqu'à une teneur assez élevée (0,1%) en comparaison de celle rencontrée dans les aciers, a peu d'influence sur les réactions fer-zinc.

D'autres éléments sont susceptibles d'influencer la galvanisation en fonction de leur teneur dans l'acier ou, d'avoir des effets additionnels; il nous reste maintenant à considérer le cas du manganèse qui nous intéresse tout particulièrement.

I.3.3. Rôle du manganèse

a/ Domaine d'attaque linéaire

Wiester [12] a étudié l'influence conjuguée de la température et de la concentration en manganèse sur la galvanisation au trempé d'alliages Fe-Mn. Les concentrations étudiées sont comprises entre 0,008 et 9,29%Mn; les autres éléments présents dans ces alliages le sont en faibles quantités sauf pour les deux alliages les plus riches en manganèse dont les concentrations en silicium et phosphore sont suffisantes pour éventuellement influencer cinétiques et morphologies (cf. § I.3.1.).

Les galvanisations ont été effectuées tous les 10°C, dans l'intervalle 430-

540°C qui comprend les températures habituelles de galvanisation ainsi que celles correspondant à l'attaque linéaire dans le cas du fer pur. Les durées d'immersion sont comprises entre 1/2 et 5 heures.

Ces expériences montrent que l'addition de manganèse dans l'acier permet de réduire l'extension du domaine d'attaque linéaire et même de le supprimer dans le cas de l'alliage à 4,09%. Il semble qu'il réapparaisse et couvre entièrement l'intervalle de température, respectivement pour les alliages à 6,57 et 9,29%Mn, néanmoins les concentrations en silicium et phosphore de ces deux alliages sont susceptibles d'être à l'origine de ce retour, au moins partiellement. La figure I.12 rend compte du type d'attaque subie par les différents alliages suivant la température [12].

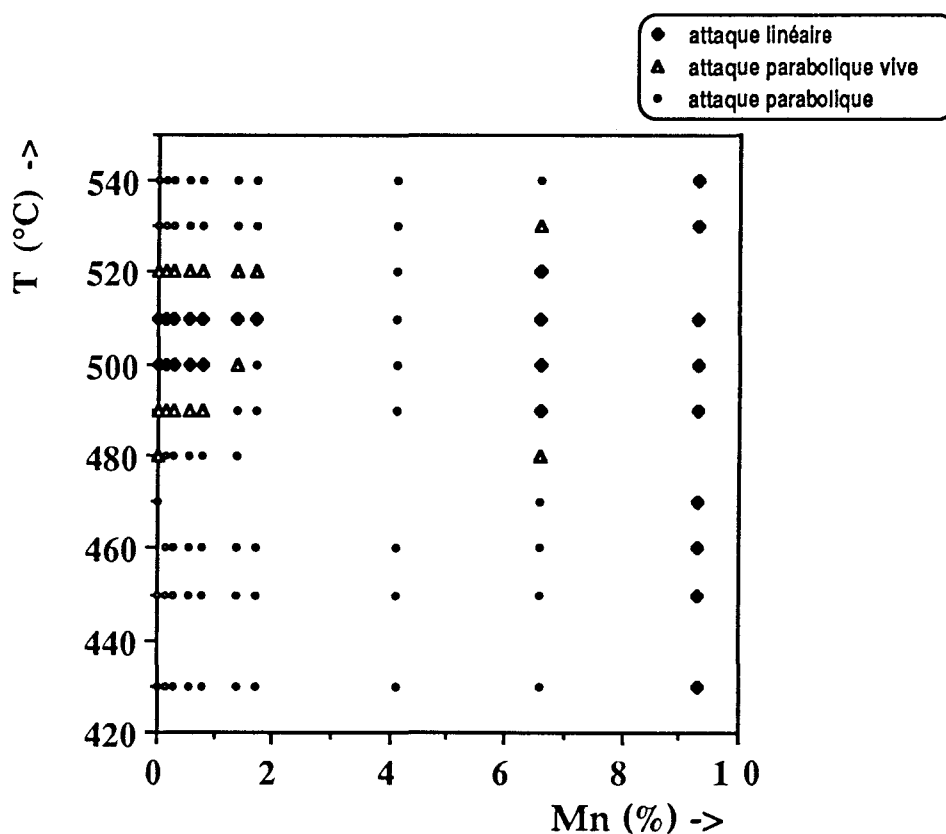


Figure I.12 : Type d'attaque en fonction de la température et de la teneur en manganèse [12]

Les cinétiques d'attaque établies montrent que l'attaque parabolique s'intensifie lorsque la concentration en Mn augmente (jusque 1,69%). Cette tendance s'inverse dans le cas de l'alliage à 4,09% comme le montre la figure I.13 où nous représentons l'évolution du paramètre a en fonction de la teneur en manganèse, à 450°C. Ce paramètre " a " provient de l'équation $m^2 = a.t$ décrivant la perte en fer lors d'une attaque parabolique, m étant la masse de fer perdu par unité de surface pour un temps t . L'attaque parabolique s'intensifie également par augmentation de la température suivant une loi de type Arrhénius, interrompue lors de la traversée du domaine d'attaque linéaire.

Les morphologies obtenues à 450°C, lorsque l'attaque obéit à une loi parabolique, sont semblables à celles observées sur le fer pur, avec un revêtement constitué des couches δ_1 et ζ puis de zinc solidifié.

$$a \text{ (g.cm}^{-2}\text{)}^2.\text{min}^{-1} \cdot 10^{-8} = f(\% \text{ Mn})$$

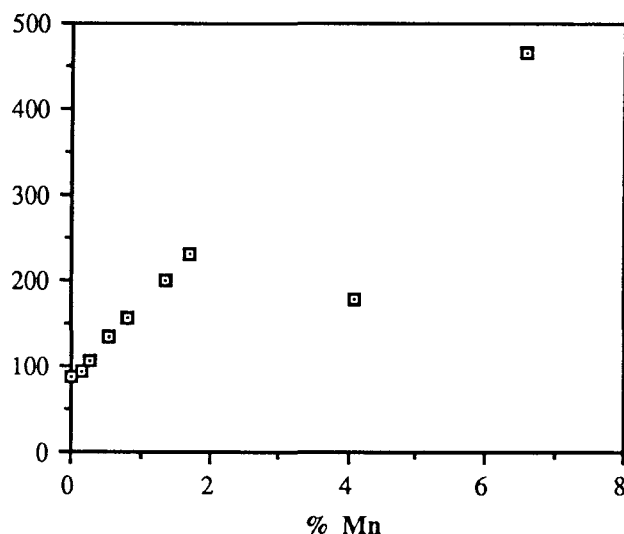


Figure I.13 : Evolution du paramètre a en fonction de la teneur en manganèse à 450°C [12]

b/ Aciers au silicium

Reumont [13] observe qu'un alliage comprenant 0,20%Si et 2,12%Mn présente après galvanisation une structure plus proche des couches de type "Sandelin" qu'hyper-Sandelin malgré sa teneur en Si. Il attribue ce phénomène à un effet modérateur bien que relativement faible du manganèse qui devrait alors être pris en compte dans la formule de Pélerin.

c/ Perspectives

Dans les conditions habituelles de galvanisation le manganèse contenu dans les aciers industriels est généralement considéré comme peu influent. Cela provient du fait que les aciers utilisés par les galvanisateurs n'offrent pas une gamme de composition très étendue, le manganèse n'y dépassant pas 1%. Néanmoins nous venons de voir qu'il pouvait accroître assez nettement la cinétique d'attaque à 450°C (de près de 50% entre des alliages à 0,26 et 0,80% Mn), ce dont il n'est généralement pas tenu compte dans les études cinétiques d'aciers industriels, le silicium absorbant toute l'attention des expérimentateurs.

En revanche l'observation faite par Reumont est porteuse d'espoir. Il s'agit donc de savoir de quelle manière se combine les influences respectives du Si et du Mn à 450°C : d'une part le pic de Sandelin, d'autre part une attaque qui reste parabolique sur un large domaine. Par contre les résultats obtenus par Wiester pour les deux alliages les plus riches en manganèse et contenant du silicium soulèvent une question : la réapparition de l'attaque linéaire pour ces alliages est-elle due à la présence du silicium ou uniquement à la teneur en manganèse?

Une meilleure connaissance de l'effet de la présence commune de silicium et de manganèse passe donc par l'étude d'alliages dépourvus de silicium pour confirmer ou infirmer les résultats obtenus par Wiester et d'alliages contenant les deux éléments pour étudier l'influence du manganèse sur le pic de Sandelin. Une addition de 4% de manganèse semble approprié car cette teneur supprime totalement le domaine d'attaque linéaire et de plus l'attaque marque un ralentissement en comparaison des deux alliages étudiés dépassant 1%Mn; cela pourrait alors conduire à la création d'une nouvelle classe d'aciers galvanisables.

Par ailleurs les comportements respectifs de ces deux éléments (Si, Mn) sont également opposés en ce qui concerne le domaine d'attaque linéaire : le manganèse le réduit, par contre le silicium l'élargit considérablement.

Les galvanisateurs disposent d'un autre paramètre sur lequel ils peuvent influencer et qui peut leur permettre de résoudre le problème de la galvanisation d'aciers au silicium; il s'agit de la composition du bain de zinc, paramètre que nous examinons dans la dernière partie de ce chapitre.

I.4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU BAIN DE ZINC

I.4.1. Bains additionnés d'aluminium

a/ Le diagramme Fe-Zn-Al

Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al revêt une grande importance dans la compréhension des phénomènes observés lors de galvanisations en bain additionnés d'aluminium. Ce diagramme a fait récemment l'objet d'une étude

approfondie de la part de Tissier [14-15] qui l'a déterminé à partir de nombreuses galvanisations d'alliages Fe-Al en différents bains Zn-Al. Cette étude a évidemment été menée à la température de 450°C qui intéresse la galvanisation. Tissier a mis en évidence deux diagrammes : l'un métastable correspondant aux immersions de courtes durées et qui concerne donc directement les processus de galvanisation, l'autre stable correspondant à des immersions de longues durées et qui s'applique par exemple aux revêtements se développant sur les cuves de galvanisation (celles-ci travaillant pendant des centaines d'heures). Nous présentons ici les deux diagrammes ainsi que la représentation du liquidus obtenue à partir de calculs thermodynamiques (figures I.14/a et /b).

Les morphologies obtenues par galvanisation en bains additionnés d'aluminium varient suivant les équilibres rencontrés. Le liquide peut être en équilibre avec la phase ζ , δ_1 ou encore avec un composé du système Fe-Al.

Cependant la formation de composés riches en aluminium provoque un appauvrissement du liquide en cet élément à l'interface liquide-revêtement et peut par conséquent entraîner la germination de phases normalement en équilibre avec un liquide moins riche. Ces phases pouvant accepter d'importantes quantités d'Al contribuent à maintenir l'appauvrissement à l'interface et à favoriser leur propre développement. Les revêtements finalement obtenus dépendent donc essentiellement de l'évolution de la concentration en aluminium aux interfaces.

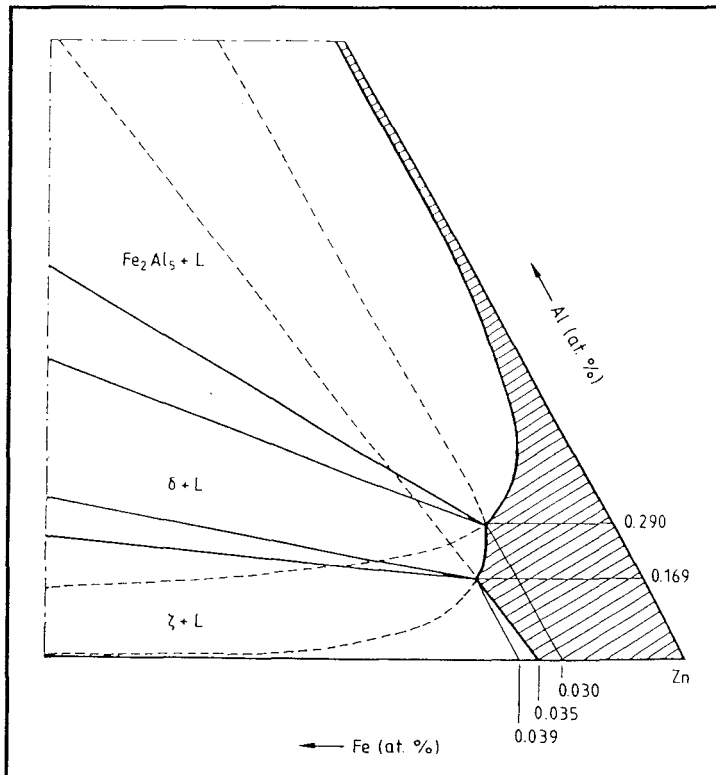
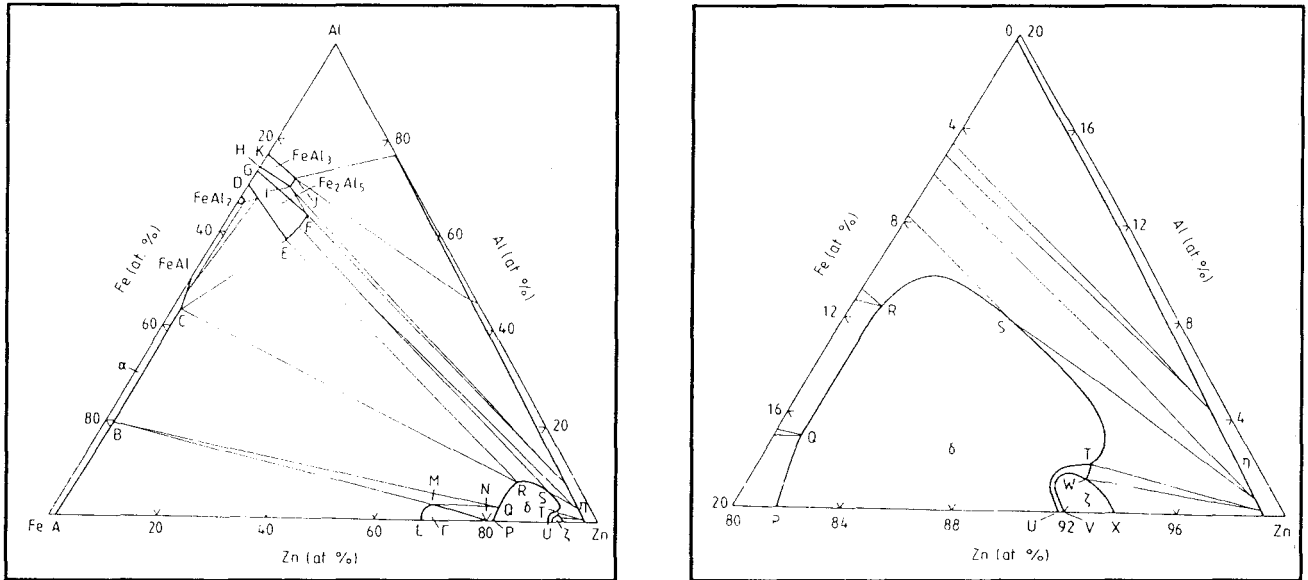


Figure I.14/a : Diagramme Fe-Zn-Al métastable à 450°C
diagramme, coin riche en zinc et agrandissement du domaine liquide [15]

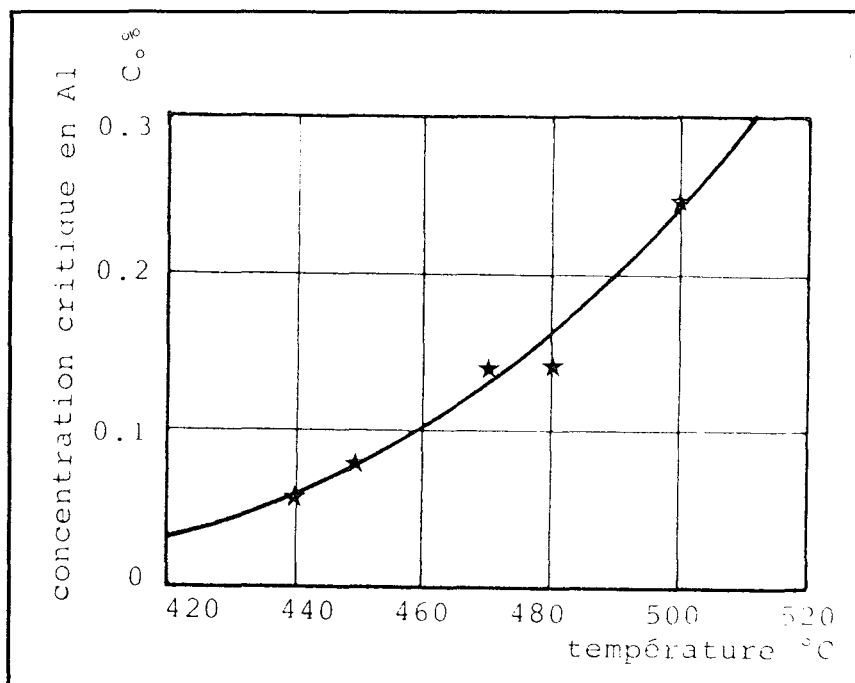


Figure I.15 : Teneur critique en aluminium à différentes températures de galvanisation [16]

c/ Aciers au silicium

L'utilisation de l'aluminium dans la pratique industrielle est motivée par son intérêt pour la galvanisation des aciers au silicium. De faibles ajouts ne modifient pas les revêtements des aciers effervescents; par contre des bains à 0,05% conduisent à l'obtention de revêtements de même épaisseur sur les aciers de type Sandelin et les aciers effervescents (100 μm) mais également à un effet modérateur trop marqué (40 μm) pour des concentrations supérieures en silicium. La teneur des bains industriels Polygalva (0,035% environ) représente un compromis entre les trois types d'aciers (hypo, Sandelin, hyper) permettant de traiter la gamme des aciers courants, les épaisseurs obtenues restant approximativement satisfaisantes.

I.4.2. Bains additionnés de nickel

a/ Le diagramme Fe-Zn-Ni

Le coin riche en zinc de ce diagramme ($X_{Zn} > 0,80$) suffit à la description des galvanisations en bains additionnés de nickel. Il a été établi par Perrot et al. [17] qui déterminent la nature et les domaines d'existence des phases en équilibre avec le liquide à la température de 450°C. Ces phases sont au nombre de trois : ζ du système Fe-Zn, δ_2 du système Ni-Zn et un important domaine Γ_2 principale caractéristique de leur diagramme que nous présentons ici (figure I.16).

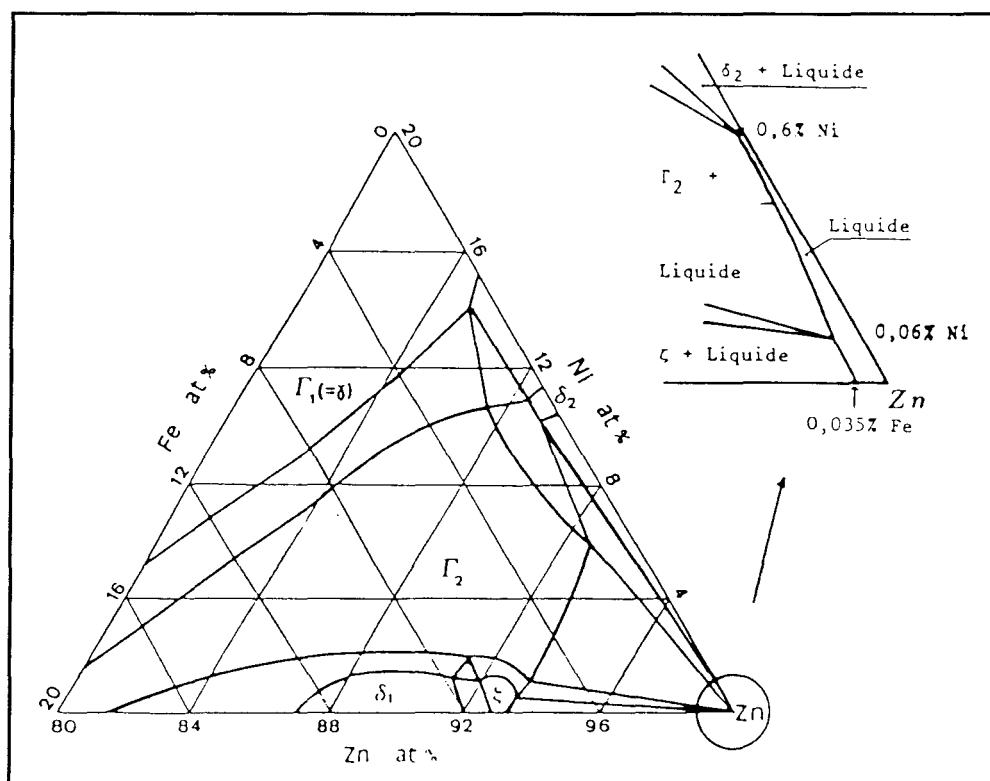


Figure I.16 : Diagramme Fe-Zn-Ni à 450°C ($X_{Zn} > 0,8$)

avec agrandissement du domaine liquide [17]

Reumont [13] observe lors de la galvanisation de fer en bain additionné de 0,10% de nickel l'apparition, à partir d'une durée d'immersion de 15 minutes, d'une couche quasi continue de mattes à l'interface ζ -liquide. Il constate que ces mattes sont attribuables à la phase Γ_2 (du système Fe-Zn) enrichie en nickel. Belfrage [18] obtient également le même type de couche lors de galvanisations en bains contenant 0,15% de nickel. Ces observations sont en bons accord avec le diagramme ternaire puisque pour de telles teneurs dans le liquide, celui-ci est en équilibre avec la phase Γ_2 . Reumont montre qu'en augmentant la température à 480°C les mattes disparaissent, en effet le liquide n'est plus assez riche pour permettre leur apparition; cela résulte de la modification du liquidus (et des équilibres) en fonction de la température. Nous présentons sur la figure I.17 une vue du domaine liquide à 480°C qui illustre cette modification de la partie du liquidus en équilibre avec le domaine Γ_2 .

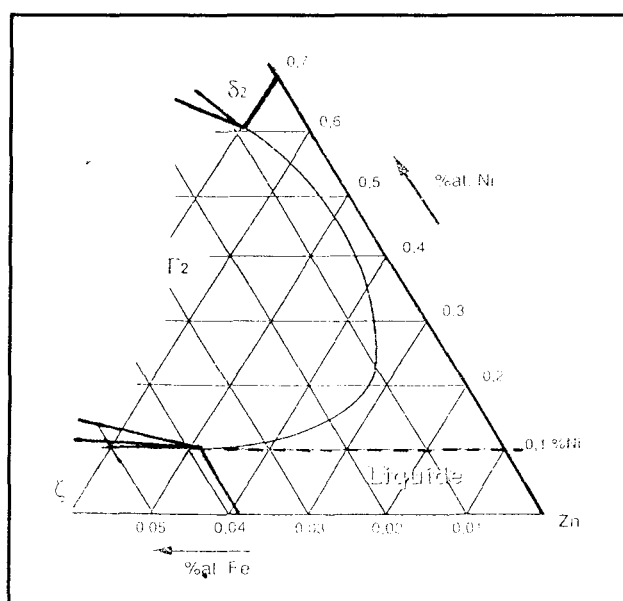


Figure I.17 : Agrandissement du domaine liquide à 480°C [13]

b/ Aciers au silicium

Belfrage [18] étudie la galvanisation de trois aciers (0,02%, 0,05% et 0,19%Si) en bain additionné de 0,15% de nickel à 450 et 460°C. Notowidjojo [19] étudie pour sa part quatre aciers (0,025%, 0,06%, 0,13% et 0,38%Si) galvanisés en bain contenant 0,10% de nickel à 460°C. Ces deux études montrent l'aspect bénéfique de telles additions sur les aciers réactifs mis à part l'acier à 0,38%. Ainsi pour des teneurs en silicium inférieures à 0,20% l'épaisseur ne varie guère en fonction de la composition.

Un autre fait d'une grande importance qui ressort de ces études est l'obtention de revêtements sous-épais. En effet les épaisseurs obtenues en bains additionnés de nickel se révèlent être nettement moins importantes que celles relatives à la galvanisation d'aciers effervescents en bain de zinc non allié (approximativement 50 μ m au lieu de 100).

Le procédé Technigalva propose l'utilisation de bain de zinc additionné de 0,1% de nickel. Les deux procédés basés sur l'emploi d'éléments d'addition (Technigalva et Polygalva) ont été développés par la Société Vieille Montagne.

I.4.3. Addition d'autres éléments

Sebisty [20] étudie plusieurs éléments additionnés individuellement : de petites additions n'affectent guère la galvanisation par contre de plus fortes concentrations s'avèrent nuisibles. Certains éléments tels que Co, Ti ont tendance à neutraliser l'effet inhibiteur d'un bain contenant 0,15% Al.

Reumont [13] s'est intéressé à l'addition d'éléments dans un bain de zinc contenant 0,1% de nickel en ayant comme objectif la réduction du nombre de

mattes dans ce type de bain. Dans un premier temps il ajoute 1% en masse de sodium et retrouve une morphologie comparable à celles observées sans sodium; cet élément a diffusé dans le revêtement mais a par ailleurs produit un autre type de mattes qui s'apparentent au composé NaZn_{13} du système binaire Na-Zn. Reumont a également testé l'addition de titane; en effet il sature en titane un bain au nickel et observe un enrichissement en titane des mattes de type Γ_2 . Comme dans le cas du sodium l'ajout a provoqué l'apparition de nouvelles mattes qui semblent assimilables à un composé Ti-Zn enrichi en nickel.

Evidemment de telles additions, trop élevées, ont pour effet de modifier la nature de la phase en équilibre avec le liquide et par conséquent de faire apparaître de nouvelles mattes rendant compte de la composition du liquide. Des additions plus modérées auraient été plus appropriées, cependant ces deux éléments se retrouvant dans les mattes il semble qu'ils ne soient pas susceptibles d'éviter leur formation, objectif premier de ces additions.

Par ailleurs Reumont expérimente diverses additions simultanées de nickel et d'aluminium dont la somme représente environ 0,11%. La présence de mattes est maintenue cependant les mesures d'épaisseurs effectuées montrent une influence bénéfique de l'aluminium sur les sous-épaisseurs généralement observées lors de l'utilisation de nickel. Nous pouvons attribuer ce phénomène à la réduction de la teneur en nickel qui est remplacé par de l'aluminium.

I.4.4. Addition de manganèse?

Le manganèse est utilisé lors de l'élaboration des aciers pour ses propriétés désulfurantes; par contre cet élément n'entre pas dans la

composition des bains industriels de galvanisation contrairement au Ni et à l'Al.

Sebisty [20] étudie l'influence d'additions individuelles de plusieurs éléments dont le manganèse. Comme le titane, le manganèse semble neutraliser l'effet inhibiteur d'une addition de 0,15% d'Al.

Nous avons envisagé l'addition de manganèse au bain de zinc afin de déterminer d'une part la partie riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Mn et d'examiner d'autre part son influence sur la galvanisation de fer et d'aciers au silicium. A 450°C le zinc liquide dissout le manganèse en quantités relativement importantes, cela nous a permis d'effectuer de nombreux essais de galvanisation en bains additionnés de manganèse dont les résultats sont exposés au chapitre II.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] O. KUBASCHEWSKI
Springer Verlag, New-York, 1982
- [2] G. REUMONT, P. PERROT, J. FOCT
Journal of Materials Science Letters, 11, 1992, p. 1611-1613
- [3] G. V. RAYNOR and V. G. RIVLIN
Phase Equilibria in Iron ternary alloys, 1988
- [4] T. B. MASSALSKI
Binary Alloy Phase Diagrams, 1986
- [5] M. BRETEZ
Thèse, Lille (1986)
- [6] R. W. SANDELIN
Wire and wire products, 11, 1940, p. 655-676, 18, 1940, p. 721-749,
1, 1941, p. 28-35
- [7] D. HORSTMANN
inter. galva. Madrid, 1976, p. 19-26
- [8] J. PELERIN, J. HOFFMANN, V. LEROY
Metall. Heft 35 (9), 1981, p. 870
- [9] R. W. RICHARDS
Intergalva'91 Barcelona, 1991, p. GF4/1-20
- [10] P. CORROYEZ, J. FOCT, P. PERROT
Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 9, 1990, p. 502
- [11] D. QUANTIN et F. GALDON
inter. galva. Madrid, 1976, p. 1-8

- [12] H. J. WIESTER et D. HORSTMANN
Arch. Eisenhüttenwes., 26, 1955, p. 199-204
- [13] G. REUMONT
Thèse, Lille (1990)
- [14] J. C. TISSIER
Thèse, Lille (1991)
- [15] P. PERROT, J. C. TISSIER and J. Y. DAUPHIN
Z. Metallkd., 83 (11), 1992, p. 786-790
- [16] D. HORSTMANN
Arch. Eisenhüttenwes., 27, 1956, p. 297-309
- [17] P. PERROT, C. IN-WHA, G. REUMONT et J. Y. DAUPHIN
C. R. Acad. Sci. Paris, 308, 1989, p. 1413-1417
- [18] S. BELFRAGE and P. ÖSTRÖM
Intergalva, Rome, 1988, p. GE3/1-13
- [19] B. NOTOWIDJOJO, A. L. WINGROVE and N. F. KENNON
Materials Forum, 13, 1989, p. 153-157
- [20] J. J. SEBISTY and R. H. PALMER
Can. Dept. Mines Tech. Surv., Mines Branch Res. Rept., 125, 1964

Chapitre II

GALVANISATIONS D'ACIERS EN BAINS

ADDITIONNES DE MANGANESE

PLAN DU CHAPITRE II

GALVANISATION EN BAINS ADDITIONNNES DE MANGANESE

II.1. PRESENTATION DU SYSTEME Zn-Mn	47
II.1.1. Le diagramme Zn-Mn	47
II.1.2. Galvanisation de manganèse	49
II.1.3. Les phases du système Zn-Mn	55
II.2. GALVANISATION DE FER A 450°C	60
II.3. GALVANISATION DE FER	
A DIFFERENTES TEMPERATURES	63
II.4. GALVANISATION D'ACIERS AU SILICIUM A 450°C	67
II.4.1. Bain zinc pur	67
II.4.2. Bains zinc-manganèse	71
a/ Résultats	71
b/ Evolution pour chaque acier	82
c/ Oxydation	87
d/ Examen des bains	87
II.4.3. Bains zinc-manganèse-aluminium	90
a/ Justification	90
b/ Résultats	92
c/ Temps courts	94
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II	97

II.1. PRESENTATION DU SYSTEME Zn-Mn

II.1.1. Le diagramme Zn-Mn

Comme tous les diagrammes à base de manganèse il est relativement complexe; en effet il comprend de nombreux composés ou solutions intermétalliques dont l'existence est plus ou moins bien confirmée et les limites en général mal définies.

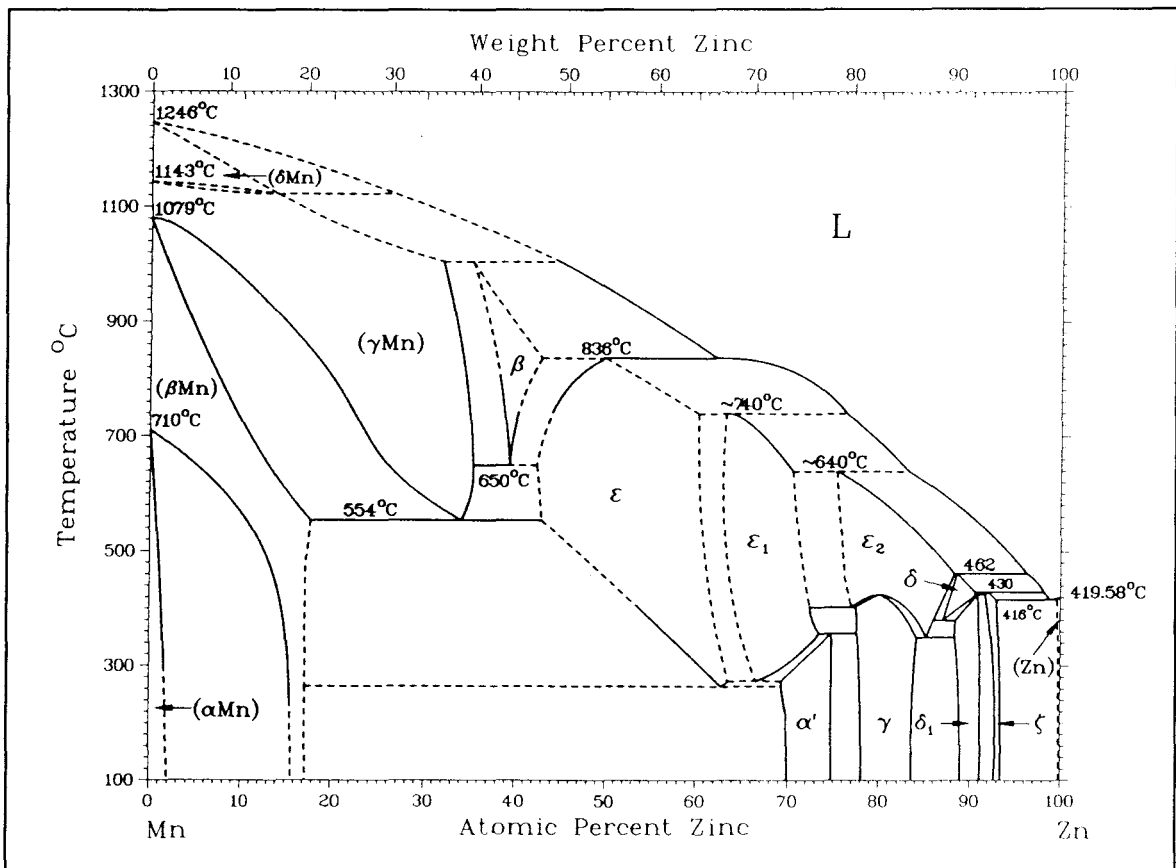


Figure II.1 : Diagramme d'équilibre Mn-Zn par Massalski [1]

Le diagramme Mn-Zn donné dans une compilation récente de Massalski [1] reprend pratiquement les caractéristiques du diagramme beaucoup plus ancien proposé par Hansen [2]. Une mise au point encore plus récente de

Okamoto [3] tient compte des travaux postérieurs, confirmant certaines caractéristiques, en laissant d'autres dans l'ombre. C'est ce dernier diagramme que nous acceptons. A titre documentaire nous présentons, sur les figures II.1 et II.2, les deux diagrammes afin de permettre leur comparaison. Le diagramme proposé par Okamoto [3] est basé sur les travaux de :

- Wachtel [4] pour les compositions de 60 à 100 at.% Zn
- Romer [5] pour les compositions de 0 à 60 at.% Zn
- Nakagawa [6] pour les compositions de 30 à 70 at.% Zn en dessous de 400°C

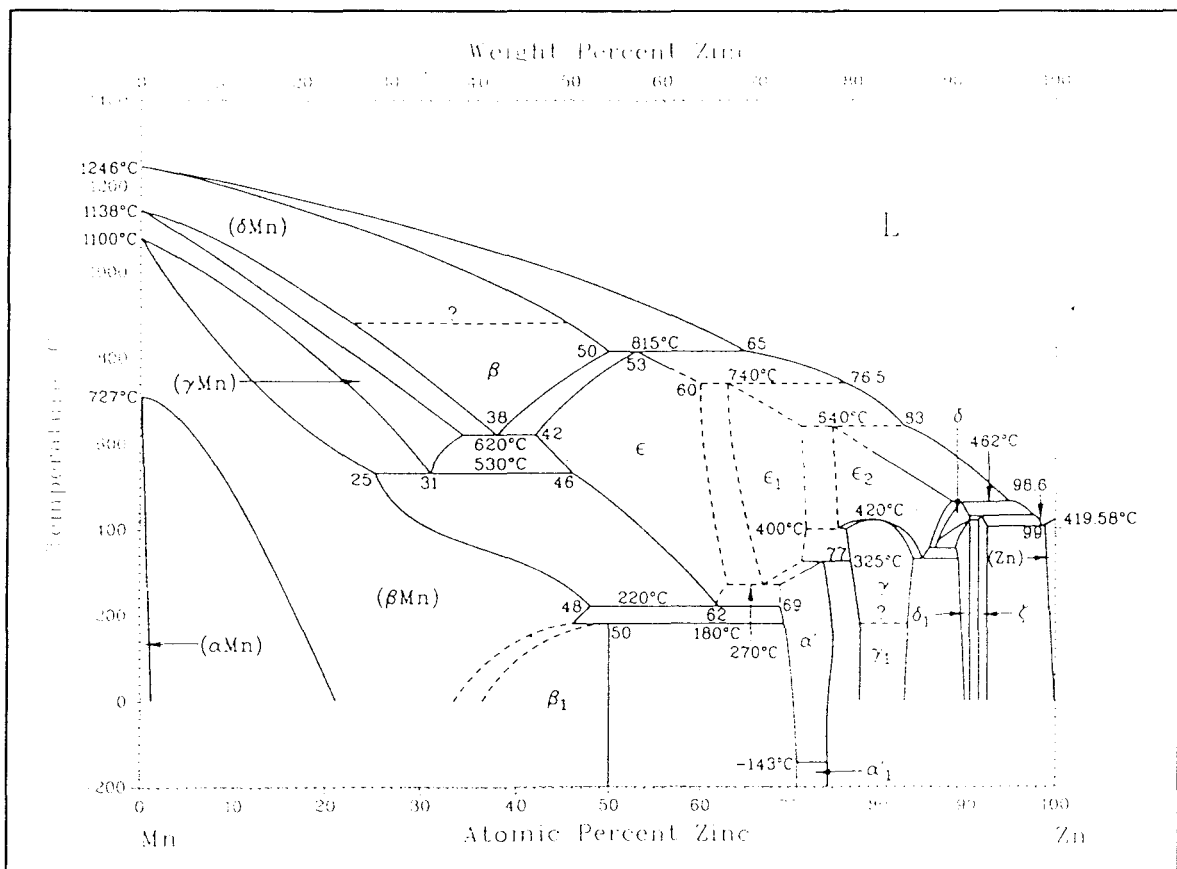


Figure II.2 : Diagramme d'équilibre Mn-Zn par Okamoto [3]

Nakagawa a apporté les modifications suivantes : une plus grande extension du domaine β -Mn et l'existence d'une phase β_1 basse température

comparable à la solution solide β à plus haute température.

Nous pouvons distinguer trois domaines dans ce diagramme, tout d'abord celui des variétés allotropiques du manganèse qui prennent des extensions plus ou moins importantes, ensuite un large domaine ϵ et enfin plusieurs phases basses températures.

II.1.2. Galvanisation de manganèse

Nous avons réalisé différentes galvanisations de manganèse pur se présentant sous la forme de plaquettes électrolytiques (99,9%) que nous polissons sur les faces et arêtes afin d'obtenir des échantillons aux faces planes et propres.

Ces galvanisations nous ont posé de nombreux problèmes; contrairement au fer, nous ne pouvons pas utiliser, pour le manganèse, les solutions habituelles de décapage et de fluxage. Le manganèse ne disposant pas de protection contre l'oxydation avant la galvanisation, la propreté de sa surface est susceptible d'affecter la réaction. Par ailleurs nous n'avons pu percer les plaquettes de Mn en raison de leur fragilité et lors d'essais de galvanisation de plaquettes dans un bain, celles-ci se sont brisées.

Face à ces problèmes nous avons été amenés à galvaniser nos plaquettes dans des ampoules sous vide; ces galvanisations ont été effectuées à différentes températures voisines de 450°C, afin d'étudier l'influence de ce paramètre. Les morphologies obtenues dépendent fortement de la température à laquelle l'échantillon a été galvanisé, ce qui s'explique par l'existence de plusieurs transformations de phases dans l'intervalle examiné mais aussi par la variation, en fonction de la température, de l'extension des domaines d'existence des différents composés du diagramme Mn-Zn. Les

essais décrits ci-dessous ont été effectués en ampoule sous vide; ils nous permettront d'obtenir les diffractogrammes de plusieurs phases de ce système.

Nous avons galvanisé une plaquette de Mn à 450°C pendant une heure. Le revêtement obtenu est irrégulier et plus ou moins crénelé. Il est constitué de deux couches d'épaisseurs très inégales. Les analyses effectuées sur cet échantillon montrent que ces couches correspondent aux phases les plus riches en zinc à la température de l'essai : δ et ϵ_2 ; nous avons par ailleurs détecté la présence d'une phase hexagonale compact ϵ par diffraction des rayons X. Les précipités observés dans le zinc solidifié ont été identifiés au composé ζ -MnZn₁₃ apparu lors du refroidissement (figure II.3).

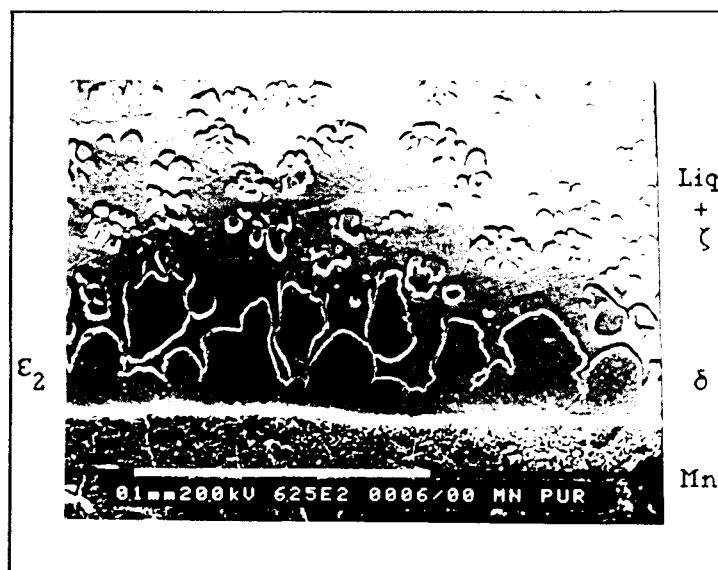


Figure II.3 : Manganèse galvanisé 1 h. à 450°C

Afin de réaliser un essai à 417°C (juste au-dessus de la température de l'eutectique) nous avons utilisé du zinc sursaturé en manganèse, ce qui nous donne l'assurance de nous situer en phase liquide, l'eutectique Zn-Mn se situant en dessous de 417°C. L'échantillon a été traité pendant 15 heures.

Plusieurs couches sont observables : une couche très fine en contact avec le substrat identifié à β -Mn enrichi en zinc puis deux couches assez épaisses et enfin une couche comprenant de nombreuses cavités. Le liquide contient de nombreuses mattes en raison de la sursaturation en Mn, leur analyse montre qu'il s'agit du composé ζ ce qui n'est pas surprenant étant donné l'équilibre existant entre ce composé et le liquide à la température de l'essai.



Figure II.4 : Manganèse galvanisé 15 h. à 417°C

Le revêtement obtenu par un traitement de 8 heures à 422°C est formé de deux couches, la seconde étant un peu plus épaisse et son interface avec le liquide très découpée (figure II.5).

Par galvanisation à 427°C pendant 16 heures nous obtenons un revêtement assez semblable à celui résultant de l'essai à 450°C, c'est-à-dire constitué de deux couches d'épaisseur très inégales. L'interface avec le liquide est également crênelée; le liquide contient de nombreuses dendrites ainsi que quelques mattes rondes (figure II.6). Les analyses effectuées dans la première couche fournissent des valeurs correspondant aux phases δ et ϵ_2 bien que nous n'y ayons pas observé d'interface; ces valeurs sont en accord avec le diagramme de phase et nous avons par ailleurs confirmé l'existence

d'un domaine δ (près de la température de l'essai) par diffraction des rayons X sur un échantillon traité à 426°C.

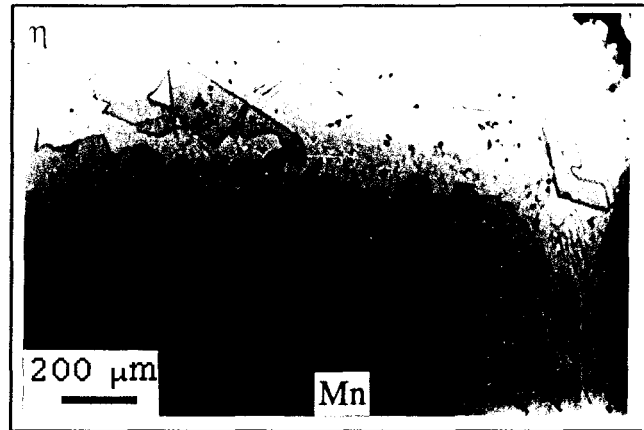


Figure II.5 : Manganèse galvanisé 8 h. à 422°C

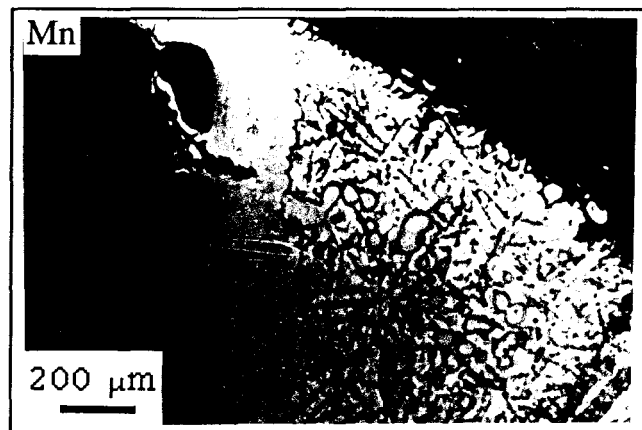


Figure II.6 : Manganèse galvanisé 16 h. à 427°C

Une plaquette de manganèse galvanisée pendant 16 heures à 432°C présente une couche épaisse et régulière, d'aspect craquelé à proximité de la seconde couche qui elle est irrégulière. L'interface avec le liquide est sinueuse et arrondie. Le liquide solidifié contient des dendrites et quelques mottes rondes (figure II.7).



Figure II.7 : Manganèse galvanisé 16 h. à 432°C

L'essai réalisé à 467°C présente la même morphologie que celui effectué à 450°C; selon le diagramme de phase, le liquide et la phase ϵ_2 devraient être en équilibre, la fine couche en contact avec le liquide ayant pu se former lors du refroidissement (figure II.8).

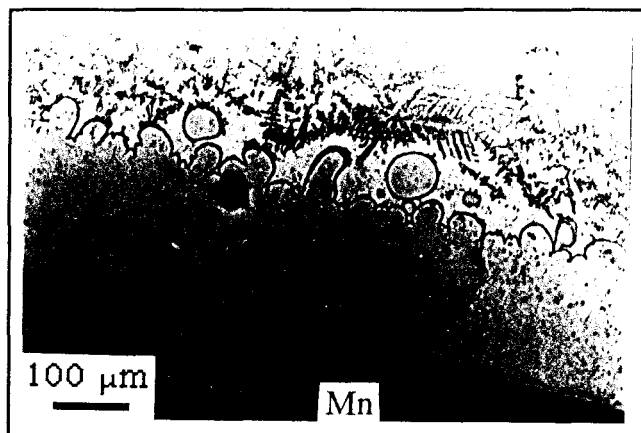


Figure II.8 : Manganèse galvanisé 16 h. à 467°C

A la lumière de ces résultats nous constatons que l'interface entre le liquide et la dernière couche intermétallique évolue suivant la température, mais le paramètre important semble être la nature de cette dernière couche : lorsqu'il s'agit de la phase ζ l'interface est très découpée, constituée de segments de droite mais en contact avec les phases δ ou ϵ_2 elle devient

sinueuse et arrondie.

Nous avons effectué un essai à 380°C durant deux semaines et demie. Etant donné que le zinc est solide à cette température, nous avons au préalable fait fondre et couler le zinc sur le manganèse par un passage à plus haute température. Cette opération permet un bon contact entre les deux parties de ce couple de diffusion; une fois le zinc fondu nous avons abaissé la température à 380°C. L'objectif de cet essai était l'obtention d'une couche δ_1 suffisamment épaisse. L'échantillon présente une fissure entre le zinc et le revêtement; ce dernier (figure II.9) est constitué de plusieurs couches : en partant du zinc, la première couche environ la moitié de l'épaisseur; les analyses montrent qu'il s'agit du composé δ_1 . Nous observons une couche ϵ_2 puis une couche γ toutes deux assez épaisses. Nous observons ensuite deux fines couches d'une dizaine de micromètres chacune dont les analyses les situent à 75 et entre 76-77% at. Zn. Or ces concentrations correspondent sur le diagramme, à un domaine biphasé ϵ_1 - γ ; nous pouvons supposer que ces deux couches correspondent aux phases ϵ_2 et α' qui auraient des domaines légèrement plus étendus que sur le diagramme.

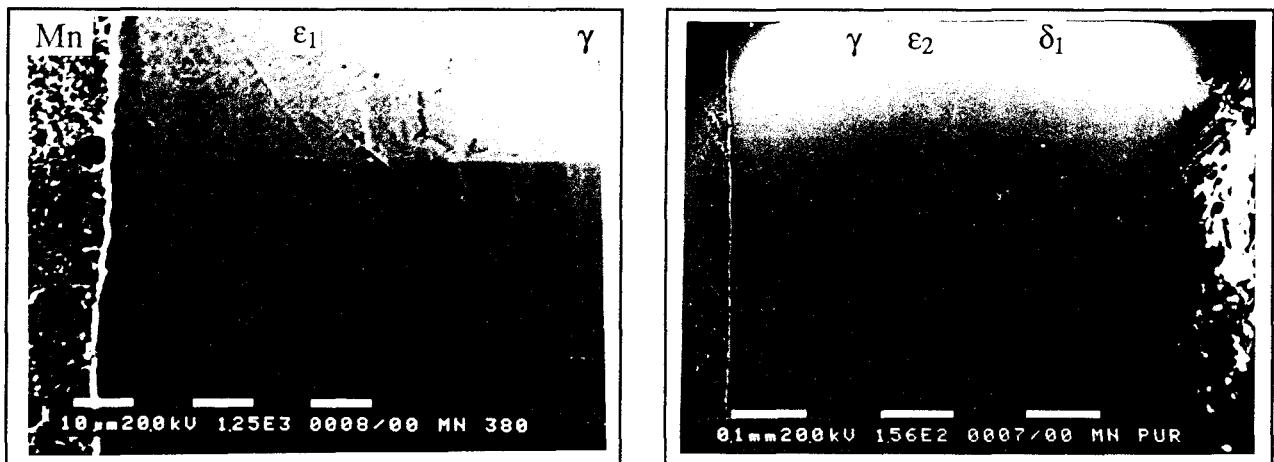


Figure II.9 : Manganèse traité 18 jours à 380°C

Par ailleurs les valeurs de concentrations et de température relatives à l'apparition, puis à la disparition de ces deux phases, sont données comme approximatives dans la compilation de Okamoto basée sur une seule référence. Les analyses effectuées, sur le reste du revêtement situé contre le manganèse, les placent dans les domaines ϵ .

II.1.3. Les phases du système Zn-Mn

Le tableau II.10 regroupe les caractéristiques cristallographiques des phases du système Mn-Zn. Nous y remarquons que δ_1 et ζ , stables en dessous de 420°C, ont le même symbole de Pearson et des paramètres cristallins proches des composés analogues du système Fe-Zn. Nous pouvons ainsi espérer qu'à 450°C les phases correspondantes du binaire Fe-Zn accepteront le manganèse en grande quantité. Ce tableau reprend les données rassemblées par Okamoto [3]. Les paramètres cristallins évoluent évidemment en fonction de la composition et de la température.

Il n'existe pas dans la littérature, de diffractogrammes des composés intermétalliques du système Mn-Zn. Les galvanisations décrites dans le paragraphe précédent nous ont permis de recueillir, par un choix judicieux de la température, des couches relativement épaisses des composés nous intéressant et ainsi d'obtenir leur diffractogramme (R.X.) ou encore d'effectuer des expériences de diffusion à l'état solide. L'analyse par diffraction des rayons X se fait après un polissage du revêtement de galvanisation qui a pour objet d'atteindre la couche correspondant à la phase recherchée; l'obtention de couches destinées à des expériences de diffusion se fait de la même manière.

Tableau II.10 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Mn-Zn [3]

domaine	δ Mn	γ Mn	β Mn	α Mn	β	β_1	α'	γ
structure	cI2	cF4	cP20	cI58	cP2	cP2	cP4	cI52
a/nm	0,308	0,386	0,632	0,892	0,306	0,307	0,387	0,914

domaine	ϵ	ϵ_1	ϵ_2	δ	δ_1	ζ	η
structure	hP2	hP8	hP*	hP*	hP*	mC28	hP2
a/nm	0,273	0,275	0,276	?	1,283	1,348	0,266
b/nm						0,766	
c/nm	0,446	0,446	0,445	?	5,77	0,513	0,495
β						127,8°	

Le diffractogramme de la phase ϵ_2 s'obtient aisément par polissage d'un revêtement provenant d'une galvanisation à 450°C et s'indexe facilement dans un système hexagonal.

Celui de la phase δ , caractérisé par de nombreux pics est plus difficile à obtenir compte tenu de son étroit domaine d'existence. Nous avons réussi à obtenir un spectre en galvanisant une plaquette de Mn pendant quatre semaines à 426°C.

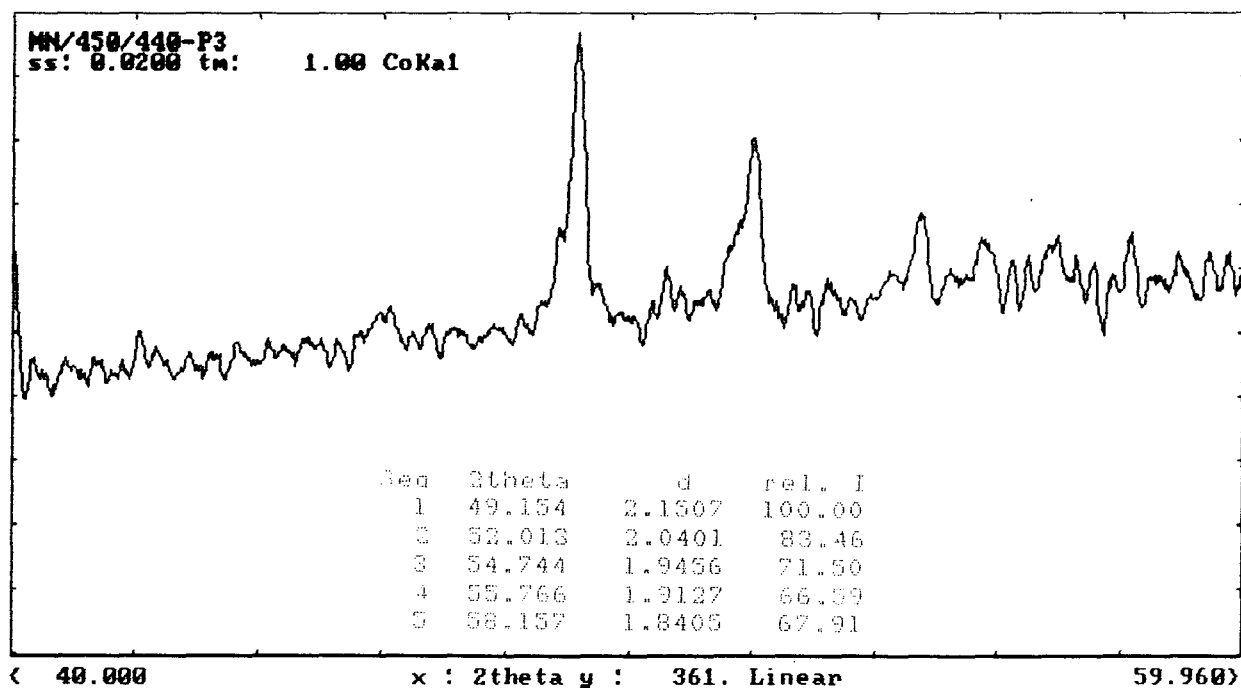
En ce qui concerne la phase δ_1 nous avons également utilisé la température correspondant au maximum d'extension du domaine de concentration : nous avons donc effectué une expérience de diffusion (décrite ci-dessus) entre du manganèse et du zinc à 380°C. Le diffractogramme obtenu est quasiment identique à celui de la phase δ_1 du système Fe-Zn.

Les pics de diffraction de la phase γ ont été obtenus et indexés depuis

longtemps par Parravano [7].

Nous avons réussi à obtenir le diffractogramme de la phase β -Mn enrichi en zinc par polissage d'un échantillon de dépôt en phase vapeur à 450°C.

Le manganèse pur, sous sa variété stable α , ne donne que deux pics discernables correspondant aux distances interréticulaires 0,209 et 0,189 nm; sa fiche ASTM signale d'autres pics mais d'intensité relatives faibles. Les différents diffractogrammes sont présentés sur les figures II.11.



a/ Diffractogramme de la phase β

Figure II.11 : Diffractogrammes des phases du système Mn-Zn

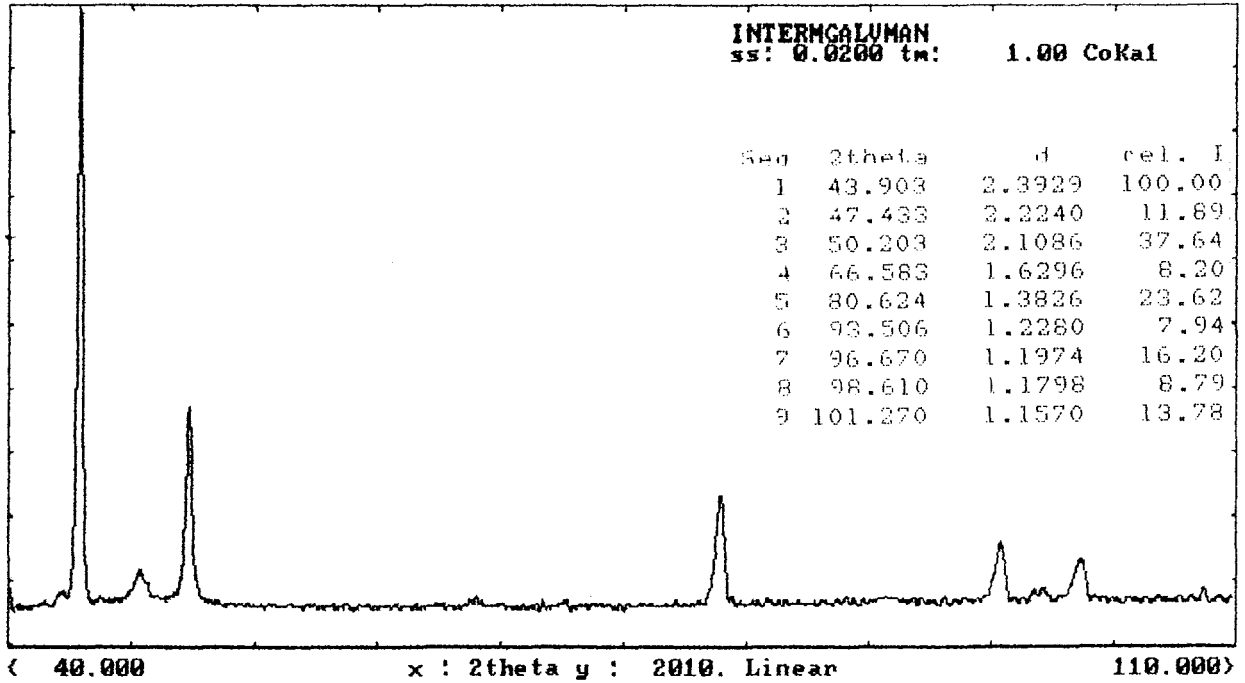
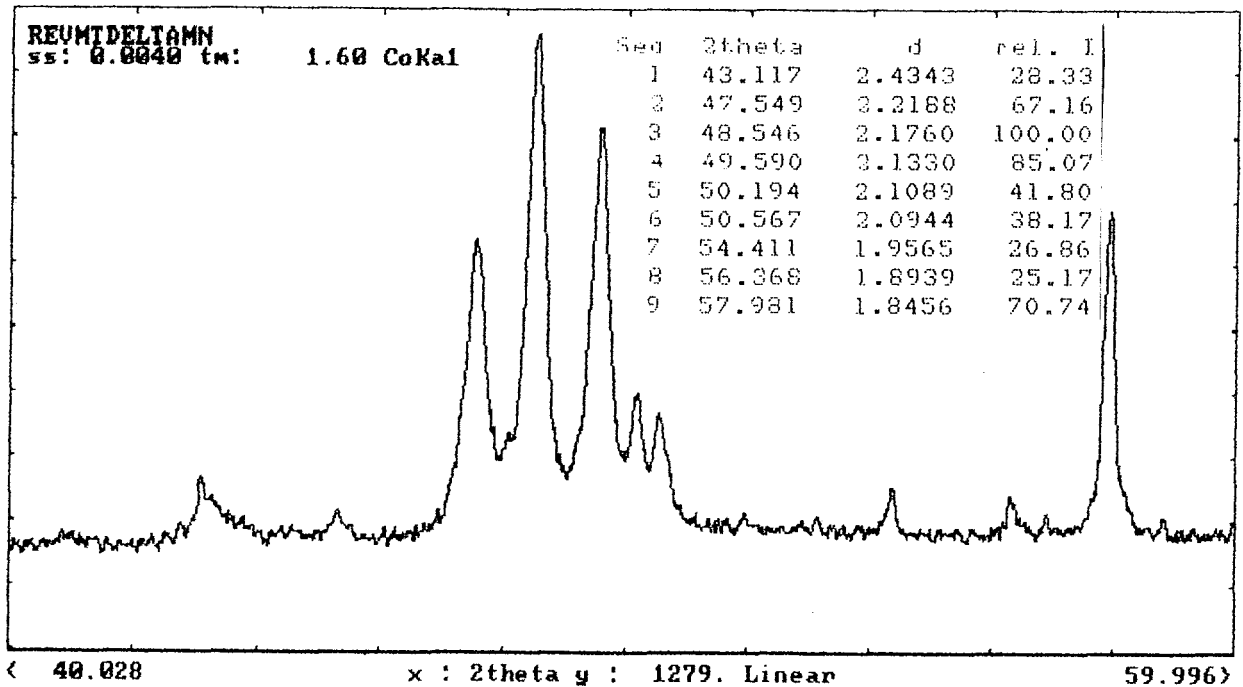
b/ Diffractogramme de la phase ϵ_2 c/ Diffractogramme de la phase δ

Figure II.11 : Diffractogrammes des phases du système Mn-Zn

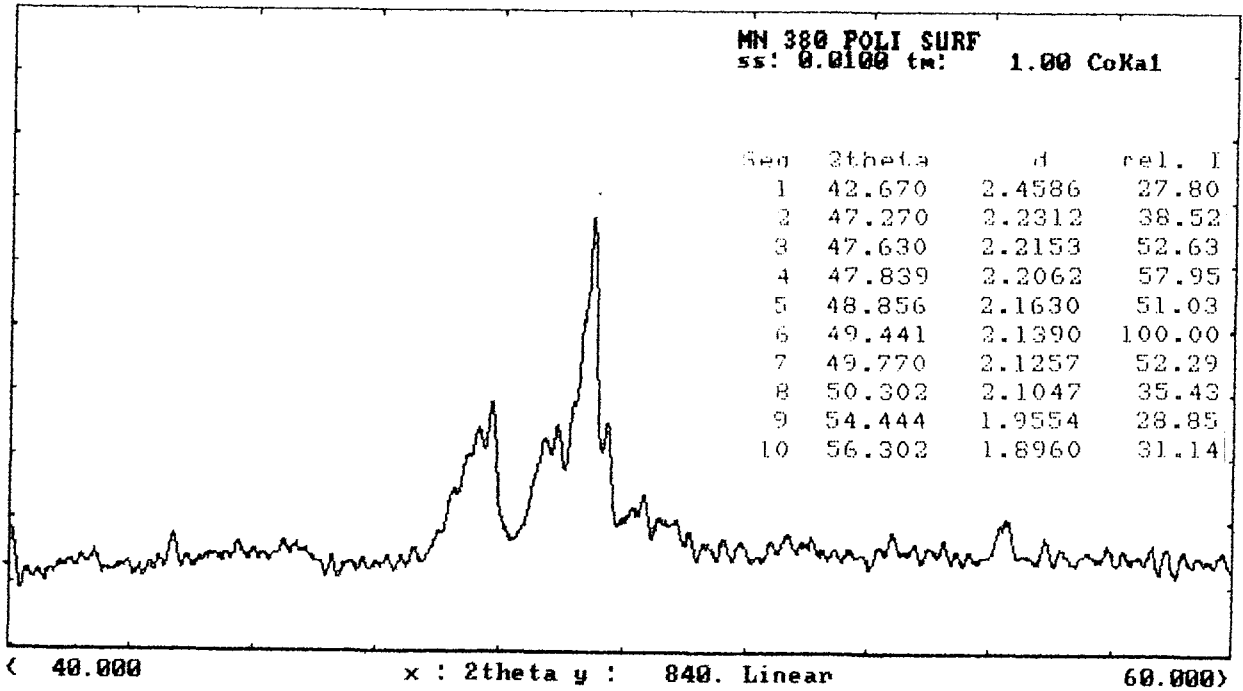
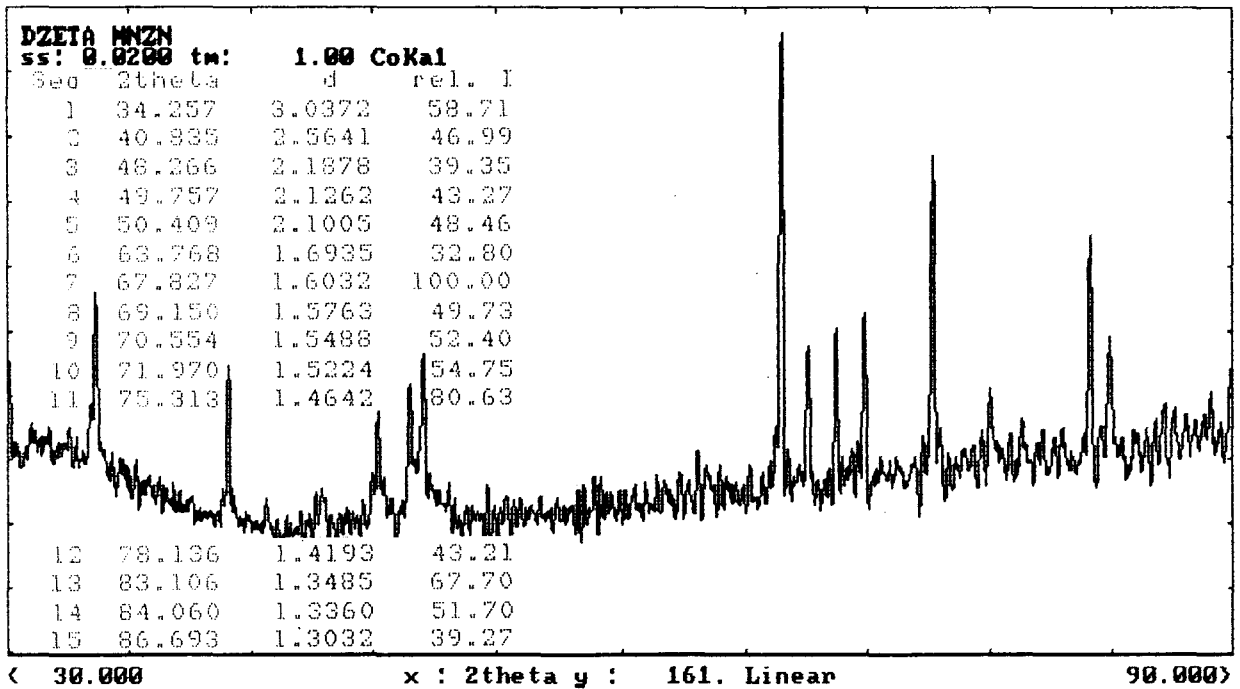
d/ Diffractogramme de la phase δ_1 e/ Diffractogramme de la phase ζ

Figure II.11 : Diffractogrammes des phases du système Mn-Zn

II.2. GALVANISATION DE FER A 450°C

Nous avons galvanisé des échantillons d'un acier effervescent dans différents bains additionnés de 0 à 2% en masse de manganèse. Nous avons pu observer l'évolution de la morphologie des revêtements obtenus et la nature des mattes se trouvant dans le bain. Les teneurs des bains que nous indiquerons sont les valeurs visées; leur préparation est décrite en annexe.

L'acier utilisé ici ne contient que peu de silicium; son comportement en galvanisation est donc pratiquement identique à celui du fer pur. Comme nous serons amenés à comparer ses revêtements avec ceux d'aciers différents, cet acier témoin nous servira de référence.

La morphologie ne varie guère pour les bains n'excédant pas 1,4% Mn en masse; nous retrouvons les couches δ_1 et ζ comme dans le cas de la galvanisation en bain de zinc pur. Lorsque la teneur du bain est plus élevée la couche ζ cesse d'être continue. La couche δ_1 peut donc être en contact avec le liquide. La formation du revêtement s'accompagne de fluctuations de la composition du liquide à proximité du substrat, favorisant la germination tantôt de ζ ou tantôt de δ_1 . Nous présentons sur la figure II.12 une micrographie électronique illustrant cette morphologie. Ces galvanisations nous ont permis d'évaluer le liquidus du diagramme ternaire à 450°C, d'estimer à 1,8 at % Mn la composition limite du liquide en équilibre avec la phase ζ . Pour des teneurs supérieures, le liquide est en équilibre avec la phase δ_1 puis δ lorsque celles-ci atteignent 2,4 at %, cette valeur correspondant à la saturation du liquide à 450°C dans le système Mn-Zn. Une représentation schématique du liquidus à 450°C est présentée sur la figure II.13.

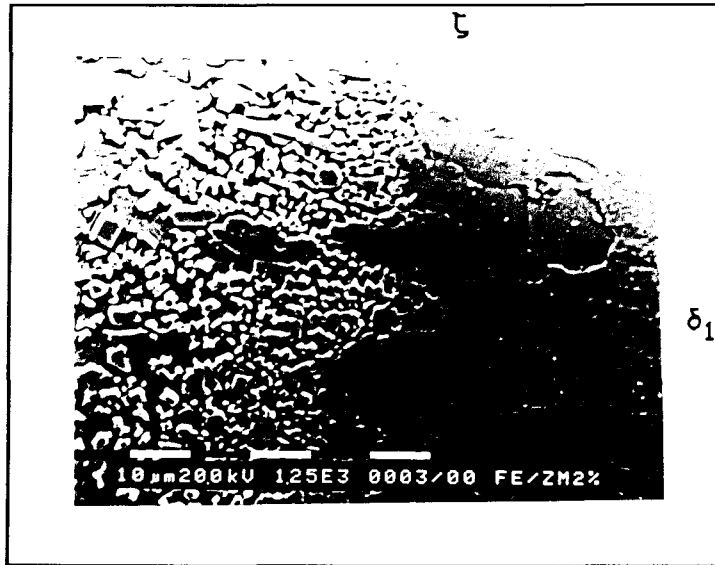


Figure II.12 : Micrographie électronique d'un échantillon de fer immergé 1 h. en bain Zn-Mn2%

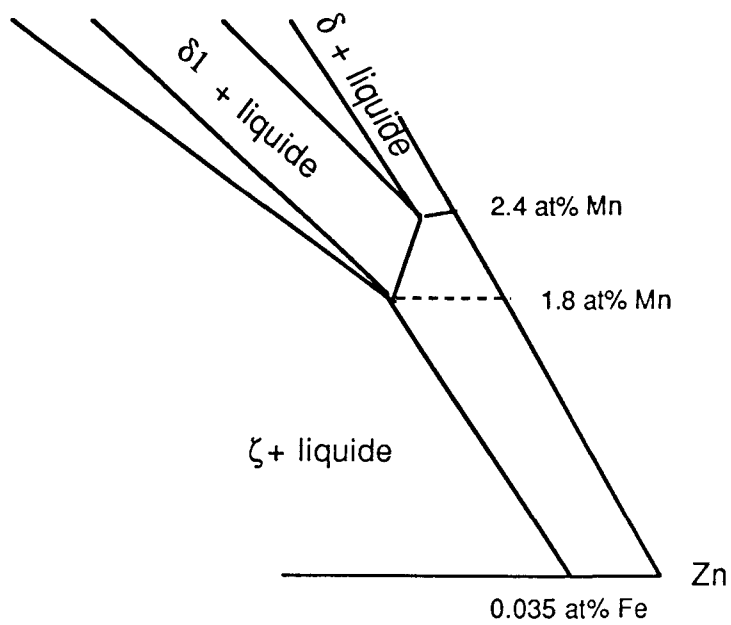


Figure II.13 : Représentation schématique du liquidus du système Fe-Mn-Zn à 450°C

Nous avons mesuré les épaisseurs des couches de composés intermétalliques pour les échantillons provenant des différents bains, mais nous n'avons pas donné l'épaisseur totale incluant le liquide en raison des variations observées. Par ailleurs les dimensions réduites de nos échantillons ne permettaient pas une mesure convenable.

L'addition de manganèse au bain a pour effet de réduire légèrement les valeurs obtenues (figure II.14). Nous remarquons d'ailleurs que cette diminution se fait aux dépens de la couche ζ , la couche δ_1 ayant par ailleurs tendance à s'épaissir.

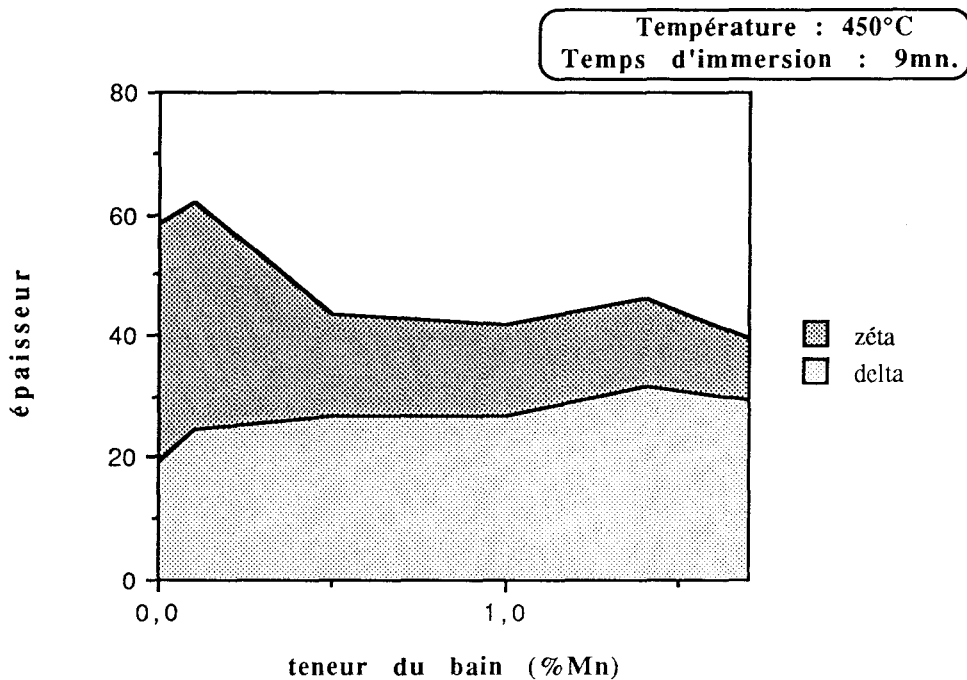


Figure II.14 : Influence de la teneur du bain sur l'épaisseur des couches intermétalliques (en μm) se développant sur un substrat de fer

II.3. GALVANISATION DE FER A DIFFERENTES TEMPERATURES

Nous avons réalisé plusieurs séries de galvanisation de notre fer de référence, à différentes températures situées autour de 450°C, dans des bains saturés en fer et manganèse. Pour chaque température nous avons effectué des galvanisations de 4, 9 et 64 minutes.

Les échantillons revêtus à 417, 422, 427, 435 et 440°C présentent tous les couches habituelles δ_1 et ζ malgré l'addition de manganèse dans le bain. L'existence d'une solution solide continue entre les composés ζ des deux binaires explique ce phénomène. En effet ζ Mn-Zn étant stable jusqu'à 430°C, le liquide (au-dessus de 419,58°C point de fusion du zinc pur) est alors toujours en équilibre avec la solution ζ jusqu'à cette température. A 417°C le liquide est de plus en équilibre avec la phase η (zinc solide) mais le chemin de diffusion ne passe vraisemblablement pas par ce domaine.

Aux températures supérieures (435 et 440°C), la majeure partie du liquide reste en équilibre avec la solution solide ζ prenant appui sur le binaire Fe-Zn. L'équilibre entre ζ et δ (du système Mn-Zn) persiste car la réaction $\zeta + \delta \rightarrow \delta_1 + \text{liquide}$ n'a semble-t-il lieu qu'entre 440 et 450°C. Cette réaction n'interdit pas l'existence d'une interface ζ -liquide. En effet, le liquide saturé en fer, vraisemblablement appauvri en manganèse par suite de la formation de composés intermétalliques, évolue vers une composition où il se trouve en équilibre avec ζ .

Nous avons vu précédemment que la galvanisation à 450°C en bain saturé forme une couche ζ discontinue, la couche δ_1 pouvant ainsi être en contact avec le liquide.

Les expériences réalisées à plus haute température (460, 465 et 480°C) donnent des revêtements perturbés. Sur les échantillons traités à 460°C nous

obtenons une couche δ_1 puis des dents de ζ plus ou moins nombreuses ou des particules noyées dans le liquide (figure II.15). Au bout d'une heure d'assez gros cristaux sont également observables contre la couche δ_1 .

Les échantillons provenant d'un traitement à 465°C sont similaires aux précédents. Les dents de ζ ont pratiquement disparu et la couche biphasée liquide+particules est nettement plus épaisse ce qui accroît d'autant l'épaisseur du revêtement (figure II.16). Au bout d'une heure nous obtenons de nouveau des cristaux contre la couche δ_1 , mais aussi des aiguilles au voisinage du liquide, qui contient des particules.

Les échantillons réalisés à 480°C ne présentent plus qu'une couche δ_1 et une épaisse couche liquide+particules.

Les particules obtenues à 465 et 480°C ont été analysées par diffraction des rayons X après avoir poli la surface des échantillons. Les diffractogrammes ont fourni les pics caractéristiques de la matrice de zinc solidifié ainsi que quelques pics de faible intensité que nous avons pu attribuer à la phase δ_1 . Nous présentons sur les figures II.17 et II.18 les agrandissements des diffractogrammes permettant la visualisation des pics attribuables aux particules de δ_1 ; ceux-ci se trouvent entre des valeurs de 2θ comprises entre 46 et 50°, les trois pics intenses en dehors de cette zone correspondant au zinc solidifié. La diffraction des rayons X ne nous a pas permis d'identifier clairement les cristaux formés après une heure, en raison de la difficulté à les atteindre et de la présence de nombreux pics appartenant soit au zinc soit à la phase δ_1 .

Les trois dernières températures se caractérisent par la réduction progressive du domaine ζ dans le diagramme ternaire d'où une difficulté de former cette phase. Il faut préciser que la saturation en fer effectuée pour ces bains, a pu avoir pour conséquence d'appauvrir le bain par formation de

composés riches en manganèse et de donc modifier les équilibres en présence.

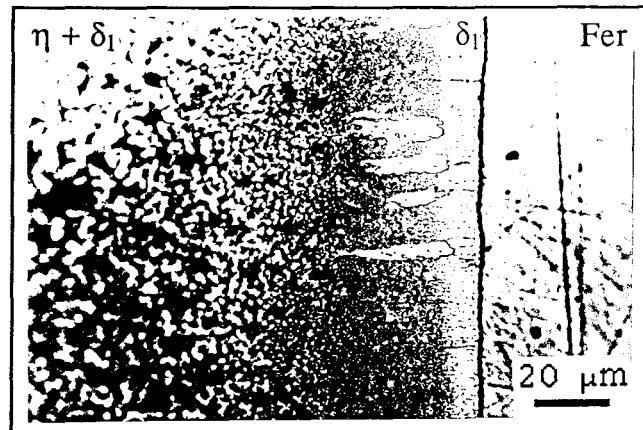


Figure II.15 : Fer immergé 4 mn. en bain saturé à 460°C

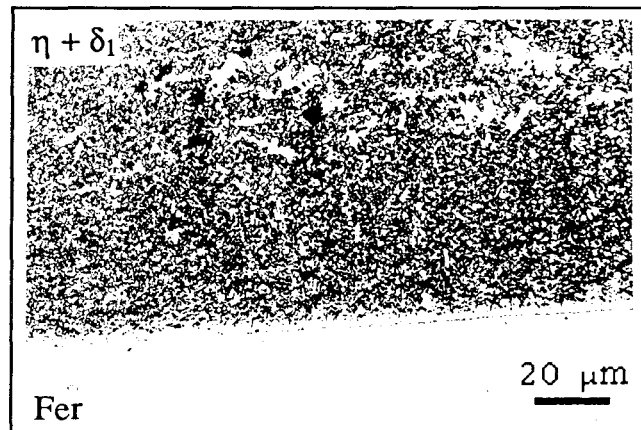


Figure II.16 : Fer immergé 9 mn. en bain saturé à 465°C

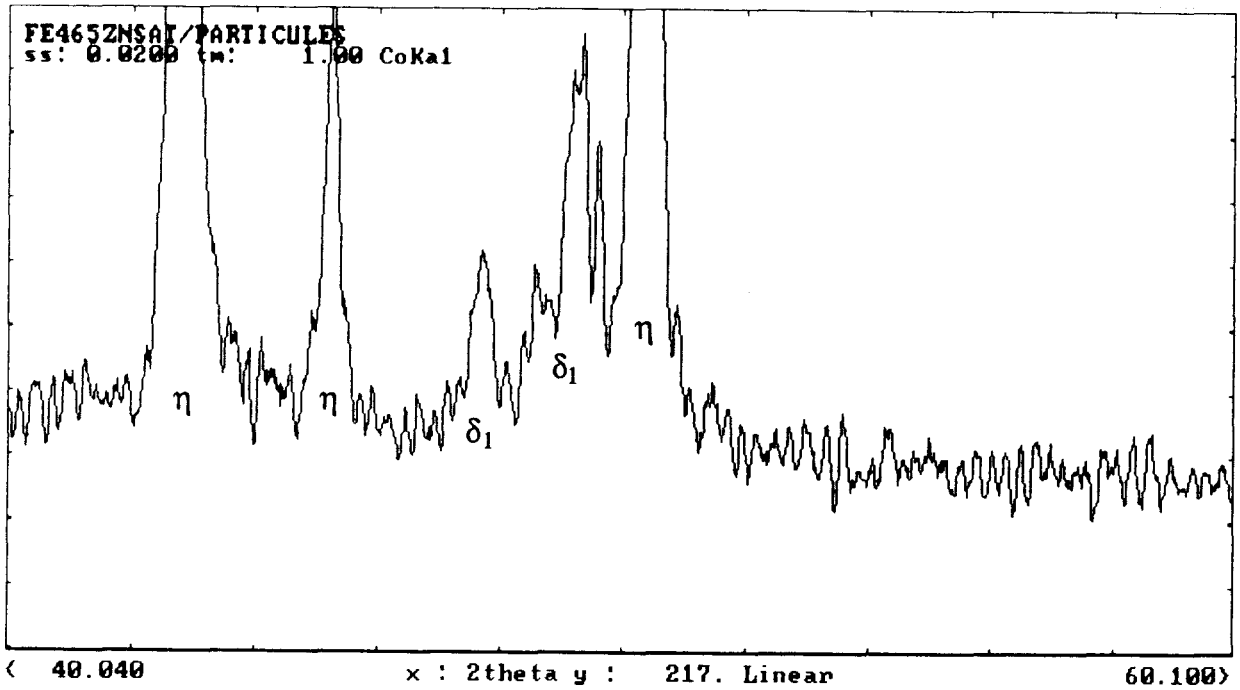


Figure II.17 : Diffractogramme de la zone biphasée d'un revêtement galvanisation de fer en bain saturé (à 465°C)

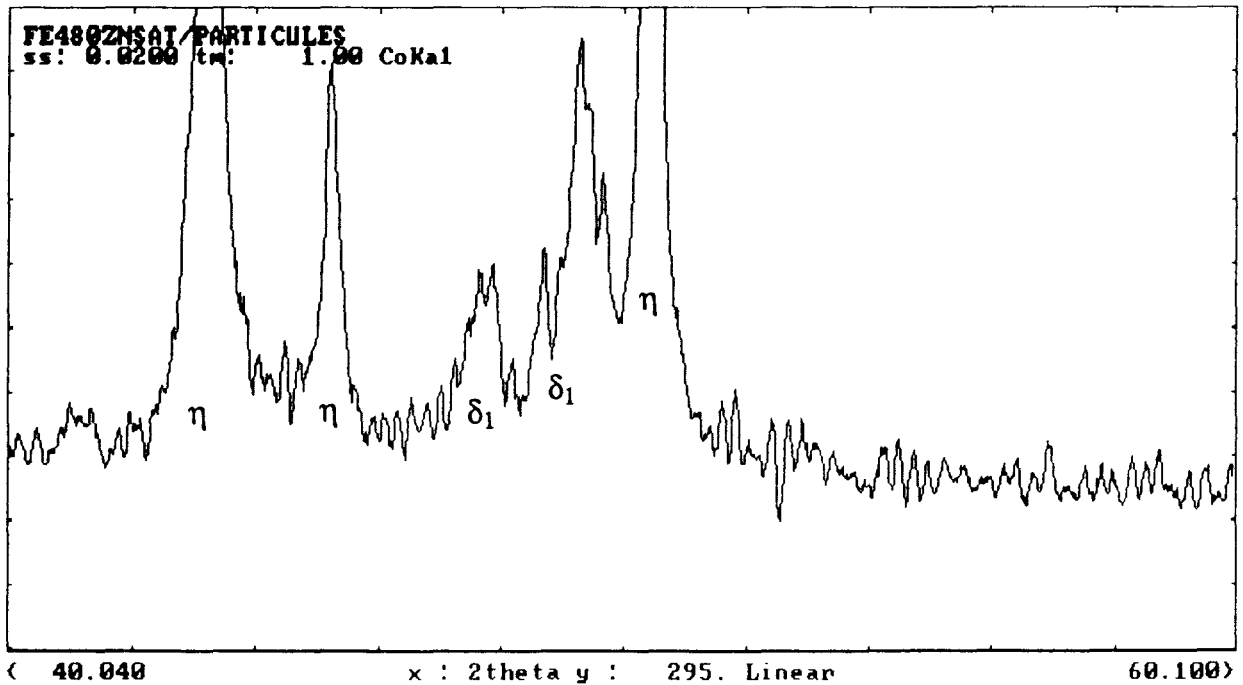


Figure II.17 : Diffractogramme de la zone biphasée d'un revêtement galvanisation de fer en bain saturé (à 480°C)

II.4. GALVANISATION D'ACIERS AU SILICIUM A 450°C

II.4.1. Bain zinc pur

Nous avons principalement étudié cinq aciers différents, l'acier repéré A étant la référence; nous présentons leurs compositions dans le tableau II.19. Ces aciers, compte tenu de leur teneur respective en silicium, sont de type hypo-Sandelin pour le fer (plus précisément de la classe I de la norme AFNOR NF A35-503), Sandelin en ce qui concerne les deux suivants, hyper-Sandelin pour les deux derniers. L'acier D appartient à ce que l'on appelle la classe III des aciers galvanisables, correspondant au minimum observé après le pic de Sandelin. La composition de l'acier E le place dans le domaine d'attaque linéaire.

Tableau II.19 : Composition des aciers utilisés

Acier	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Zn
Fer	,089	,013	,402	,022	,030	,039	,026	,004	,048	,028	,011
B	,077	,056	,310	,017	,020	,014	,067	,004	,048	,043	,013
C	,083	,108	,320	,026	,027	,023	,027	,003	,045	,072	,023
D	,080	,167	,503	,018	,031	,024	,031	,004	,010	,004	,009
E	,196	,367	1,42	,017	,026	,085	,024	,007	,297	,085	,027

Nous avons galvanisé, dans un bain uniquement saturé en fer, ces aciers pendant 4, 9, 25, 36 et 64 minutes afin de suivre l'évolution des revêtements créés. Les mesures d'épaisseur effectuées correspondent comme précédemment aux couches intermétalliques ou dans certains cas à une

couche biphasée liquide + composé. Nous retrouvons les morphologies caractéristiques des différentes teneurs en silicium; les micrographies et mesures d'épaisseurs correspondant à une immersion de 9 minutes sont présentées sur les figures II.21 et II.20.

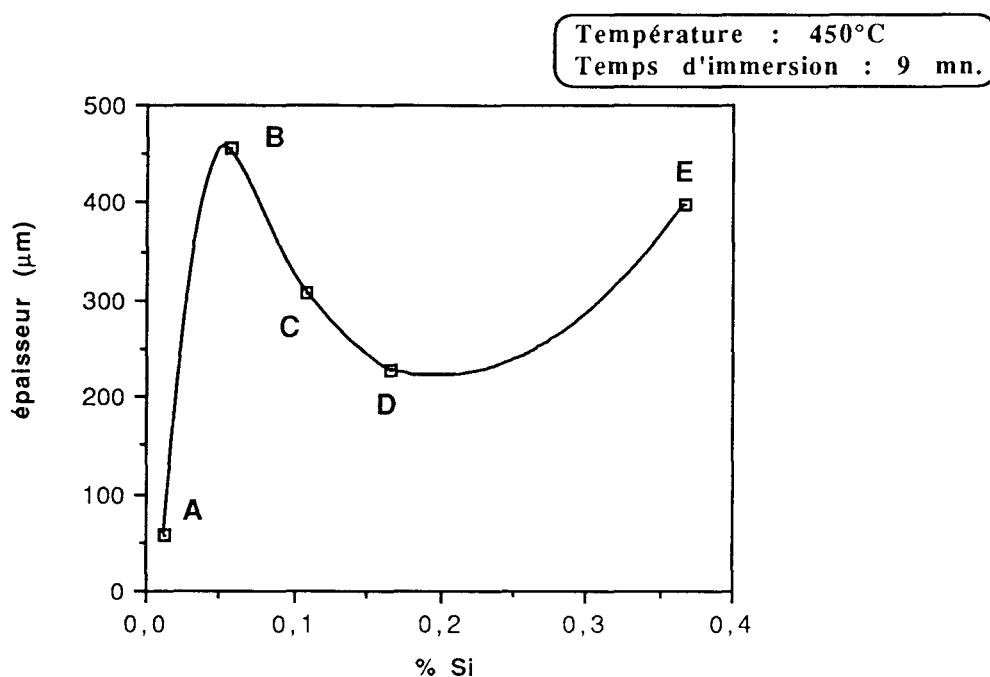


Figure II.20 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers

Le revêtement, de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, qui s'est développé sur le fer, est constitué par une superposition des composés intermétalliques du système Fe-Zn : Γ , δ_1 et ζ . Il est à noter que les phases Γ ne donnent lieu qu'à une couche de faible épaisseur (environ un micromètre). Il en a été ainsi pour l'ensemble des diverses galvanisations que nous avons effectuées. Cette morphologie est caractéristique de celle observée avec tous les aciers faiblement alliés de type "hypo-Sandelin". Dans ce cas, le silicium ne joue qu'un rôle secondaire et ne modifie que fort peu la

réaction fer-zinc.

Pour les deux aciers ayant une teneur voisine de 0,07% en silicium, la réaction conduit à la formation d'un revêtement d'épaisseur maximale dépassant les 300 μ m pour 9 minutes d'immersion. Le revêtement est alors constitué d'une épaisse couche biphasée ζ +Liquide surmontée d'un peu de zinc solidifié. Le silicium se retrouvant dans le liquide inhibe la germination de ζ à l'interface provoquant une dissolution du substrat à l'origine de telles épaisseurs.

L'acier D présente un revêtement d'épaisseur intermédiaire constitué de gros cristaux de ζ entre lesquels nous observons du liquide. A partir de telles teneurs en silicium le composé FeSi précipite finement dans la zone biphasée du revêtement.

L'acier E marque une nouvelle augmentation de l'épaisseur, il est recouvert d'une couche de cristaux de ζ noyés dans du liquide. Nous dépassons de nouveau les 300 μ m ce qui constitue un revêtement trop épais.

Les évolutions des épaisseurs en fonction du temps pour les différents aciers sont conformes aux observations faites par Bretez [8]. Alors que le fer conduit à une cinétique parabolique, les aciers de type Sandelin donnent une loi linéaire. Il est à noter que nous n'avons pas observé pour ces aciers, même au bout de 64 minutes, la chute de leurs épaisseurs comme celle mise en évidence par Bretez sur des alliages Fe-Si ou des aciers. Le temps t_0 au bout duquel la réaction suivra une loi parabolique (pour des aciers de type Sandelin) est influencé par les éléments d'addition présents dans ces aciers.

L'acier D présente une évolution originale de son revêtement. Sur la figure II.22, nous constatons que la genèse de composés intermétalliques suit dans un premier temps une loi linéaire.

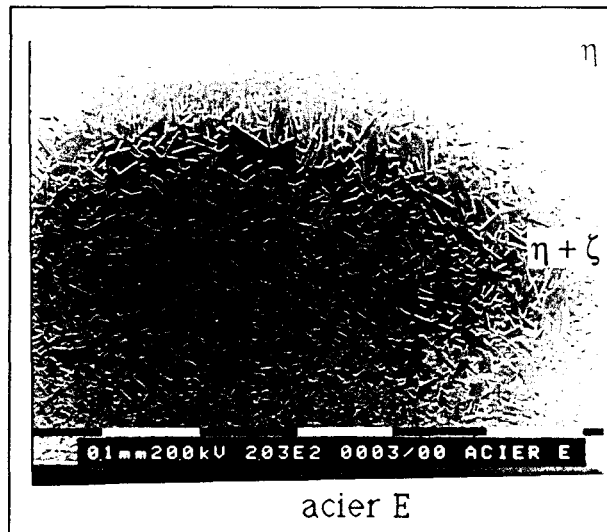
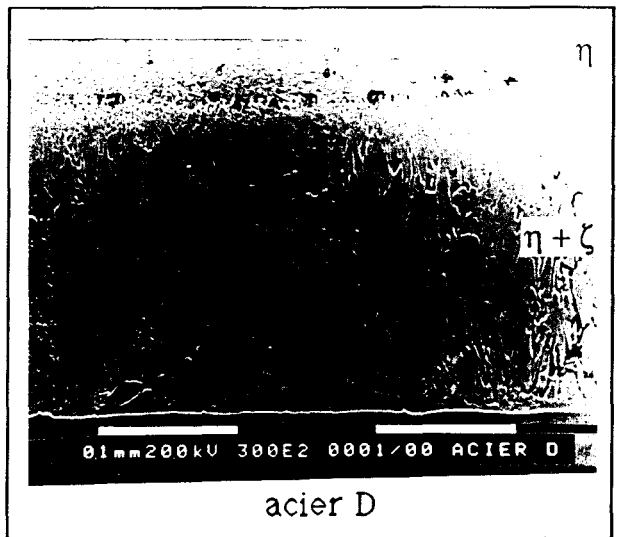
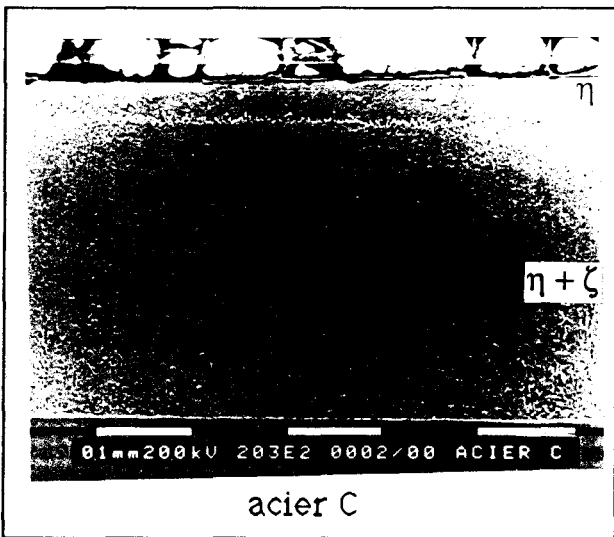
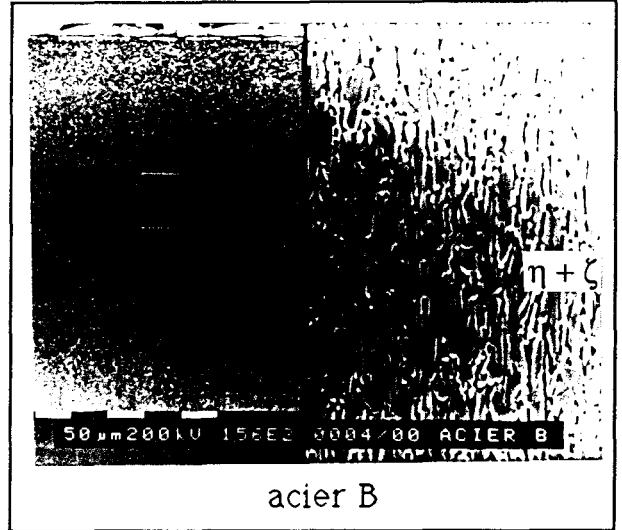
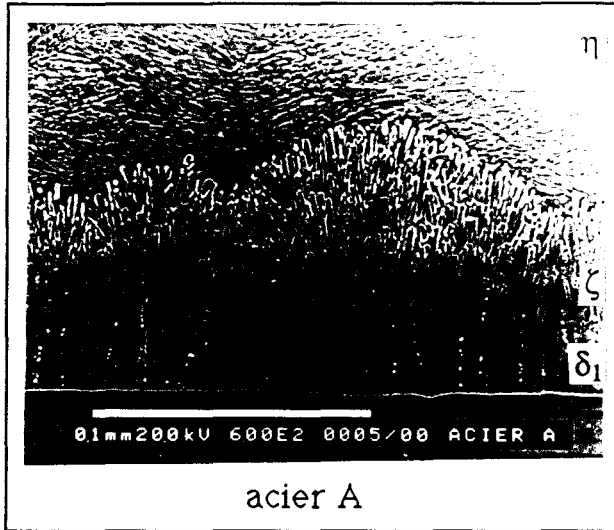


Figure II.21 : Micrographies électroniques des différents revêtements

Dans un deuxième temps la croissance de la couche ζ + liquide (dissolution de l'acier) est ralentie par le développement de la couche δ_1 . Ensuite l'épaisseur de la couche biphasée se réduit. Alors la diffusion à travers la couche δ_1 est lente et n'entretient plus la formation de la couche ζ +liquide. Dans ces conditions, les cristaux de ζ ont tendance à se disperser dans le liquide réduisant l'épaisseur de la couche biphasée.

La galvanisation de l'acier E obéit à une loi linéaire.

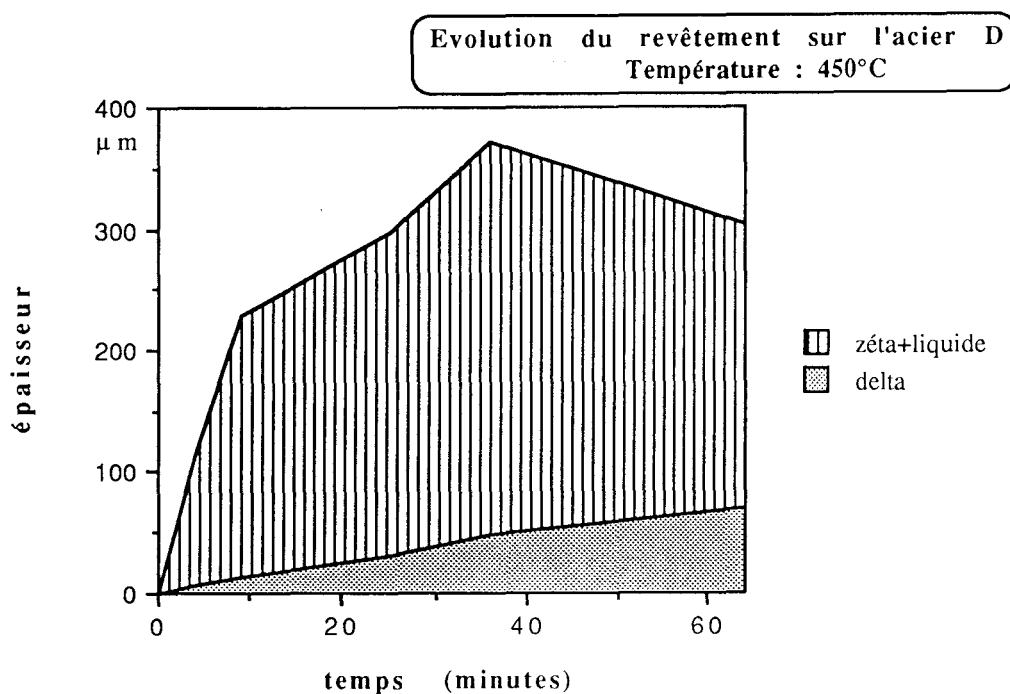


Figure II.22 : Evolution des couches se développant sur l'acier D en fonction du temps

II.4.2. Bains zinc-manganèse

a/ Résultats

Afin de remédier aux épaisseurs excessives obtenues dans le cas d'aciers

au silicium, nous avons envisagé l'addition de manganèse au bain de zinc.

Nous avons donc préparé plusieurs bains dont les compositions sont : 0,10, 0,50, 1,00, 1,40, 1,70 et 2% en masse de manganèse et y avons effectué des galvanisations de 4, 9 et 16 minutes. Nous présentons l'évolution de l'épaisseur des couches de composés intermétalliques pour les mêmes cinq aciers étudiés précédemment et ceci pour chaque teneur visée du bain.

L'utilisation de ces aciers appelle quelques remarques. En effet nous utilisons non des alliages binaires Fe-Si mais des aciers industriels contenant d'autres éléments en faible quantité; nous ne travaillons donc pas véritablement dans le système Fe-Zn-Mn-Si. Nous considérons et espérons donc que ces éléments supplémentaires ne jouent pas de rôle déterminant dans la réaction en nous appuyant sur leurs faibles teneurs et faibles influences en absence de manganèse. D'un autre côté nous nous situons dans des conditions plus proches de l'industrie ce qui rejoint le but de cette étude qui est d'examiner la possibilité d'y utiliser des bains additionnés de manganèse.

Examinons d'abord l'influence d'une faible addition (0,10% en masse) de l'ordre de celle utilisée avec le nickel ou l'aluminium. L'examen micrographique des échantillons ne montre pas de grandes différences entre les morphologies obtenues et celles relatives à un bain de zinc pur. Les mesures d'épaisseur présentées sur la figure II.23 sont également très similaires. L'existence d'arborescences observables sur l'échantillon de fer à partir de 9 minutes ne modifie que légèrement la valeur obtenue. En définitive l'ajout effectué ne présente donc pas de grand intérêt.

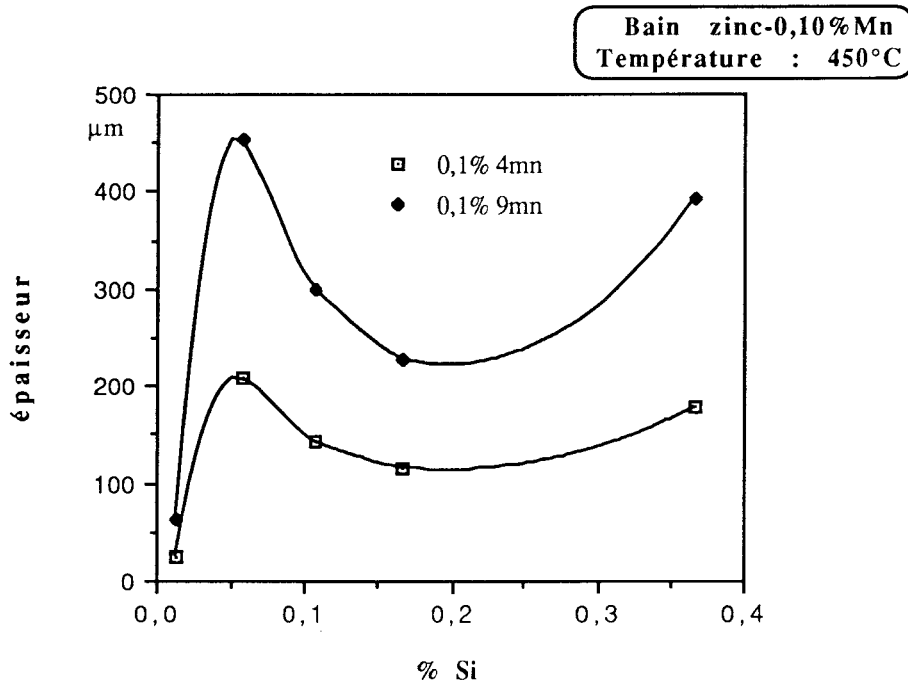


Figure II.23 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-0,10%Mn

Examinons maintenant l'addition de 0,50%; seul l'acier D se distingue en présentant un comportement que nous pouvons qualifier d'"hypo-Sandelin". En effet la morphologie observée correspond à ce que produisent les aciers de cette catégorie : une couche δ_1 surmontée d'une couche ζ compacte; de plus, les épaisseurs mesurées sont comparables et traduisent une cinétique parabolique.

La courbe décrite par Sandelin n'est donc que peu modifiée mise à part l'épaisseur du revêtement obtenu sur l'acier D qui est nettement diminuée par l'apport de manganèse au bain de zinc.

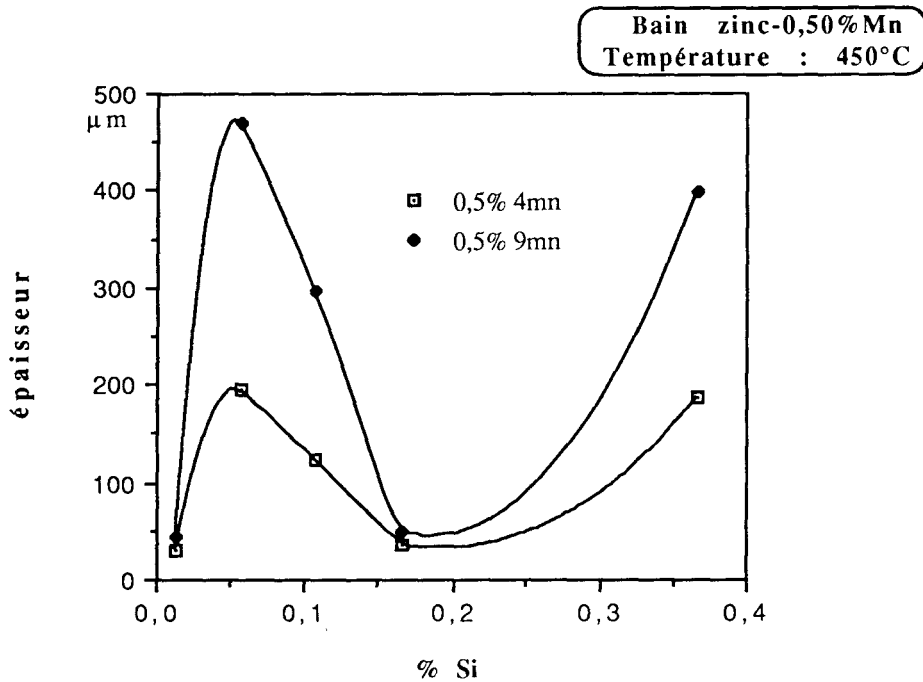


Figure II.24 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-0,50%Mn

La micrographie de la figure II.25 présente une morphologie observée pour cet acier : les couches de composés intermétalliques δ_1 (δ_{1p} et δ_{1k}) et ζ se développent sur le substrat, l'ensemble étant surmonté d'une couche de zinc. Cette modification bien qu'intéressante n'a qu'un impact limité puisque les aciers de type Sandelin donnent de nouveau des revêtements surépais; l'ajout de manganèse n'est cependant pas sans effet et nous incite à explorer l'addition de teneurs plus élevées.

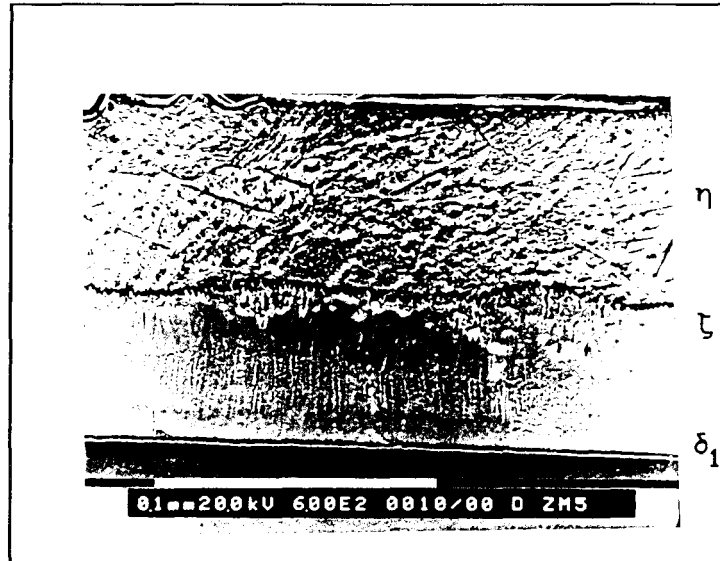


Figure II.25 : Micrographie électronique de l'acier D
immergé en bain de Zn-0,50%Mn

Lorsque 1% de manganèse est additionné au bain de zinc, la courbe de Sandelin est très nettement modifiée puisque nous n'observons plus le pic habituellement visible autour de 0,1% de silicium. La micrographie représentant l'acier D après immersion en bain de zinc contenant 1% de manganèse (figure II.27) est comparable à la micrographie précédemment décrite (figure II.25). Par contre, la micrographie représentant l'acier B est très intéressante puisqu'elle illustre la disparition du pic de Sandelin lors de l'addition de 1% de manganèse. Le revêtement possède la même morphologie que celle observée après galvanisation d'un acier effervescent dans un bain non allié. Les quatre premiers aciers présentent donc des revêtements de type "hypo-Sandelin", des épaisseurs en accord avec cette morphologie, et une loi de croissance parabolique. L'acier E, quant à lui, ne voit pas sa réactivité changer dans ce bain. La disparition du pic de Sandelin est remarquable et il convient donc de connaître précisément l'intervalle de concentration où se produit ce phénomène.

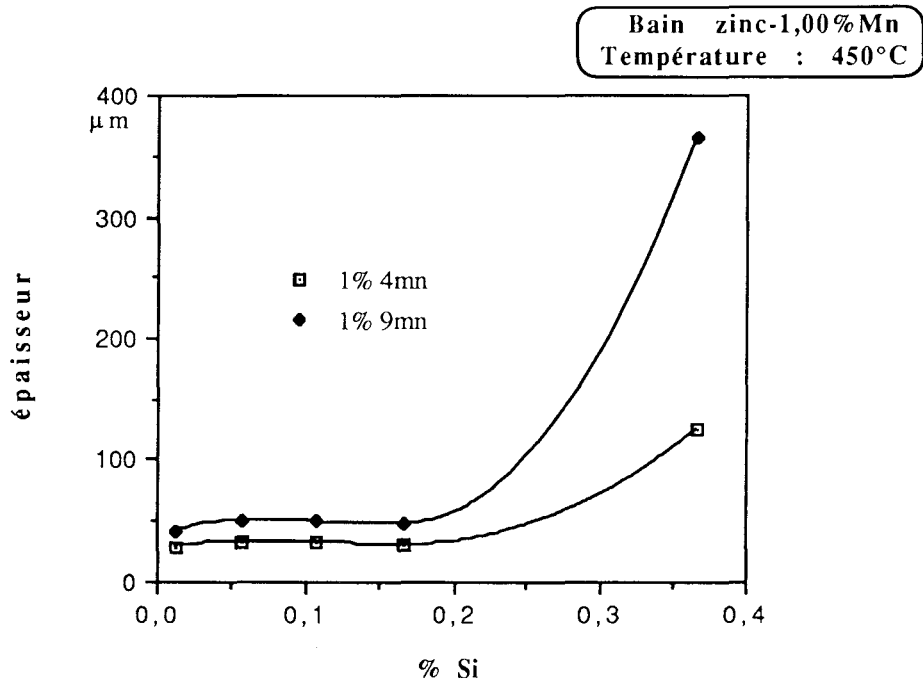


Figure II.26 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-1,00%Mn

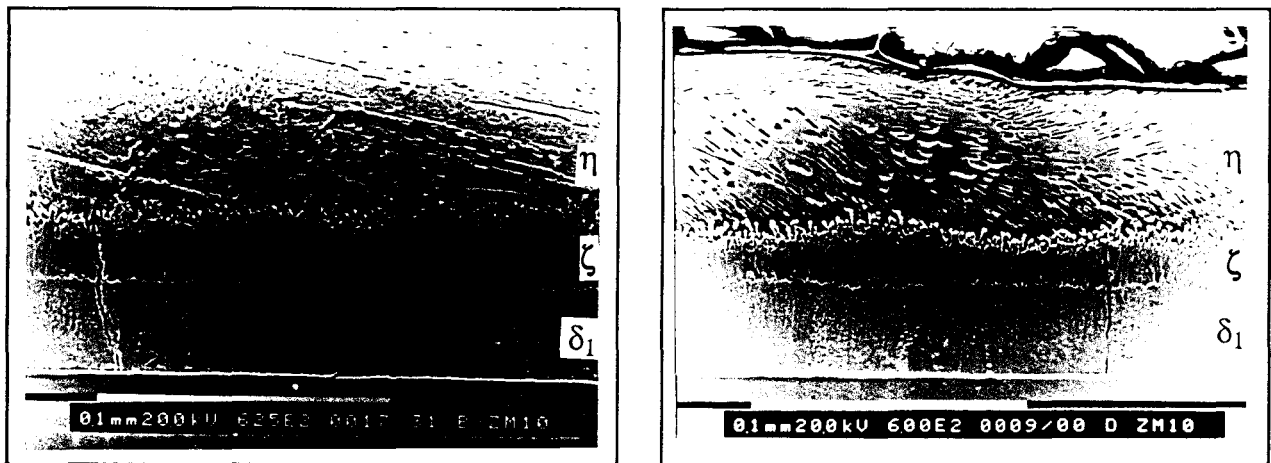


Figure II.27 : Micrographies électroniques des aciers B et D immergé en bain de Zn-1,00%Mn

Les essais effectués dans un bain additionné de 1,4% de manganèse conduisent à des résultats similaires aux précédents; cependant nous observons quelques défauts dans les revêtements des aciers B, C et D. Ainsi nos mesures ont été effectuées sur les parties des revêtements ayant pour ces aciers un aspect de type "hypo-Sandelin". L'acier E présente de nouveau les caractéristiques d'une attaque linéaire.

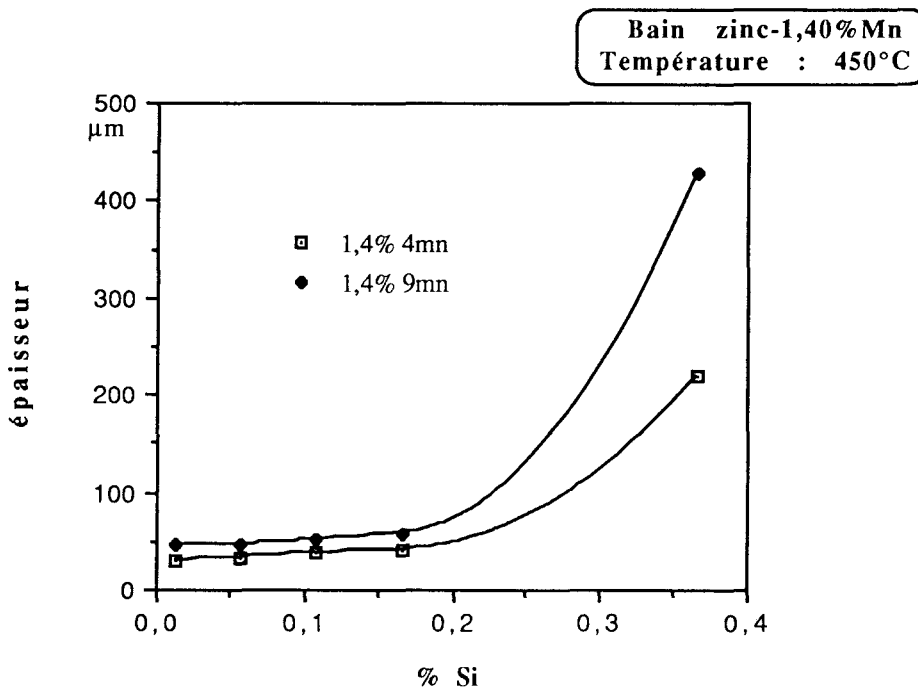


Figure II.28 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-1,40%Mn

L'addition de 1,7% de manganèse au zinc provoque plusieurs changements; en particulier les revêtements sur le fer et les aciers B et C sont quelque peu modifiés. En effet la couche ζ cesse d'être continue, surtout pour les temps courts. Cela résulte du nouvel équilibre entre le liquide et la

phase δ_1 . La formation d'un revêtement riche en manganèse appauvrit le liquide à l'interface ce qui a pour effet de permettre la formation d'une couche ζ continue après 16 minutes d'immersion car le liquide est ainsi remplacé en équilibre avec ζ .

En ce qui concerne l'acier D, l'influence d'un tel ajout est nettement plus grande; sa morphologie et son épaisseur en sont modifiées. Le revêtement n'est plus constitué de couches compactes mais d'une fine couche δ_1 surmontée d'une épaisse couche biphasée particules + liquide (figure II.30). En raison de la finesse de ces particules nous avons utilisé, pour les analyser, la radiocristallographie par diffraction des rayons X sur un échantillon préalablement poli pour atteindre la couche biphasée. Le diffractogramme obtenu présente, outre les raies du zinc solidifié, quelques pics de faibles intensités caractéristiques de la phase δ_1 (figure II.31).

L'évolution de l'épaisseur de la couche biphasée apparue sur l'acier D est représentée sur la figure II.32. En prenant une échelle proportionnelle à la racine carrée du temps exprimé en minutes, nous constatons que la couche biphasée suit une loi parabolique. Nous pouvons mettre ce phénomène en parallèle avec l'attaque du fer pur par du zinc non allié à haute température, lorsque le liquide est en équilibre avec δ_1 ; les morphologies ne sont pas absolument identiques mais dans les deux cas une couche biphasée liquide + δ_1 se développe. Cela nous amène à penser que le liquide est en équilibre avec la phase δ_1 malgré l'apport de silicium de l'acier.

La galvanisation de l'acier E est également perturbée. Après quatre minutes nous observons une couche δ_1 très mince puis des particules ainsi que des cristaux de ζ dans une matrice de zinc solidifié, enfin uniquement des particules, en moins grande densité, noyées dans le liquide. Ces particules, analysées par diffraction des rayons X, sont de structure δ_1 . Nous

présentons sur la figure II.33 un agrandissement d'un diffractogramme permettant la visualisation des pics attribuables aux particules de δ_1 ; nous les observons pour des valeurs de 2θ comprises entre 46 et 50° .

Les échantillons correspondant aux immersions de 9 et 16 minutes montrent des revêtements plus semblables à ce que donne cet acier traité en zinc non allié. Ici encore le liquide s'appauvrit par création de composés riches en manganèse; cela explique l'évolution de la morphologie vers des caractéristiques typiques de bains moins alliés. L'épaisseur des couches est nettement plus importante que précédemment; elles sont approximativement multipliées par deux et conservent une cinétique de croissance linéaire.

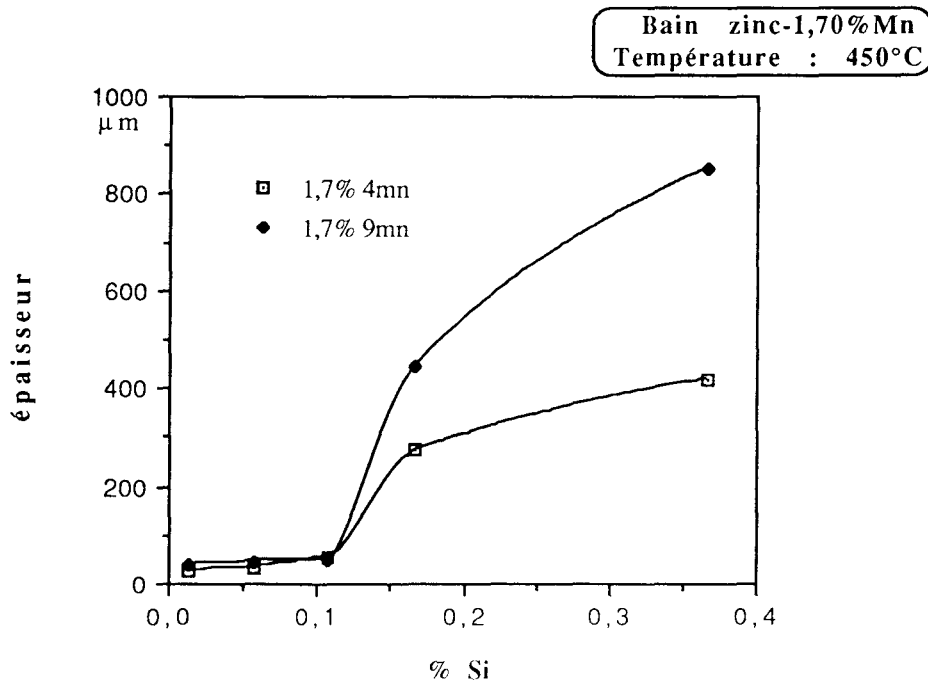


Figure II.29 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-1,70%Mn

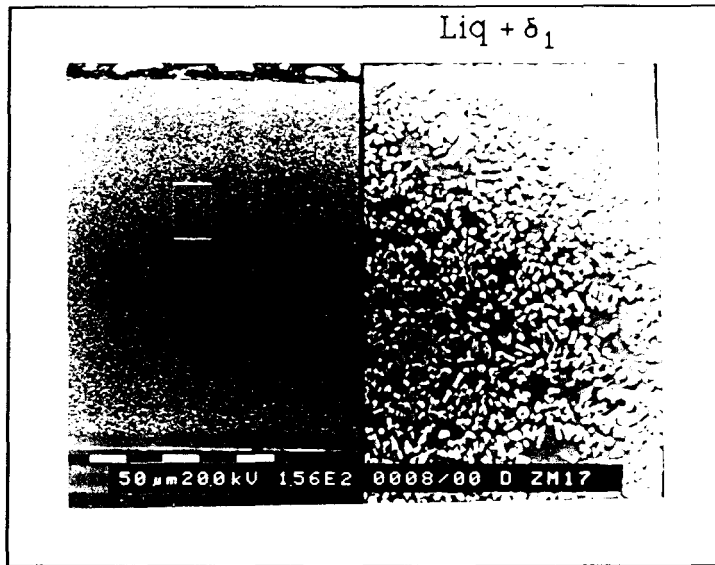


Figure II.30 : Micrographie électronique de l'acier D
immergé en bain de Zn-1,70%Mn

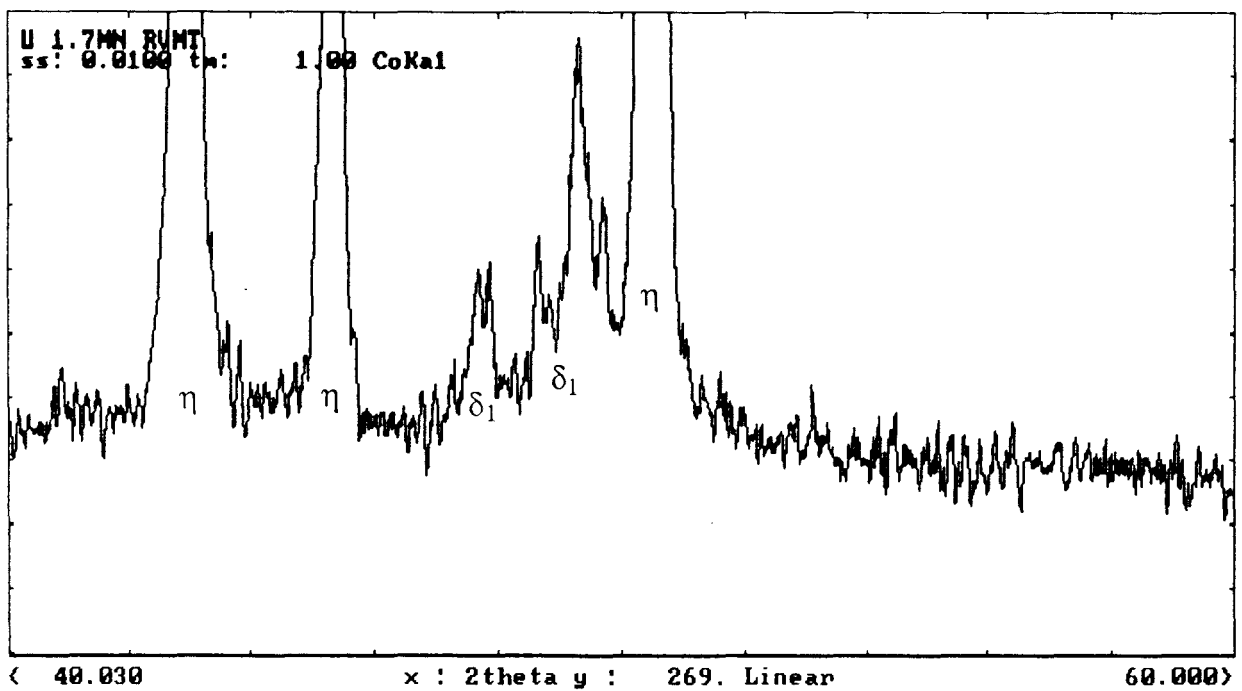


Figure II.31 : Diffractogramme de la zone biphasée obtenue sur l'acier D
immergé en bain de Zn-1,70%Mn

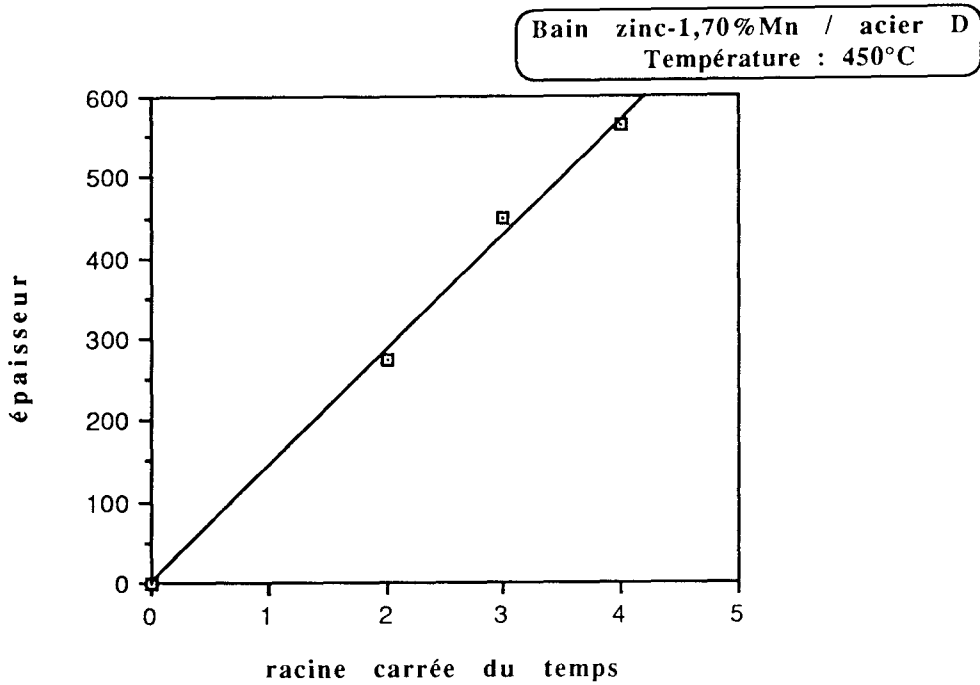


Figure II.32 : Influence de la racine carrée du temps sur l'épaisseur de la couche biphasée se développant sur l'acier D dans un bain Zn-1,70%Mn

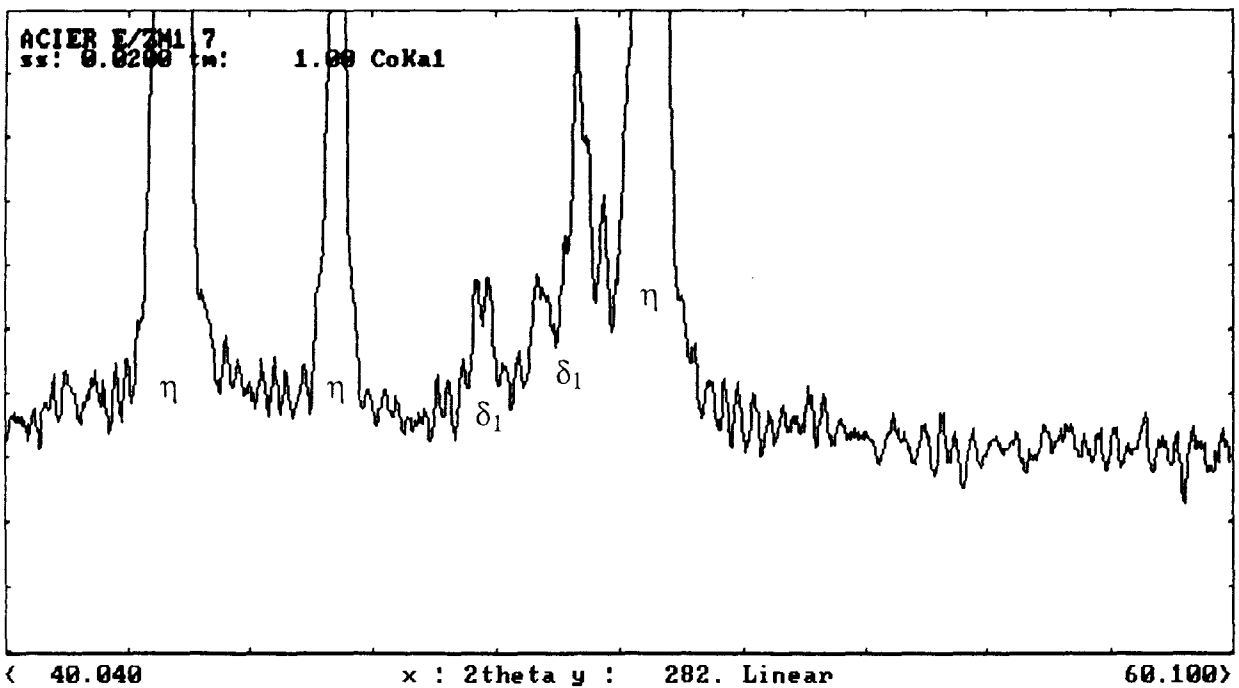


Figure II.33 : Diffractogramme de la zone biphasée obtenue sur l'acier E immergé quatre minutes en bain de Zn-1,70%Mn

L'utilisation d'un tel bain est donc à proscrire, en raison des cinétiques obtenues, dans le cas où les aciers possèdent des teneurs en silicium supérieures à 0,1%. Les changements observés dans la morphologie des autres aciers peuvent également être une raison d'éviter ce type de bain de même que le coût d'une addition aussi élevée.

Les galvanisations effectuées en bain additionné de 2% de manganèse (saturation en manganèse) conduisent à des revêtements très perturbés en raison de l'importance de l'addition, c'est pourquoi nous ne donnons pas de courbe représentant l'évolution de leurs épaisseurs.

b/ Evolution pour chaque acier

Nous reprenons ici les mesures effectuées en les présentant, pour chaque acier, en fonction de la teneur du bain. Ceci permet de mettre en évidence les intervalles de concentration relatifs aux différentes cinétiques et morphologies.

Les mesures effectuées sur le fer montrent une légère influence des additions de manganèse; les épaisseurs relevées sont en général plus faibles qu'en bain non allié (d'environ dix micromètres) mais restent satisfaisantes. Nous avons constaté au §II.2. que la diminution de l'épaisseur résulte de la réduction de la couche ζ , la couche δ_1 ayant par ailleurs tendance à s'épaissir. L'ajout de manganèse n'est donc pas indispensable dans le cadre de la galvanisation du fer.

La figure II.35 met bien en évidence le changement de la morphologie observée sur l'acier B lors de l'addition de manganèse.

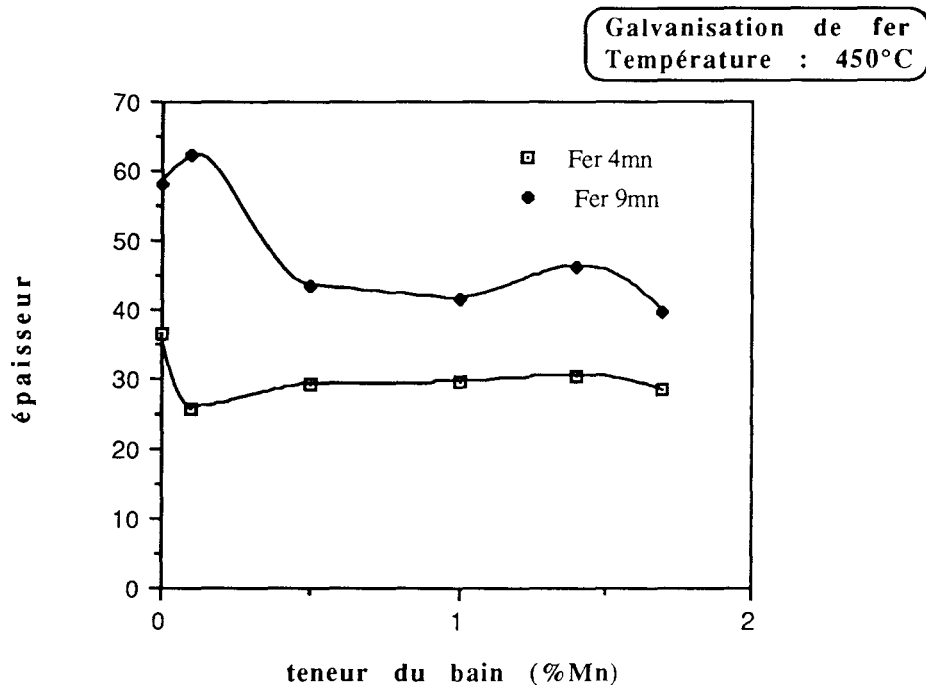


Figure II.34 : Evolution de l'épaisseur (en μm) des couches intermétalliques se développant sur le fer en fonction de la teneur du bain

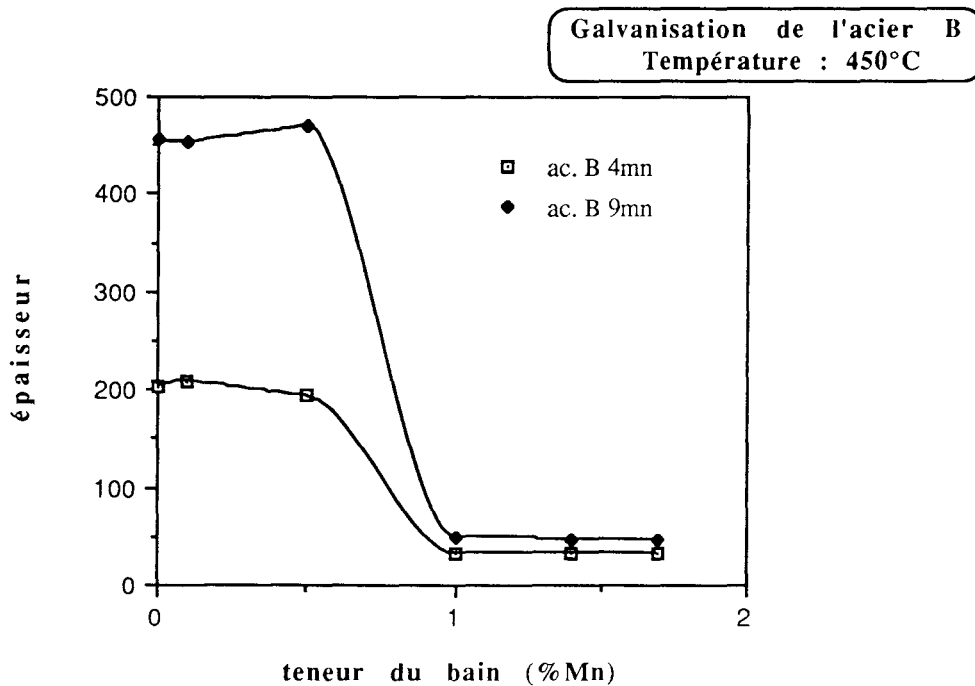


Figure II.35 : Evolution de l'épaisseur (en μm) des couches intermétalliques se développant sur l'acier B en fonction de la teneur du bain

D'un palier traduisant un comportement de type Sandelin, nous observons une évolution vers un autre palier caractéristique d'un comportement hypo-Sandelin. Le passage d'une cinétique linéaire à une autre parabolique est également bien visible.

Le comportement de l'acier C, figure II.36, est similaire au précédent. Cependant les épaisseurs des couches de type Sandelin semblent légèrement influencées par l'addition de manganèse, en effet nous constatons une faible diminution de leurs valeurs pour des teneurs croissantes en manganèse. L'addition de 1,7% perturbe les morphologies ainsi que les mesures; la mesure effectuée pour un temps de 4 minutes correspond à une couche δ_1 plus une couche biphasée liquide + cristaux.

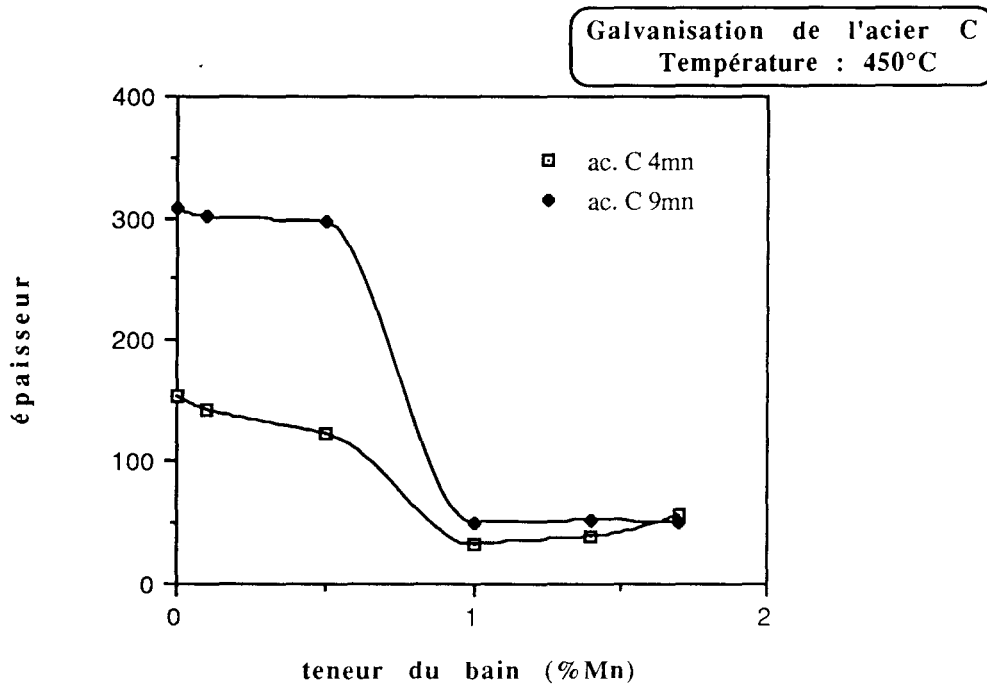


Figure II.36 : Evolution de l'épaisseur (en μm) des couches intermétalliques se développant sur l'acier C en fonction de la teneur du bain

Par contre après 9 minutes nous mesurons une couche δ_1 et des dents de ζ ,

ce qui explique le chevauchement des courbes pour cette teneur; après 16 minutes nous constatons la formation d'une couche ζ continue sur des pans du revêtement.

L'évolution de l'acier D est la plus originale que nous ayons observée. D'une attaque linéaire aux faibles teneurs (et pour les temps d'immersion courts que nous examinons sur les courbes présentées sur la figure II.37) il passe dès 0,5% à un comportement "hypo-Sandelin" puis pour une teneur de 1,7% de manganèse à une attaque parabolique vive conduisant à des épaisseurs plus grandes qu'en bain non allié (où l'attaque est dans un premier temps linéaire).

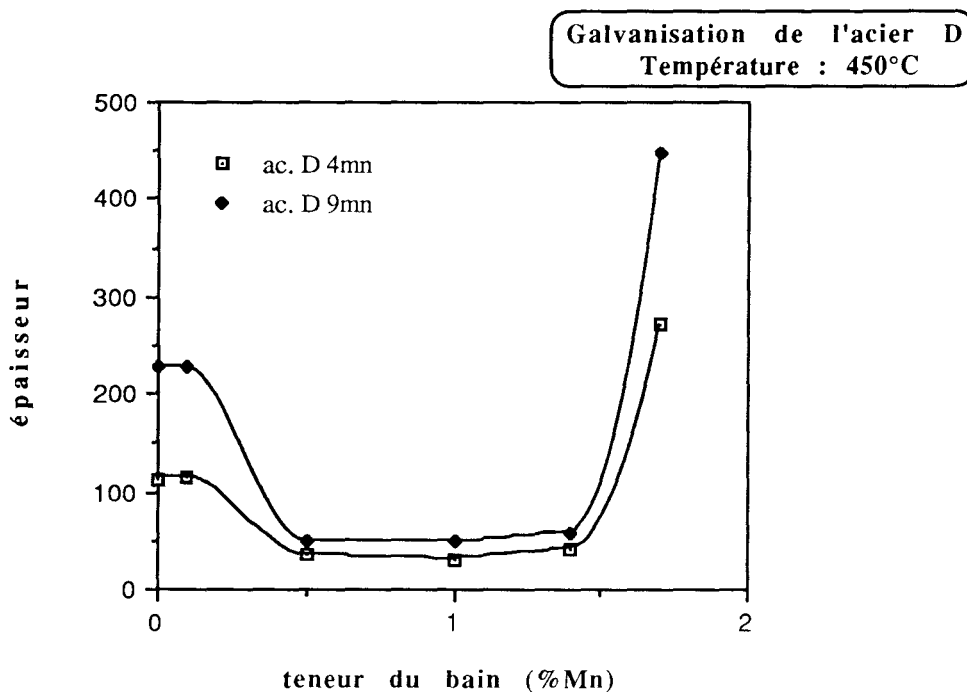


Figure II.37 : Evolution de l'épaisseur (en μm) des couches intermétalliques se développant sur l'acier D en fonction de la teneur du bain

Le comportement de l'acier E n'est que peu affecté par l'addition de manganèse (figure II.38). Seules les plus fortes teneurs conduisent à des

modifications. Ainsi, un bain à 1,7% entraîne des épaisseurs accrues et une morphologie différente, surtout pour l'immersion de quatre minutes.

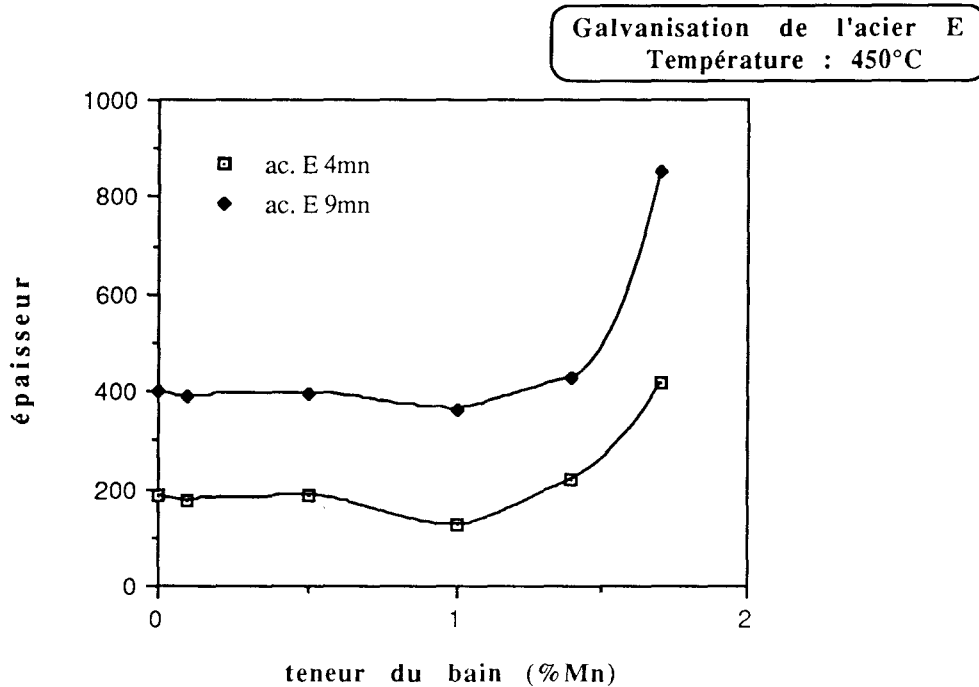


Figure II.38 : Evolution de l'épaisseur (en μm) des couches intermétalliques se développant sur l'acier E en fonction de la teneur du bain

A la lumière de l'ensemble des résultats exposés ci-dessus, nous prouvons qu'une addition de manganèse est capable de résoudre les problèmes de surépaisseur, pour une gamme d'aciers n'excédant pas 0,20% de silicium. Cette addition doit être supérieure à 0,5% mais ne pas atteindre 1,7%.

De tels résultats avaient déjà été obtenus par l'addition de nickel ou d'aluminium. Cependant le manganèse a pour caractéristique de maintenir le liquide en équilibre avec une phase ζ . L'avantage d'une telle situation est que nous évitons la précipitation de mattes dans les bains. Les mattes qui entraînent une perte de zinc, des défauts de surface des pièces, sont en effet

la plaie des galvanisateurs.

Les mesures d'épaisseurs des couches intermétalliques apportent un autre argument en faveur de l'utilisation de tels bains car elles varient peu dans des intervalles importants de composition.

Nous formulerons, par la suite, des hypothèses destinées à interpréter le phénomène de disparition du pic de Sandelin.

c/ Oxydation

Nous avons remarqué que les bains laissés à l'air s'oxydaient en surface. Des galvanisations d'acier réactif C en bain âgé ne donnent pas les mêmes résultats que des expériences identiques effectuées dans un nouveau bain; ceci semble montrer que le bain évolue en raison de la disparition progressive du manganèse par oxydation à la surface du bain. Cette disparition a été confirmée par l'analyse des bains montrant des différences importantes entre les valeurs obtenues et les teneurs visées. Nous verrons plus tard que cette différence ne peut pas toujours être expliquée par l'introduction du manganèse dans les couches intermétalliques.

d/ Examen des bains

Après galvanisation des échantillons en bains additionnés de manganèse, nous avons trempé ces bains puis les avons découpés, analysés et polis pour observation en microscopie à balayage et en microanalyse. Cette étude complémentaire avait pour objet d'observer et d'analyser les mattes de galvanisation se formant dans de tels bains.

Comme indiqué ci-dessus nous avons constaté des différences entre les

teneurs visées et obtenues en raison de l'oxydation des bains. Les pertes observées sont plus ou moins importantes suivant la durée pendant laquelle ces bains ont été en température.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec les bains de galvanisation contenant les plus fortes teneurs en manganèse. Ainsi, une teneur initiale de 2% Mn a pu évoluer jusqu'à 1,25%. Cet appauvrissement s'explique par une oxydation importante du bain en surface et par une précipitation de mattes tout à fait particulières.

Les microanalyses de ces mattes nous indiquent que celles-ci sont constituées d'une zone centrale, contenant environ 93% de zinc, 2,5% de fer et 4,5% de manganèse, entourée d'une "auréole" dont l'analyse ne révèle aucune trace de fer mais 93,5% de zinc et 6,5% de manganèse.

La formation des mattes s'explique grâce à l'étude du domaine liquide dans le système Fe-Zn-Mn. La figure II.40 nous propose les différents équilibres entre le liquide à 450°C et les composés intermétalliques des systèmes Fe-Zn et Mn-Zn. Lorsque la teneur en manganèse dans le bain est inférieure à 1,8 %at, le liquide saturé en fer se trouve en équilibre avec le composé ζ du système Fe-Zn où le fer peut être remplacé en grandes proportions par du manganèse. En fait, celui-ci forme avec son homologue ζ -MnZn₁₃ une solution solide continue à basse température. Entre 1,8 et 2,4 %at en manganèse dans le bain, le liquide se trouve en équilibre avec le composé δ_1 du système Fe-Zn isotype du composé intermétallique δ_1 -MnZn₉. Autour de 2,4 at% de manganèse, le liquide est en équilibre avec le composé δ haute température du système Mn-Zn.

Dans un bain de galvanisation contenant 1,25% de manganèse le liquide est donc en équilibre avec le composé ζ contenant une forte proportion de manganèse. Il est alors tout à fait normal d'observer des mattes de

galvanisation dont la composition les place dans le domaine ζ riche en manganèse.

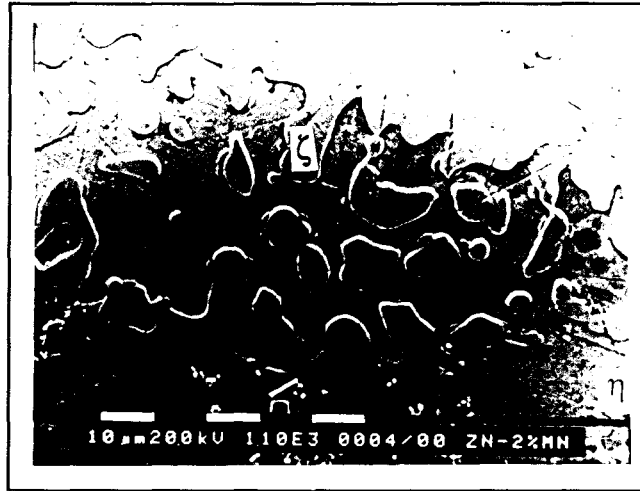


Figure II.39 : Micrographie électronique des mattes présentes dans un bain initialement saturé

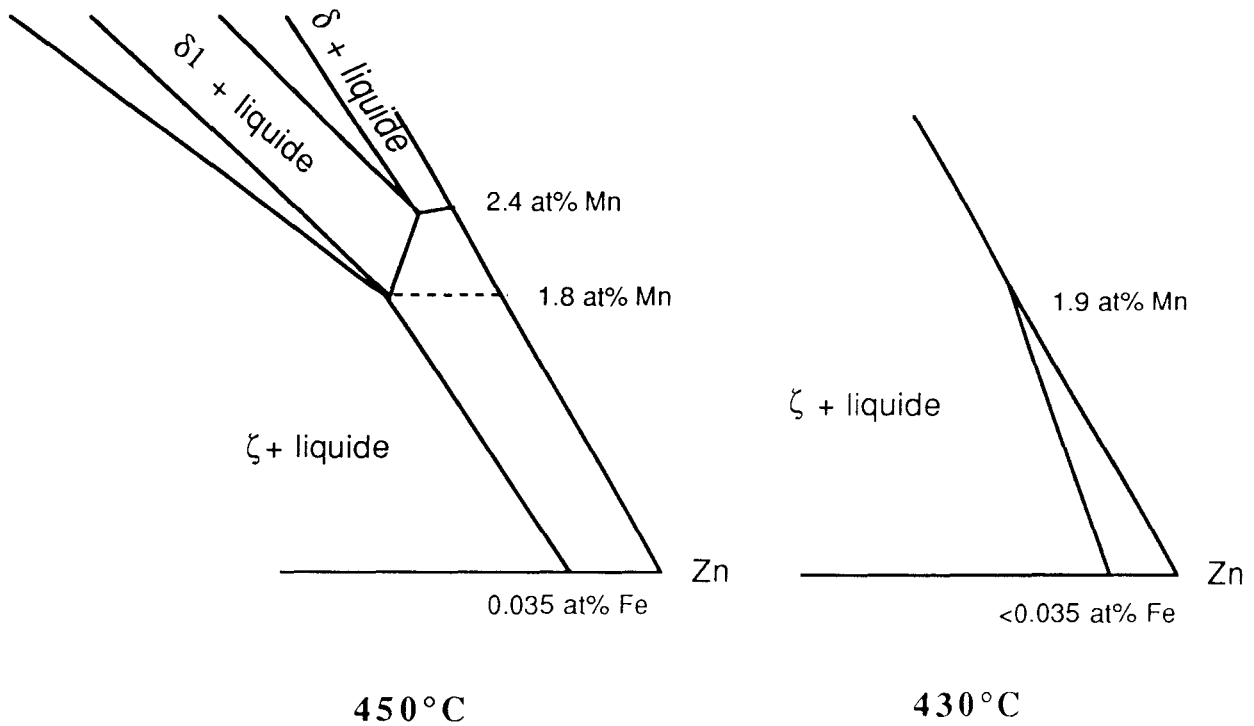


Figure II.40 : Représentation du domaine liquide dans le diagramme Fe-Zn-Mn

L'auréole observée autour des mattes et dont l'analyse indique clairement qu'il s'agit du composé ζ du système Mn-Zn, ne peut s'être formée à 450°C, ζ -MnZn₁₃ n'étant stable qu'en dessous de 430°C. Par contre nous pouvons très bien imaginer que par germination sur les mattes déjà formées servant alors de supports, cette auréole apparaisse lors du refroidissement du bain. En effet le bain ne contient que très peu de fer et plus de manganèse que ne peut en accepter la phase η à basse température (<0,5%). Dans ce cas, l'apparition de ce composé ne peut survenir qu'en dessous de 430°C, température de la transformation liquide + δ -MnZn \rightarrow ζ -MnZn.

Les bains ne contenant que peu de manganèse ne présentent pas de mattes caractéristique hormis quelques aiguilles du composé ζ .

II.4.3. Bains zinc-manganèse-aluminium

a/ Justification

Face à l'oxydation des bains nous avons adopté la solution consistant à ajouter de l'aluminium à dose homéopathique (0,005%) pour protéger la surface des bains comme dans la pratique industrielle. Cet ajout a été effectué à partir d'alliage zinc-aluminium à 0,16% Al; d'autre part la concentration ainsi obtenue devrait être suffisamment faible pour ne pas modifier les équilibres en présence.

Nous avons élaboré de cette manière, deux bains différents pour compléter nos investigations, les compositions visées étant 0,7 puis 0,55% Mn. Après galvanisation, nous avons laissé ces deux bains en température pendant environ une semaine; leur surface est restée relativement propres

attestant de l'effet bénéfique de l'addition effectuée. Cependant après trempe, nous avons constaté qu'il y avait visiblement eu réaction entre le creuset et le bain. L'analyse révéla une perte élevée en manganèse. Si nous examinons la composition des creusets, nous constatons qu'ils sont constitués de carbone, de SiC ainsi que d'oxydes dont Fe_2O_3 et SiO_2 . Le manganèse du bain a pu réagir avec ces oxydes (en les réduisant) expliquant sa disparition malgré la propreté de la surface du bain.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à des galvanisations de 16 minutes, espacées dans le temps, d'acier réactif (Sandelin) dans un bain contenu dans un creuset en fer. Ce creuset a été réalisé à partir d'un morceau de notre fer de référence laminé, la teneur du bain visée étant de 0,55% Mn. Les galvanisations ont été effectuées trois et six jours après la mise en température du bain, les revêtements obtenus sont représentatifs de la teneur du bain; il n'y a pas eu de perte et nous pouvons également noter que la constitution d'un revêtement à la surface du creuset en contact avec le bain n'a pas eu pour conséquence d'amoindrir la teneur du bain (confirmant la perte par attaque du creuset dans les cas précédents et non en raison des galvanisations). Cette dernière constatation est importante car dans le cas d'une utilisation industrielle de tels bains une chute rapide de cette teneur serait embarrassante.

Lors d'un précédent essai de galvanisation en creuset de fer, les galvanisations effectuées ont dégradé la couche protectrice de surface et il en est résulté une oxydation du bain; ce phénomène est lié au fluxage des échantillons qui réagit avec l'aluminium du bain.

b/ Résultats

Une fois les problèmes d'oxydation résolus, il est également intéressant de connaître la teneur limite à partir de laquelle l'effet bénéfique du manganèse se fait ressentir.

Nous avons donc commencé par une teneur de 0,70% (située entre 0,5 et 1% précédemment étudiées); les épaisseurs et morphologies obtenues sont proches de celles correspondant à une addition de 1%. Nous pouvons constater sur la figure II.41 que les quatre premiers aciers présentent des épaisseurs correctes tandis que l'acier E subit toujours une attaque vive et linéaire.

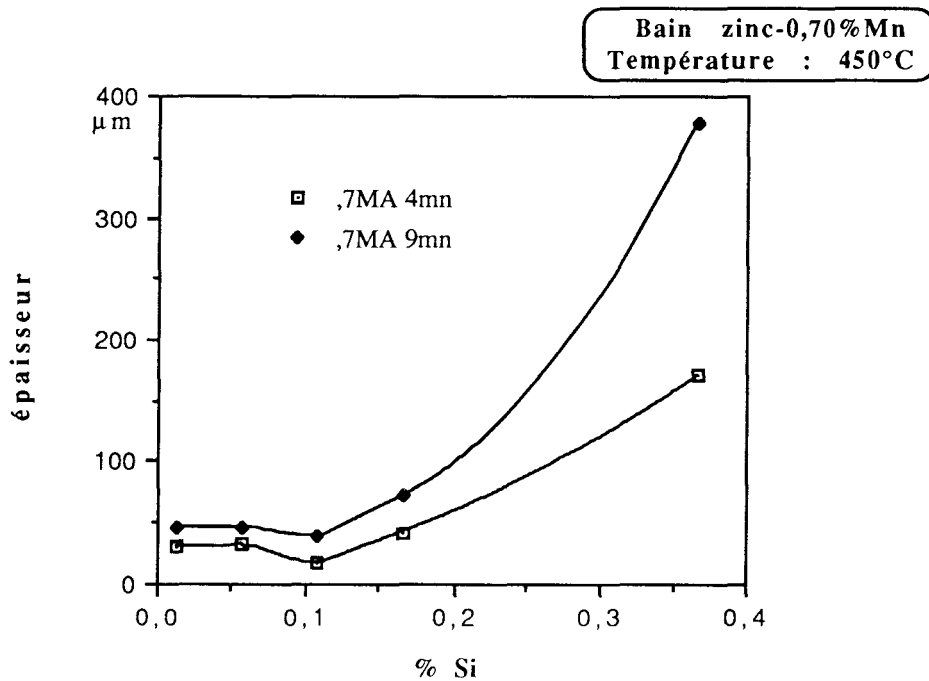


Figure II.41 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-0,70%Mn

Les morphologies sont globalement de type hypo-Sandelin lorsque la teneur

en silicium ne dépasse pas 0,20% dans l'acier, et de type Hyper-Sandelin pour l'acier E.

Notre intervalle de concentration conduisant à la disparition du pic de Sandelin augmentant au fil des essais, nous expérimentons une nouvelle addition pour tenter de l'élargir davantage. La figure II.42 montre que l'addition de 0,55% de manganèse procure le même effet de suppression du pic de Sandelin. Les morphologies et épaisseurs obtenues sont similaires à celles correspondant à l'essai précédent.

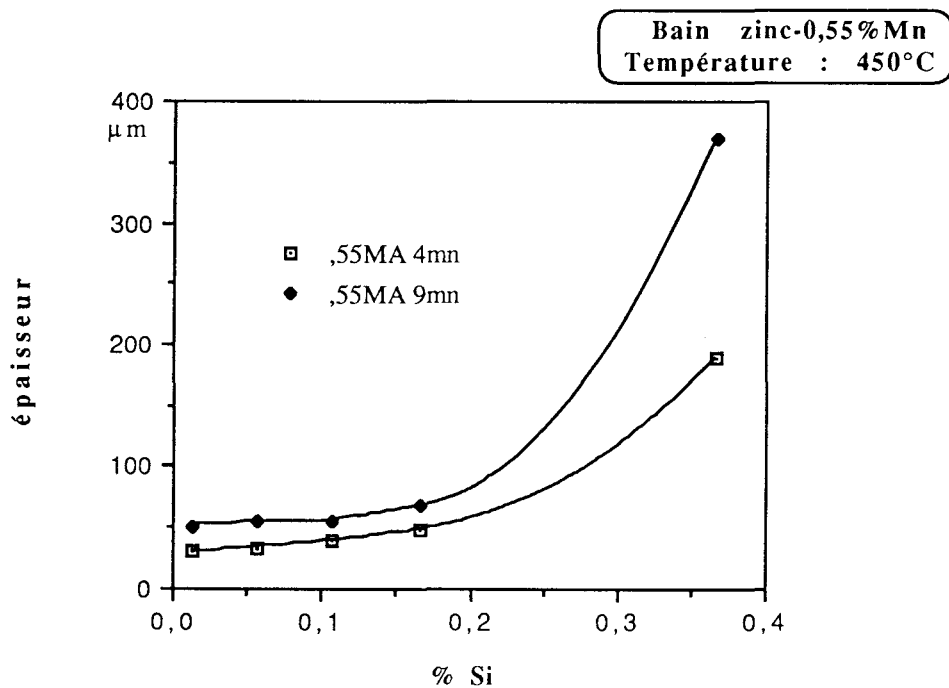


Figure II.42 : Evolution de l'épaisseur des couches intermétalliques en fonction de la teneur en silicium des aciers cas des aciers galvanisés en bain Zn-0,55%Mn

c/ Temps courts

Afin de mieux connaître la réaction conduisant à la disparition de surépaisseurs, nous avons effectué quelques galvanisations de faibles durées. Il s'agit de savoir si les couches formées sont compactes dès le début de la réaction ou si les cristaux se soudent pour former une couche compacte dans un temps inférieur à ceux précédemment étudiés.

Ces essais ont été effectués dans un creuset en fer afin d'éviter une diminution de la teneur du bain (0,55% visé). Nous avons ainsi galvanisé des échantillons d'aciers C et D pendant 30 secondes, 1 et 2 minutes. Dans tous les cas nous obtenons des couches compactes (et de faible épaisseur) de δ_1 et ζ . Après 30 secondes la couche ζ est prépondérante par rapport à la couche δ_1 ; par contre après deux minutes ces deux couches sont d'épaisseurs voisines. La couche ζ est donc la première à apparaître et la couche δ_1 se forme par diffusion à partir de ζ et du substrat. Les couches obtenues étant compactes, nous n'attribuons pas l'élimination du pic de Sandelin à une réduction (qui serait importante) du temps nécessaire pour que les cristaux de ζ se soudent. Sur les figures II.43 et II.44 nous présentons l'évolution des épaisseurs des couches δ_1 et ζ en y adjoignant nos résultats relatifs aux immersions de 4 et 9 minutes dans un même bain.

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de bains alliés de manganèse doit se faire dans certaines conditions qui ne sont pas excessivement restrictives. La surface du bain doit être protégée de l'oxydation : une très faible addition d'aluminium y pourvoit efficacement; d'autre part, la cuve contenant le bain ne doit pas être constituée d'oxydes réductibles par le manganèse mais préférentiellement en acier.

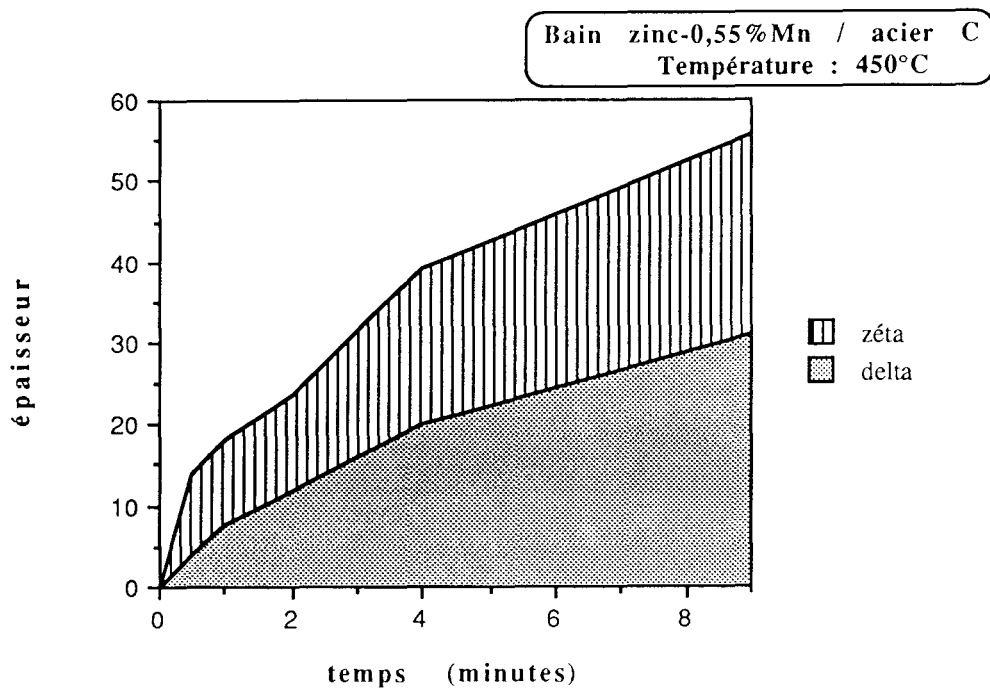


Figure II.43 : Evolution des couches se développant sur l'acier C en fonction du temps

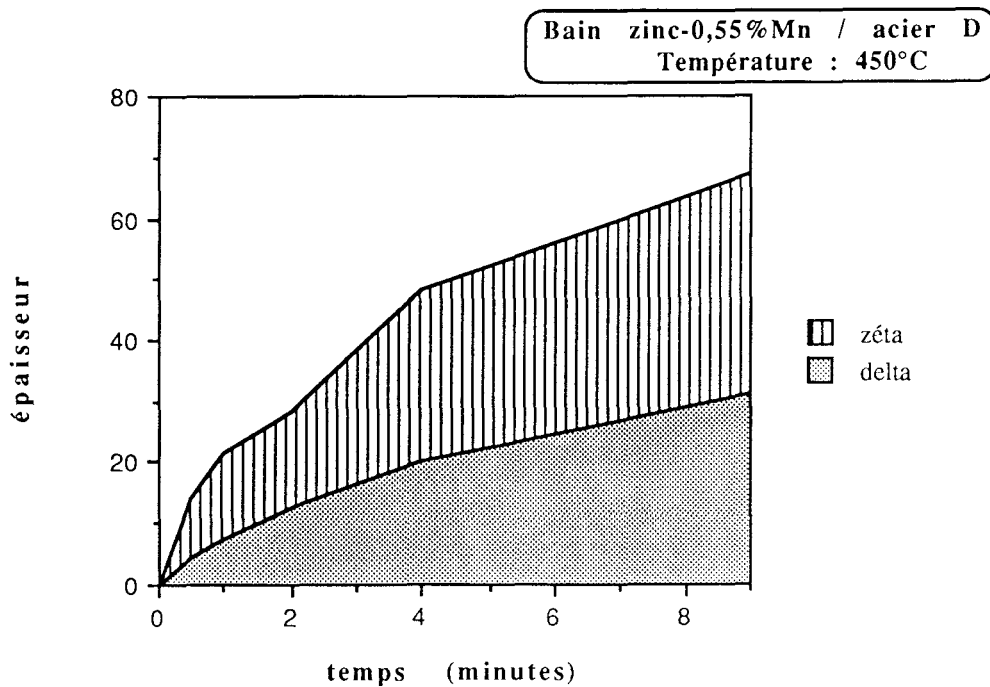


Figure II.44 : Evolution des couches se développant sur l'acier D en fonction du temps

Nous avons également montré que l'utilisation d'un creuset en acier n'entraînait pas de diminution de la teneur d'un bain à 0,55%, constatation très importante dans le cadre d'une utilisation industrielle.

L'addition peut paraître élevée en comparaison avec d'autres procédés mais elle est susceptible d'être minorée par addition conjointe d'aluminium, les proportions idéales restant à déterminer.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] T. B. MASSALSKI
Binary Alloy Phase Diagrams, 1986
- [2] M. HANSEN
Mc Graw-Hill, 1958, p. 962
- [3] H. OKAMOTO and L. E. TANNER
Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11 (4), 1990, p. 377-384
- [4] E. WACHTEL and K. TSIUPLAKIS
Z. Metallkd., 58 (1), 1967, p. 41-45
- [5] O. ROMER and E. WACHTEL
Z. Metallkd., 62 (11), 1971, p. 820-825
- [6] Y. NAKAGAWA and T. HORI
Trans. Jpn. Inst. Met., 13 (3), 1972, p. 167-170
- [7] N. PARRAVANO and V. CAGLIOTI
Mem. Accad. Ital., Sci. Fis. Mat. Nat., 3 (3), 1932, p. 5-21
- [8] M. BRETEZ
Thèse, Lille (1986)



Chapitre III

GALVANISATION D'ALLIAGES

FER-MANGANESE

PLAN DU CHAPITRE III
GALVANISATION D'ALLIAGES FER-MANGANESE

III.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Mn	103
III.1.1. Le diagramme Fe-Mn	103
III.1.2. Les phases du système Fe-Mn	104
III.2. GALVANISATION D'ALLIAGES FE-MN A 450°C	104
III.2.1. Bain zinc pur	104
III.2.2. Bains additionnés de manganèse	111
a/ Bain contenant 1% de manganèse	111
b/ Bain saturé en manganèse	113
III.3. INFLUENCE DU MANGANESE	
DANS LES ACIERS AU SILICIUM	113
III.3.1. Etude de la formule de Pelerin	113
III.3.2. Etude statistique	115
III.3.3. Aciers à plus forte teneur en manganèse	119
III.4. AUTRES TYPES DE REVETEMENTS	122
III.4.1. Revêtements obtenus après recuit	122
III.4.2. Dépôts en phase vapeur	134
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	143

III.1. PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Mn

III.1.1. Le diagramme Fe-Mn

Le diagramme est relativement simple car il ne comprend que les formes allotropiques du fer et du manganèse. Nous y trouvons donc les solutions solides suivantes : α -fer, δ -fer, α -manganèse, β -manganèse, δ -manganèse et une solution solide continue γ allant du fer au manganèse.

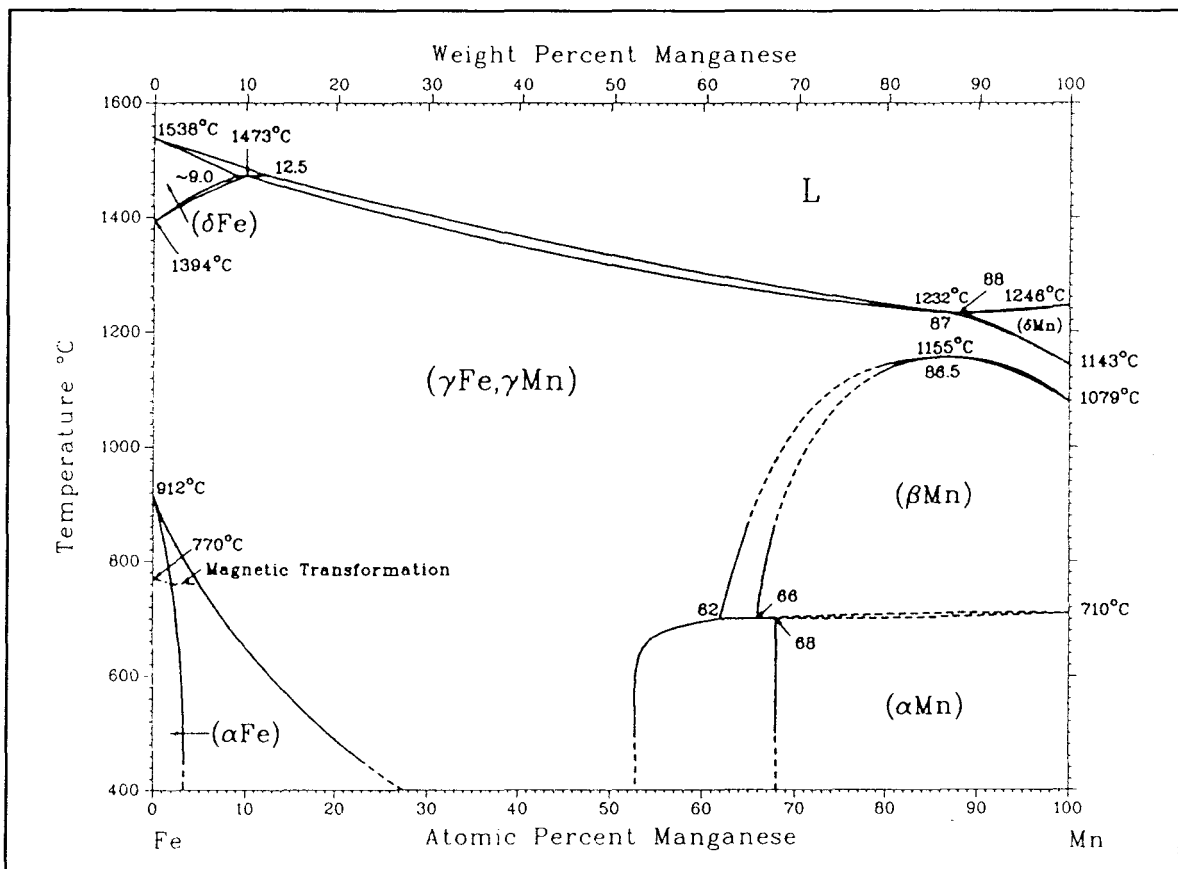


Figure III.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Mn [1]

A 450°C cette solution solide s'étend de 23 à 53 at.% Mn et se trouve en équilibre avec le fer α (0-3 at.% Mn) et le Mn α (68-100 at.% Mn). Les indications données ci-dessus correspondent au diagramme stable;

néanmoins d'autres phases peuvent apparaître dans la région biphasée $\alpha+\gamma$.

III.1.2. Les phases du système Fe-Mn

Le tableau III.2 regroupe les caractéristiques cristallographiques des phases du système Fe-Mn qui nous intéressent; celles-ci cristallisent toutes dans des mailles cubiques dont nous donnons la valeur du paramètre a.

Tableau III.2 : Données cristallographiques des principales phases du système Fe-Mn

phase	α Fe	γ Fe	γ Mn	α Mn
structure	cI2	cF4	cF4	cI58
a/nm	0,287	0,36	0,386	0,891

Bien entendu les paramètres évoluent en fonction de la composition et de la température; les valeurs présentées ne sont données que pour les constituants purs.

III.2. GALVANISATION D'ALLIAGES FE-MN A 450°C

III.2.1. Bain zinc pur

Nous étudions ici la galvanisation, à 450°C, de divers alliages Fe-Mn dans un bain uniquement saturé en fer. Nous poursuivons donc l'étude menée par Wiester [2] mais en nous intéressant à des teneurs nettement plus élevées et des durées d'immersion plus courtes. Les alliages étudiés ont les teneurs suivantes : 6, 10, 15, 20, 25, 33, 50, 75, 85, 90 et 95%Mn; ils ont été

galvanisés pendant 16 et 30 minutes. Les résultats de ces essais nous seront utiles lors d'expériences de recuit d'échantillons galvanisés pour choisir alors les paramètres les plus adaptés à ces essais.

Les alliages ayant des concentrations comprises entre 6 et 20% présentent le même type de revêtement. Celui-ci est composé d'une couche δ_1 puis d'une couche ζ épaisse mais qui n'est compacte que contre la couche δ_1 , ainsi l'interface entre δ_1 et ζ est continue. Ensuite les cristaux sont espacés et du liquide se trouve entre ceux-ci. Après 16 minutes, la couche δ_1 sur l'alliage à 20% est très fine, elle devient plus épaisse dans le cas d'une immersion de 30 minutes. Les épaisseurs des couches augmentent en général avec la teneur en manganèse de l'alliage.

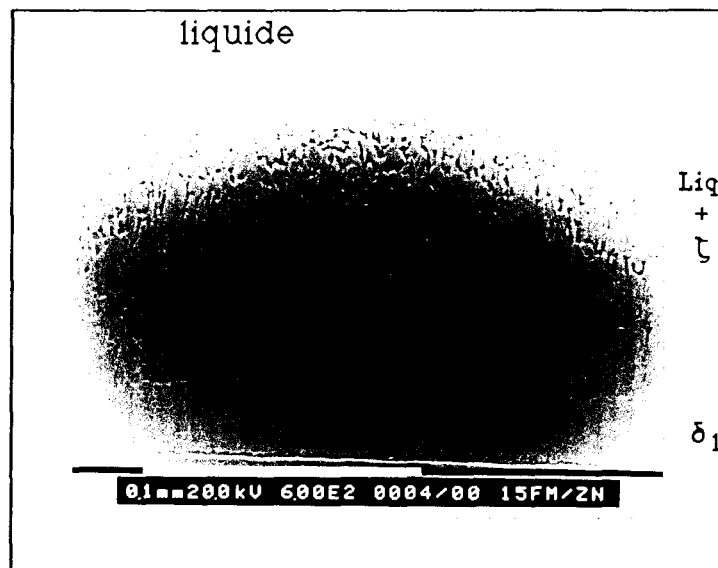


Figure III.3 : Alliage FeMn15% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

L'alliage à 25% présente une couche δ_1 très fine dont l'épaisseur fluctue puis une épaisse couche biphasée constituée de cristaux de ζ de diverses tailles et de liquide. Côté substrat, les cristaux de ζ prennent naissance aux endroits de plus faible épaisseur de la couche δ_1 ; entre deux de ces endroits

(faiblement éloignés) la couche δ_1 s'épaissit et se trouve en contact avec le liquide.

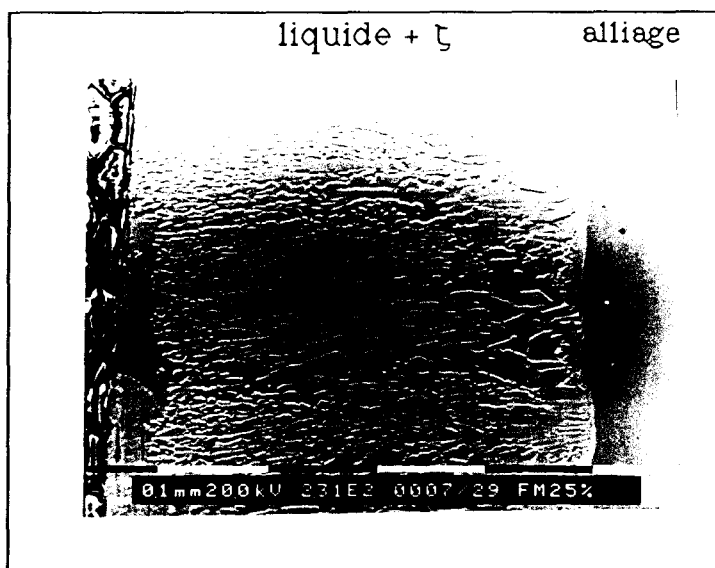


Figure III.4 : Alliage FeMn25% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

Nous présentons sur les figures III.5 et III.6 l'évolution des couches sur les alliages précédemment examinés pour les deux durées d'immersion. Si nous comparons les épaisseurs totales obtenues nous constatons qu'elles suivent une loi parabolique bien que la couche ζ ne soit pas compacte.

Nous ne rencontrons pas l'attaque linéaire observée par Wiester à partir de 9% de manganèse; ceci peut s'expliquer par la présence de silicium dans l'alliage étudié par Wiester ou par la différence de structure entre les alliages utilisés. Le manganèse des alliages étant susceptible d'attaquer la silice des ampoules dans lesquelles nous aurions effectué l'homogénéisation de ces alliages, nous n'avons pas effectué ce traitement par crainte de leur pollution.

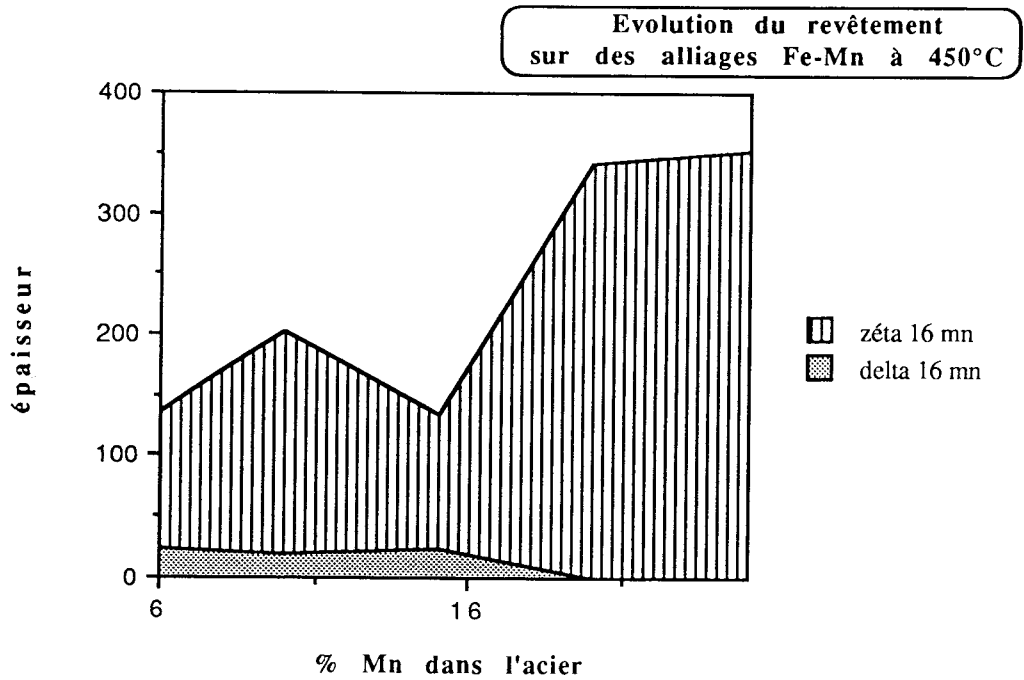


Figure III.5 : Evolution de l'épaisseur des couches (en μm) se développant après 16 mn en fonction de la teneur en manganèse de l'alliage

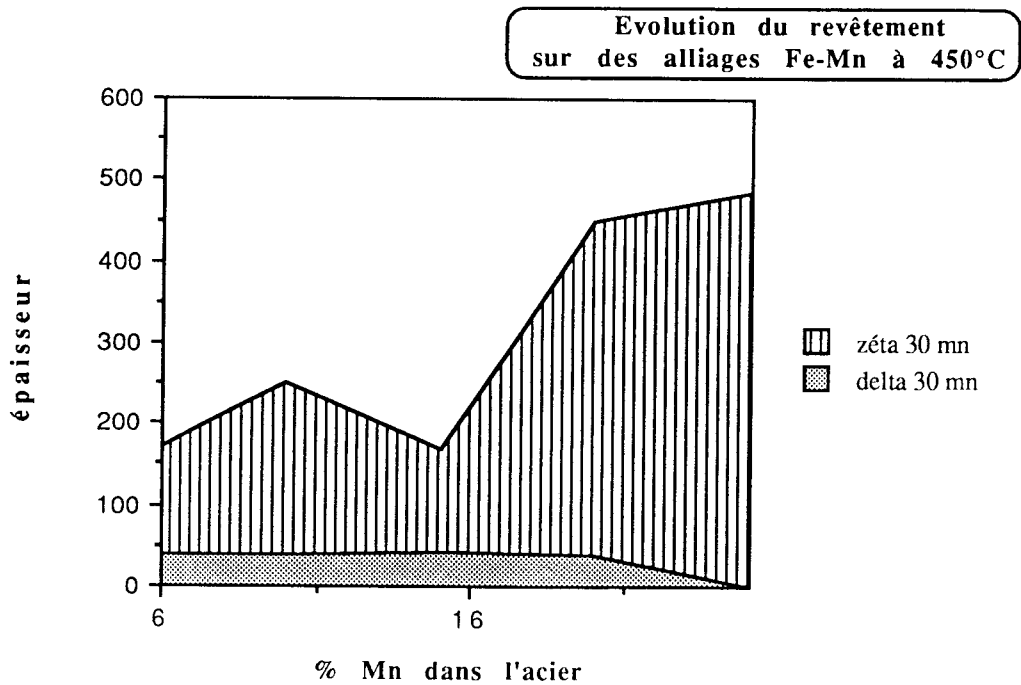


Figure III.6 : Evolution de l'épaisseur des couches (en μm) se développant après 30 mn en fonction de la teneur en manganèse de l'alliage

Néanmoins nous observons, dans le cas de ces alliages, une réaction plus rapide que dans celui du fer. Afin de vérifier la qualité de l'élaboration des alliages nous en avons analysé certains et y avons confirmé l'absence de silicium (analyses et techniques utilisées décrites en annexe).

La galvanisation de l'alliage à 33% entraîne la formation d'un revêtement essentiellement constitué d'une couche biphasée liquide + δ_1 , parfois surmontée de cristaux de ζ . Une petite couche δ_1 est présente contre le substrat. Nous présentons sur la figure III.7 un agrandissement d'un diffractogramme permettant la visualisation des pics attribuables aux particules de δ_1 (les pics les plus intenses appartenant à la matrice de zinc).

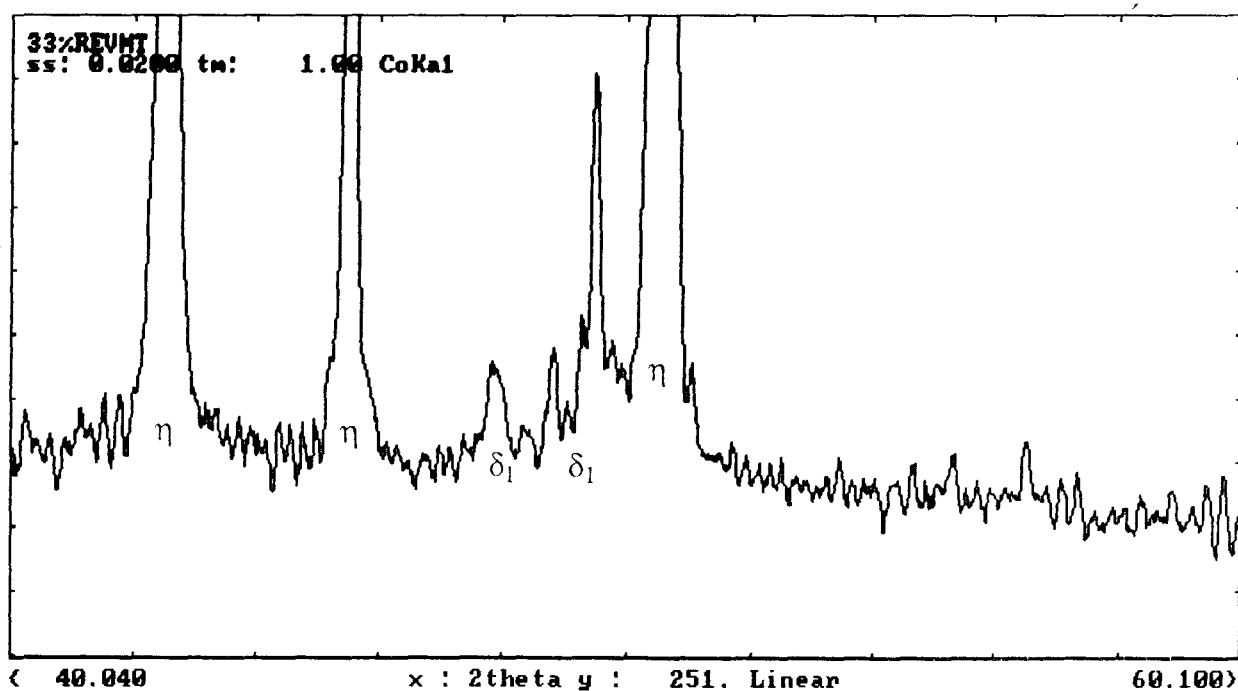


Figure III.7 : Revêtement biphasé de l'alliage à 33%, diffractogramme obtenu montrant la présence de δ_1

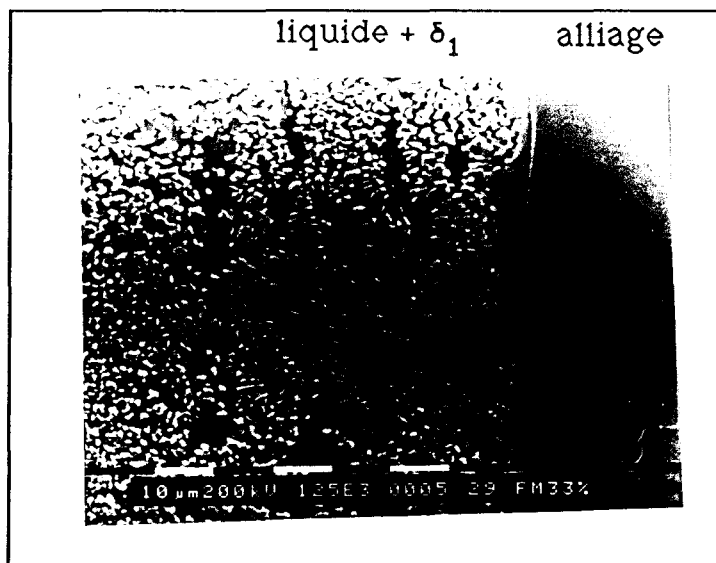


Figure III.8 : Alliage FeMn33% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

L'alliage à 50% présente une interface sinueuse avec son revêtement, la première couche est très fine et suit cette sinuosité. Ensuite nous observons une couche biphasée constituée de particules de δ_1 et de liquide; plus loin les particules sont en moins grande densité, enfin, une couche η + cristaux de ζ complète ce revêtement.

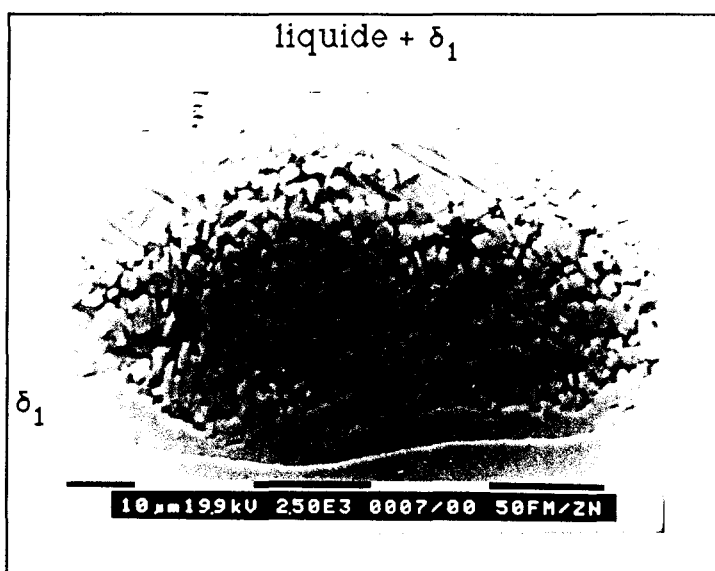


Figure III.9 : Alliage FeMn50% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

Après galvanisation d'un alliage à 75%, nous obtenons un revêtement constitué d'un mélange de liquide et de particules. De plus quelques cristaux de ζ sont disséminés, dans ce mélange, à proximité du substrat. Dans le cas d'une galvanisation de trente minutes la morphologie est similaire, nous constatons en outre que l'attaque par le zinc est forte.

La galvanisation de l'alliage à 85% conduit à une couche biphasée constituée de liquide et de particules très fines pour les deux durées d'immersion.

L'alliage à 90% produit un revêtement particulier puisque sa morphologie est variable. La micrographie électronique présentée sur la figure III.10 est représentative des morphologies observables sur cet alliage; nous rencontrons deux fines couches contre le substrat puis la constitution du revêtement change suivant l'endroit observé.

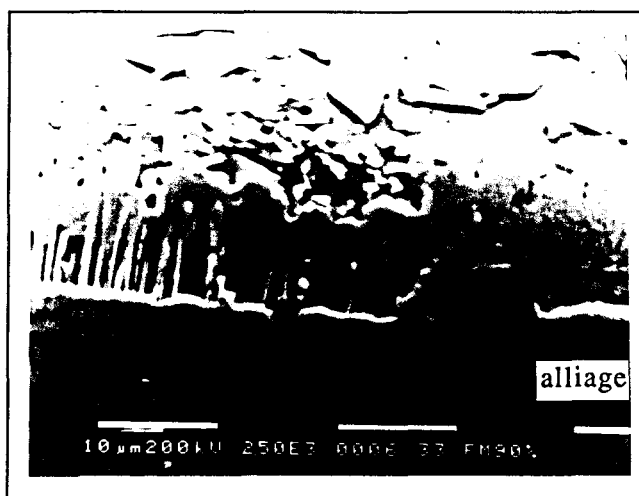


Figure III.10 : Alliage FeMn90% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

Après galvanisation, l'alliage à 95% présente un revêtement similaire à ce que nous obtenons sur du manganèse : crénelé constitué de deux couches, la seconde de faible épaisseur délimitant les contours de l'autre. La figure III.11 présente une micrographie électronique de cet alliage galvanisé seize

minutes; les couches de composés intermétalliques sont peu développées puisqu'elles totalisent une dizaine de micromètres ce qui est nettement inférieur aux épaisseurs relevées sur les précédents alliages ou même sur un acier effervescent.

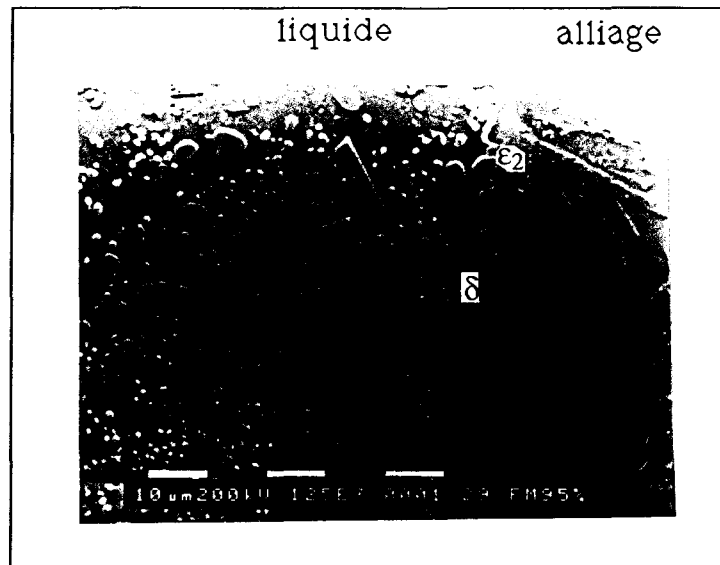


Figure III.11 : Alliage FeMn95% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

III.2.2. Bains additionnés de manganèse

a/ Bain contenant 1% de manganèse

A ce bain contenant 1% de manganèse nous avons ajouté une très légère quantité d'aluminium (de l'ordre de 50g/t) pour pallier une oxydation du bain en surface. Dans le diagramme d'équilibre que nous présenterons, une telle teneur du liquide le place en équilibre avec le composé ζ comme nous l'ont montré les expériences de galvanisation de fer en différents bains additionnés de manganèse. Nous avons immergé dans ce bain la plupart des alliages précédemment étudiés.

L'alliage à 6% présente un revêtement assez comparable à ce qui est obtenu sur un acier effervescent. Cependant la couche ζ , irrégulière, n'est pas toujours continue.

Les alliages suivants (10, 15, 20, 25, 33 et 50%Mn) donnent à peu près les mêmes revêtements : une couche δ_1 peu épaisse qui se désagrège pour former une couche biphasée liquide + cristaux; la présence de la phase ζ ne s'observe que pour les plus faibles teneurs en manganèse.

La galvanisation de l'alliage à 75% conduit à la formation d'une couche polyphasée où se mélangent liquide, cristaux de ζ et fines particules.

Dans le cas de l'alliage à 90% nous observons deux couches peu épaisses, ensuite nous trouvons dans le liquide de nombreux cristaux ou mattes rondes. L'interface revêtement-liquide est sinueuse et présente la même allure que l'interface liquide-mattes arrondies.

L'alliage à 95% présente une morphologie identique à ce qui nous obtenons sur du manganèse pur : deux couches dont la seconde de faible épaisseur, l'interface avec le liquide étant crénelée.

A la lumière de ces résultats nous constatons que la gamme d'alliages conduisant à des revêtements fort perturbés s'est élargie lorsque nous avons ajouté du manganèse au bain. Les deux sources de manganèse, l'alliage et le bain, influencent donc très nettement la galvanisation des alliages Fe-Mn. En bain de zinc pur, les alliages à teneur importante en manganèse perturbent le liquide à leur contact. En bain allié l'apport conjugué de manganèse entraîne le même phénomène pour des alliages plus pauvres en manganèse.

Les alliages ne contenant que peu de fer ont un comportement plus proche du manganèse.

b/ Bain saturé en manganèse

Nous avons galvanisé un alliage à 93% de manganèse dans un bain saturé en manganèse pendant 16 minutes. En raison des mauvaises propriétés mécaniques de cet alliage nous l'avons entouré par du fil de fer pour pouvoir l'immerger dans le bain. Nous avons pu analyser une zone où un revêtement commun s'est formé entre l'alliage et le fer.

Nous avons galvanisé le même alliage pendant six heures; nous y avons observé une couche ϵ puis une épaisse couche biphasée $\delta + \delta_1$. Nous avons également utilisé du fil de fer pour attacher cet alliage; entre le revêtement sur l'alliage et celui sur le fer, le liquide contenait de nombreuses mottes d'allure hexagonale que nous avons pu analyser et attribuer à la phase δ_1 .

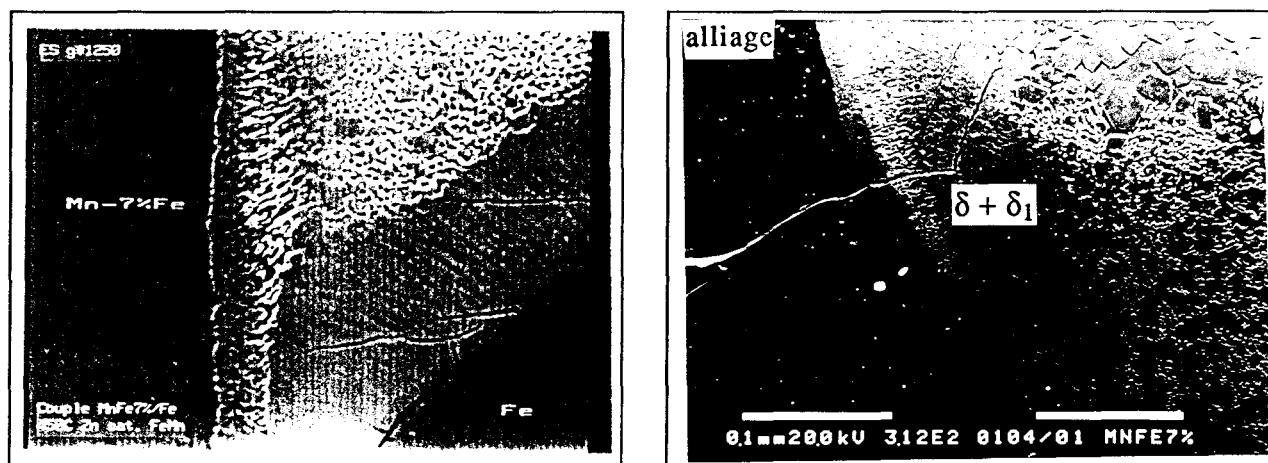


Figure III.12 : Alliages FeMn93% galvanisés en bain saturé en manganèse

III.3. INFLUENCE DU MANGANESE DANS LES ACIERS AU SILICIUM

III.3.1. Etude de la formule de Pelerin

Pelerin [3] introduit un paramètre silicium équivalent en fonction

duquel est étudié l'épaisseur du revêtement obtenu par galvanisation; il est défini comme tel : $Si_{eq} = \%Si + 2,5 \%P$. Si nous examinons bien cette formule, nous constatons qu'elle ne peut être utilisée pour l'ensemble des couples ($\%Si, \%P$) car des valeurs identiques de ce paramètre peuvent représenter des cas bien différents. Ainsi un acier à 0,04%P conduirait à un revêtement normal tandis que dans le cas d'un acier à 0,10%Si nous obtiendrions une morphologie de type Sandelin pour une même valeur du paramètre. Ce paramètre n'établit pas de correspondance entre les teneurs correspondant aux maxima des pics relatifs aux alliages Fe-Si et Fe-P; il n'est donc pas parfaitement adapté à l'étude de toutes les combinaisons $\%Si-\%P$ et ne peut convenir qu'à un domaine de concentrations spécifique et restreint.

La norme NF A 35-503 utilise ce paramètre pour séparer les aciers en classes (I et II) indiquant ceux qui sont galvanisables; cependant l'utilisation d'un autre critère uniquement lié à la teneur en silicium (<0,03 ou 0,04%) réduit le champ d'application de la formule " $\%Si + 2,5 \%P$ " aux teneurs en phosphore supérieures à 0,02%.

Richards [4] introduit quant à lui un critère de galvanisabilité sous la forme d'une courbe délimitant les domaines où la galvanisation est possible ou non. Il y ajoute un autre critère lié à la teneur en seul silicium (<0,04%) qui restreint l'utilisation de son premier critère aux teneurs en phosphore supérieures à 0,01%.

Nous constatons que dans chacune de ces deux approches le phosphore n'est jugé influent qu'au dessus d'une certaine valeur comprise entre 0,01 et 0,02%; par contre le silicium quelque soit sa valeur cumule son influence à celle du phosphore. Le manganèse est pour sa part totalement ignoré malgré des teneurs plus élevées.

Nous constatons donc qu'il n'existe pas de paramètre unique qui puisse

décrire le comportement des aciers contenant silicium et phosphore et les séparer suivant qu'ils sont galvanisables ou non. L'absence de prise en compte du manganèse, principal élément d'alliage des aciers, constitue également une faiblesse dans les diverses descriptions.

III.3.2. Etude statistique

Face à un paramètre Si_{eq} qui n'est pas universel et dont la portée est limitée, nous sommes amenés à définir un paramètre unique qui tienne compte des éléments Si, P et Mn. Pour cela nous utilisons les résultats de Richards [4] en étudiant les 7 aciers qu'il décrit comme galvanisables et appartenant tous à la classe I de la norme précédemment citée. Nous avons choisi d'utiliser ces résultats car ils regroupent plusieurs aciers galvanisables de la même classe et présentent des concentrations dispersées en les trois éléments étudiés. Nous présentons dans le tableau III.13 les compositions des aciers ainsi que les épaisseurs de revêtement après une immersion de 10 minutes à 455°C; ces conditions sont proches de la pratique industrielle.

Nous examinons tout d'abord l'influence du seul silicium sur les épaisseurs. La figure III.14 présente la répartition des épaisseurs en fonction de la teneur en silicium. Les points se situent assez loin de la droite de régression linéaire; de plus celle-ci exhibe une pente négative ce qui est plutôt étonnant. La répartition en fonction du seul phosphore ne donne guère de meilleurs résultats (nous ne la présenterons donc pas).

Si nous prenons comme paramètre la formule de Pelerin (figure III.15), nous obtenons cette fois-ci une pente positive mais plusieurs points sont éloignés de la droite de régression indiquant que ce paramètre n'est peut-être pas très approprié dans notre cas.

Tableau III.13 : Caractéristiques des aciers utilisés par Richards [4]

acier	% Si	% P	% Mn	épaisseur/ μm
1	0,004	0,013	0,130	93
2	0,013	0,024	0,190	87
3	0,009	0,009	0,250	79
4	0,020	0,009	0,394	74
5	0,014	0,019	0,311	79
6	0,028	0,014	0,320	81
7	0,016	0,001	0,310	79

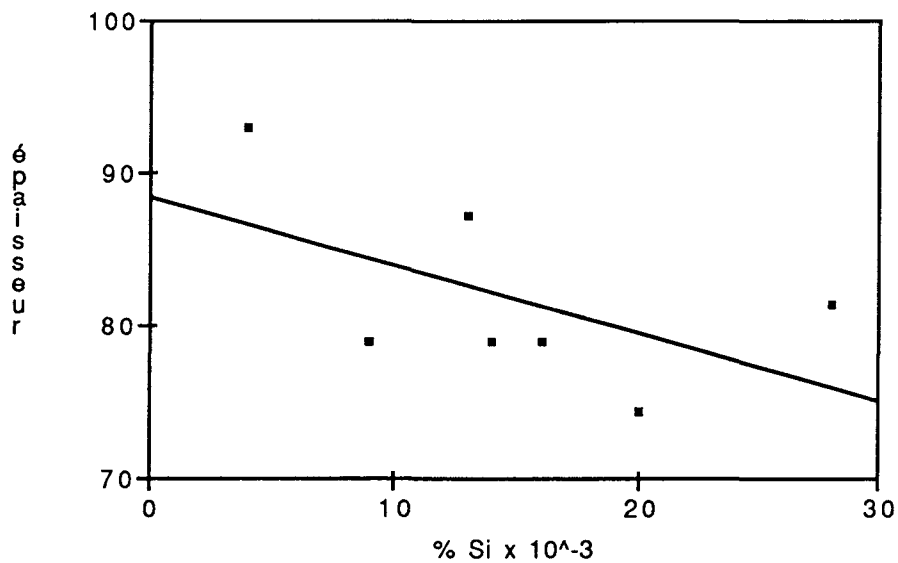


Figure III.14 : Répartition des épaisseurs (en μm)
en fonction de la teneur en silicium de l'acier

En examinant l'influence du seul manganèse, souvent négligé, nous constatons que la corrélation entre l'épaisseur et ce paramètre est bien meilleure que précédemment (figure III.16). Il semble donc que dans le cas de la galvanisation d'aciers de classe I l'influence du manganèse soit

prépondérante comparée à celles du silicium et du phosphore.

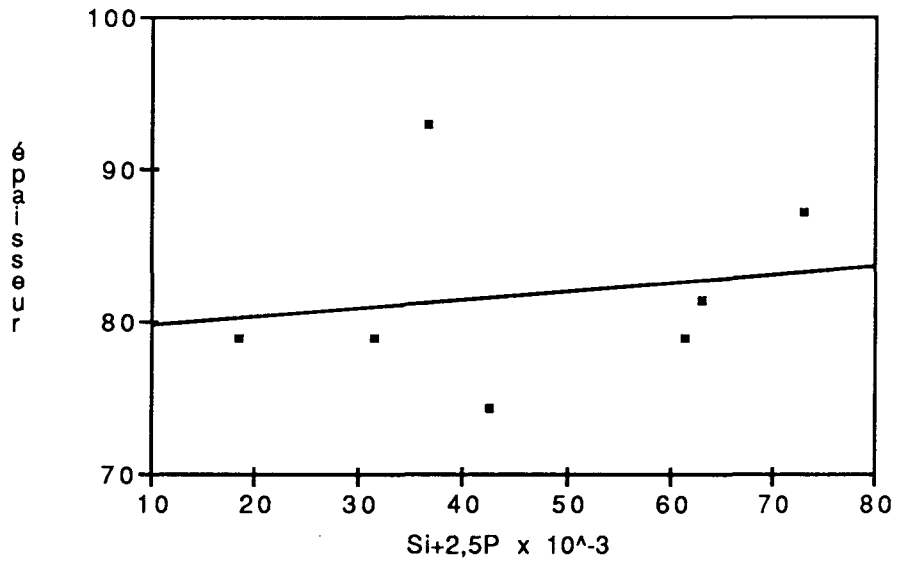


Figure III.15 : Répartition des épaisseurs (en μm) en fonction du paramètre $\text{Si}+2,5*\text{P}$

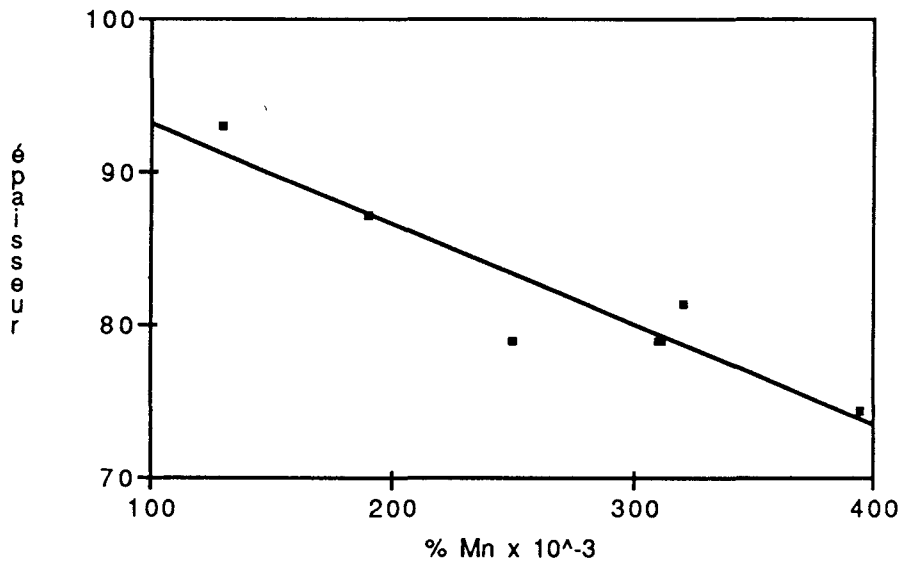


Figure III.16 : Influence de la teneur en manganèse sur les épaisseurs de revêtement (en μm)

Nous examinons maintenant l'influence conjuguée des trois éléments; en l'absence d'idée préconçue sur la nature réelle de l'expression à rechercher nous avons choisi d'utiliser une forme polynomiale. Elle a l'avantage d'être simple et d'engendrer quatre inconnues à déterminer, nombre conciliant le peu de résultats sur lesquels s'appuient l'étude entreprise et les influences respectives des éléments à mettre en évidence. Nous constaterons une bonne corrélation entre la formule obtenue et les résultats expérimentaux, argument en faveur de la forme polynomiale.

Ainsi en effectuant une régression multiple prenant en compte les trois éléments nous obtenons une formule donnant l'épaisseur en fonction des différentes teneurs : $\text{ép}(\mu\text{m}) = 100 + 275*\%Si + 0,606*\%P - 83,3*\%Mn$. Au regard de cette formule le phosphore ne semble jouer aucun rôle dans cette gamme d'aciers (à $\%P < 0,025\%$), particularité qui se dégageait déjà dans le critère proposé par Richards ou dans la norme NF A 35-503; par contre le silicium et le manganèse ont des effets antagonistes. Compte tenu de la faible dispersion des teneurs en silicium (et de leurs faibles teneurs si nous les comparons au manganèse), l'élément prédominant semble encore une fois être le manganèse; les coefficients qui leur sont affectés dans l'équation étant du même ordre de grandeur.

La figure III.17 présente la répartition des épaisseurs en fonction du paramètre silicium équivalent découlant de la formule obtenue (coefficients divisés par 275). Nous obtenons des valeurs négatives du paramètre marquant fortement l'antagonisme des influences respectives du silicium et du manganèse ainsi que le caractère décisif du manganèse. La corrélation entre les deux classes de valeurs semble correcte, nous disposons là d'un nouveau paramètre pour l'étude de la galvanisation d'aciers de classe I.

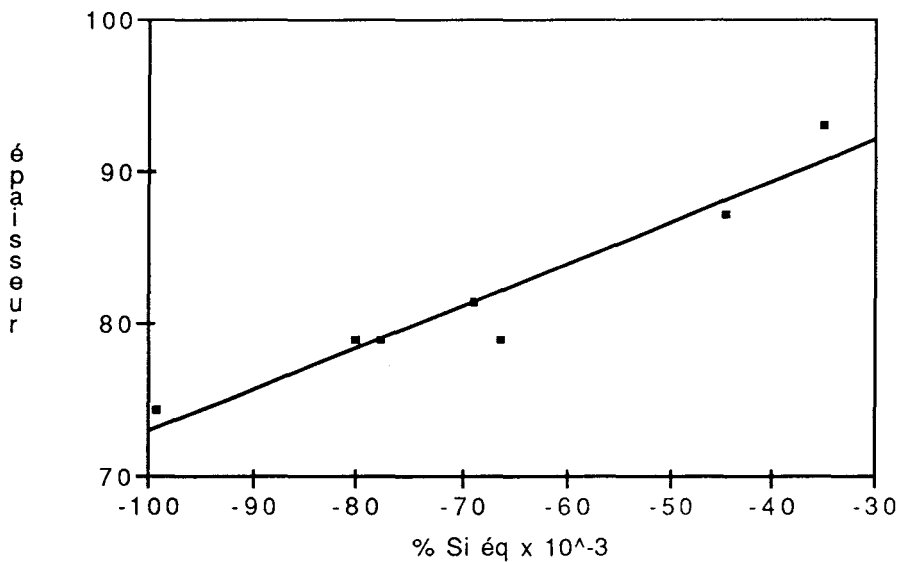


Figure III.17 : Evolution de l'épaisseur (en μm) en fonction du paramètre calculé par régression

Le résultat obtenu ci-dessus semble pourtant en contradiction avec les résultats de Wiester qui obtenait une augmentation de la réactivité avec des teneurs croissantes en manganèse. Toutefois les paramètres étudiés ne sont pas les mêmes : d'un côté la perte en fer, de l'autre l'épaisseur totale du revêtement; de plus les durées d'immersion différent et les alliages utilisés par Wiester contenaient moins de 0,01% Si.

Une étude plus approfondie, reposant sur un très grand nombre d'aciers traités de façon identique, serait donc nécessaire pour déterminer la véritable influence du manganèse dans ce type d'aciers. Par ailleurs notre étude porte sur des aciers dont les teneurs en phosphore sont limitées, une plus grande diversité des teneurs en cet élément devrait être examinée.

III.3.3. Aciers à plus forte teneur en manganèse

Nous avons élaboré deux alliages Fe-Mn-Si (dont les analyses sont

présentées dans les annexes). Nous voulions savoir si une plus forte teneur en manganèse dans l'acier pouvait modifier ou même annuler l'influence du silicium. La concentration visée en manganèse est de l'ordre de 4%; une telle teneur étant capable de supprimer le domaine d'attaque linéaire [2] à plus haute température (dans le cas d'alliages Fe-Mn), elle nous a paru appropriée; quant au silicium nous avons recherché des teneurs de l'ordre de 0,1 et 0,3%. Les analyses effectuées sur les alliages ont montré une bonne concordance entre valeurs visées et celles obtenues.

L'alliage contenant 0,1% de silicium, galvanisé seize minutes en bain de zinc pur, conduit à une morphologie de type hypo-Sandelin ou à un mélange liquide + cristaux suivant les endroits.

La galvanisation de ce même alliage en bain additionné de 1% de manganèse conduit également à deux morphologies différentes. Nous pouvons ainsi observer une couche biphasée liquide + δ_1 (comparable à ce que produit la galvanisation de nombreux alliages Fe-Mn dans un tel bain) ou une couche δ_1 suivie d'une couche biphasée (liquide + ζ).

Nous avons galvanisé l'alliage contenant 0,3% de silicium en bain de zinc pur. Au bout de quatre minutes, le revêtement développé sur cet alliage est constitué d'une couche biphasée (liquide + ζ). La taille des cristaux de ζ décroît à l'approche du liquide. Après seize minutes nous observons une couche sombre contre le substrat, puis une couche biphasée (liquide + ζ) ayant même allure que précédemment. L'analyse de la couche sombre la place dans le domaine de la phase δ_1 avec un peu de silicium et de manganèse (<1at.%).

La galvanisation de cet alliage en bain additionné de 1% de manganèse conduit à une morphologie différente puisque le revêtement est constitué

d'une couche biphasée (δ_1 + liquide) après 4 ou 16 minutes d'immersion. Cette morphologie est à mettre en rapport avec nos galvanisations d'alliages Fe-Mn pour lesquelles nous avons rencontré ce phénomène, mais pour des de teneurs en manganèse légèrement plus élevées.

Nous constatons donc que la présence de manganèse dans un acier contenant également du silicium peut influencer la morphologie obtenue. Cependant la galvanisation en bain additionné de 1% de manganèse de ces alliages conduit à un revêtement qui n'est pas formé de couches compactes de façon analogue à la galvanisation de nombreux alliages Fe-Mn. Le silicium intervient également puisque la teneur en manganèse est inférieure à celles des alliages présentant ce phénomène. Ainsi les deux éléments d'addition et la teneur du bain concourent à la formation d'un tel revêtement en modifiant la composition du liquide à proximité du substrat. De plus amples recherches seraient utiles pour déterminer s'il est possible d'obtenir un revêtement de type hypo-Sandelin par galvanisation d'alliages contenant silicium et manganèse en proportions adéquates.

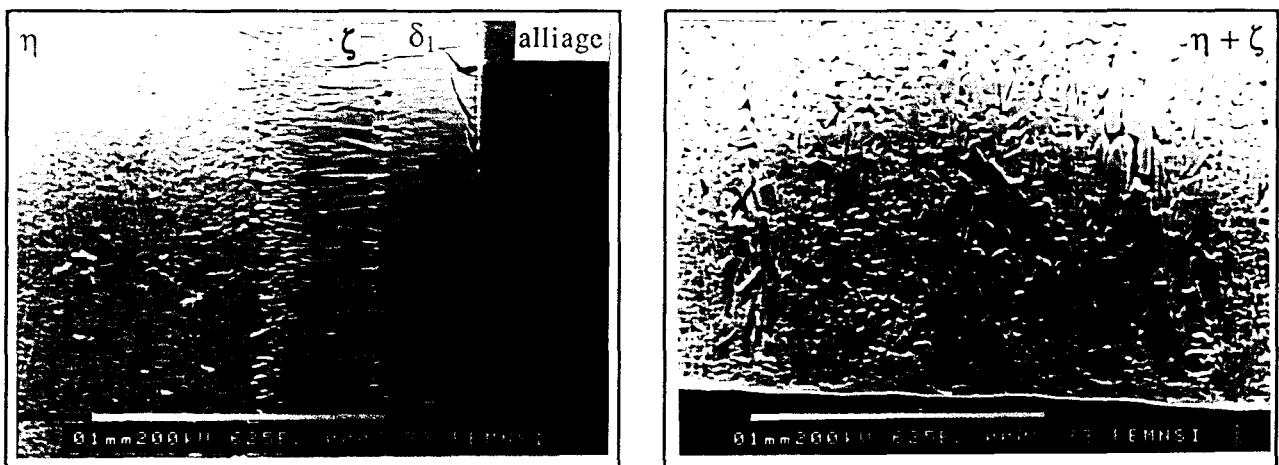
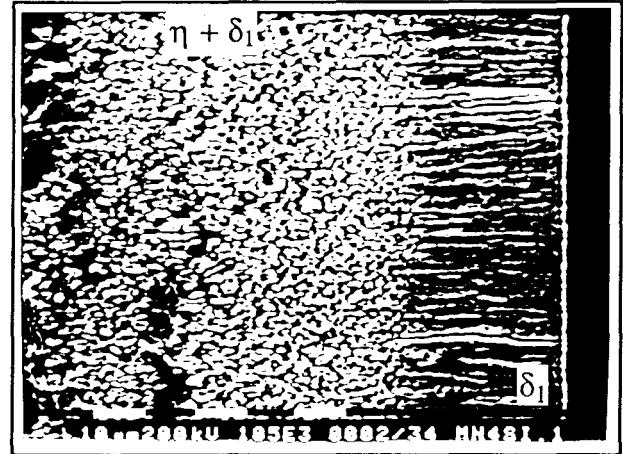
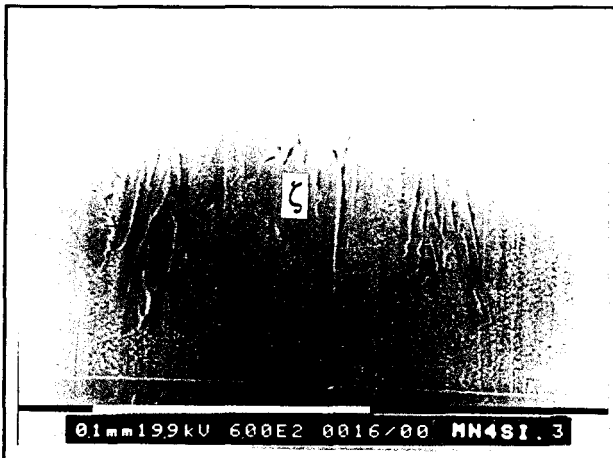


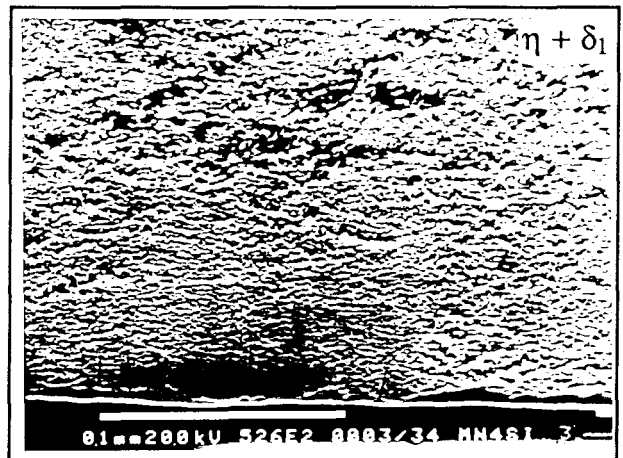
Figure III.18 : Revêtements obtenus par galvanisation d'alliages Fe-Mn-Si
a/ Alliage Fe-Mn4%-Si0,1% en bain de zinc pur



b/ Alliage Fe-Mn4%-Si0,1% en bain de zinc contenant 1% de manganèse



c/ Alliage Fe-Mn4%-Si0,3%
en bain de zinc pur



d/ Alliage Fe-Mn4%-Si0,3%
en bain contenant 1% de manganèse

Figure III.18 : Revêtements obtenus par galvanisation d'alliages Fe-Mn-Si

III.4. AUTRES TYPES DE REVETEMENTS

III.4.1. Revêtements obtenus après recuit

Le but de ces expériences est l'obtention de couches moins riches en zinc à la surface de substrats Fe-Mn; nous éliminerons donc l'apport continu de

zinc rencontré en galvanisation pour y parvenir. En effet dans le cas de galvanisations, même de longues durées, les seules couches d'épaisseurs notables (sur substrat de fer) sont δ_1 et ζ .

Dans une première étape nous galvanisons nos alliages, puis les plaçons dans des ampoules sous vide et leur faisons subir un traitement thermique destiné à faire diffuser le fer et le manganèse dans le revêtement. Ce traitement est divisé en deux périodes : la première à 400°C et la seconde à 450°C; la première étape permet d'éviter la fusion du zinc en surface.

Nous avons d'abord fait subir le même traitement à deux échantillons : un alliage à 25% et un autre à 33%Mn. Ces alliages ont été galvanisés pendant seize minutes dans un bain de zinc pur puis ont subis en ampoule un traitement de 21 heures à 400°C suivi de 24 heures à 450°C (plus une heure de montée en température entre les deux étapes). Nous les avons ensuite trempés et découpés pour observation.

Les morphologies observées sur les deux alliages sont globalement les mêmes : une fine couche sombre biphasée, puis seule reste la matrice qui compose la deuxième couche. Une troisième couche plus épaisse constitue le reste du revêtement.

Nous avons analysé les différentes couches de ces deux échantillons. Les petites surfaces sombres de la couche biphasée présentent une teneur en fer de 25 at.% et de 6 at.% en manganèse, l'analyse de la deuxième couche révèle des compositions plus faibles en fer (19 at.%) et en manganèse (4 at.%). La teneur en manganèse de la troisième couche n'est que légèrement plus faible contrairement à celle en fer qui chute à 12 at.%.

Les analyses effectuées sur le revêtement de l'alliage à 33% fournissent des valeurs proches de celles obtenues précédemment. Nous retrouvons les mêmes teneurs en fer, des teneurs en manganèse légèrement supérieures (de 1 ou 2at.%) et des teneurs en zinc qui sont donc légèrement inférieures.

Ces analyses peuvent être comparées avec les domaines d'existence des différentes phases du système Fe-Zn. Nous trouvons ainsi les mêmes concentrations en fer que dans les phases Γ_1 , Γ_2 et δ_1 , des teneurs en zinc plus faibles mais compensées par celles en manganèse. Il semble donc qu'il s'agisse des mêmes phases présentant des domaines d'existence relativement étendus. Nous regroupons les analyses effectuées sur ces deux revêtements dans le triangle de compositions de la figure III.19.

Nous avons ensuite réalisé une autre série d'essais en augmentant la durée du traitement : 44 heures à 400°C suivi de 50 heures à 450°C. Ce traitement a été effectué sur un alliage à 50% galvanisé seize minutes et sur des alliages à 15, 33, 95% ainsi que sur du Mn pur galvanisés 30 minutes.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour analyser le revêtement sur l'alliage à 33%. La couche extérieure nous fournit le diffractogramme de la phase δ_1 ; après polissage, nous obtenons les pics de la phase Γ_2 ; ces informations sont en bon accord avec les analyses effectuées sur un précédent échantillon du même alliage.

L'alliage à 50% présente de façon intermittente une première couche sombre (peu épaisse) contre le substrat, analogue à celle observée sur l'alliage à 33%. Nous obtenons ensuite deux couches différentes.

L'alliage à 95% conduit à la formation de trois couches différentes; la couche superficielle a été identifiée, par diffraction des R.X., à une phase ϵ .

Nous observons sur le manganèse une petite couche contre le substrat, le reste du revêtement constituant une autre couche.

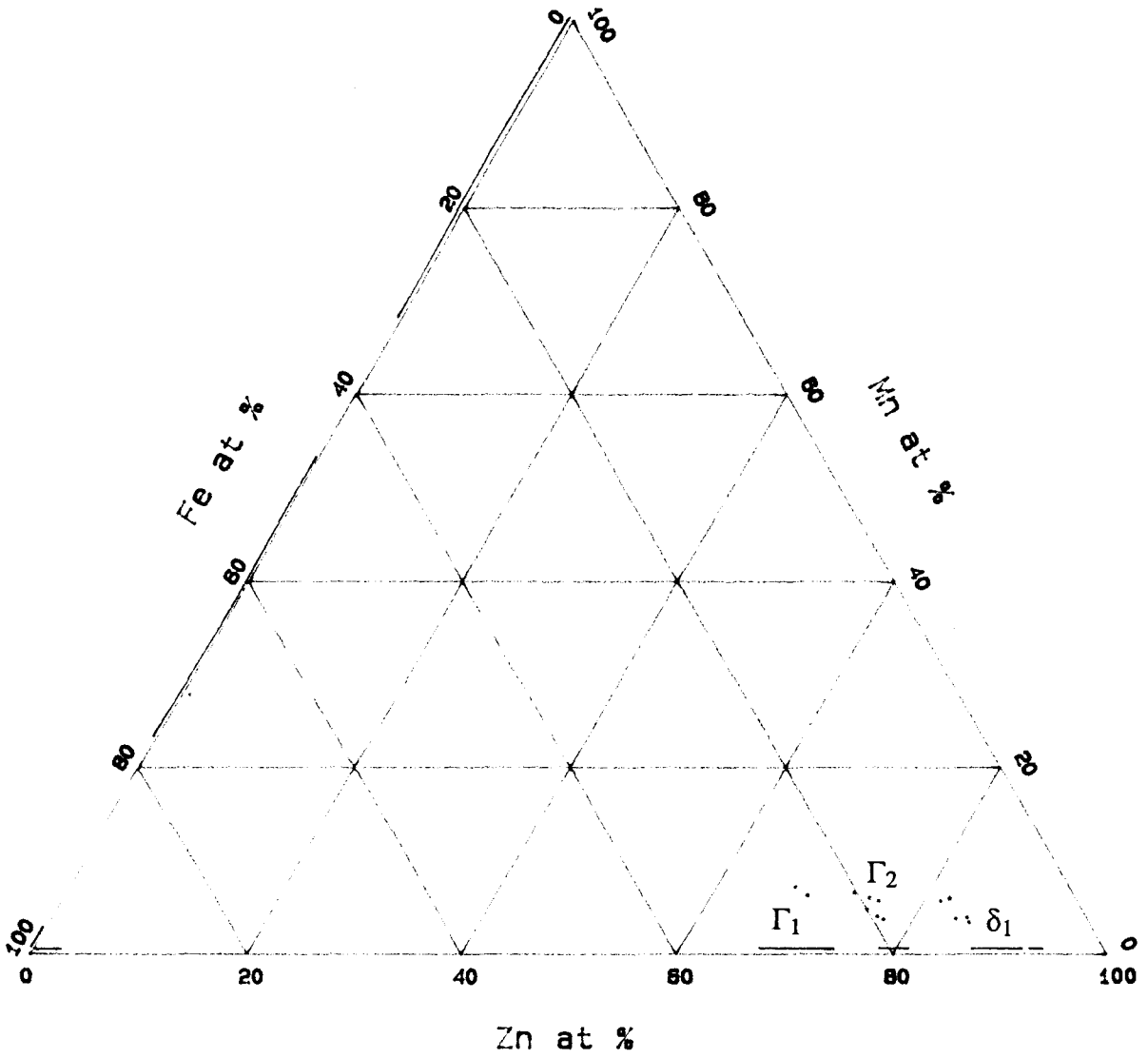
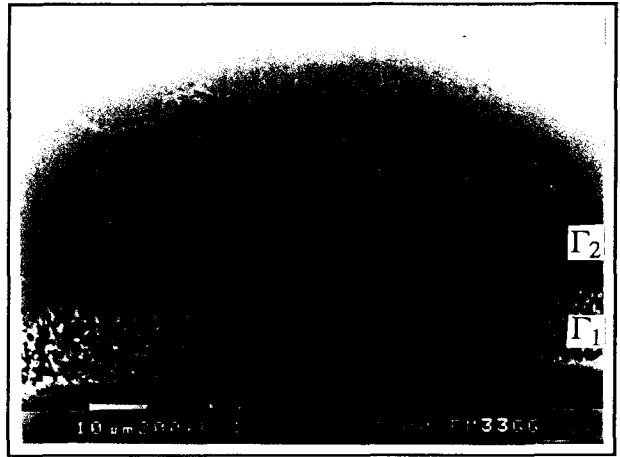
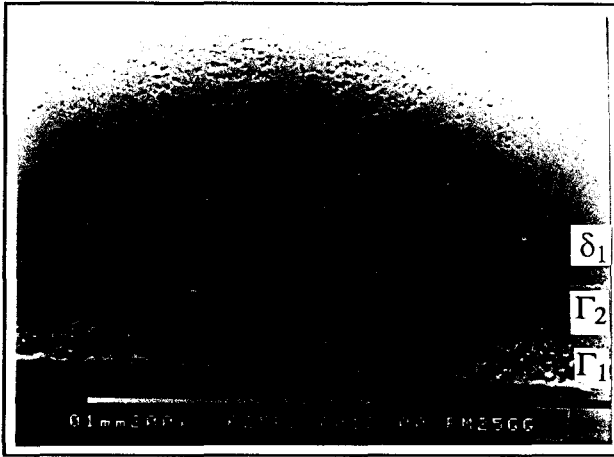


Figure III.19 : Recuit d'alliages galvanisés (25 et 33%Mn), analyses effectuées

Ce traitement a été effectué sur des alliages à 60, 75, 85 et 90%Mn galvanisés 30 minutes ainsi que sur des alliages à 50, 60, 75, 85 et 90% également galvanisés 30 minutes, mais en bain contenant 1% de manganèse. La durée du recuit a été portée à 48 heures à 400°C suivi de 120 heures à 450°C.

Comme précédemment l'alliage à 50% présente deux couches. Après polissage et analyse par diffraction des rayons X, nous avons pu attribuer la couche externe à la phase δ_1 . Le revêtement s'étant décollé facilement du substrat, nous avons également utilisé la diffraction des rayons X pour identifier la première couche qui s'est révélée être de structure Γ_2 .

L'analyse des revêtements obtenus sur les alliages à 50% ne montre que peu de différences malgré les nuances de bains utilisés lors de l'étape de galvanisation. La composition du bain n'affecte que peu la galvanisation de cet alliage. Pour chacun des deux échantillons, nous avons analysé le substrat à proximité du revêtement ainsi que les deux couches en nous intéressant surtout aux variations de composition lors de la traversée des interfaces. Les analyses effectuées sont reportées sur le triangle de la figure III.20. Nous constatons une extension du domaine δ_1 vers des teneurs plus faibles en zinc (jusque 80at.%) et une large solubilité du manganèse dans cette phase (8 at.%). La solubilité du manganèse dans la phase Γ_2 se révèle encore plus grande (elle dépasse 17at.%), le manganèse remplaçant essentiellement le zinc dans cette phase puisque les analyses en fer sont toujours proches de 20at.%.

L'alliage FeMn60% qui avait été préalablement galvanisé en bain de zinc pur présente une première couche où deux phases coexistent; la phase

minoritaire se présente sous forme de bâtonnets pouvant être en contact avec la deuxième couche. Cette deuxième couche est épaisse, biphasée dans sa partie la plus éloignée du substrat où nous trouvons de petites inclusions. La diffraction des rayons X nous a seulement permis d'identifier la matrice à la phase δ_1 . L'analyse de cette zone montre un équilibre entre la phase δ_1 (contenant 10at.%Mn et 5at.%Fe) et une autre phase (contenant 16at.%Mn et 3at.%Fe). Le revêtement nous a permis de déterminer un domaine triphasé du diagramme ternaire par l'analyse des trois phases situées autour de l'interface séparant les première et seconde couches. L'analyse des bâtonnets de la première couche permet de les attribuer à la phase Γ_2 . La couche supérieure correspond à la phase δ_1 . Par contre, la troisième phase formant l'essentiel de la première couche ne peut être identifiée par la seule analyse.

Les autres analyses effectuées permettent d'apprécier l'étendue des différents domaines monophasés. Par microscopie électronique, une fine couche supplémentaire a pu être décelée contre le substrat (elle sera plus visible dans le cas d'un dépôt en phase vapeur). Sa composition (35at.%Mn et 40at.%Zn) est représentée dans le triangle de la figure III.21 ainsi que les autres points d'analyse.

L'alliage FeMn75% (préalablement galvanisé en bain de zinc pur) présente une fine couche à sa surface puis une couche plus épaisse qui devient biphasée par la suite. Cette couche conduit à des analyses très proches de la phase non identifiée du précédent échantillon. Les inclusions de sa partie biphasée correspondent à la phase δ_1 . Les analyses sont reportées dans le triangle de la figure III.22.

L'alliage FeMn85% (préalablement galvanisé en bain de zinc pur) présente une fine couche contre le substrat (41 at.%Zn et 47 at.%Mn), une deuxième couche peu épaisse (41 à 55 at.%Zn), une troisième (72 à 80 at.%Zn) qui correspond au domaine non identifié des précédents échantillons.

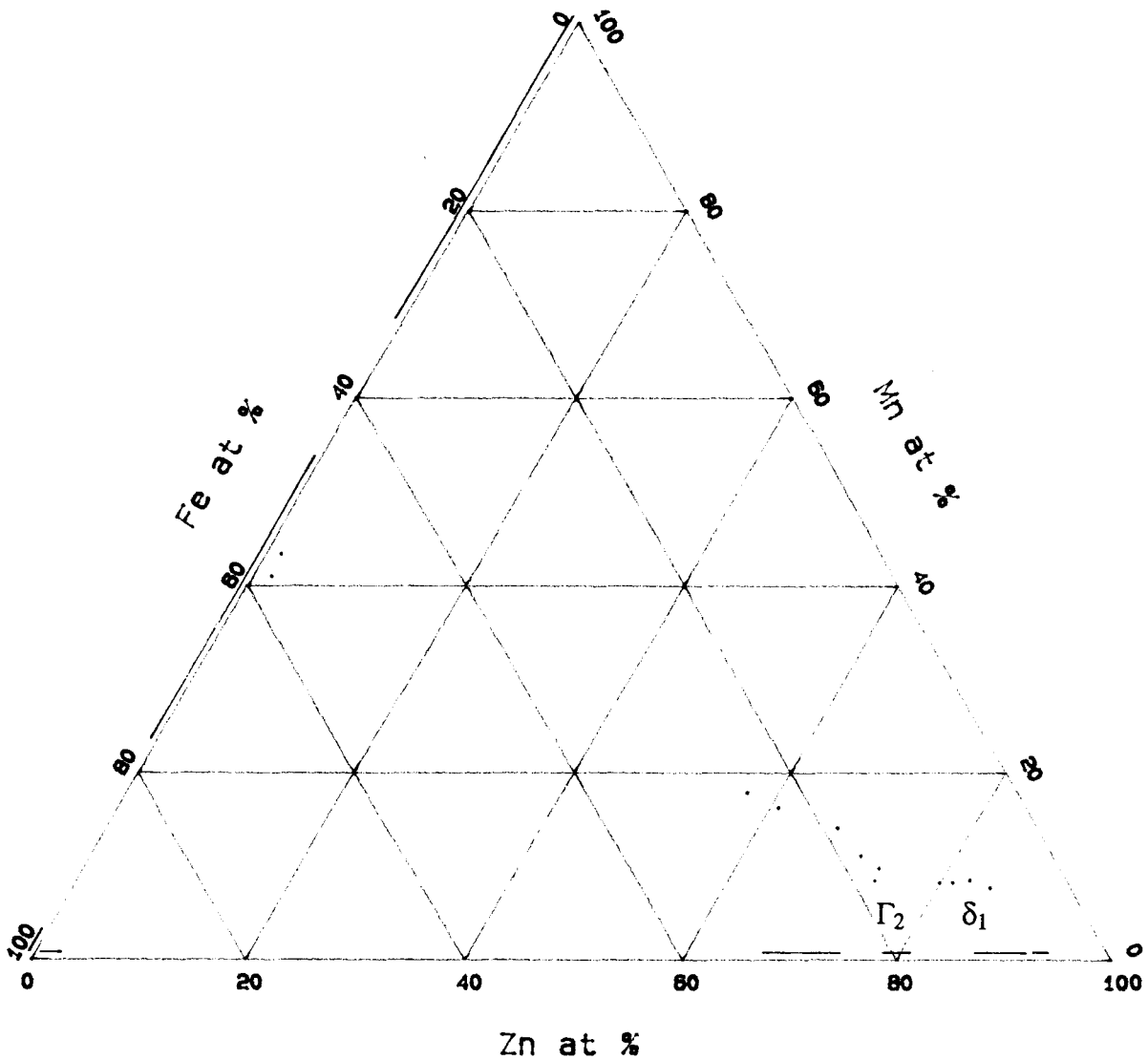


Figure III.20 : Recuit d'alliages FeMn50% galvanisés, analyses effectuées

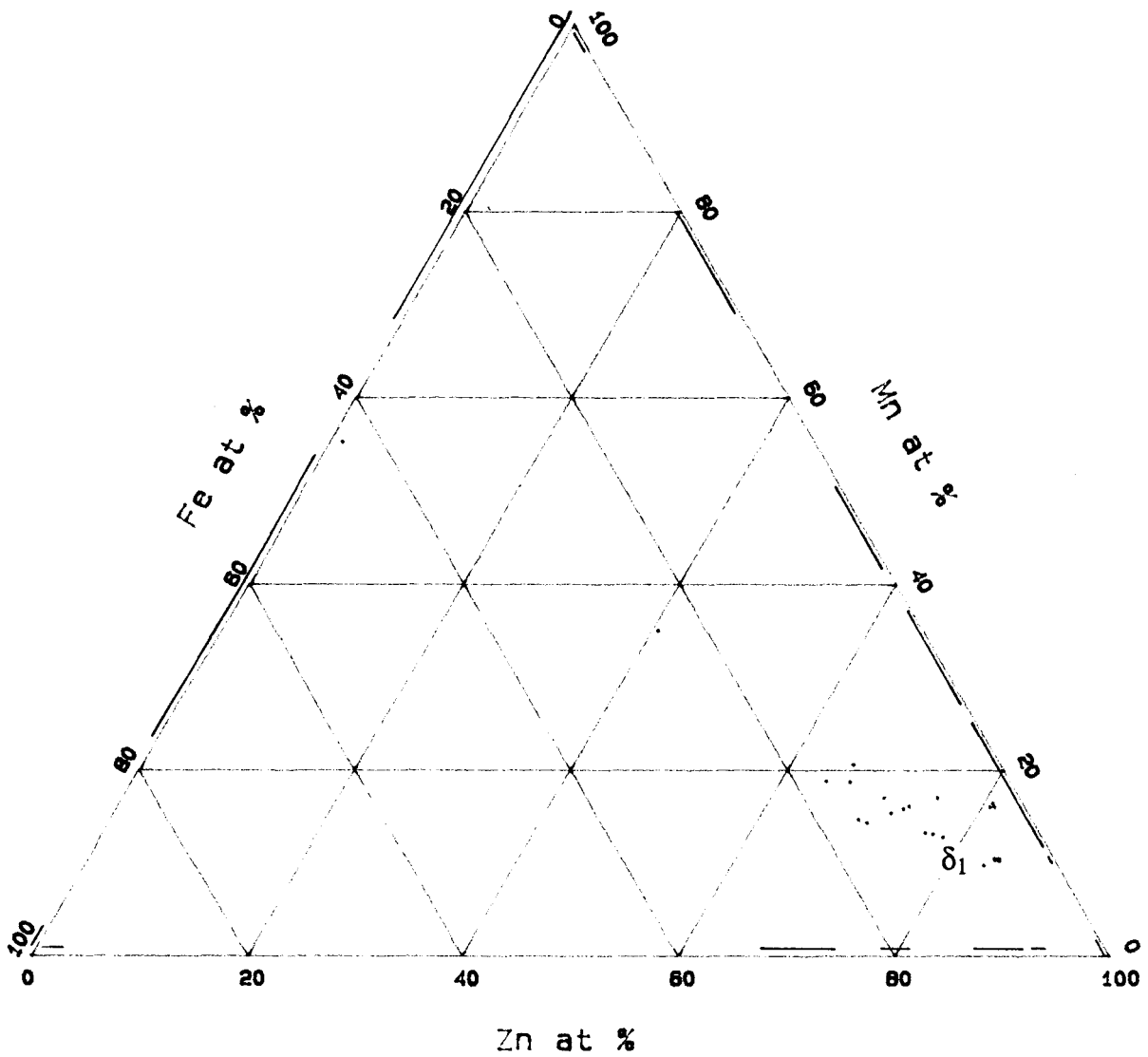
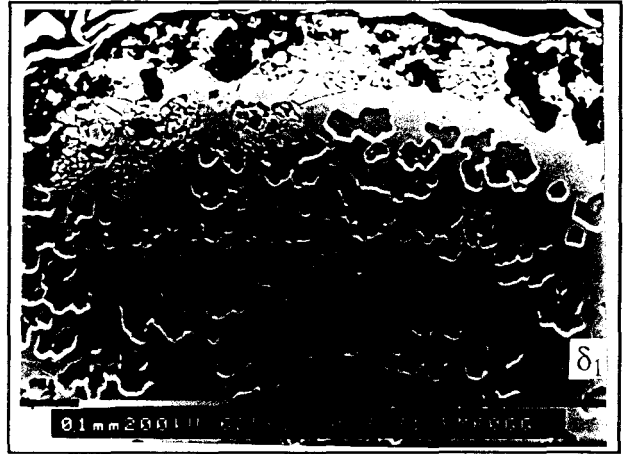
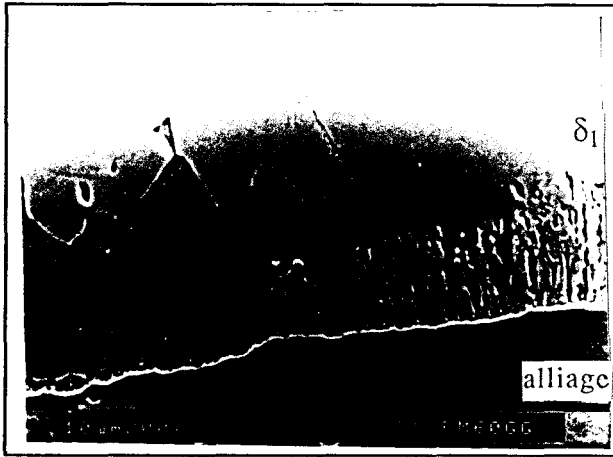


Figure III.21 : Recuit d'un alliage FeMn60% galvanisé.
Micrographies électroniques et analyses effectuées

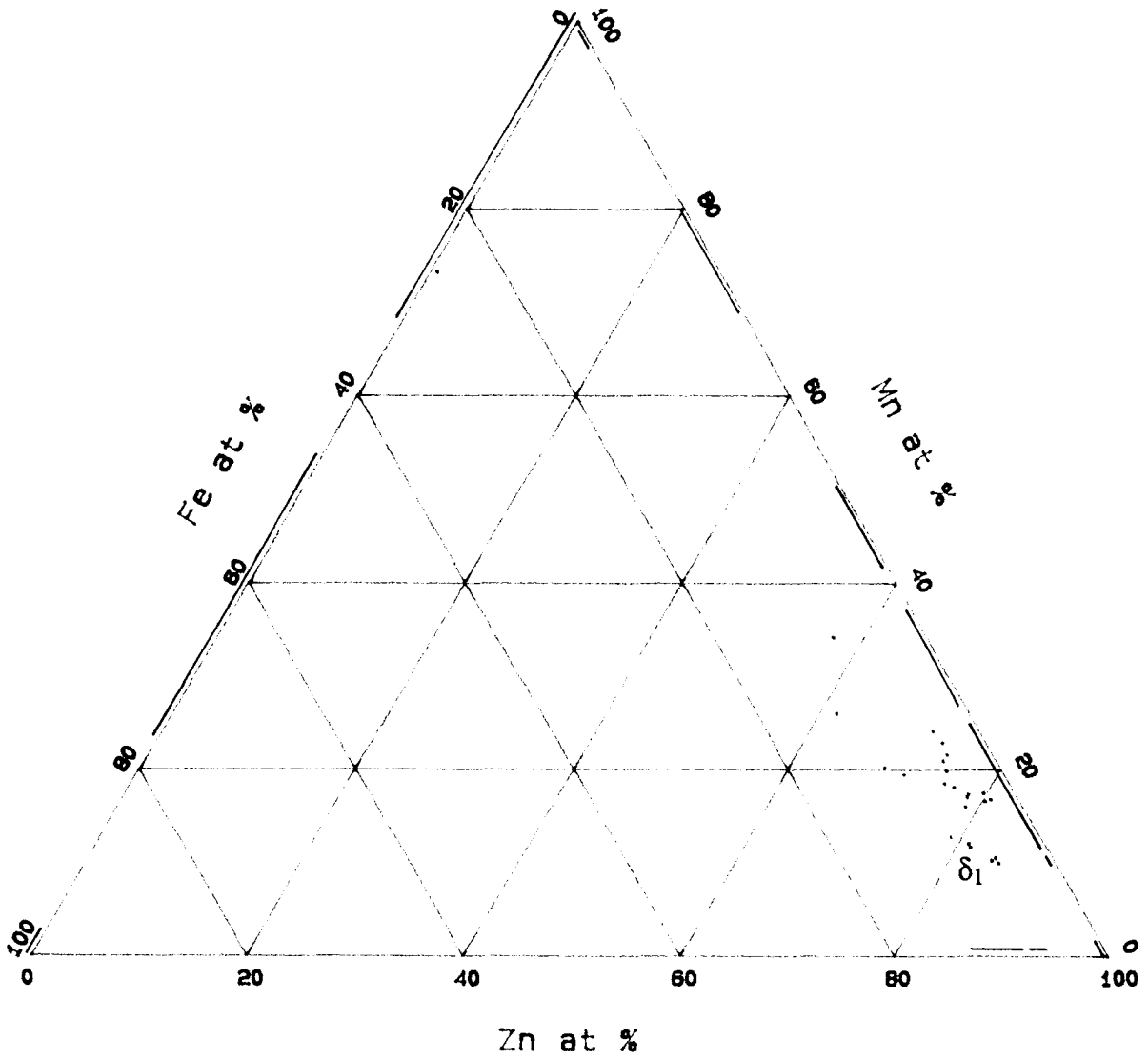
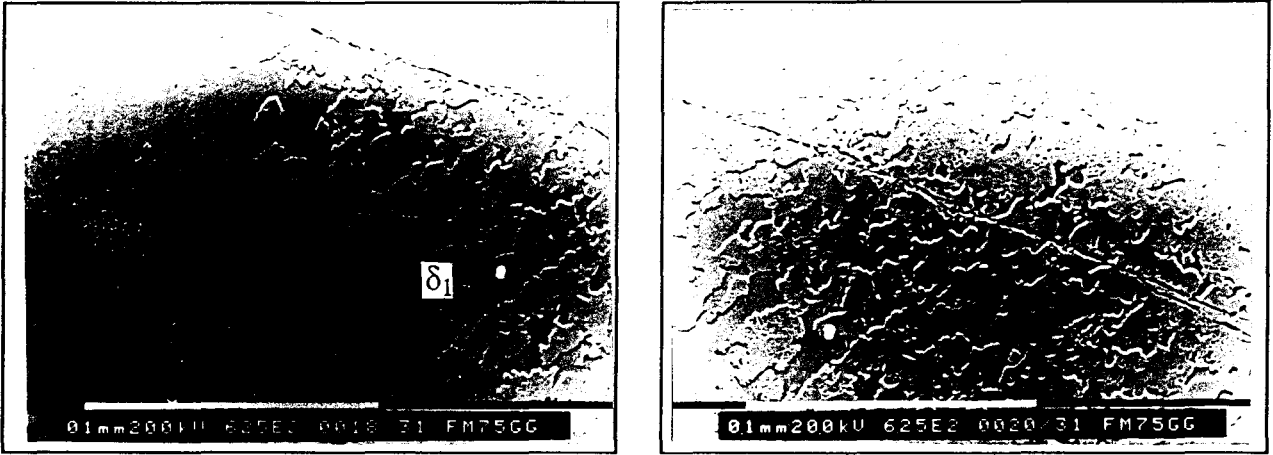


Figure III.22 : Recuit d'un alliage FeMn75% galvanisé.
Micrographies électroniques et analyses effectuées

Celle-ci devient biphasée en raison d'une interface très découpée avec la 4^o couche dans laquelle sont inclus de petits cristaux. Nous avons pu mettre en évidence le passage d'un type de domaine à un autre, à l'intérieur de cette dernière couche, grâce à une légère différence de teinte et à un changement (bien que réduit) de composition entre deux domaines voisins. Les analyses effectuées dans cette zone permettent la mise en évidence d'un domaine triphasé dans le diagramme; la matrice correspond à la phase δ_1 et les cristaux qui y sont inclus à la phase ϵ_2 (ne contenant que très peu de fer) et au domaine non identifié des précédents échantillons. Les analyses effectuées sont reportées dans le triangle de compositions de la figure III.23.

L'alliage FeMn90% (préalablement galvanisé en bain de zinc pur) présente contre le substrat une fine couche contenant de 30 à 37 at.%Zn. Les premières couches (de plusieurs échantillons) fournissent des analyses se rapprochant (suivant des teneurs croissantes du substrat) du domaine β -Mn du système Mn-Zn. Cet échantillon présente ensuite une couche plus épaisse dont les analyses sont proches de ϵ du binaire Mn-Zn. L'interface avec la couche suivante est assez découpée et permet de situer un domaine biphasé entre la phase non identifiée et la phase ϵ_1 . Vers l'extérieur du revêtement la couche devient biphasée; les inclusions ont pu être analysées et attribuées à la phase ϵ_2 . Au regard de toutes ces analyses nous constatons que le domaine que nous n'avons pas identifié correspond à un composé ternaire; il ne peut être rattaché à aucune phase des systèmes binaires puisqu'il présente des équilibres avec celles-ci. Les analyses effectuées sont reportées dans le triangle de compositions de la figure III.24.

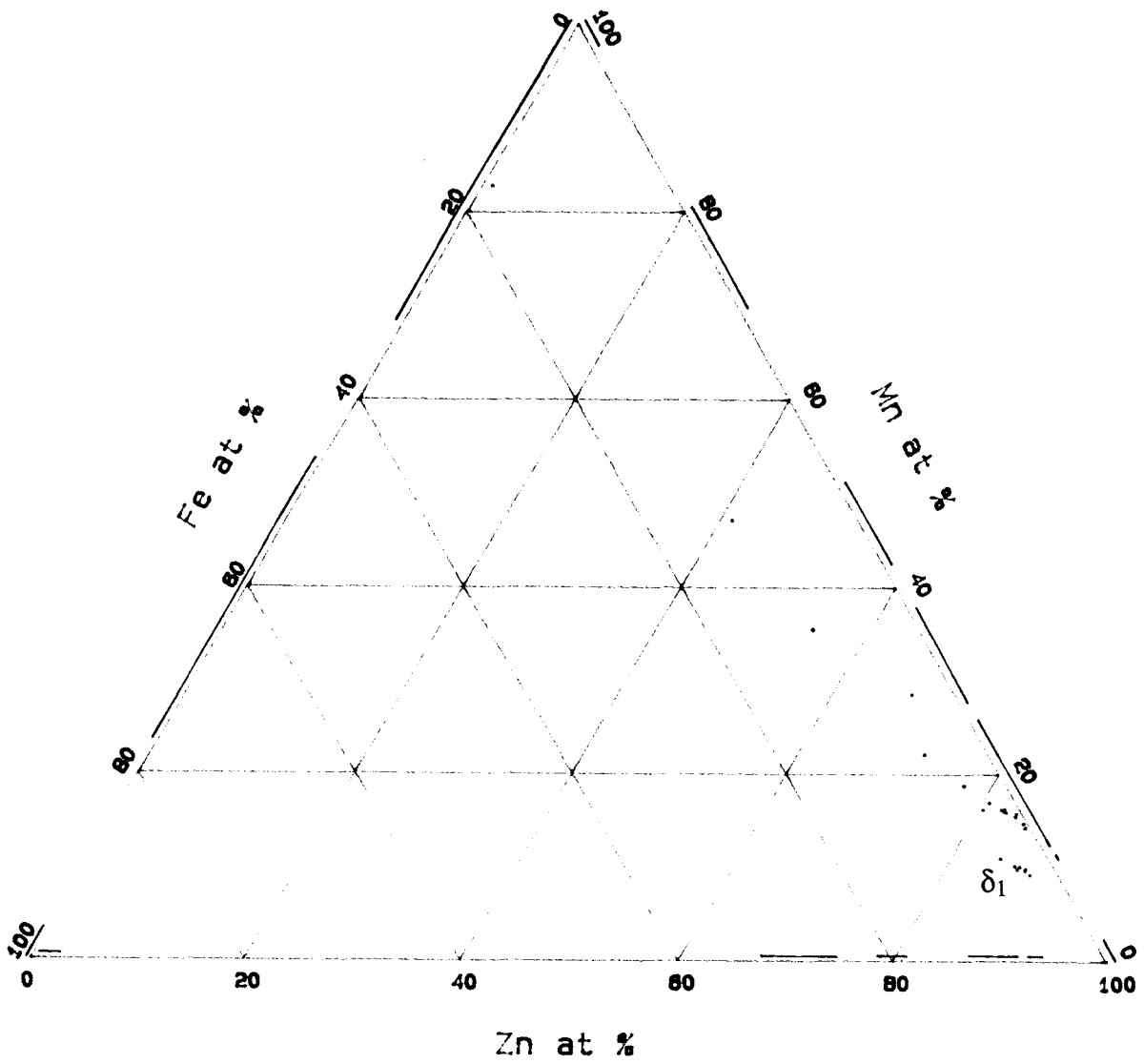
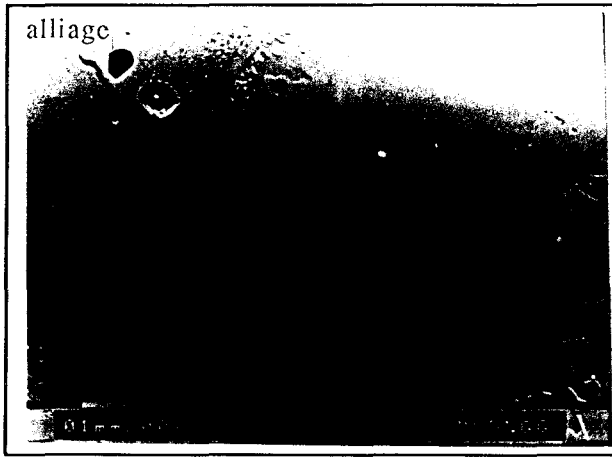


Figure III.23 : Recuit d'un alliage FeMn85% galvanisé.
Micrographies électroniques et analyses effectuées

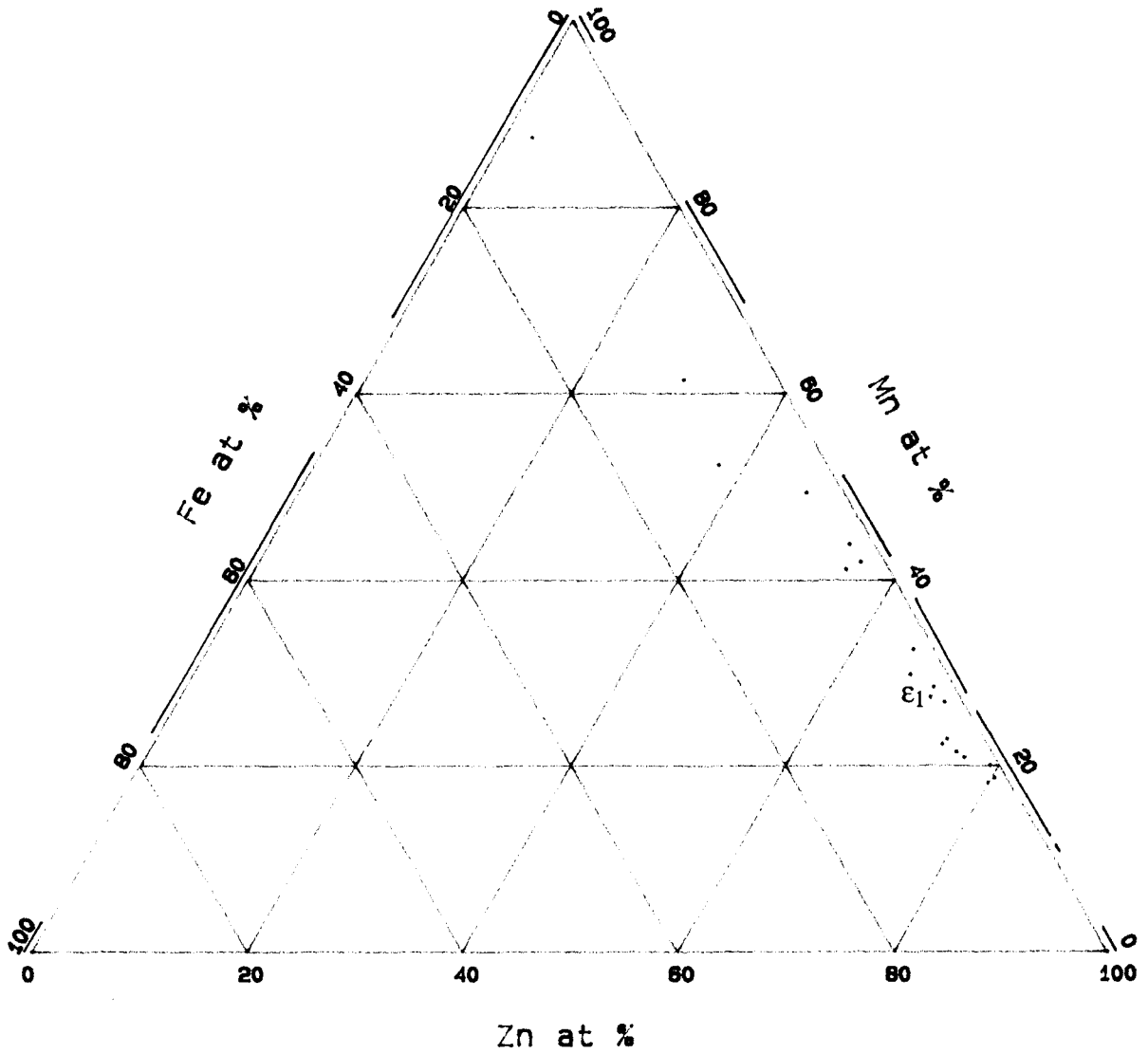
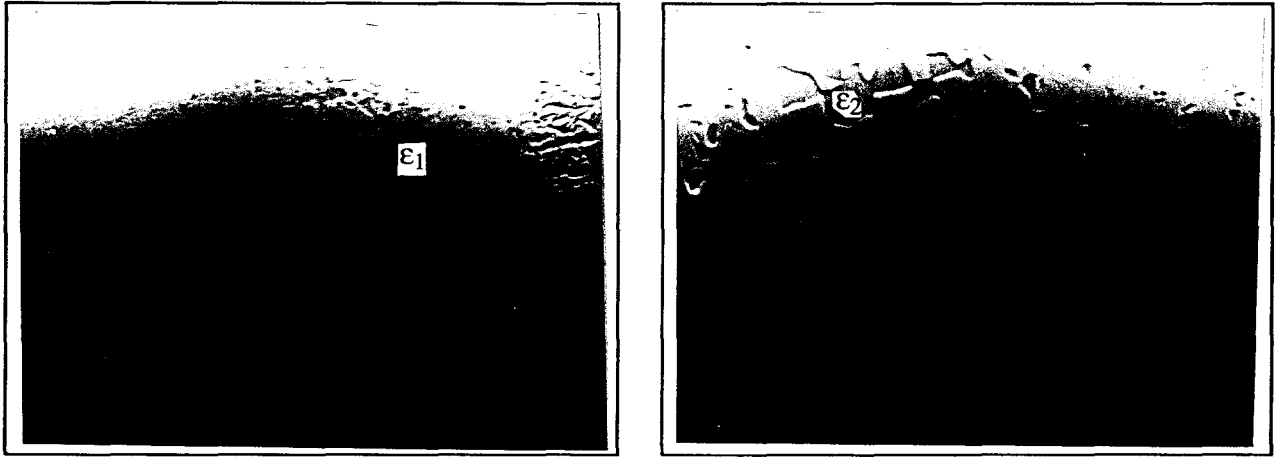


Figure III.24 : Recuit d'un alliage FeMn90% galvanisé.
Micrographies électroniques et analyses effectuées

III.4.2. Dépôts en phase vapeur

Cette technique est basée sur le transport en phase vapeur de zinc d'une source froide vers un substrat placé dans une zone plus chaude. L'expérience est réalisée en ampoule sous vide placée dans un four qui impose un gradient thermique dans l'ampoule. Du côté froid de cette ampoule se trouve le zinc, de l'autre le substrat; le zinc se place en équilibre avec sa vapeur et impose une pression de zinc dans toute l'ampoule, pression fonction de sa température. Du côté chaud de l'ampoule cette pression est inférieure à celle que produirait du zinc et impose alors une activité en zinc à la surface du substrat. C'est ainsi que se développe un revêtement sur le substrat dont nous pouvons contrôler la composition (ou l'activité en zinc) à la surface par la température du zinc placé dans la zone froide.

Nous avons appliqué cette méthode à des substrats de manganèse ou d'alliages Fe-Mn à la température de 450°C. Constatant que la formation du dépôt était lente, nous avons procédé à des expériences d'une durée de l'ordre de la semaine fournissant des dépôts d'environ 50 μm .

Le dépôt formé sur du manganèse pur présente trois couches. Conformément au diagramme de phase le manganèse n'accepte que très peu de zinc, les analyses effectuées dans la première couche donnent des valeurs comprises entre 19 et 30 at.%Zn correspondant au domaine β -Mn bien que son extension dans le diagramme de phase soit légèrement différente. La deuxième couche s'étend de 50 à 58 at.%Zn, la troisième donnant des valeurs proches de 60%; ces deux dernières couches correspondent donc aux domaines ϵ et ϵ_1 assez mal définis dans le diagramme existant.

Les dépôts sur les alliages Fe-Mn ont été effectués en portant le zinc à 446°C (les alliages à 450°C) ce qui correspond à une activité en zinc imposée de l'ordre de 0,895 (référence : le zinc liquide).

Le dépôt formé sur un alliage FeMn90% est également constitué de trois couches. L'alliage ne s'est enrichi en zinc que très faiblement; la première couche possède une grande extension dans le diagramme ternaire puisqu'elle s'étend de 25 à 55 at.%Zn; elle voit sa teneur en fer augmenter à l'approche de la deuxième couche atteignant jusqu'à 12%. La teneur en fer est nettement plus faible (environ 4%) dans les deux autres couches proches de la section Mn-Zn du diagramme. La transition entre les deux dernières couches s'effectue à des compositions légèrement supérieures en zinc que dans le cas du manganèse. Nous regroupons les analyses effectuées sur les échantillons de manganèse et de FeMn90% en les reportant dans le triangle de compositions de la figure III.25.

Le dépôt formé sur l'alliage FeMn85% présente trois couches de caractéristiques analogues : l'enrichissement de l'alliage en zinc est très faible; l'extension de l'intervalle de compositions de la première couche est important (de 26 à 39 at.%Zn), l'accroissement de la teneur en fer atteignant 18 at.% à proximité de la deuxième couche. La teneur en fer chute lors du passage à la deuxième couche où elle ne dépasse plus 5 at.%. Nous constatons de nouveau un décalage de la transition entre les deux dernières couches vers des teneurs en zinc plus élevées. Les points d'analyse obtenus sont reportés figure III.26.

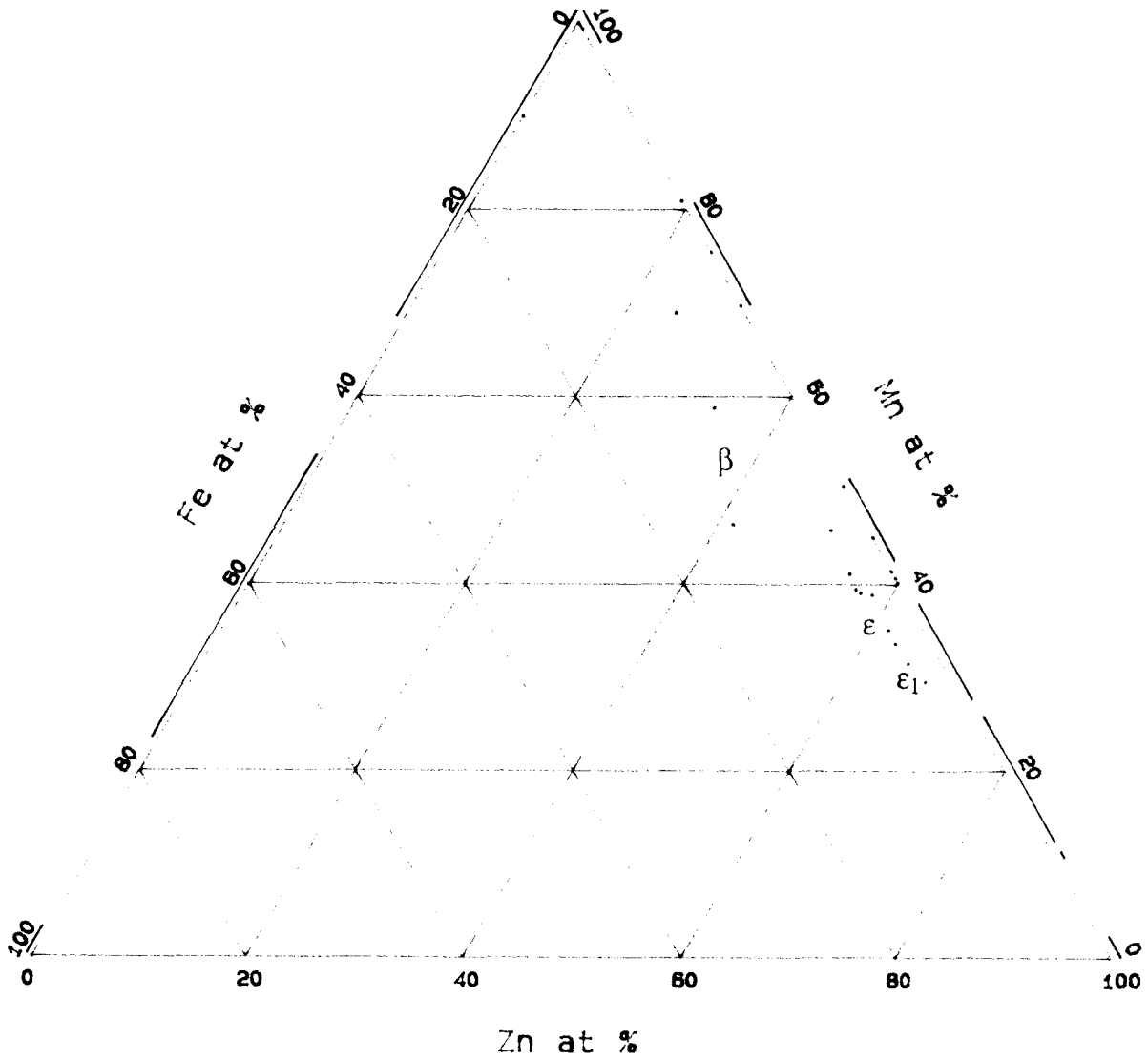
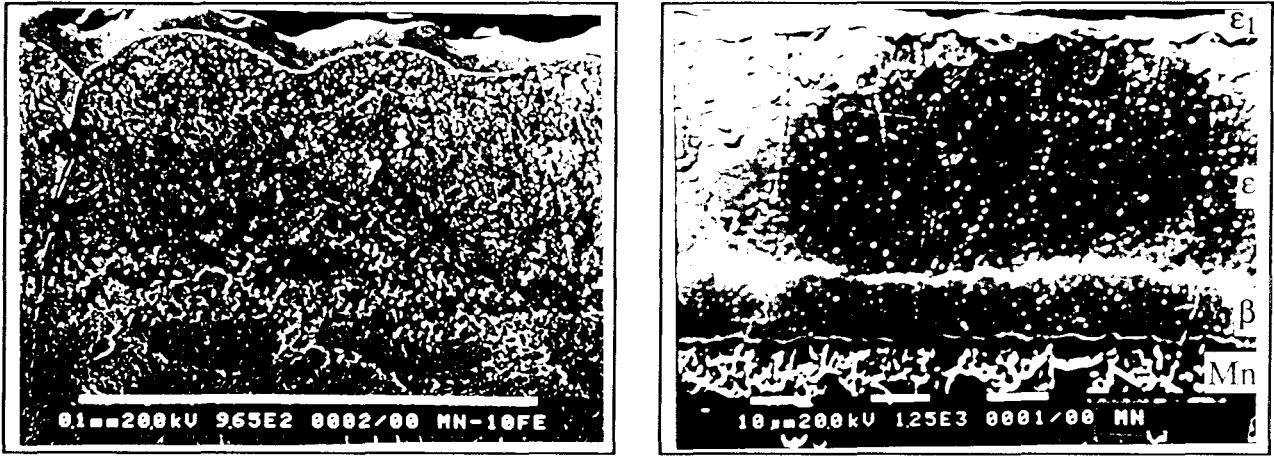


Figure III.25 : Dépôts en phase vapeur sur FeMn90% et Mn pur.
Micrographies électroniques et analyses effectuées

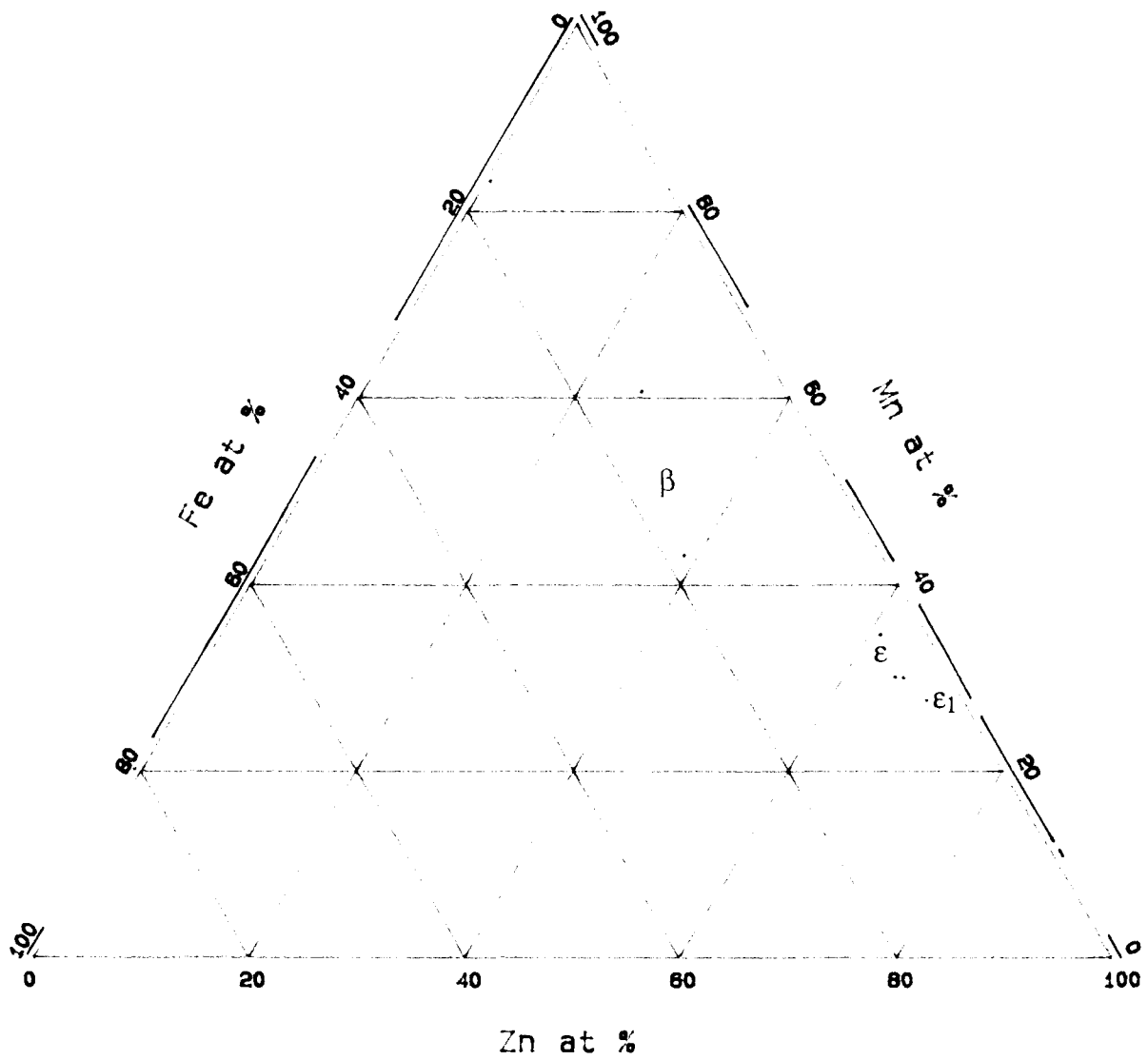
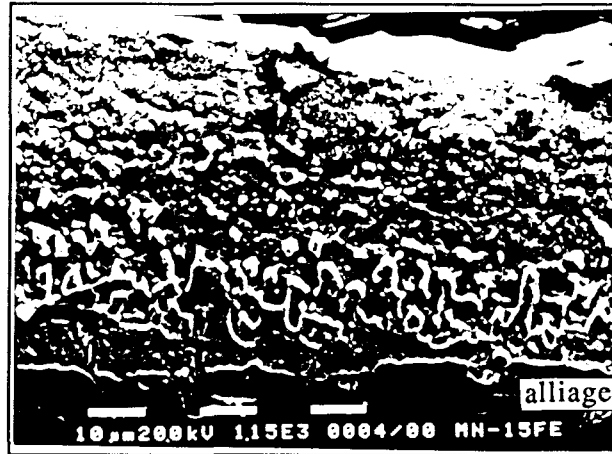


Figure III.26 : Dépôt en phase vapeur sur FeMn85%.
Micrographie électronique et analyses effectuées

La première couche sur l'alliage FeMn75% donne des compositions situées autour de 20 at.%Fe et 40 at.%Zn. La teneur en zinc augmente lors du passage dans la deuxième couche; par contre, la teneur en fer chute à 11 at.% et diminue encore dans la troisième couche où nous retrouvons des teneurs en zinc équivalente (autour de 65 at.%) mais des teneurs plus élevées en manganèse (30 at.%). Nous reportons les points d'analyse obtenus dans le triangle de la figure III.27.

Le dépôt formé sur l'alliage FeMn60% présente trois couches. La première est peu épaisse et donne des analyses situées autour de 27 at.%Fe et 38 at.%Zn. La deuxième couche est constituée de deux phases différentes, l'une remplaçant l'autre de temps en temps. Cette particularité nous permet de déterminer deux domaines triphasés du diagramme ternaire par l'analyse des différentes phases dans les régions où une couche (la première ou la troisième) est en contact avec les deux formes de la deuxième couche. Les autres analyses effectuées permettent d'apprécier l'étendue des différents domaines monophasés. Les points d'analyse sont reportés figure III.28.

Nous obtenons deux couches par dépôt sur l'alliage FeMn50%, ce que nous avons également observé par recuit après galvanisation du même alliage. Les analyses effectuées, présentées figure III.29, sont sensiblement identiques à celles relatives aux traitements de recuit. Les deux couches avaient été précédemment identifiées aux phases Γ_2 et δ_1 par diffraction des rayons X.

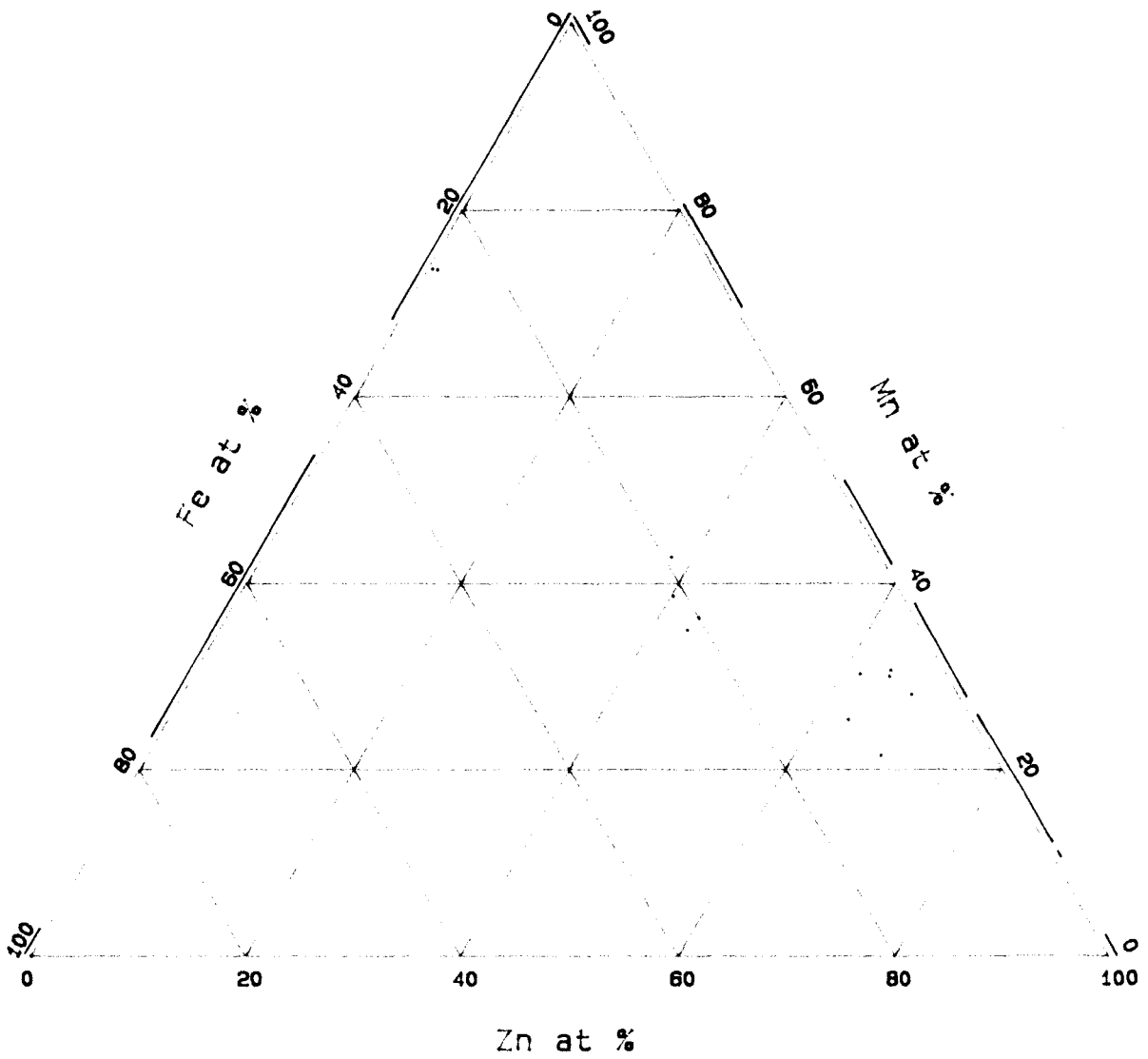
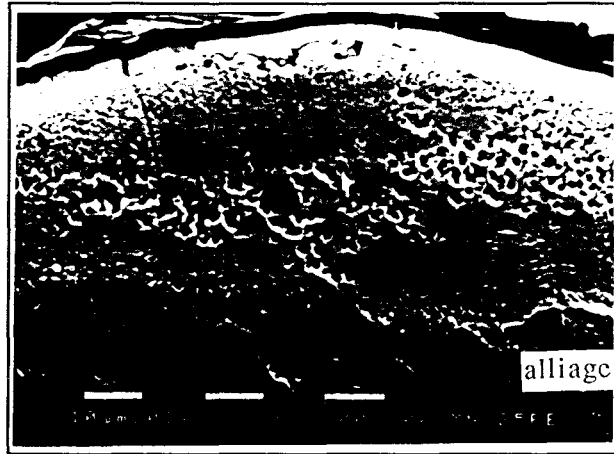


Figure III.27 : Dépôt en phase vapeur sur FeMn75%.
Micrographie électronique et analyses effectuées

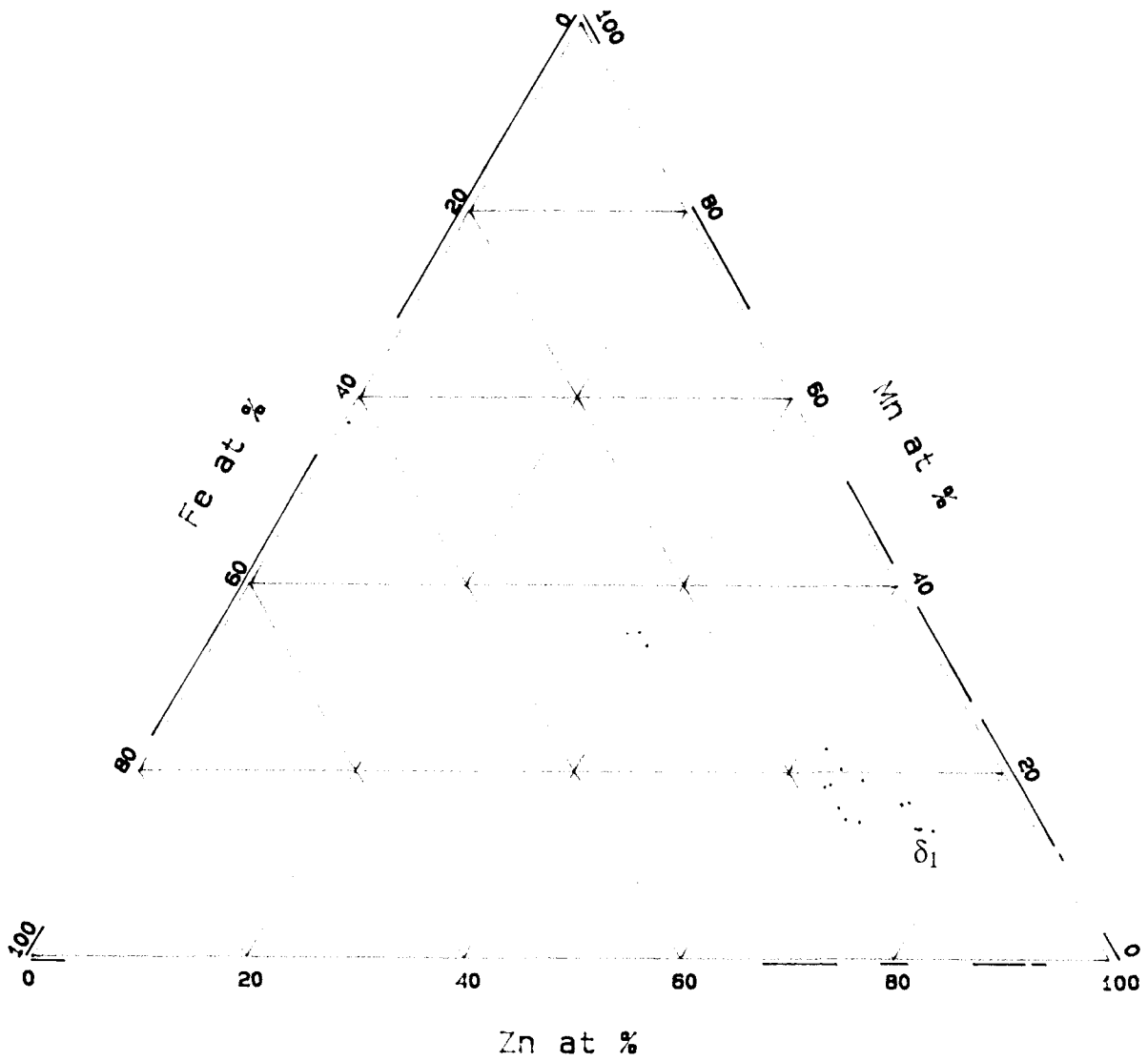
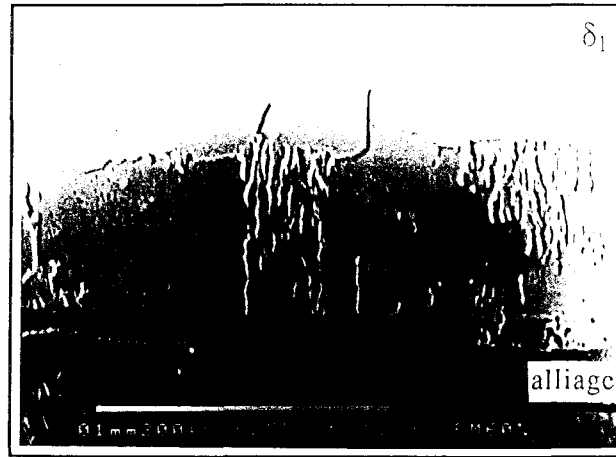


Figure III.28 : Dépôt en phase vapeur sur FeMn60%.
Micrographie électronique et analyses effectuées

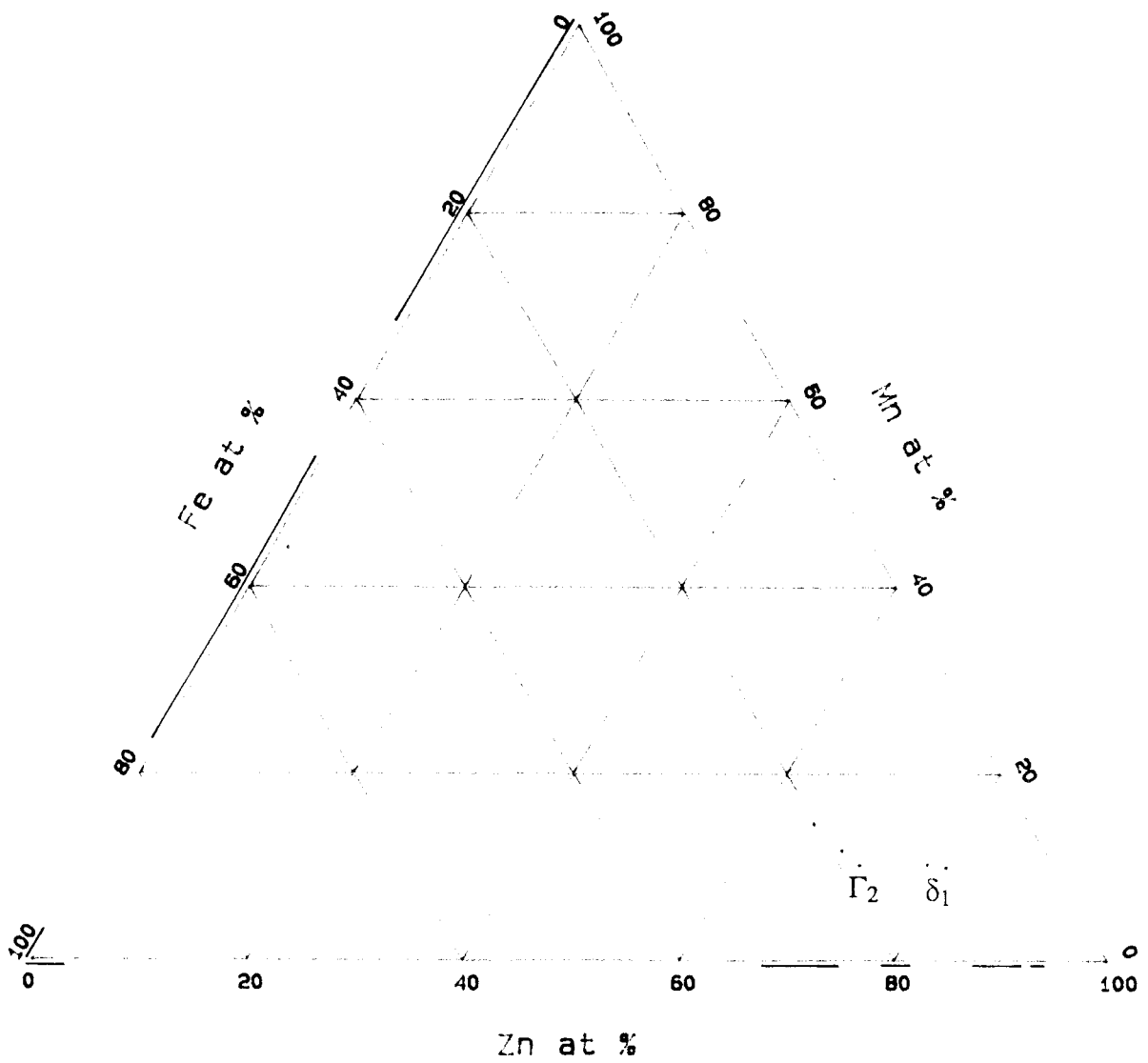
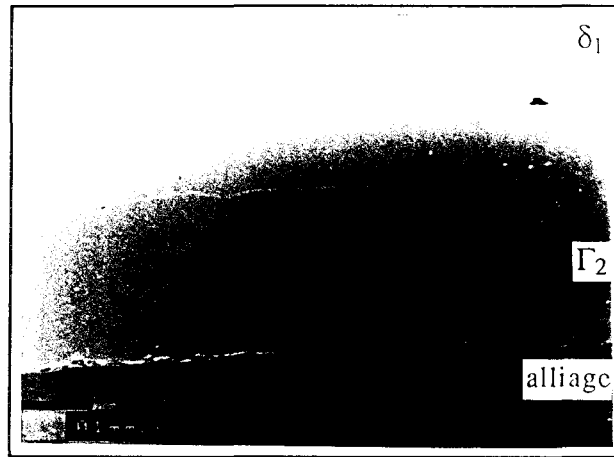


Figure III.29 : Dépôt en phase vapeur sur FeMn50%.
Micrographie électronique et analyses effectuées

Nous avons effectué des dépôts sur des alliages Fe-Mn à 25, 33 et 50% en portant le zinc à 430°C ce qui a pour conséquence de réduire l'activité en zinc (0,566) en comparaison des précédents essais. Il en a résulté de très fines couches. L'utilisation de la diffraction des rayons X a permis de déceler une phase cubique de paramètre 0,6397 nm à la surface de l'alliage FeMn50% qui correspond à la phase β -Mn dont le paramètre est affecté par sa composition comprenant fer et zinc. Nous avons retrouvé les mêmes pics ainsi que ceux de la phase Γ_1 en examinant la surface de l'alliage FeMn33%. Nous n'avons pas pu utiliser la microanalyse pour étudier les revêtements présents à la surface de ces alliages en raison de leurs trop faibles épaisseurs. Néanmoins la diffraction des rayons X a confirmé l'existence d'un domaine β -Mn étendu correspondant aux couches présentes contre le substrat dans le cas des alliages riches en manganèse.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des échantillons de recuits et de dépôts en phase vapeur nous permettra d'établir le diagramme ternaire dans le prochain chapitre. Ceux-ci sont résumés dans le tableau III.30 qui présente la succession des couches observées pour les différents échantillons. De nouvelles analyses viendront les compléter, notamment dans le but de décrire le coin riche en zinc du diagramme et de déterminer la structure de la phase ternaire (symbolisée par la lettre T dans le tableau ci-dessous).

Tableau III.30 : Revêtements obtenus par recuits et dépôts

%Mn de l'alliage	recuit	dépôt en phase vapeur
25, 33	$\Gamma_1 / \Gamma_2 / \delta_1$	
50	Γ_2 / δ_1	Γ_2 / δ_1
60	$\beta / \Gamma_2 + T / \delta_1 / \delta_1 + T$	$\beta / \Gamma_2 + T / \delta_1$
75	$\beta / T / T + \delta_1$	$\beta / T / \epsilon$
85	$\beta / \epsilon / T / T + \delta_1 + \epsilon_2$	$\beta / \epsilon / \epsilon_1$
90	$\beta / \epsilon / \epsilon_1 / T$	
Mn		

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] T. B. MASSALSKI
Binary Alloy Phase Diagrams, 1986
- [2] H. J. WIESTER et D. HORSTMANN
Arch. Eisenhüttenwes., 26, 1955, p. 199-204
- [3] J. PELERIN, J. HOFFMANN, V. LEROY
Metall. Heft 35 (9), 1981, p. 870
- [4] R. W. RICHARDS
Intergalva'91 Barcelona, 1991, p. GF4/1-20

Chapitre IV

LES PROCESSUS DE GALVANISATION

EN RELATION AVEC LE SYSTEME Fe-Zn-Mn

PLAN DU CHAPITRE IV
LES PROCESSUS DE GALVANISATION EN RELATION
AVEC LE SYSTEME FeZnMn

IV.1. LE DIAGRAMME Fe-Zn-Mn	149
IV.1.1. Aspect thermodynamique	149
a/ Système Fe-Zn	149
b/ Système Mn-Zn	156
IV.1.2. Le coin riche du diagramme ternaire	157
IV.1.3. Températures différentes de 450°C	173
IV.1.4. Le diagramme Fe-Mn-Zn à 450°C	174
IV.2. ETUDE DE LA REACTION DE GALVANISATION	181
IV.2.1. Les premiers instants de la galvanisation du fer en bain de zinc pur	181
IV.2.2. Equilibre δ_1 -liquide dans le système Fe-Mn-Zn	185
IV.2.3. Mécanisme de la réaction de galvanisation des aciers au silicium	190
IV.3. INTERET DE L'UTILISATION DE MANGANESE	194
IV.3.1. Utilisation industrielle de bains alliés de manganèse	194
IV.3.2. Disparition du pic de Sandelin	197

IV.4. PERSPECTIVES	201
IV.4.1. Bains additionnés de plusieurs éléments	201
IV.4.2. Aciers contenant les éléments silicium et manganèse	201
IV.4.3. Autres températures	203
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III	205

IV.1. LE DIAGRAMME Fe-Zn-Mn

IV.1.1. Aspect thermodynamique

a/ Système Fe-Zn

Le diagramme Fe-Zn a fait l'objet de nombreuses études affinant progressivement son tracé.

Successivement Cigan [1], Wriedt [2], Montreuil [3], Tomita [4], Kubaschewski [5], Nishizawa [6] et Dauphin [7] décrivent la solution solide α et étudient la transformation magnétique pour des alliages Fe-Zn. Par ailleurs Tchissambot [8] étudie de façon détaillée la solution solide γ , la solution liquide ainsi que les différents composés intermétalliques.

Dans une première étape, le diagramme est décrit en considérant les composés comme stoechiométriques. Le fer et le zinc solide dans leur variété α sont pris comme référence, les enthalpies libres de formation des différents composés intermétalliques sont reportées dans le tableau IV.1. Cette description du système nous permettra d'entreprendre une étude approfondie de la réaction de galvanisation.

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

$$G^{\Phi} = (1-x) G^{\circ, \Phi}_{\text{Fe}} + x G^{\circ, \Phi}_{\text{Zn}} + R T \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \\ + x (x-1) \{L^{(0)} + L^{(1)} (2x-1) + L^{(2)} (2x-1)^2\}$$

où les paramètres $L^{(v)}$ sont des fonctions linéaires de la température et sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1 : Expressions des enthalpies libres de formation des composés intermétalliques considérés comme stoechiométriques [8]

Composé	Composition considérée	Enthalpie libre de formation (J/mol)
Γ_1	$\text{Fe}_{,25}\text{Zn}_{,75}$	$\Delta^\circ G_f(\Gamma_1) = -7574 + 3,144 T$
Γ_2	$\text{Fe}_{,2}\text{Zn}_{,8}$	$\Delta^\circ G_f(\Gamma_2) = -8233 + 4,21 T$
δ_1	$\text{Fe}_{,1}\text{Zn}_{,9}$	$\Delta^\circ G_f(\delta_1) = -7506 + 3,853 T$
ζ	$\text{Fe}_{,07}\text{Zn}_{,93}$	$\Delta^\circ G_f(\zeta) = -7567 + 4,752 T$

Tableau IV.2 : Expression des paramètres $L^{(v)}$ des solutions solides et liquide [8]

	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	$-30640 + 19,16 T$

Les différents $G^{\circ,\Phi}$ sont de la forme :

$$G^{\circ,\Phi} = a + b T + c T \ln T + d T + e T^3 + f/T \text{ (J/mol)}$$

Le tableau IV.3 rassemble les valeurs des divers coefficients permettant de calculer les $G^{\circ,\Phi}_{\text{Fe}}$ et $G^{\circ,\Phi}_{\text{Zn}}$, les références étant le fer et le zinc dans leur variété α ($G^{\circ,\alpha}_{\text{Fe}} = 0$ et $G^{\circ,\alpha}_{\text{Zn}} = 0$).

Le diagramme binaire simplifié et calculé par cette méthode est présenté sur la figure IV.4 et comparé au diagramme de Kubaschewski.

Tableau IV.3 : Coefficients utilisés pour le calcul des différents $G^{\circ,\Phi}$ [8]

phase	$G^{\circ,\Phi}$	a	b	c	d 10 ³	e 10 ⁶	f
Liquide	$G^{\circ,L_{Fe}}$	13807,2	-7,6316	0	0	0	0
	$G^{\circ,L_{Zn}}$	4414	-8,03	0	0	0	0
γ	$G^{\circ,\gamma_{Fe}}$	2813,41	-4,42458	0	1,94556	-0,18192	0
	$G^{\circ,\gamma_{Zn}}$	-1045	-0,836	0	0	0	0
η	$G^{\circ,\eta_{Fe}}$	984,997	0,2615	0	1,94556	-0,18192	0
	$G^{\circ,\eta_{Zn}}$	-2866	2,48	0	0	0	0

Dans une seconde étape, les composés intermétalliques sont considérés comme non stoechiométriques et décrits à l'aide d'un développement de Redlich-Kister dont nous avons présenté la forme précédemment.

L'obtention des coefficients $L^{(v)}(T)$ de l'enthalpie libre d'excès de formation des différents composés a nécessité l'utilisation d'un programme d'optimisation analogue à celui écrit par Lukas [9].

Les grandeurs $G^{\circ,\Phi_{Fe}}$ et $G^{\circ,\Phi_{Zn}}$ des différents composés intermétalliques ne sont pas connues à priori puisque ces structures n'existent pas pour les éléments purs fer et zinc. Il est néanmoins nécessaire de leurs attribuer des valeurs, ce qui a été fait en les assimilant à des structures proches, procédé utilisé avec succès par Spencer [10] pour décrire le système Cu-Zn. Ainsi les paramètres énergétiques G° sont pris identiques pour les structures α et Γ_1 (cubique centré), γ et Γ_2 (cubique faces centrées), η et δ_1 (hexagonale). Cela conduit à poser :

$$G^{\circ,\Gamma_1_{Fe}} = G^{\circ,\alpha_{Fe}} = 0 \qquad G^{\circ,\Gamma_1_{Zn}} = G^{\circ,\alpha_{Zn}} = 0$$

$$G^{\circ,\Gamma_2_{Fe}} = G^{\circ,\gamma_{Fe}} \qquad G^{\circ,\Gamma_2_{Zn}} = G^{\circ,\gamma_{Zn}}$$

$$G^{\circ,\delta_1_{Fe}} = G^{\circ,\eta_{Fe}} \qquad G^{\circ,\delta_1_{Zn}} = G^{\circ,\eta_{Zn}}$$

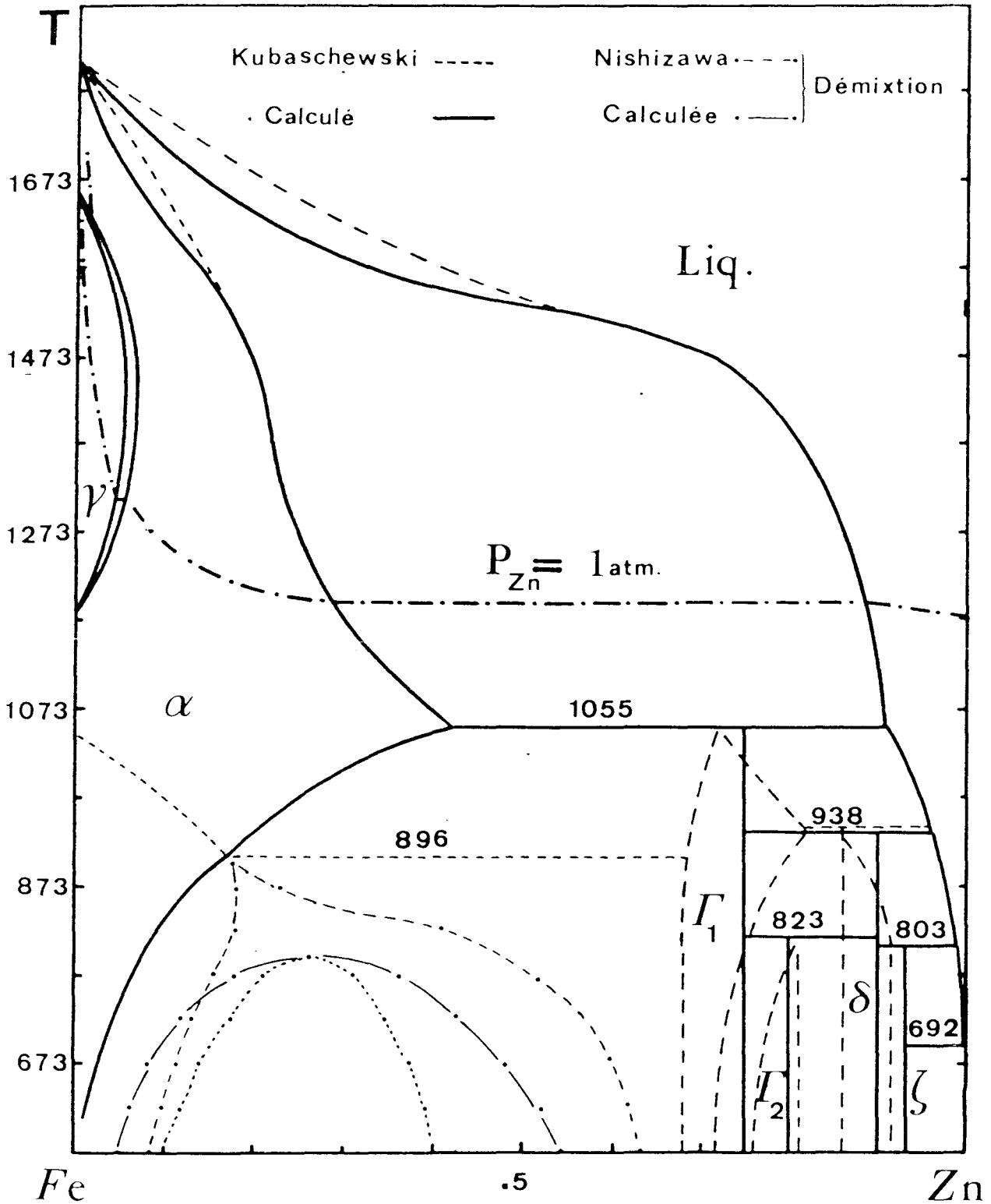


Figure IV.4 : Comparaison des diagrammes Fe-Zn calculé (composés stoechiométriques) et de Kubaschewski [8]

Les différents $G^{\circ,\Phi}$ sont de la forme :

$$G^{\circ,\Phi} = a + b T + c T \ln T + d T + e T^3 + f/T \text{ (J/mol)}$$

Le tableau IV.5 rassemble les valeurs des divers coefficients permettant de calculer les $G^{\circ,\Phi}_{\text{Fe}}$ et $G^{\circ,\Phi}_{\text{Zn}}$, les références étant le fer et le zinc dans leur variété α ($G^{\circ,\alpha}_{\text{Fe}} = 0$ et $G^{\circ,\alpha}_{\text{Zn}} = 0$).

Tableau IV.5 : Coefficients utilisés pour le calcul des différents $G^{\circ,\Phi}$ [8]

phase	$G^{\circ,\Phi}$	a	b	c	d 10 ³	e 10 ⁶	f
Γ_1	$G^{\circ,\Gamma_1}_{\text{Fe}}$	0	0	0	0	0	0
	$G^{\circ,\Gamma_1}_{\text{Zn}}$	0	0	0	0	0	0
Γ_2	$G^{\circ,\Gamma_2}_{\text{Fe}}$	2813,41	-4,42458	0	1,94556	-0,18192	0
	$G^{\circ,\Gamma_2}_{\text{Zn}}$	-606	0,8166	0	0	0	0
δ_1	$G^{\circ,\delta_1}_{\text{Fe}}$	984,997	0,2615	0	1,94556	-0,18192	0
	$G^{\circ,\delta_1}_{\text{Zn}}$	-2866	2,48	0	0	0	0

Les paramètres $L^{(v)}$, fonctions de la température et dont l'expression générale est de la forme :

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

sont présentés dans le tableau IV.6.

L'étroitesse du domaine ζ justifie le fait que cette phase soit considérée comme stoechiométrique. Son enthalpie libre de formation est la suivante :

$$\Delta G_f(\zeta) = 7,5 T - 10176 \text{ (J/mol)}.$$

Cette expression se différencie de celle obtenue dans le précédent calcul.

Ces différentes valeurs ont permis de calculer le diagramme Fe-Zn et de le comparer à celui de Kubaschewski. Ces deux diagrammes sont présentés sur la figure IV.7.

Tableau IV.6 : Expression des paramètres $L^{(v)}(T)$
des composés du système Fe-Zn [8]

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

Nous remarquons que le diagramme calculé est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les limites des composés intermétalliques (considérés comme non stoechiométriques) sont acceptables de même que leurs températures de transformation. Nous pouvons simplement noter que le domaine δ_1 calculé est plus étroit que le domaine expérimental aux basses températures. C'est pourquoi Tissier [11] propose une nouvelle description de la phase δ_1 non stoechiométrique à 450°C qu'il utilisera dans le cadre de son étude du système Fe-Zn-Al.

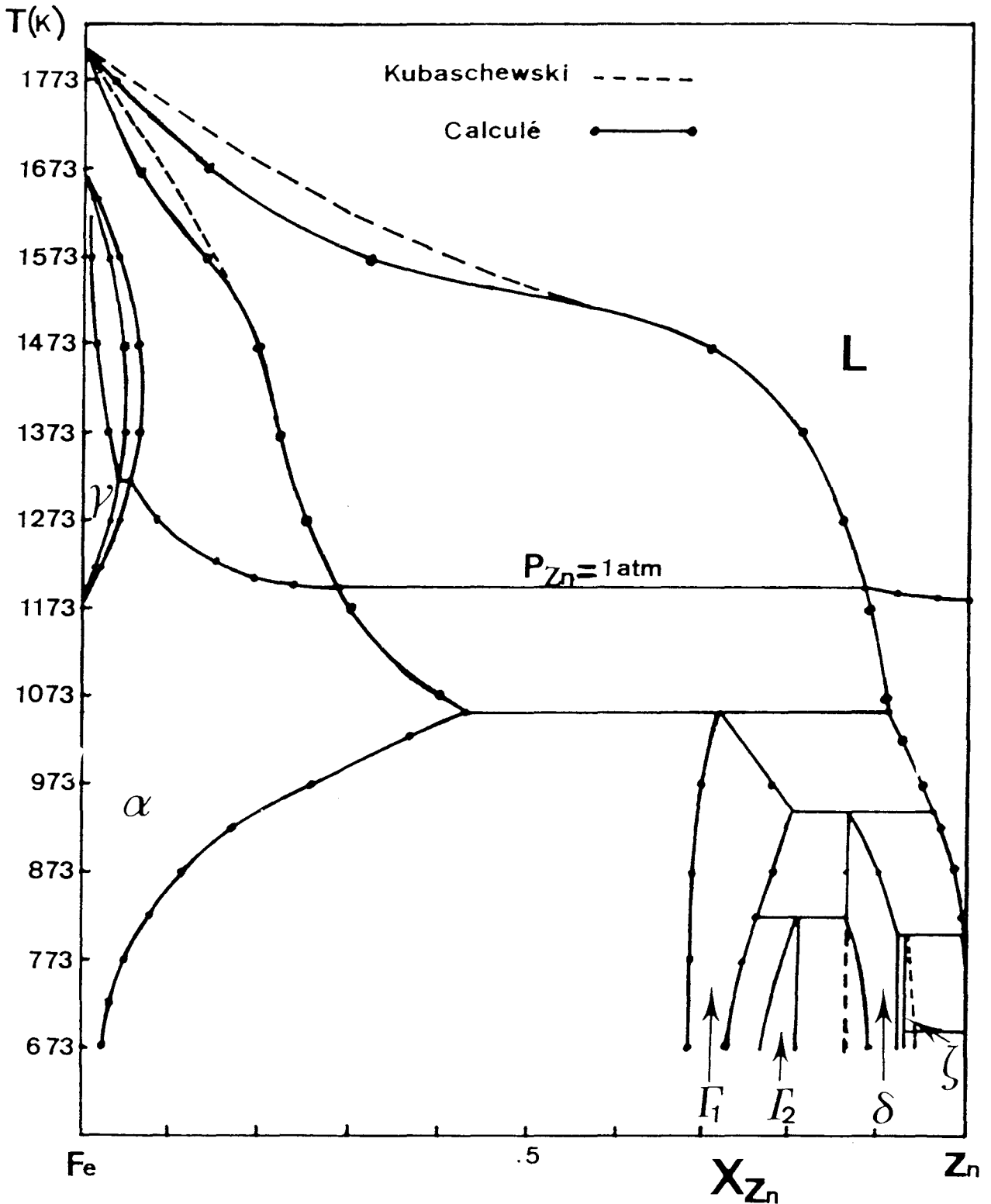


Figure IV.7 : Diagramme Fe-Zn calculé en considérant les composés comme non stoechiométriques et diagramme d'après Kubaschewski [8]

b/ Système Mn-Zn

Le diagramme Mn-Zn (très complexe comme tous les diagrammes binaires à base de manganèse) comprend de nombreux composés ou solutions intermédiaires dont l'existence est plus ou moins bien confirmée et les limites en général mal définies. C'est pourquoi nous n'avons pas entrepris une description complète du diagramme; par contre, nous nous sommes intéressés à l'équilibre entre le liquide et la phase ϵ_2 . Les grandeurs d'excès des deux phases peuvent être déterminées à partir d'une résolution de type matricielle. En effet l'équilibre entre deux phases implique l'égalité des potentiels chimiques en zinc et manganèse aux compositions limites, ce qui se traduit par deux équations pour une température donnée. Il suffit alors d'isoler les inconnues dans une matrice qu'il faudra déterminer après avoir choisi le nombre de températures fournissant autant d'équations que d'inconnues. Nous avons donc utilisé cette méthode pour l'étude de l'équilibre liquide- ϵ_2 . Les résultats obtenus en choisissant différentes hypothèses sur l'expression de l'enthalpie d'excès (développement de Redlich-Kister ou de Legendre) ou des grandeurs $G^{\circ,\epsilon}$ (assimilable à $G^{\circ,\eta}$ ou à inclure dans les inconnues à déterminer) ne nous donnèrent aucun résultat satisfaisant. Les valeurs obtenues par cette méthode dépendent des compositions, aux différentes températures, des phases en équilibre. Dans notre cas il semble que celles-ci ne soient pas suffisamment bien définies pour permettre le calcul entrepris.

En absence de cette description le système ternaire n'est évidemment pas décrit d'autant plus qu'il nous a fallu étudier et établir les équilibres entre phases au sein de ce système.

IV.1.2. Le coin riche en zinc du diagramme ternaire*

Le seul travail effectué sur le système ternaire Fe-Mn-Zn est celui de Budurov [12] qui ne s'est intéressé qu'au côté Fe-Zn jusqu'à 20% de manganèse aux températures de 625, 720 et 1000°C. Il décrit les équilibres entre les phases α , γ et Γ_1 ou liquide (à 1000°C). Ces températures étant nettement supérieures à 450°C, nous ne disposons donc que des diagrammes binaires pour notre étude à cette température.

Nous nous sommes donc proposé d'explorer systématiquement le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Mn à 450°C, sa connaissance intéressant directement les galvanisateurs.

A cet effet, nous avons élaboré différents alliages synthétiques Fe-Mn par fusion. Pendant des temps variant de 15 mn à quelques heures, ces alliages ont été galvanisés dans différents bains saturés en Fe et contenant 0, 1 ou 2% de manganèse; la teneur en manganèse des bains peut donc être élevée (jusque 2.4 at% Mn); celle du fer dans le zinc liquide n'excède pas 0.035at.% à 450°C.

Nous avons été confronté à l'absence de revêtements compacts pour une gamme étendue d'alliages Fe-Mn (incluant le domaine γ) ce qui présente une difficulté dans l'établissement du diagramme ternaire. Par contre nous sommes parvenus à analyser des revêtements s'étant constitués entre des alliages et les fils de fer leur servant d'attache et ainsi à traverser différemment le diagramme.

* Une première description de cette partie du diagramme a fait l'objet d'une publication aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences [13].

Avant de regarder nos résultats, réexaminons de plus près les deux binaires Mn-Zn et Fe-Zn (figure IV.8). Par galvanisation de fer pur en bain de zinc saturé en fer nous obtenons principalement la succession des deux phases les plus riches en zinc : ζ -FeZn₁₃ et δ_1 -FeZn₉ (en réalité, phase non-stoechiométrique contenant de 86,5 à 92% at Zn). Le diagramme Mn-Zn dans sa partie riche en zinc présente un important domaine ϵ , une phase δ -MnZn₈ haute température stable à 450°C et deux composés ζ -MnZn₁₃ et δ_1 -MnZn₉ disparaissant au dessus de 430°C. Pour éviter toute ambiguïté nous utiliserons par la suite les appellations δ_1 et ζ pour les solutions solides prenant appui sur le binaire Fe-Zn et δ pour la phase haute température du binaire Mn-Zn.

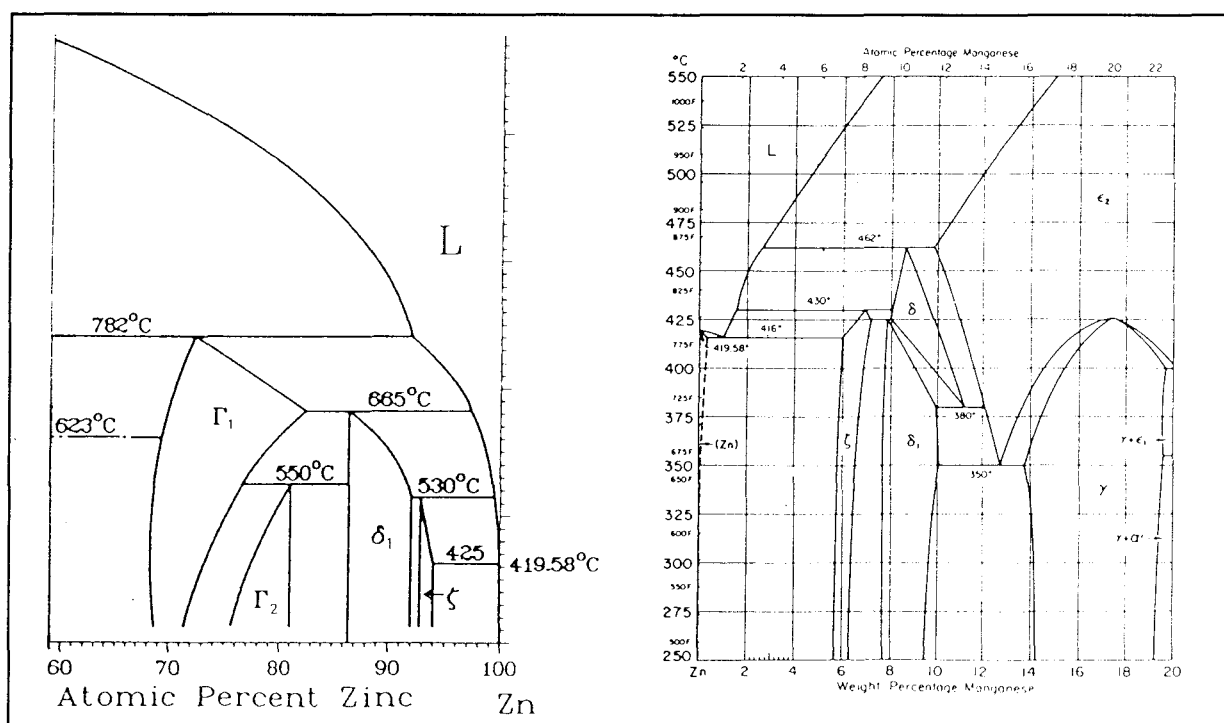


Figure IV.8 : Diagrammes Fe-Zn et Mn-Zn (côtés zinc)

Les galvanisations de fer pur, dans différents bains additionnés de 0.1 à 2% en poids de Mn, nous ont permis d'estimer à 1.8 at. % Mn la composition limite du liquide en équilibre avec la phase ζ . Par ailleurs, la galvanisation en bain fortement allié (>1.8 at. % Mn) conduit au contact triple liquide- δ_1 - ζ . La formation du revêtement s'accompagne de fluctuations de la teneur en Mn dans le bain de zinc, favorisant la germination tantôt de ζ ou tantôt de δ_1 . De plus, nous avons estimé que le liquide en équilibre avec δ -MnZn₈ et δ_1 -FeZn₉ enrichi en Mn avait une teneur en manganèse voisine de 2.4%.

Nous avons analysé le revêtement s'étant développé après galvanisation d'une durée de 64 mn, de fer en bain saturé en manganèse. Les micrographies électroniques des zones étudiées ainsi que les analyses reportées dans un triangle de compositions sont représentées figure IV.9. La première zone étudiée arbore une couche ζ discontinue permettant à la couche δ_1 d'atteindre le liquide. Nous constatons que le revêtement ne s'enrichit notablement en manganèse qu'à proximité du liquide. Ainsi une "dent" de ζ présente des teneurs de l'ordre de 2at.% Mn tandis que la couche δ_1 s'enrichit fortement à l'approche du liquide et atteint 4at.% Mn. La seconde zone étudiée, située sur un coin de l'échantillon, montre des cristaux de ζ allongés qui se prolongent dans le liquide. Leurs analyses donnent des valeurs qui atteignent 5at.% Mn.

L'examen de cet échantillon nous montre que le revêtement se développant sur le fer pur ne s'enrichit en Mn qu'à proximité du liquide, pour les plus fortes teneurs en Zn; cet enrichissement n'est notable qu'à partir de 91 at% Zn dans la phase δ_1 et ne dépasse 3% dans ζ qu'au voisinage immédiat du liquide.

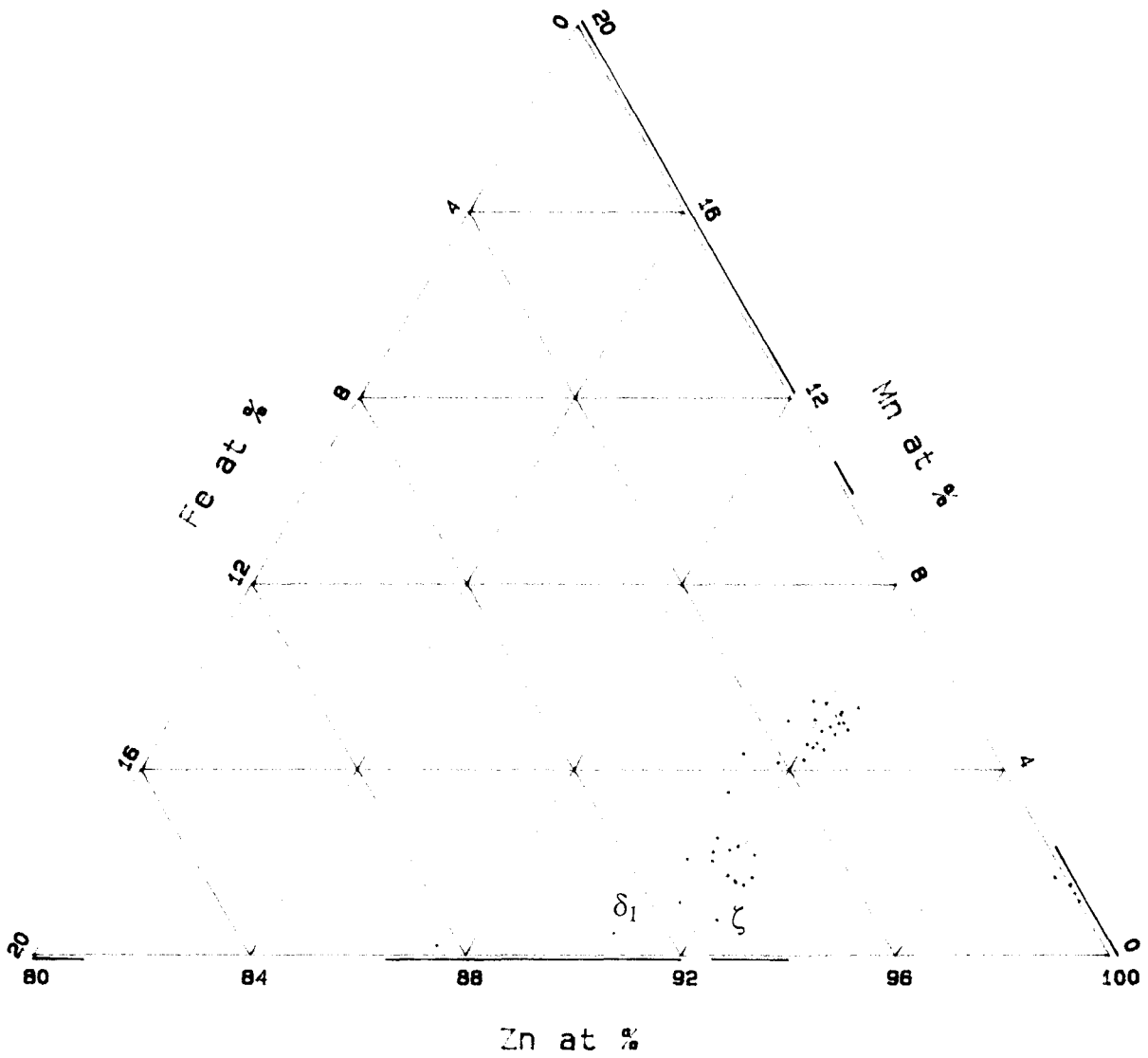
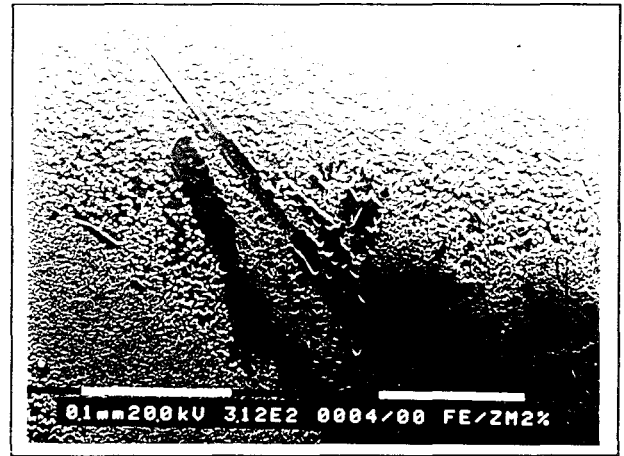
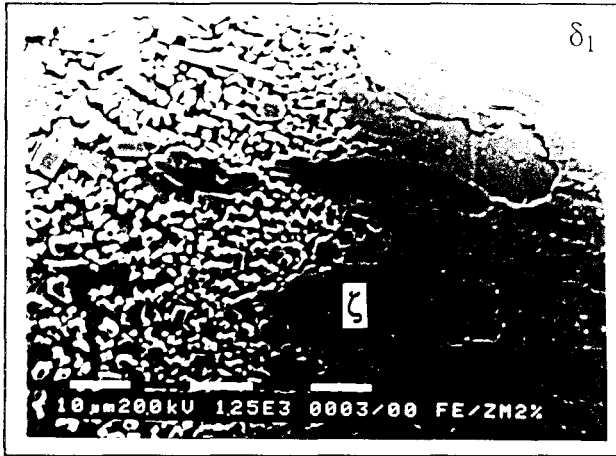


Figure IV.9 : Fer immergé 64 mn. en bain de zinc saturé en manganèse.
Micrographies électroniques et analyses réalisées

Un alliage à 15% Mn galvanisé seize minutes en bain de zinc pur conduit à un revêtement constitué d'une couche δ_1 et d'une couche plus épaisse composée de cristaux de ζ légèrement espacés. Une micrographie électronique du revêtement ainsi que les analyses reportées dans un triangle de compositions sont représentées figure IV.10. Les analyses effectuées dans la couche δ_1 montrent que la teneur en manganèse décroît avec celle du fer. Dans les cristaux de ζ , elle est faible et devient négligeable lorsque l'on s'éloigne du substrat. Le liquide à proximité du revêtement ne présente pas d'enrichissement en manganèse.

Le revêtement d'un alliage à 50% galvanisé seize minutes en un bain de zinc pur est constitué d'une couche mince contre le substrat, de petits cristaux dispersés dans le liquide, puis de plus grands cristaux de ζ . Deux micrographies électroniques des différentes zones du revêtement ainsi que les analyses reportées dans un triangle de compositions sont disposées sur la figure IV.11. L'analyse de la première couche nous donne une valeur assez faible en zinc. Cette couche semble se désagréger pour lâcher de petits cristaux de δ_1 dans le liquide. Les cristaux de ζ présentent des teneurs en manganèse relativement faibles, ainsi que les petits cristaux de δ_1 malgré la richesse de l'alliage; seule la première et fine couche atteint 6at.% Mn.

Un alliage à 93 at% Mn galvanisé six heures dans un bain saturé en manganèse conduit à la formation d'une première couche, puis d'une couche biphasée $\delta + \delta_1$ plus épaisse. La première couche présente des teneurs de l'ordre de 2at.% Fe, qui décroissent lorsque la teneur en zinc augmente.

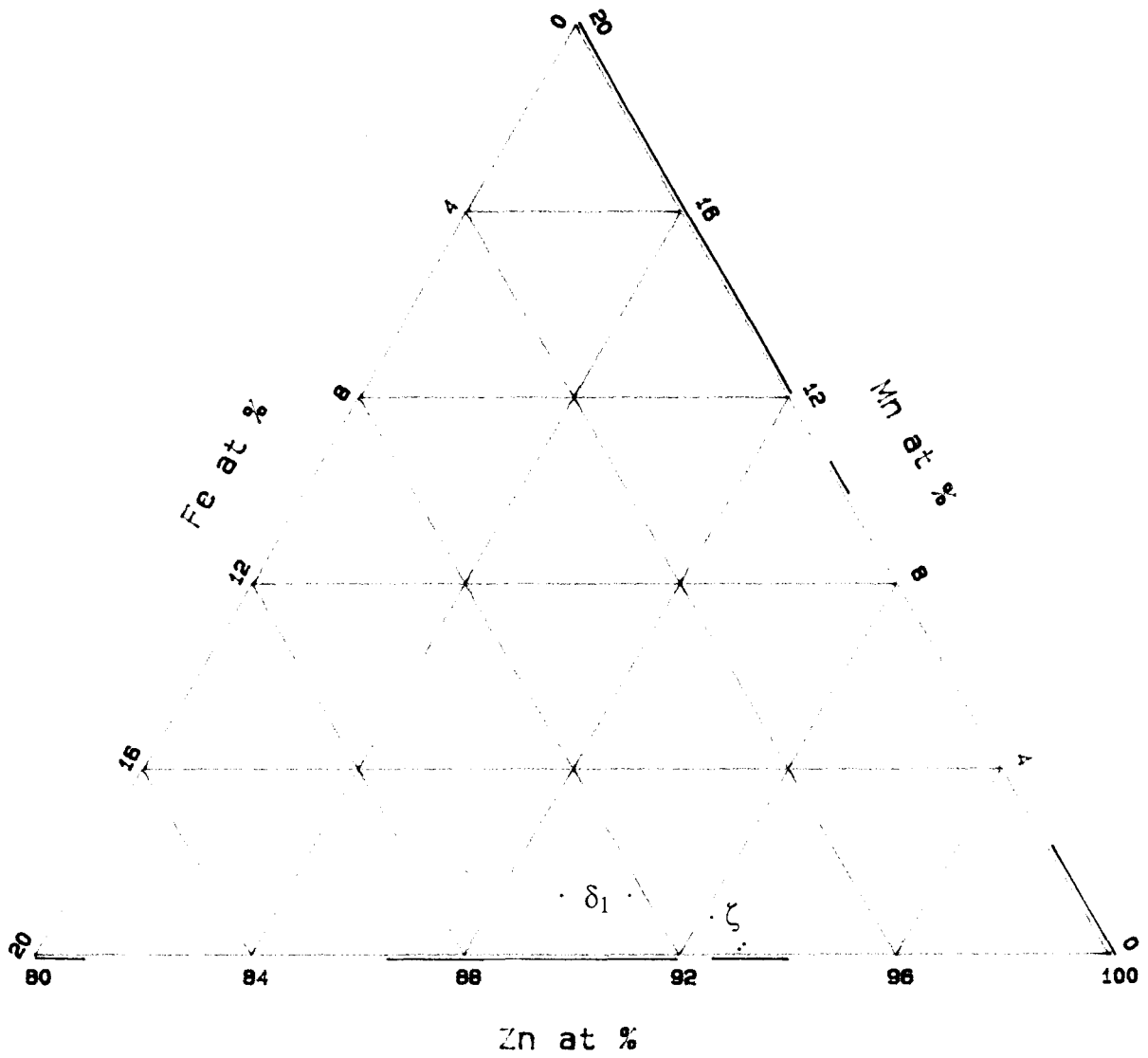
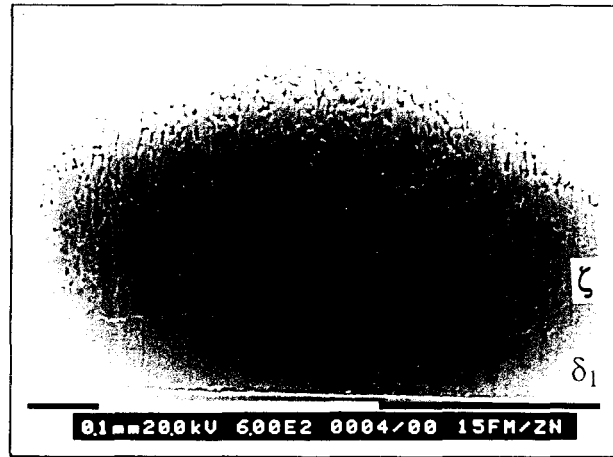


Figure IV. 10 : Immersion de 16 mn. en bain de zinc d'un alliage à 15% Mn.
Micrographie électronique et analyses réalisées

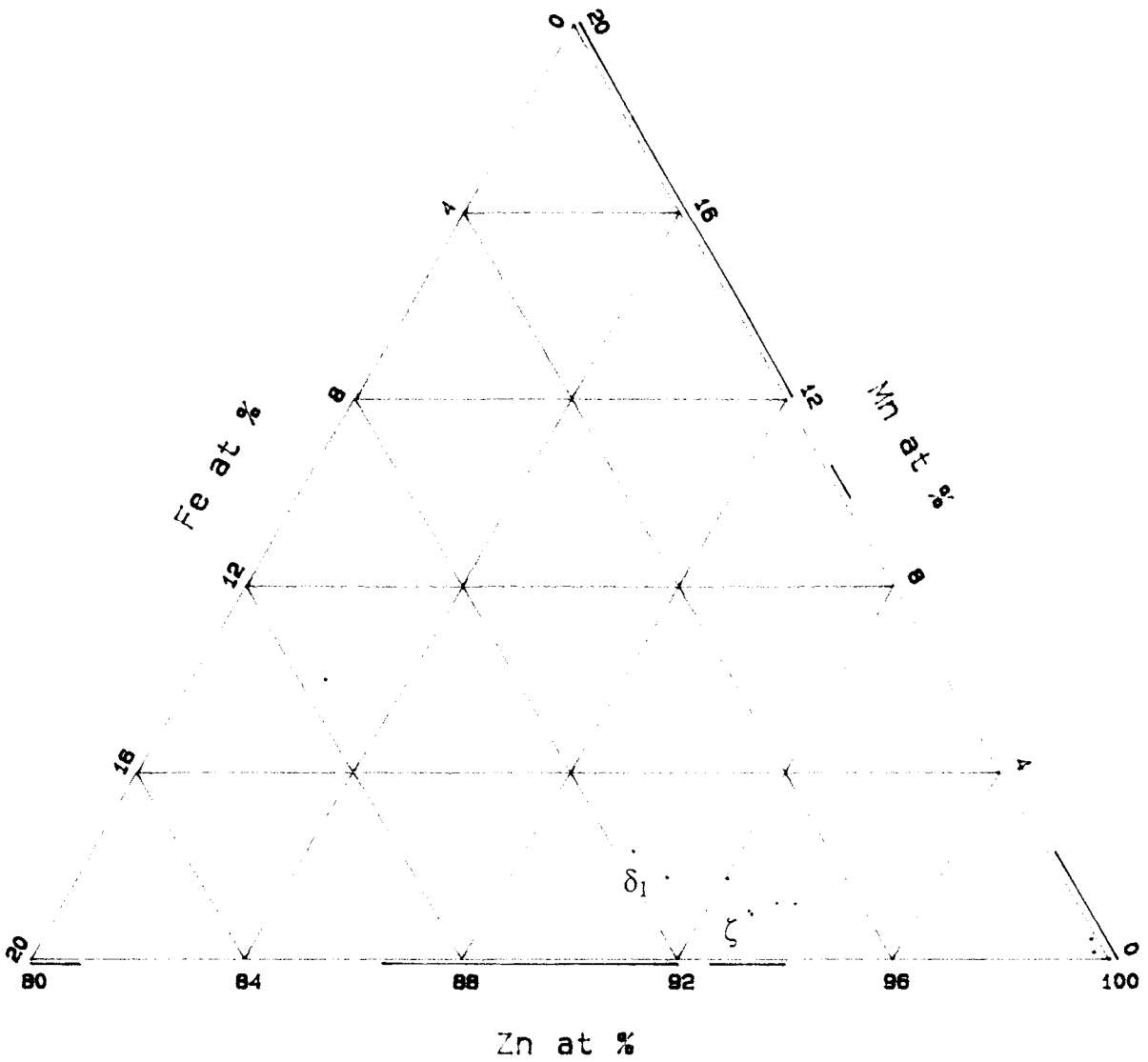
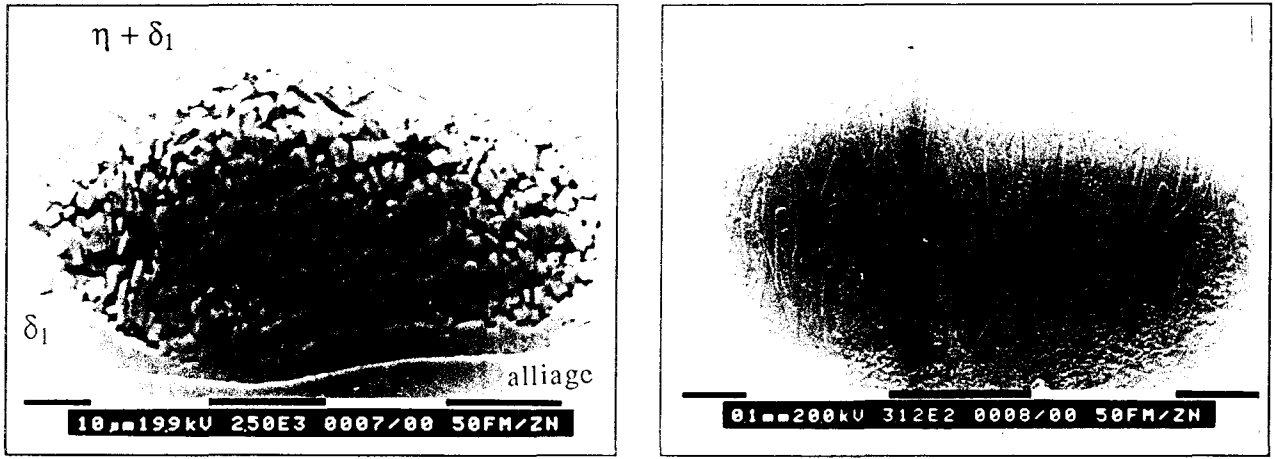


Figure IV.11 : Immersion de 16 mn. en bain de zinc d'un alliage à 50% Mn. Micrographies électroniques et analyses réalisées

Les analyses effectuées dans la couche biphasée montrent une faible extension du domaine δ ; par contre la phase δ_1 peut accepter le manganèse à la place du fer en plus grandes proportions puisque nous obtenons des teneurs supérieures à 8at.% Mn. Nous avons utilisé du fil de fer pour attacher cet alliage; entre le revêtement sur l'alliage et celui sur le fer, le liquide contient de grandes mottes d'allure hexagonale que nous avons pu analyser et attribuer à la phase δ_1 . Les teneurs en manganèse obtenues dans ces mottes varient mais les teneurs en zinc restent groupées autour de 91at.% Zn.

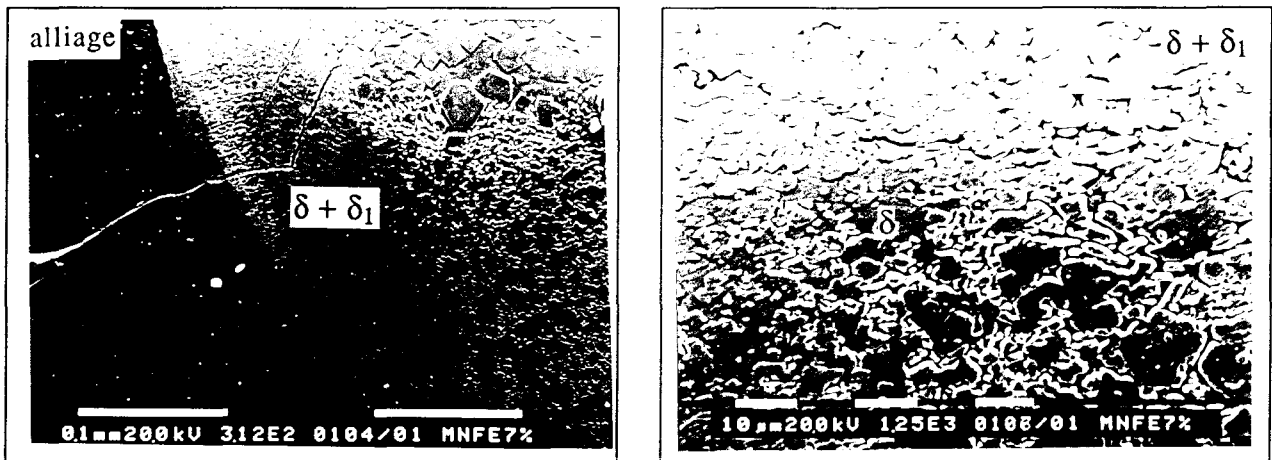


Figure IV.12 : Micrographies électroniques du revêtement d'un alliage FeMn93% galvanisé 6 h. en bain saturé

Toutes les analyses effectuées sur cet échantillon permettent de mieux définir les contours des domaines d'existence des différentes phases; nous les reportons sur la figure IV.13.

Les échantillons précédents ne donnent pas d'analyses à l'intérieur du diagramme ternaire hormis autour de 92at.%Zn. Les échantillons suivants possèdent quant à eux des revêtements intercalés entre deux alliages et fournissent des analyses situées plus à l'intérieur du diagramme.

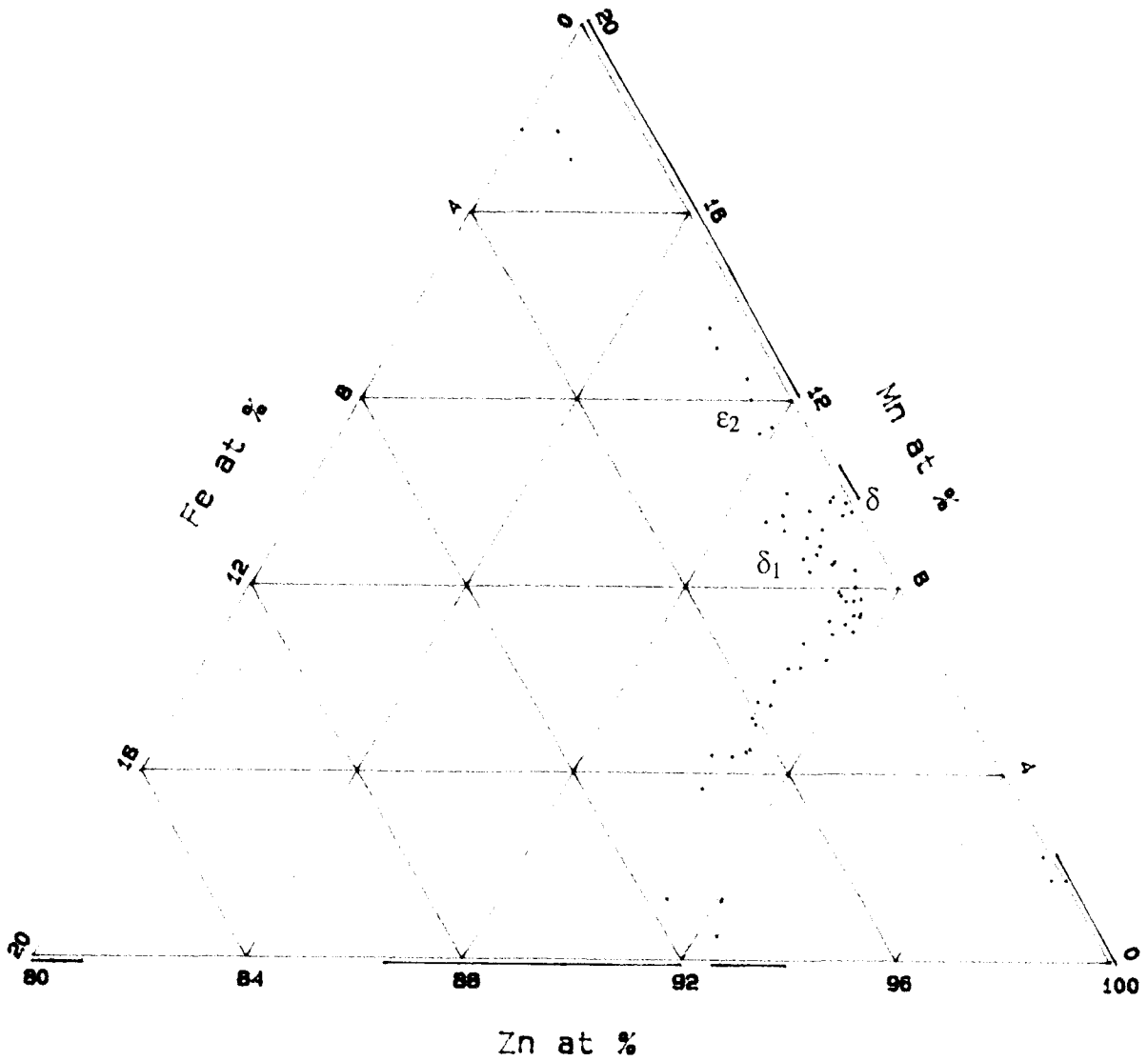
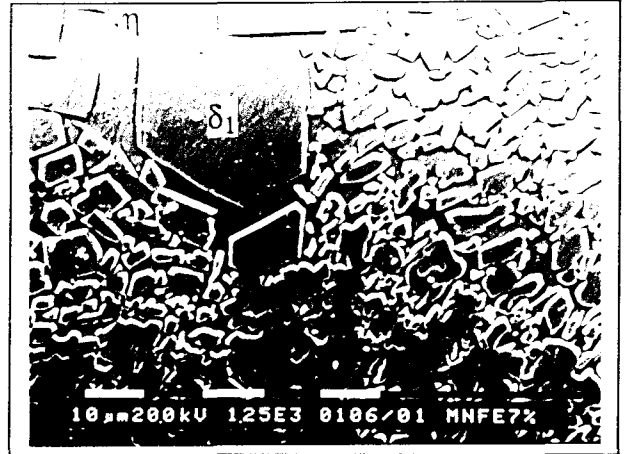
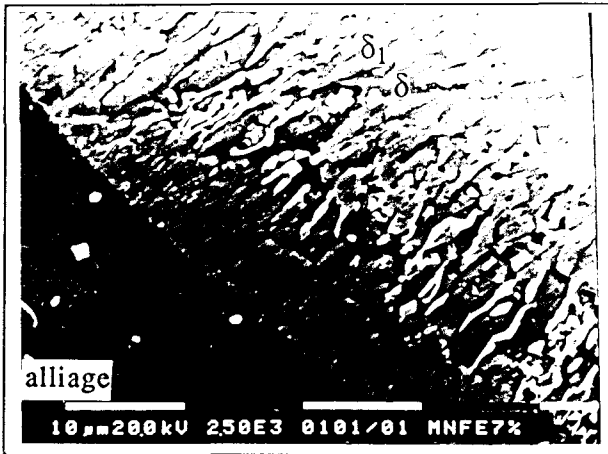


Figure IV.13 : Immersion de 6 h. en bain saturé d'un alliage à 93% Mn.
Micrographies électroniques et analyses réalisées

Un alliage FeMn50% galvanisé trois heures a été découpé à l'endroit où le fil de fer lui servant d'attache le traverse. Un revêtement commun essentiellement constitué d'une couche s'est développé et a pu être analysé. Les analyses obtenues se situent autour de 87at.%Zn et de 4 à 6at.%Mn, la teneur en manganèse diminuant à l'approche du substrat de fer et devenant pratiquement nulle dans la fine couche Γ_2 placée contre le fer (figure IV.14). Les quelques analyses effectuées en dehors du revêtement commun dans la couche ζ du revêtement du fer ou des particules provenant de la galvanisation de l'alliage sont analogues aux résultats précédemment obtenus sur d'autres échantillons. Nous attribuons la plupart des analyses à la phase δ_1 en nous basant sur leurs concentrations en zinc ainsi que sur la proportion importante de manganèse déjà observée dans cette phase.

Nous avons obtenu un autre revêtement commun à du fer et à un alliage FeMn50% galvanisé une heure, également constitué en grande partie d'une couche. Les chemins d'analyse à travers le diagramme sont légèrement différents (figure IV.15). Au voisinage du fer, le revêtement ne contient que peu de manganèse, puis, à l'approche de l'alliage il s'enrichit progressivement en manganèse et sa teneur en zinc commence à diminuer. Comme précédemment nous attribuons la majorité des points à la phase δ_1 pour les mêmes raisons.

Nous avons également obtenu un revêtement commun entre du fer et du manganèse après une heure de galvanisation. Ce revêtement est constitué de deux fines couches contre le fer attribuables à Γ_1 et Γ_2 puis d'une couche épaisse présentant des analyses autour de 83at.%Zn et dont la teneur en manganèse augmente progressivement (figure IV.16). A la lumière des résultats obtenus pour les échantillons de recuit nous attribuons cette couche à la phase δ_1 .

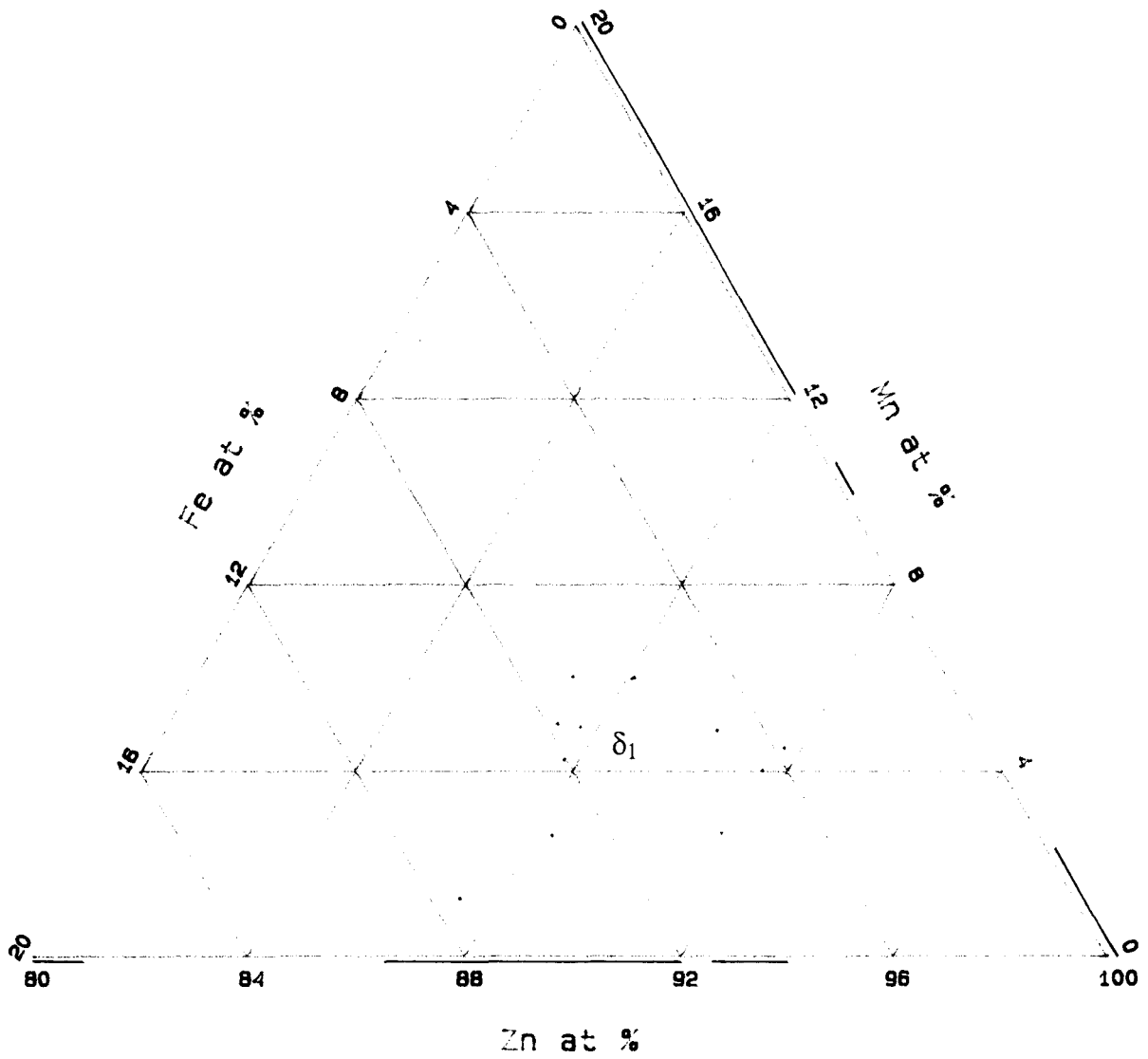


Figure IV.14 : Galvanisation d'un couple fer/alliage FeMn50%.

Analyses réalisées

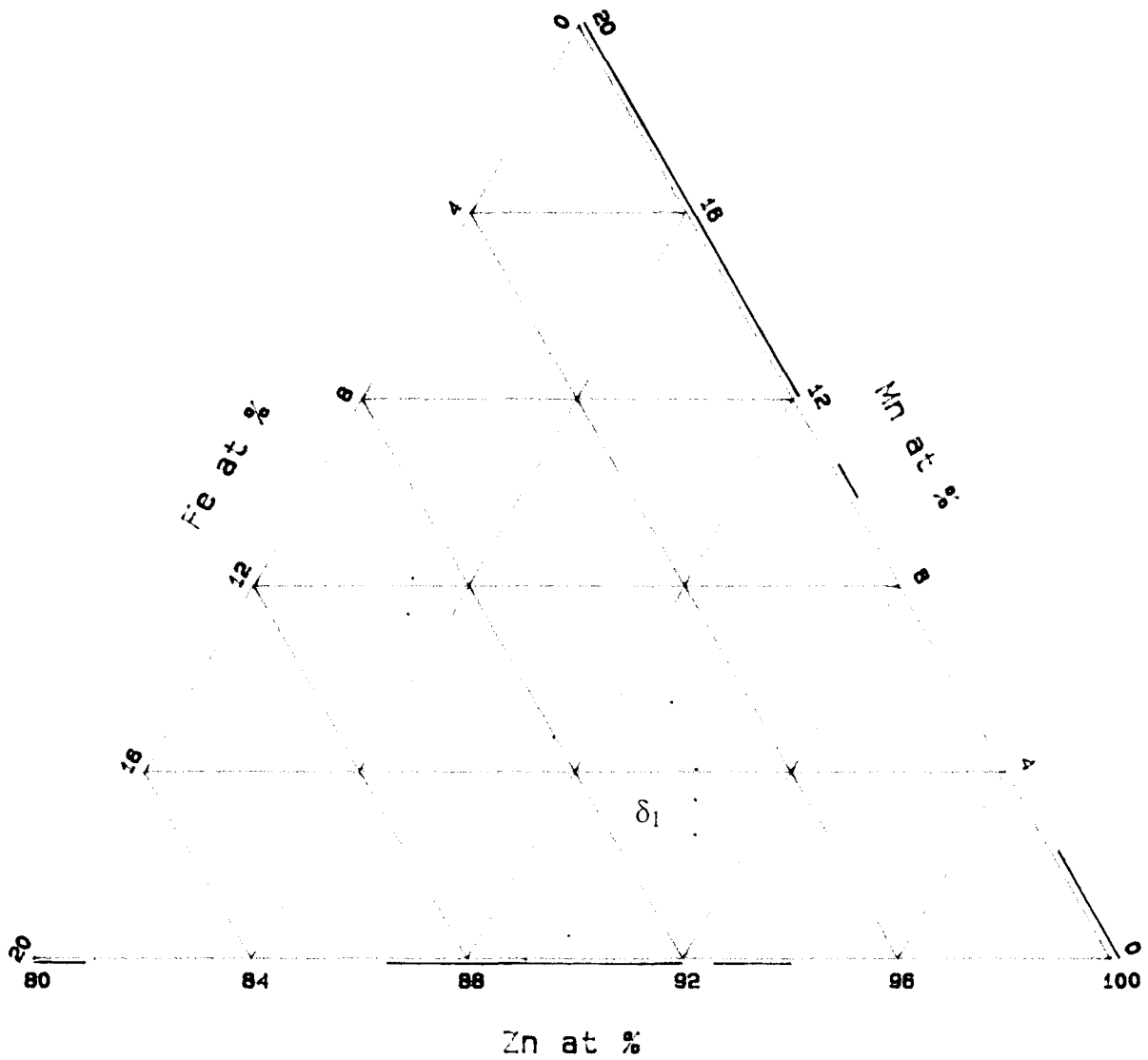
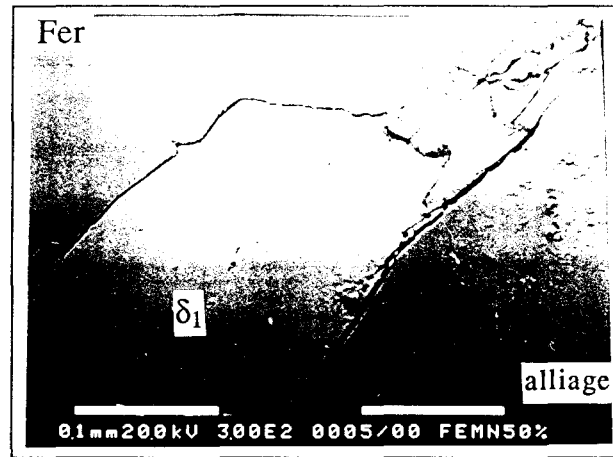


Figure IV.15 : Galvanisation d'un couple fer/alliage FeMn50%.
Micrographie électronique et analyses réalisées

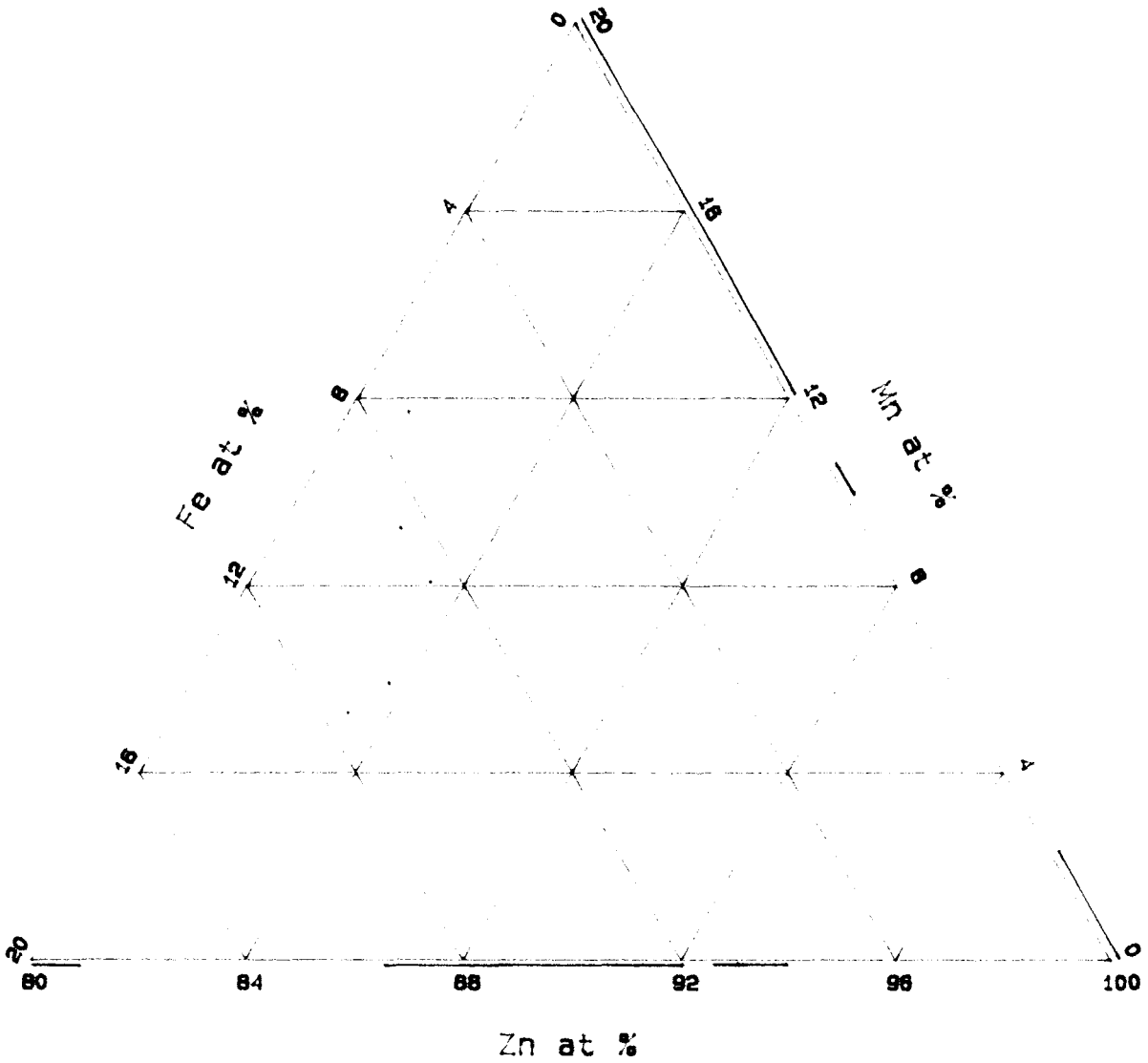
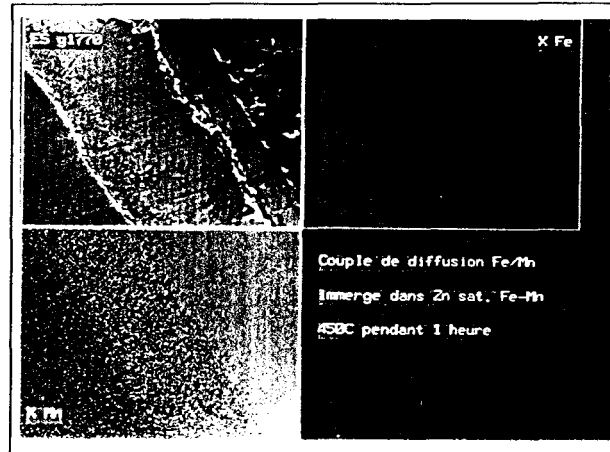


Figure IV.16 : Galvanisation d'un couple fer/manganèse.
Micrographie électronique et analyses réalisées

Nous rencontrons ensuite une fissure puis deux couches contre le manganèse ne contenant que très peu de fer et attribuables aux phases ϵ et β du système Mn-Zn.

L'analyse des couches montre que le manganèse peut remplacer respectivement 75% et 90% du fer dans les composés ζ et δ_1 . Lorsque ce dernier comporte de fortes teneurs en Mn (>6%) il peut être en équilibre avec le composé δ ou le liquide. L'équilibre entre les composés ζ et δ disparaît avant 450°C au profit de l'équilibre liquide- δ_1 .

Nous proposons donc sur la figure IV.17 une représentation à 450°C du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn dans le coin riche en Zn ($X_{Zn} > 0,8$). Ses principales caractéristiques sont les remarquables extensions des domaines δ_1 -FeZn₉ et ζ -FeZn₁₃ qui acceptent respectivement jusqu'à 12 et 6 at.%Mn, ainsi que l'existence d'un équilibre δ_1 -liquide. La miscibilité n'est cependant pas complète dans les domaines δ_1 et ζ puisque δ_1 -MnZn₉ et ζ -MnZn₁₃ n'existent pas à cette température. Notons, comme il arrive souvent en galvanisation, qu'il est possible que le diagramme expérimental proposé soit en réalité un diagramme métastable.

Nos essais de recuit et de dépôt en phase vapeur apportent d'autres informations concernant cette partie riche en zinc du diagramme. Le diagramme proposé tient compte de ces éléments supplémentaires.

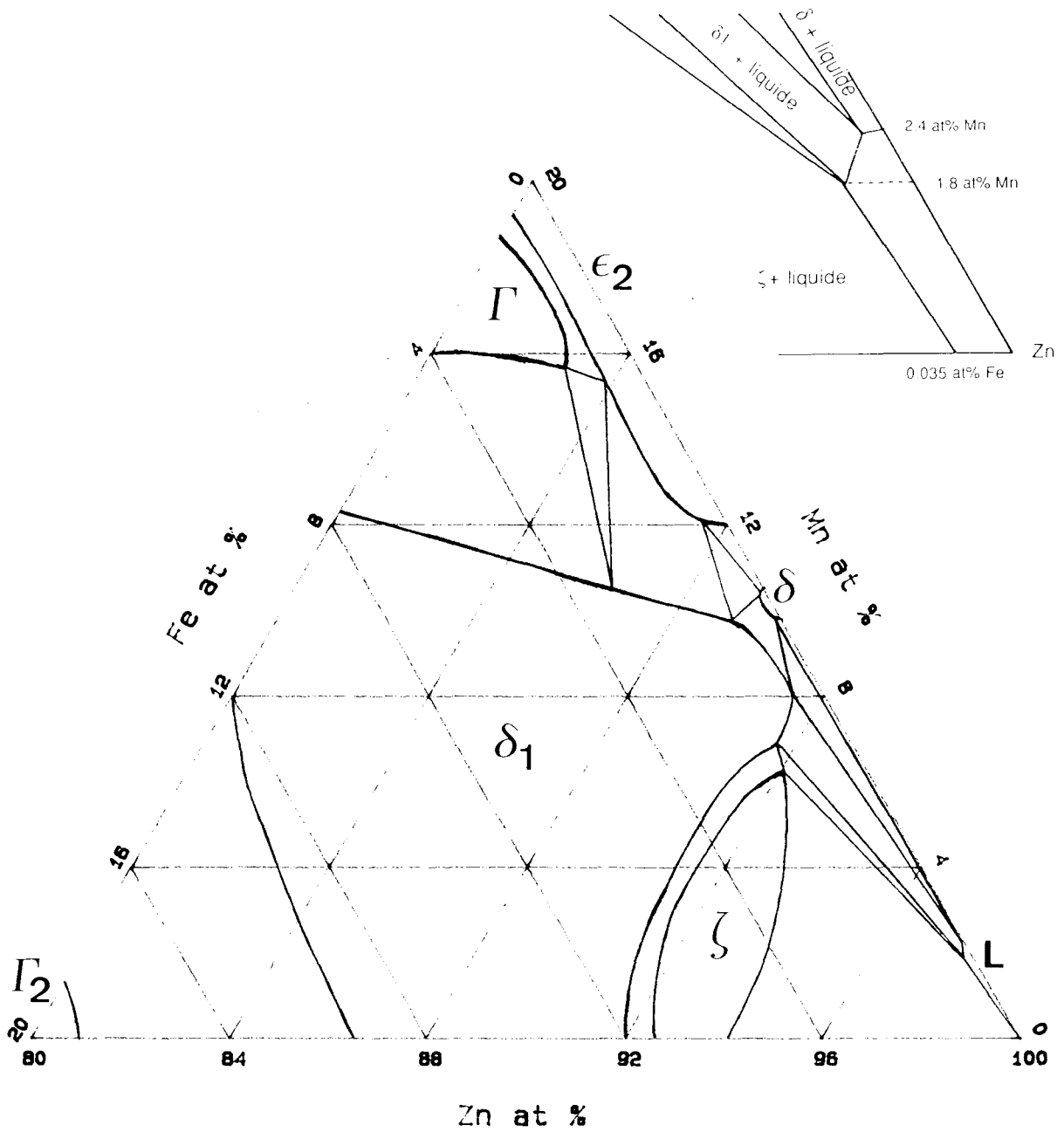


Figure IV.17 : Equilibre de phases dans le diagramme Fe-Mn-Zn ($X_{Zn} > 0,8$) à 450°C et agrandissement schématique du liquidus

IV.1.3. Températures différentes de 450°C

La connaissance des équilibres existant à 450°C et des diagrammes binaires Fe-Zn et Mn-Zn nous permet de donner une description qualitative de l'évolution du coin riche en zinc du diagramme ternaire aux températures inférieures.

A basse température les solutions solides continues entre les composés ζ (et δ_1) des binaires Fe-Zn et Mn-Zn remplissent en grande partie le coin riche en zinc du diagramme ternaire. Si nous augmentons la température apparaît un eutectique ternaire sans doute proche de l'eutectique binaire Mn-Zn; le liquide se forme au détriment des phases η et ζ . Ensuite les phases η , puis δ_1 -MnZn disparaissent rapidement pour donner naissance à l'équilibre ζ - δ . ζ -MnZn disparaît à son tour au profit de l'équilibre δ -liquide, l'équilibre ζ - δ subsiste dans le diagramme ternaire jusqu'à une température qui semble comprise entre 440 et 450°C à la vue de nos galvanisations de fer à différentes températures. C'est alors que se produit la transition :

$\zeta + \delta \rightarrow \delta_1 + \text{liquide}$; le coin riche en zinc du diagramme a alors la même allure que celui présenté à 450°C.

A plus haute température la phase δ disparaît à son tour et les domaines δ_1 et ζ se réduisent. Nous présentons sur la figure IV.18 des diagrammes schématiques décrivant l'évolution des équilibres entre phases dans le coin riche en zinc du diagramme Fe-Mn-Zn autour de 450°C.

Budurov [12] s'est intéressé au côté Fe-Zn du système ternaire Fe-Mn-Zn jusqu'à 20% de manganèse aux températures de 625, 720 et 1000°C. Il décrit les équilibres entre les phases α , γ et Γ_1 ou avec le liquide à 1000°C; nous présentons les diagrammes proposés sur la figure IV.19.

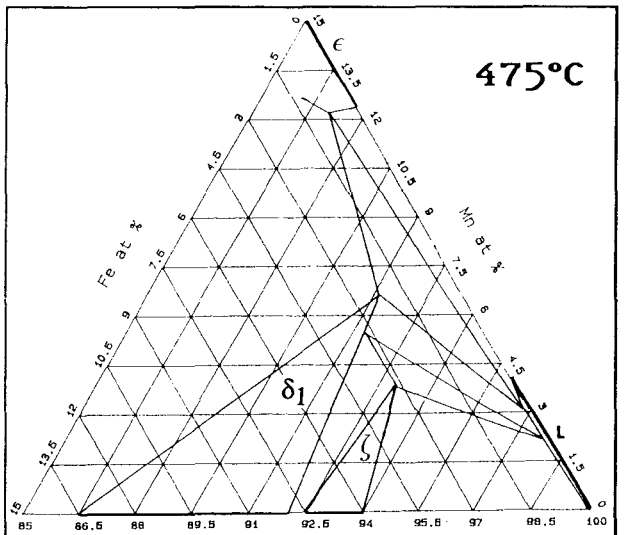
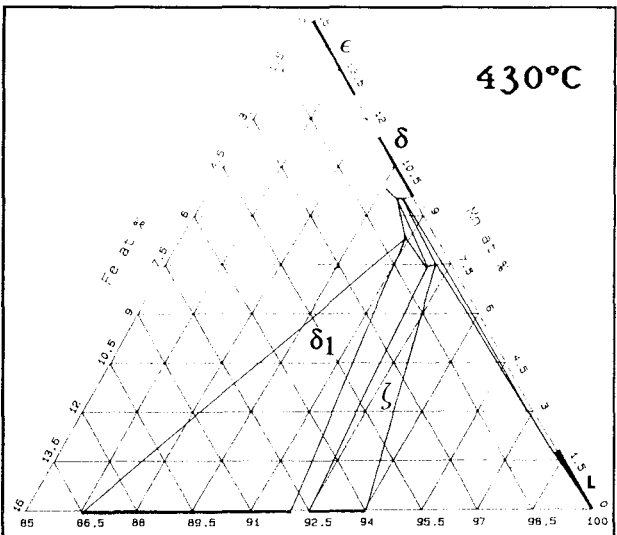
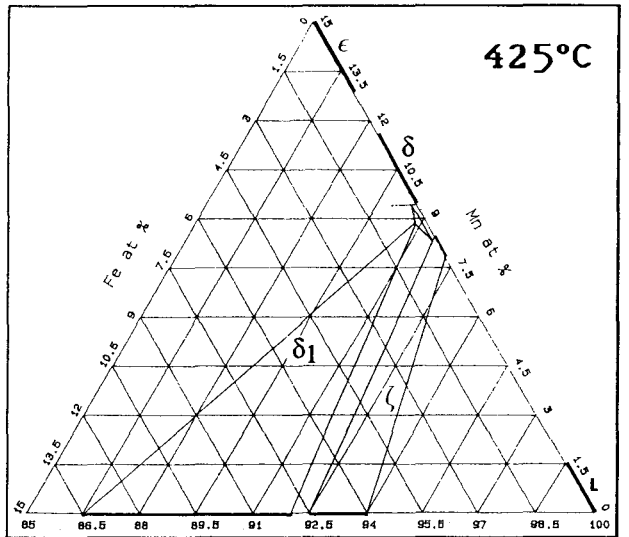
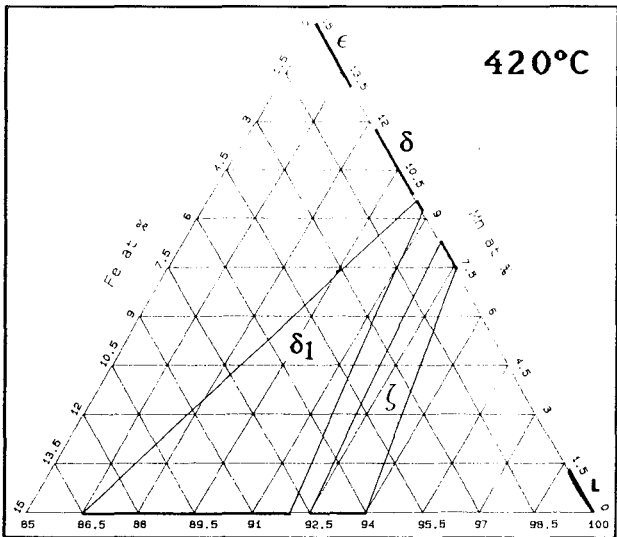
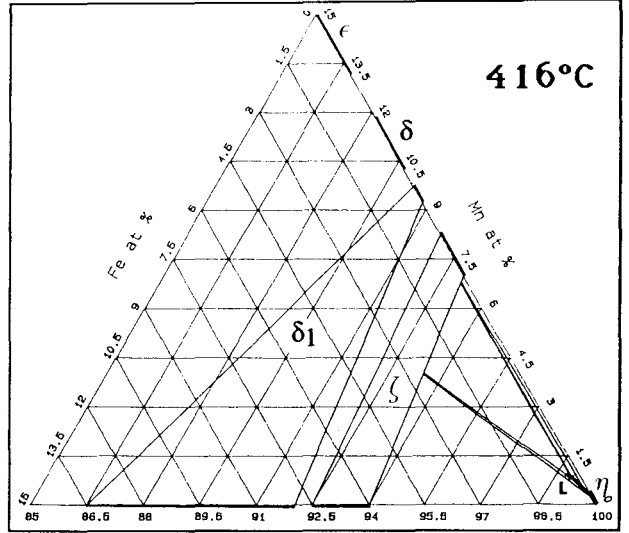
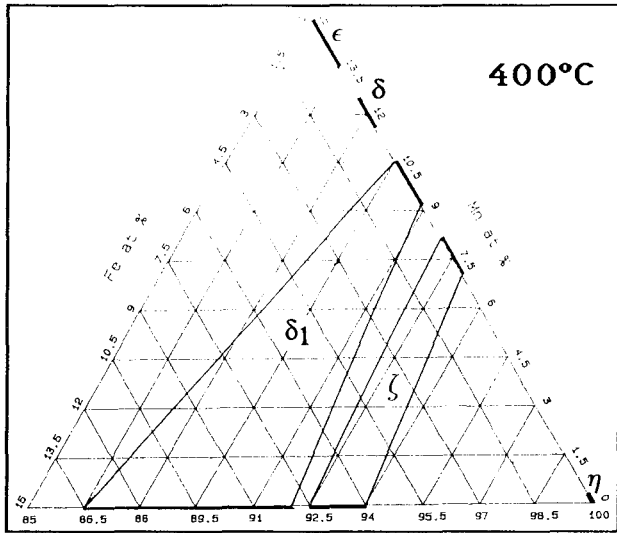
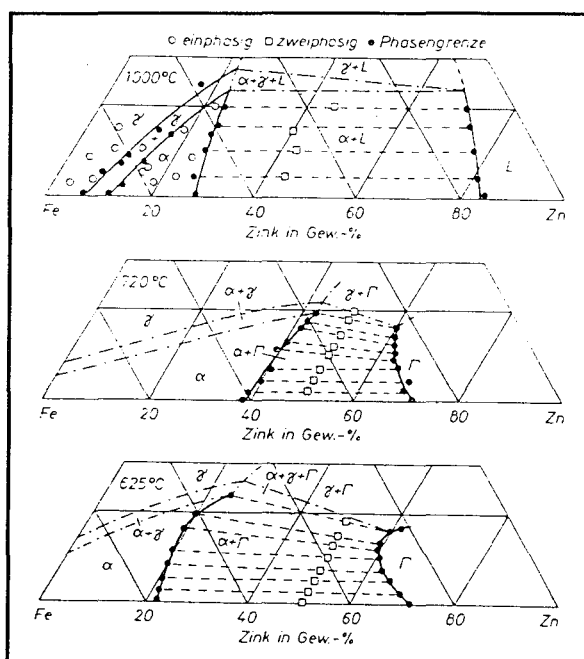


Figure IV.18 : Evolution schématique du diagramme Fe-Mn-Zn



[12]

Figure IV.19 : Diagramme Fe-Mn-Zn, coupes isothermes à 625, 720 et 1000°C

IV.1.4. Le diagramme Fe-Mn-Zn à 450°C

Notre description du diagramme ternaire dans sa totalité est basée, pour les teneurs les moins élevées en zinc, sur l'analyse des revêtements provenant de dépôts en phase vapeur ou de recuits. Nous avons pu établir les domaines des différentes phases grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X et de la microanalyse. L'essentiel des revêtements a pu être attribué aux différentes phases des systèmes binaires dont certaines prennent d'importantes extensions à l'intérieur du diagramme ternaire. L'analyse cristallographique des couches intermédiaires a pu être faite grâce à la technique du dépôt en phase vapeur. Nous utilisons ainsi une propriété caractéristique de cette technique permettant d'obtenir sélectivement une phase en surface d'échantillon sans avoir à éliminer les couches superficielles par un moyen mécanique ou chimique. Nous avons choisi d'utiliser comme

support un alliage FeMn60%, celui-ci ayant fait apparaître une phase ternaire lors d'un précédent essai. Nous avons cherché à obtenir cette phase en surface par dépôt en phase vapeur. Il nous a fallu augmenter la différence de température entre la source de zinc et le substrat pour éviter la formation d'une couche δ_1 (en réduisant l'activité et la concentration en zinc imposées à la surface de l'échantillon). Nous avons ainsi placé le zinc vers 430°C et pour doubler les chances d'obtenir le résultat escompté deux alliages, l'un à 450°C et l'autre vers 442°C. L'alliage placé à 442°C a donné une couche monophasée du constituant ternaire recherché. Nous remarquons sur la figure IV.21 un petit déplacement des domaines par rapport à la température de 450°C. Le diffractogramme de cette phase ne présente qu'un seul pic intense situé à 0,2142 nm (figure IV.20). L'ensemble du diffractogramme nous a révélé une structure cubique de paramètre 0,909 nm. Cette phase, bien qu'ayant un domaine isolé dans le diagramme, n'est cependant pas véritablement un composé ternaire puisqu'elle possède la même structure (cI52) que les phases Γ_1 et γ des systèmes binaires Fe-Zn et Mn-Zn. Par ailleurs la valeur de son paramètre de maille se situe entre celles des deux phases binaires (0,898 et 0,914 nm) et il y a tout lieu de penser qu'il s'agisse de la partie visible d'une solution solide qui joint la phase Γ_1 du binaire Fe-Zn à la phase γ du binaire Mn-Zn, ces deux phases ayant même structure. Celle-ci n'apparaît pas entièrement en raison d'une part d'une grande stabilité du domaine Γ_2 qui la sépare de sa partie appuyée sur le binaire Fe-Zn et d'autre part de la disparition de son extrémité dans le système Mn-Zn à quelques 30°C en dessous de la température de notre étude (le domaine ternaire s'en approche d'ailleurs fortement).

Le diagramme proposé figure IV.22, se caractérise par une remarquable extension “tout azimuth” des différentes phases binaires. Vers 92 at.%Zn les phases ζ et δ_1 se dirigent vers leurs homologues du système Mn-Zn existant à plus basse température en conservant une teneur constante en zinc (les atomes de fer étant ainsi remplacé par des atomes de manganèse). Quant à la phase ternaire Γ , sa teneur en zinc est même supérieure à la phase Γ_1 du système Fe-Zn qui possède la même structure. La phase Γ_2 adopte un autre comportement puisque son extension se fait à teneur en fer constante (le manganèse remplaçant ici le zinc). De même la phase δ_1 côté fer s’étend dans le ternaire de façon telle que le manganèse remplace le zinc. Nous n’avons pas pu mettre en évidence cette tendance en ce qui concerne la phase Γ_1 comme a pu le faire Budurov à des températures plus élevées.

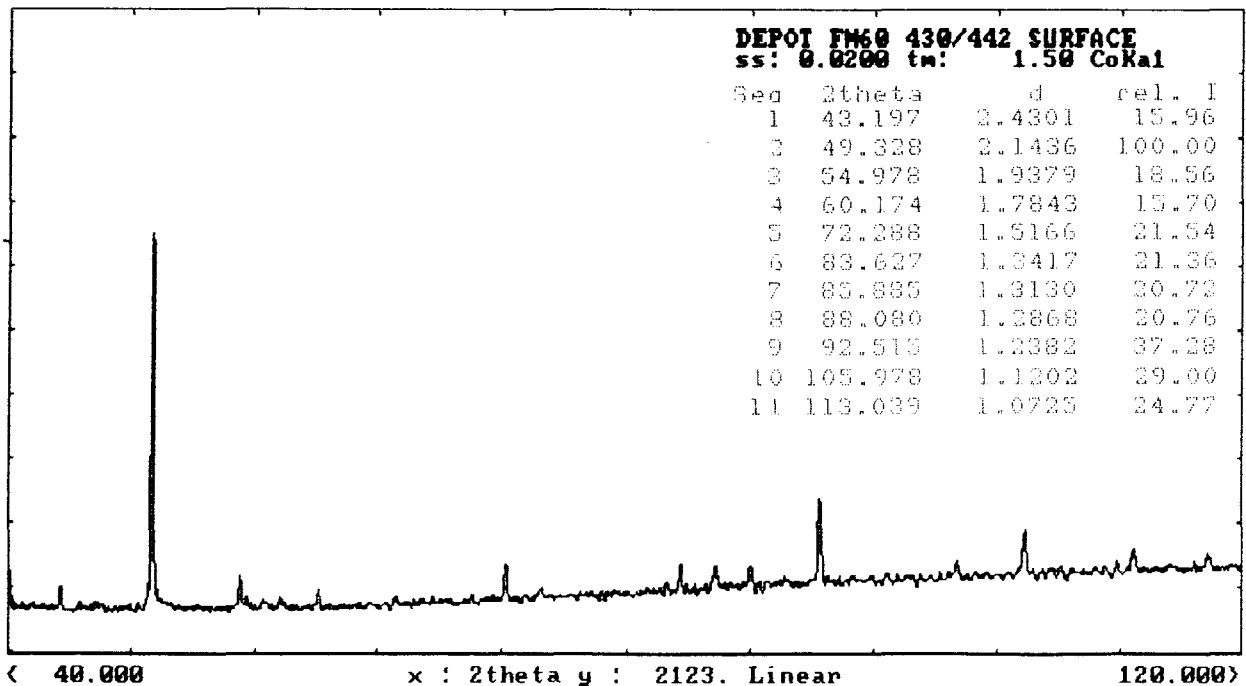


Figure IV.20 : Diffractogramme de la phase Γ obtenu à partir d'un essai de dépôt en phase vapeur sur un alliage FeMn60%

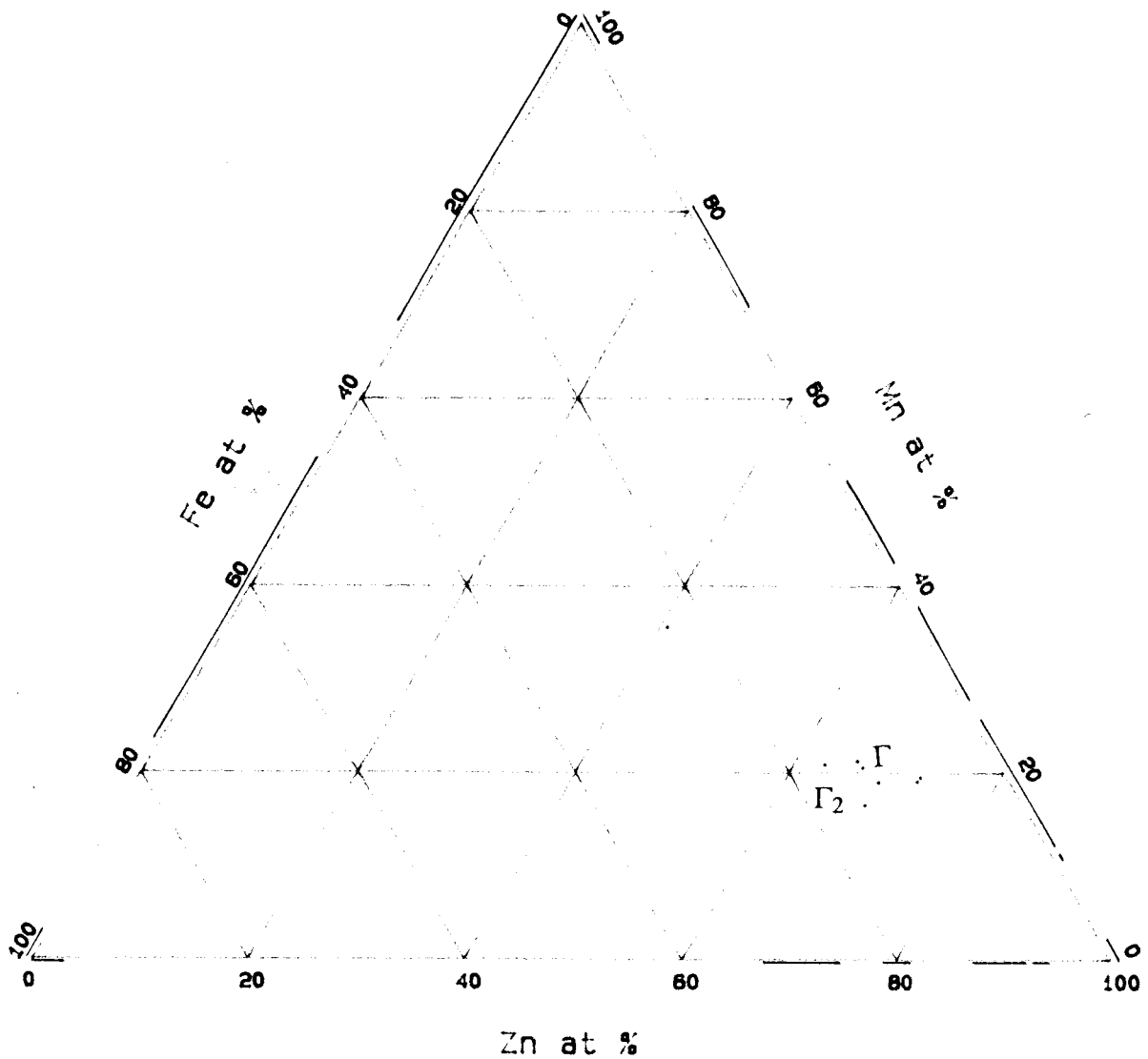
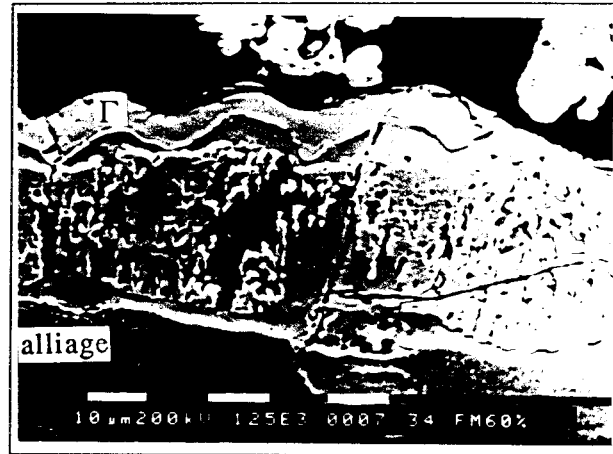


Figure IV.21 : Dépôt en phase vapeur sur un alliage FeMn60% (430/442°C).
Micrographie électronique et analyses réalisées

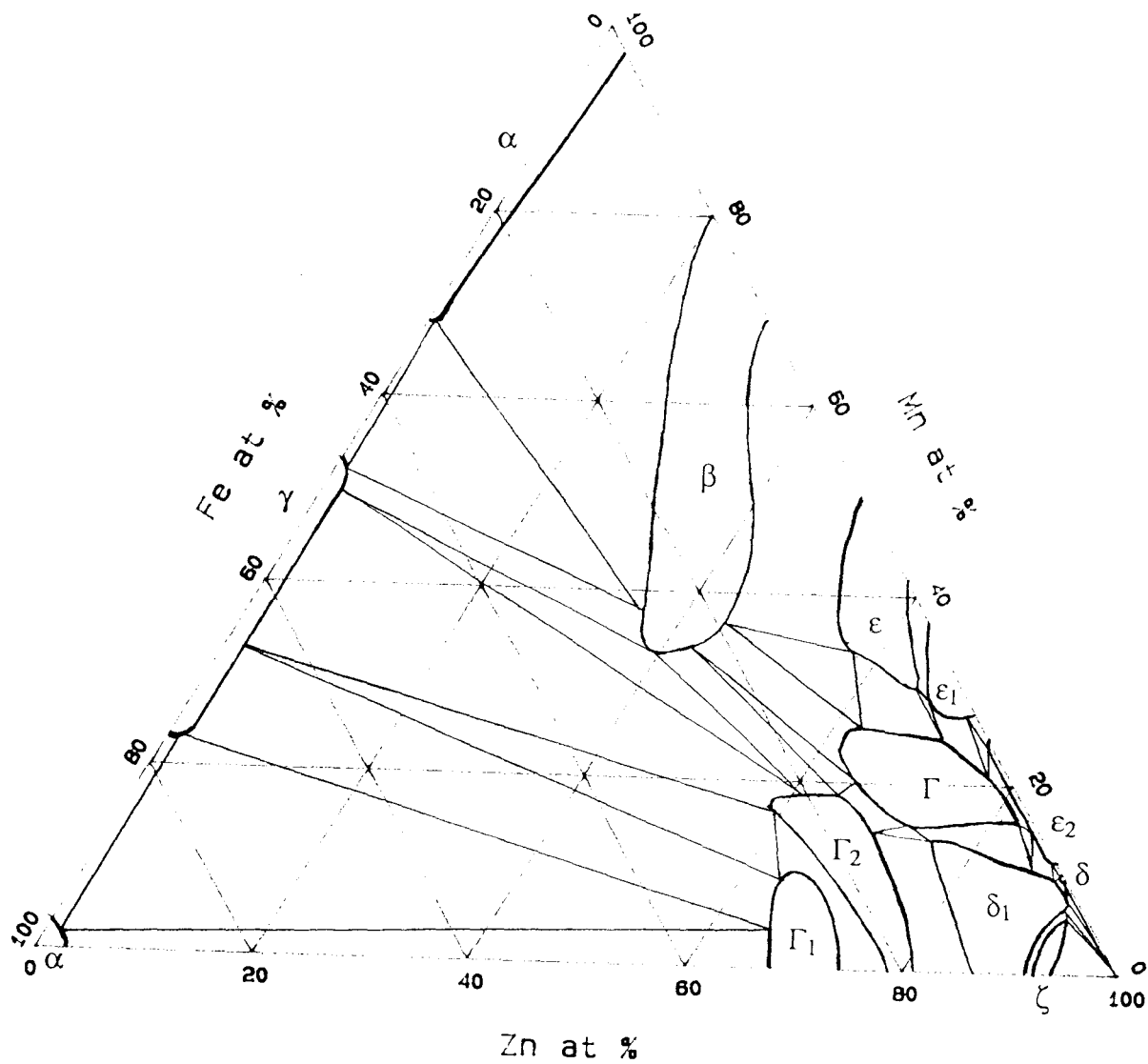


Figure IV.22 : Diagramme Fe-Mn-Zn à 450°C

Les phases β , ε et ε_1 présentent, en ce qui les concernent, des domaines dont l'extension s'effectue en remplaçant le manganèse par une proportion équivalente de fer et de zinc. Le large domaine Γ ne laisse pas à la phase ε_2 la possibilité de s'étendre et la phase δ ne pouvait, quant à elle, espérer une large extension compte tenu de son étroit domaine dans le système Mn-Zn.

Un autre apport de ce diagramme réside dans la confirmation de l'existence de plusieurs domaines ε dans le diagramme Mn-Zn. Nous avons par ailleurs montré l'existence d'un équilibre δ_1 -liquide qui possède un intérêt certain pour la compréhension de la réaction de galvanisation.

Nous avons utilisé les revêtements de dépôt en phase vapeur pour établir le diagramme ternaire. Ces expériences nous apportent d'autres renseignements : ayant utilisé les mêmes températures, les couches en surface des échantillons correspondent à la même activité en zinc (0,895 en prenant comme référence le zinc liquide). Cela nous permet de tracer une courbe isoactivité en zinc à l'intérieur du diagramme. Celle-ci débute dans le domaine ε_1 pour aboutir dans celui correspondant à δ_1 . Elle traverse vraisemblablement le domaine ternaire Γ bien que, en raison du nombre limité d'échantillons, nous n'ayons pas obtenu une telle couche à la surface de l'un d'entre eux. Nous proposons, figure IV.23, la courbe isoactivité en zinc correspondant à nos essais de dépôt en phase vapeur et traversant les différents domaines du diagramme Fe-Mn-Zn.

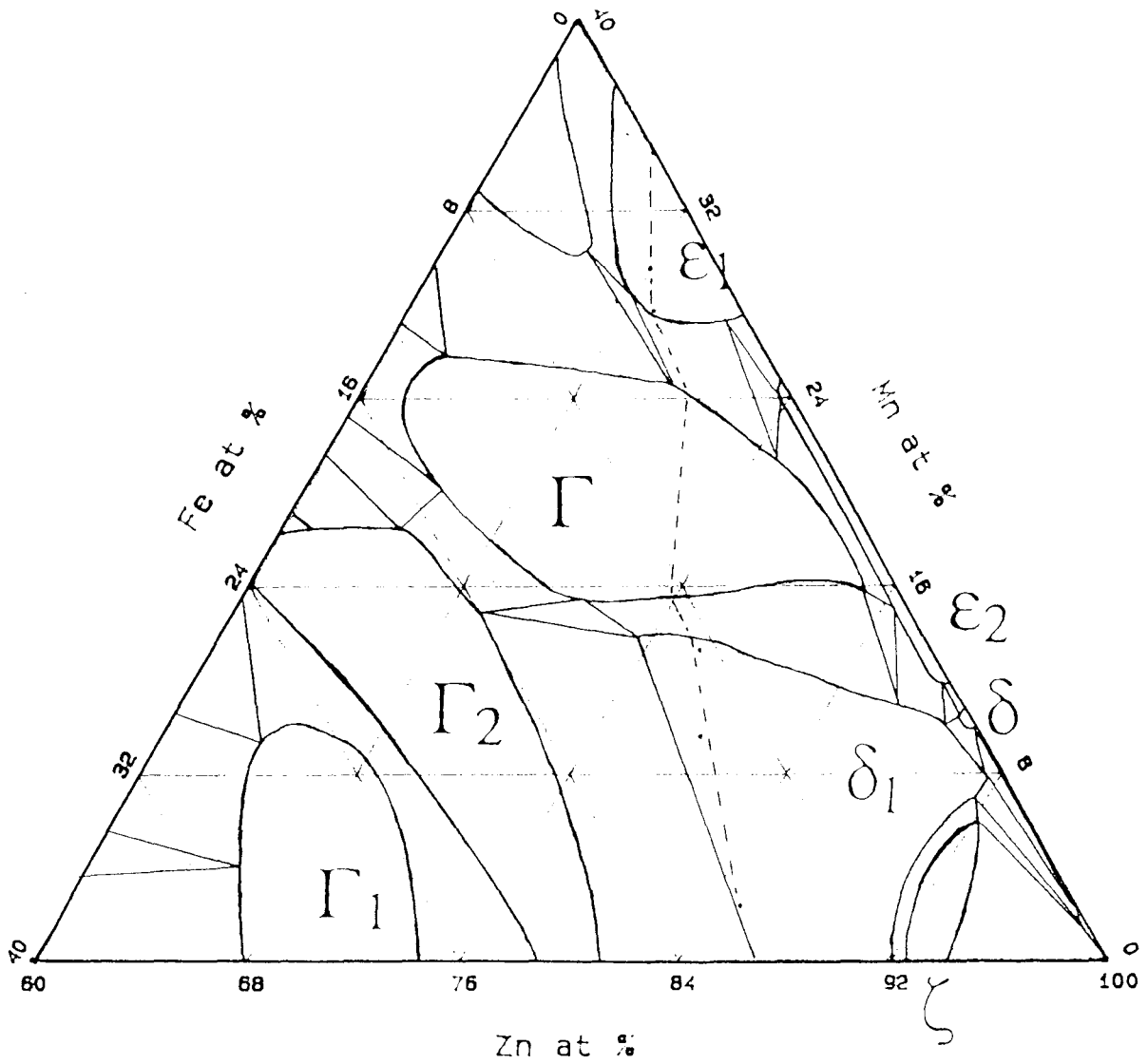


Figure IV.23 : Courbe isoactivité en Zn dans le diagramme Fe-Mn-Zn correspondant aux expériences de dépôt en phase vapeur

IV.2. ETUDE DE LA REACTION DE GALVANISATION

IV.2.1. Les premiers instants de la galvanisation du fer en bain de zinc pur

Aux tous premiers instants de la galvanisation le fer se trouve en contact avec le zinc liquide; la composition de ce dernier correspond à un équilibre avec le composé ζ en raison de la saturation du bain. Le diagramme d'équilibre (stable) ne suffit pas à décrire la réaction de galvanisation. Il est alors nécessaire de considérer des diagrammes métastables en prenant soin de choisir correctement les hypothèses en accord avec les phénomènes examinés. Tchissambot [8] a calculé plusieurs diagrammes métastables du système Fe-Zn en considérant différents cas :

- absence de composés intermétalliques
- seul le composé ζ est présent
- les phases δ_1 et ζ sont présentes
- toutes les phases sont présentes (diagramme stable)

Il utilise pour cela les expressions d'enthalpie libre de formation des phases mais admet que les diagrammes calculés sont très difficiles à mettre en évidence expérimentalement puisque les composés intermétalliques se forment pour des temps de galvanisation très courts. En poursuivant la réflexion sur la réaction de galvanisation, nous en concluons qu'il est nécessaire de considérer un équilibre entre le liquide et le fer pur afin de mieux comprendre le déroulement de la réaction dans ces premiers instants. Expérimentalement la diffusion du zinc dans le fer est faible lors de galvanisations, constatation justifiant pleinement notre choix.

Pour déterminer la composition du liquide dans cette hypothèse, nous

utilisons les données thermodynamiques proposés par Dauphin [14] et présentées dans le tableau IV.24. Il s'agit de trouver le point de tangence de la courbe d'enthalpie libre du liquide avec une droite issue du point fer. Nous choisissons évidemment comme états standard le fer dans sa structure α et le zinc liquide, décrivons le liquide grâce à un développement de Redlich-Kister au second degré :

$$G_m^l = (1-x)G^{\circ,l}_{Fe} + xG^{\circ,l}_{Zn} + R^*T \{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} + x(x-1) \sum L^{(v)} (2-x-1)^v$$

Nous utiliserons la relation proposée par Kaufman [15] pour le fer :

$$G^{0,l}_{Fe} - G^{0,\alpha}_{Fe} = 13807 - 7,6316 * T.$$

Tableau IV.24 : Paramètres d'interaction de la solution liquide du système Fe-Zn [8]

paramètre	L_0	L_1	L_2
expression	$42631 - 15,3 * T$	$-31486 + 20,8 * T$	$-30640 + 19,16 * T$

Au point de tangence les valeurs de tangente et d'enthalpie libre sont donc égales pour la droite issue du point fer et la courbe décrivant le liquide, c'est à partir de ces égalités que nous pouvons déterminer la composition du liquide en ce point. Le calcul revient à rechercher le point où le potentiel chimique du fer dans le liquide est nul. L'équation, transcendante, est résolue numériquement. La figure IV.25 donne une représentation graphique de résolution à 450°C.

A 450°C, nous obtenons la valeur de 93,947%at. Zn comme composition du liquide en équilibre avec le fer pur, cette valeur correspond au composé ζ dans le diagramme stable. Ce résultat est important puisqu'il fournit une explication à l'apparition en premier de la phase ζ lors de la réaction de galvanisation, les autres phases apparaissant ensuite par diffusion.

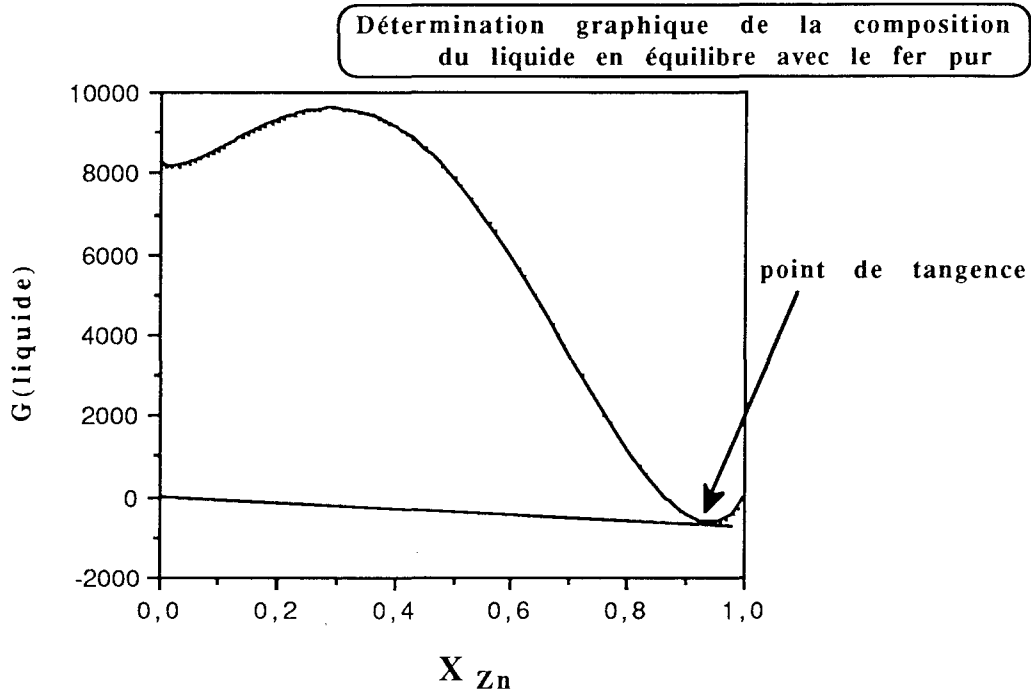


Figure IV.25 : Evolution de l'enthalpie libre de formation du liquide et résolution graphique à 450°C

Afin d'établir un diagramme métastable nous avons appliqué ce type de calcul à plusieurs températures. Nous avons fait l'hypothèse d'une solubilité négligeable du fer dans η . Tchissambot avait pour sa part utilisé les mêmes paramètres d'interaction que pour la solution α afin de déterminer le diagramme en absence de composés intermétalliques et proposé une large extension du domaine η .

Le calcul de l'équilibre entre le liquide et le zinc solide fait appel à la même méthode, en utilisant la relation proposée par Wriedt [2] pour le zinc :

$$G^{0,\eta}_{Zn} - G^{0,l}_{Zn} = -7280 + 10,51 T$$

Le choix du zinc liquide comme état standard implique $G^{0,l}_{Zn} = 0$. Nous présentons la partie riche en zinc du diagramme ainsi calculé sur la figure IV.26.

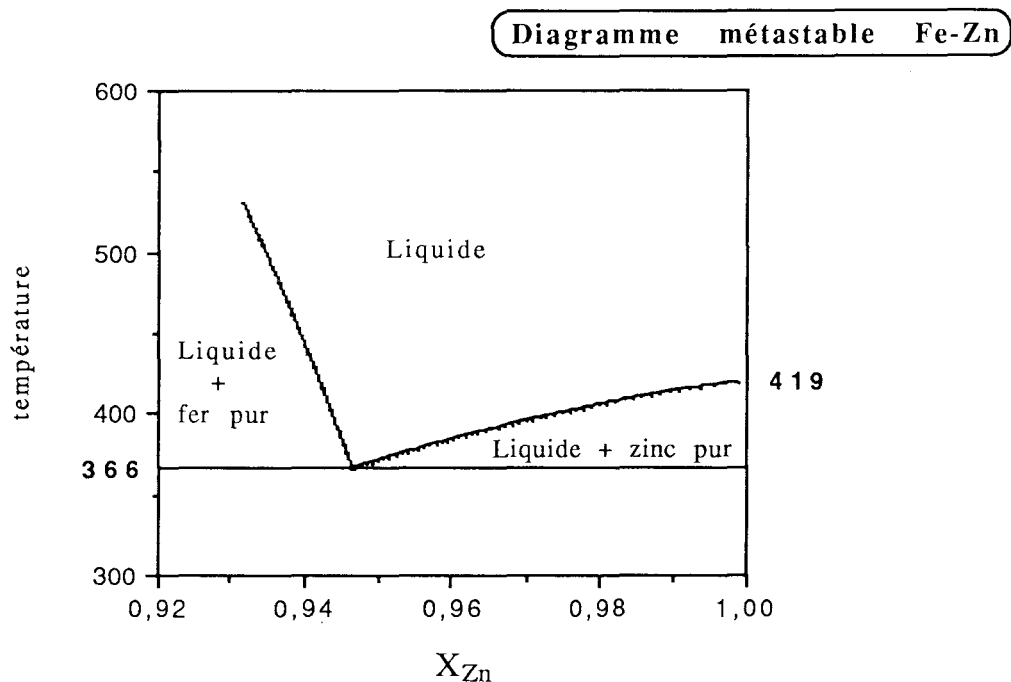


Figure IV.26 : Diagramme métastable Fe-Zn en ne considérant aucune solubilité dans le fer et le zinc et en absence de composés intermétalliques

Ce diagramme présente un eutectique à 366°C pour une composition de 94,65at.%Zn. Il peut être utilisé pour expliquer l'apparition en premier de la phase ζ aux températures voisines de 450°C. Par contre il ne permet pas d'expliquer l'apparition du domaine d'attaque linéaire.

Afin de comparer les résultats nous avons également utilisé la description du liquide proposée par Perrot [16], l'expression du terme d'excès correspondant à un autre type de développement :

$$\Delta G^{xs,l}_{FeZn} = x (1-x) [A (1-x) + B x]$$

où $A = 413854 - 300,65 T$ et $B = -68578 + 66,516 T$

Nous avons appliqué cette description à l'étude de l'équilibre liquide-fer pur et avons obtenu des valeurs (en zinc) légèrement inférieures aux précédentes, l'écart étant de l'ordre de 1 at.% et se réduisant pour des

températures croissantes.

Il est un autre fait qui devrait être pris en compte pour décrire les premiers instants de la réaction de galvanisation. La température à laquelle se trouve le fer lorsqu'il est immergé dans le zinc liquide est, dans les premières secondes, inférieure à la température du bain. Ce paramètre supplémentaire est cependant très difficile à maîtriser.

IV.2.2. Equilibre δ_1 -liquide dans le système Fe-Mn-Zn

Nos différents essais de galvanisation nous ont confrontés à des revêtements résultant d'un équilibre entre le liquide et la phase δ_1 . Ainsi les galvanisations effectuées en bains au moins additionnés de 1,7% de manganèse ont conduit à cet équilibre.

Le revêtement obtenu après galvanisation d'un échantillon de fer pendant 64 minutes en bain saturé, présente une couche ζ discontinue permettant à la couche δ_1 d'atteindre le liquide. Nous expliquons la discontinuité de la couche ζ à partir du coin riche en zinc du diagramme ternaire que nous avons présenté précédemment. D'une part la teneur du liquide est en équilibre avec la phase δ_1 ce qui ne devrait entraîner qu'une interface δ_1 -liquide. D'autre part la formation d'une couche δ_1 en équilibre avec le liquide implique un fort enrichissement de cette couche en manganèse (voir diagramme ternaire). Cet élément, puisé dans le liquide à proximité du revêtement, y entraîne un appauvrissement et la possibilité de former la phase ζ . Nous avons également constaté la présence d'une multitude de mattes dans le liquide d'où formation d'une couche biphasée. En examinant la micrographie électronique présentée sur la figure IV.27 l'origine de ces mattes devient manifeste; elle provient d'une désagrégation

des portions de la couche δ_1 en contact avec le liquide. La couche se fragmente, de petits morceaux s'en séparent et se dispersent ensuite dans le liquide en formant une épaisse couche biphasée. Le même phénomène se produit à des températures légèrement plus élevées, l'apparition de ζ devenant de plus en plus difficile et favorisant alors une forte attaque du substrat.

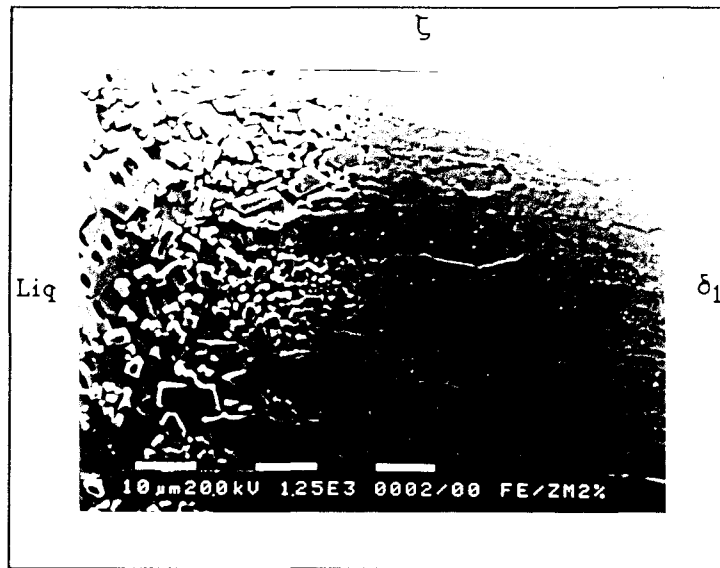


Figure IV.27 : Micrographie électronique de l'acier A galvanisé 64 mn. en bain saturé

En bain additionné de 1,7% de manganèse les aciers aux plus faibles teneurs en silicium présentent, pour les temps d'immersion les plus courts, une couche ζ discontinue. Aux temps plus longs (quelques minutes), la morphologie redevient classique et la couche ζ continue. Nous attribuons à ce phénomène les mêmes causes que précédemment mais le liquide étant moins riche en manganèse, son appauvrissement par la formation du revêtement ne permet plus de contact (donc d'équilibre) avec la phase δ_1 . Nous avons noté en particulier l'évolution progressive du revêtement de

l'acier C, d'une couche liquide + particules surmontant la couche δ_1 à l'apparition de dents de ζ puis à la constitution d'une couche ζ .

Dans le cas de l'acier D, l'influence d'un tel ajout est plus spectaculaire. En effet le revêtement n'est plus constitué que d'une fine couche δ_1 puis d'une épaisse couche biphasée liquide + particules. Ces particules ont pu être identifiées à la phase δ_1 par diffraction des rayons X malgré la prépondérance de la matrice de zinc. L'évolution de l'épaisseur du revêtement suit une loi parabolique; il semble donc que le liquide soit en équilibre avec la phase δ_1 malgré l'apport de silicium de l'acier. La micrographie présentée sur la figure IV.28 illustre parfaitement la désagrégation de la couche δ_1 . Des portions de cette couche en sont progressivement détachées puis finissent de se fragmenter au sein du liquide. Contrairement aux autres aciers, un retour à un comportement de type hypo-Sandelin n'a pas été observé; le silicium présent dans les différents aciers, intervenant dans la réaction, contrarie progressivement la formation d'une couche ζ .

La galvanisation de l'acier E est également perturbée bien qu'elle ne se soit pas sensible à de faibles additions de manganèse dans le bain. Après quatre minutes le revêtement est constitué d'une couche δ_1 très fine puis de particules et de cristaux de ζ dans une matrice de zinc (solidifié). La densité des particules noyées dans le liquide diminue vers l'extérieur. Comme précédemment ces particules se sont révélées attribuables à la phase δ_1 . A partir de 9 minutes, la morphologie a repris les caractéristiques de l'attaque linéaire. Ici encore, nous pouvons attribuer cette transition à un appauvrissement du liquide.

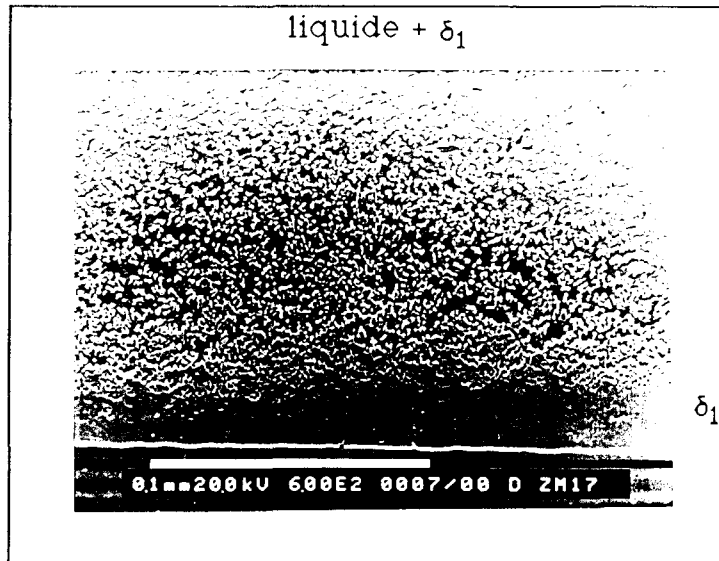


Figure IV.28 : Micrographie électronique de l'acier D galvanisé 9 mn. en bain Zn-Mn1,7%

Lors de la galvanisation d'alliages Fe-Mn nous avons constaté qu'un grand nombre d'entre eux conduisait à un revêtement essentiellement constitué d'une couche biphasée liquide + particules; la diffraction des rayons X a de nouveau montré leur appartenance à la phase δ_1 . Les différentes galvanisations effectuées ont souligné le fait que cette morphologie résulte du manganèse provenant à la fois des alliages et du liquide. Les deux sources de manganèse contribuent à élever la teneur du liquide à l'interface et à le conduire en équilibre avec la phase δ_1 . Nous présentons sur la figure IV.29 une micrographie électronique d'une partie du revêtement (côté substrat) obtenu par galvanisation d'un alliage FeMn33%. La couche biphasée résulte d'une désagrégation de la couche δ_1 de façon assez similaire au cas de l'acier D en bain Zn-Mn1,7%; ici l'épaisseur de la couche δ_1 est encore plus réduite.

Les deux alliages synthétisés contenant silicium et manganèse ont montré que le silicium présent contribuait à la formation de ce type de revêtement et par conséquent à un équilibre liquide- δ_1 .

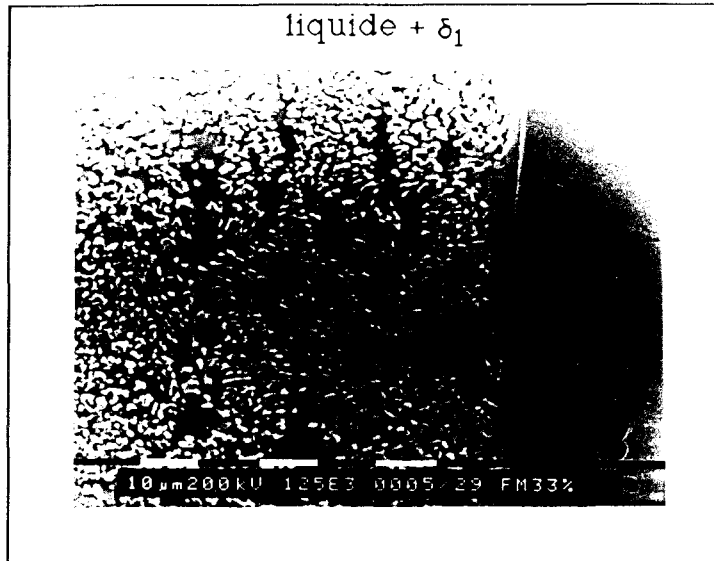


Figure IV.29 : Micrographie électronique d'un alliage FeMn33% galvanisé 16 mn. en bain de zinc pur

A la lumière de ces résultats nous constatons que l'équilibre entre le liquide et la phase δ_1 a pour conséquence d'entraîner une épaisse couche biphasée constituée de liquide et de particules de δ_1 . Nous pouvons mettre ce phénomène en parallèle avec l'attaque du fer pur par du zinc non allié à haute température. Les morphologies ne sont pas absolument identiques mais résultent d'une dégradation de la couche δ_1 au contact du liquide. Par ailleurs le retour à un revêtement compact à plus haute température dans le cas du couple fer pur/zinc pur indique que c'est la phase δ_1 sous sa forme δ_{1p} qui subit cette dégradation.

Cette morphologie ne peut être évitée que par un changement d'équilibre à l'interface, notamment par appauvrissement du liquide dans le cas du système Fe-Mn-Zn. Nous sommes donc amenés à considérer la notion de couche protectrice ζ vis à vis de la phase δ_1 puisque l'apparition de celle-ci de façon continue permet de se prémunir contre une telle morphologie. Les alliages Fe-Mn à faibles teneurs présentent un revêtement constitué

d'une couche δ_1 puis d'une couche ζ qui n'est compacte que contre la couche δ_1 . Malgré une réactivité supérieure à celle d'un acier effervescent, ces alliages ont un comportement parabolique. En définitive se présente donc la nécessité d'une interface continue entre les phases δ_1 et ζ , un revêtement classique et d'épaisseur raisonnable étant recherché.

De façon similaire le comportement de l'acier D en bain de zinc non allié démontre cette nécessité. Son comportement linéaire n'est stoppé que lorsque la couche ζ supprime le contact liquide- δ_1 . Par ailleurs, il faut reconnaître que dans le phénomène de Sandelin ce n'est pas la phase ζ mais son absence contre le substrat qui est néfaste.

IV.2.3. Mécanisme de la réaction de galvanisation des aciers au silicium*

Une faible teneur en silicium dans l'acier ne perturbe pas la morphologie et la cinétique de croissance qui sont alors similaires à ce que produit la galvanisation de fer pur; par contre lorsque ces teneurs approchent 0,07%Si, la réaction est totalement modifiée. Le diagramme FeZnSi montre que le composé ζ ne peut accepter que très peu de silicium. La présence de silicium dans les aciers inhibe en conséquence la formation de ce composé contre le substrat lors de la galvanisation. Le revêtement est constitué de cristaux de ζ noyés dans le liquide. Le composé ζ ne pouvant apparaître contre le substrat, nous sommes donc confrontés à un changement d'équilibre. Le diagramme d'équilibre nous indique que pour des teneurs supérieures le liquide est en équilibre avec la phase δ_1 , mais nous n'obtenons pas la morphologie rencontrée dans notre étude pour cet équilibre. Un tel équilibre conduisait à une couche δ_1 se désagrégeant et formant une épaisse couche biphasée

* Ce phénomène a fait l'objet d'une communication à la Conférence EUROMAT 93 [17]

liquide + δ_1 . Dans le cas de la galvanisation d'aciers au silicium nous sommes donc confrontés à un phénomène différent. La présence du liquide est une cause de l'apparition de la morphologie de type Sandelin; en effet cette morphologie n'apparaît pas dans le cas d'un couple de diffusion entre du zinc solide et un acier.

Au contact de fer pur, le zinc liquide s'enrichit en fer jusqu'à l'obtention d'un équilibre métastable; la concentration ainsi atteinte correspond au composé ζ qui peut alors cristalliser. En présence de silicium il nous faut considérer le système ternaire; le précédent équilibre entre le liquide et le fer pur ne convient plus. Nous étudions donc un équilibre entre un alliage Fe-Si (représentant un acier) et le liquide dans le système ternaire. En supposant comme précédemment que le substrat ne s'enrichit pas en zinc pendant la galvanisation, l'équilibre entre l'acier et le liquide est représenté par un plan tangent à la surface représentative de l'enthalpie libre du liquide ternaire et tangent à la courbe représentative de l'alliage binaire (sur le côté Fe-Si du système ternaire). Il faut donc parvenir à déterminer la composition du liquide pour laquelle ses potentiels chimiques en fer et silicium sont égaux à ceux de l'acier. Cette détermination peut être effectuée grâce à l'informatique et aux descriptions thermodynamiques du liquide ternaire et de la phase α du système Fe-Si proposées par Perrot [16] et Kaufman [15]. Nous avons appliqué cette méthode en considérant des alliages Fe-Si dont les teneurs en silicium sont celles des 5 aciers dont nous avons étudié la galvanisation, les états standards choisis étant le fer α , le silicium dans sa structure diamant et le zinc liquide. Nous obtenons des fractions molaires en zinc (de 0,9319 à 0,9320) pratiquement égales à celles correspondant au fer pur (en utilisant les mêmes paramètres décrivant le

liquide) et qui ne changent pratiquement pas suivant l'alliage étudié. Les fractions molaires en silicium calculées dans le liquide varient plus fortement et se caractérisent par des valeurs ($6,665.10^{-14}$ à $2,106.10^{-12}$) extrêmement faibles. De telles teneurs s'expliquent par la forte interaction entre le fer et le silicium dans la phase α qui entraîne des valeurs très négatives du potentiel chimique du silicium; pour obtenir de telles valeurs dans le liquide, il est nécessaire de considérer d'infimes teneurs en silicium et impliquant le terme entropique. Nous pouvons formuler deux remarques quant à ces résultats : d'une part la présence de silicium n'intervient pas sur la quantité de fer que peut dissoudre le liquide; d'autre part, il n'est pas réaliste de penser que le silicium puisse se trouver avec des teneurs aussi faibles que celles calculées, ceci malgré l'attaque que subit le substrat pour saturer le liquide en fer. L'acier et le liquide ne peuvent donc se trouver en équilibre, ce qui est vraisemblablement la cause du comportement des aciers au silicium lors de leur galvanisation.

Le substrat se dissout dans le liquide et ne parvient pas à se mettre en équilibre avec celui-ci; cette dissolution entraîne l'apparition d'un gradient en fer et silicium dans le liquide à proximité de l'interface. Dans le cas des aciers hypo-Sandelin, la présence de silicium dans le liquide ne gêne pas la formation du composé ζ à partir d'un liquide ayant la même composition. Il se forme alors une couche continue de ce composé contre le substrat puis les autres composés intermétalliques apparaissent par diffusion. Lorsque le silicium se trouve en plus grandes quantités dans l'acier il s'en trouve également plus dans le liquide, trop pour que le composé ζ puisse germer. C'est alors qu'intervient les gradients en silicium et fer puisque la concentration en silicium dans le liquide diminue en s'éloignant du substrat

et devient suffisamment faible pour que ζ puisse germer. Malheureusement la teneur en fer a également diminué; elle correspond au domaine liquide + ζ du diagramme et ne peut conduire à la formation d'une couche ζ continue. Il existe donc une bande de liquide sursaturé contre le substrat où la formation du composé ζ est interdite; son épaisseur est fonction de la teneur en silicium de l'acier. Nous obtenons alors une morphologie caractéristique du pic de Sandelin constituée d'un mélange de cristaux de ζ et de liquide. L'attaque du substrat par le liquide se déroule suivant une loi linéaire caractéristique d'une dissolution et établit un flux de fer qui entretient la précipitation de cristaux de ζ au delà de la bande inhibitrice. Au refroidissement la bande de liquide sursaturé engendre une couche δ_1 de faible épaisseur.

Lorsque la teneur en silicium de l'acier devient plus importante, le liquide sursaturé permet la précipitation du composé FeSi. Cette précipitation appauvrit plus rapidement le liquide en silicium mais n'affaiblit que peu le liquide en fer. La précipitation du composé ζ est favorisée ce qui explique la partie descendante du pic de Sandelin et le minimum observé au-delà.

Cependant de plus importantes teneurs en silicium affectent la cinétique de la réaction. La précipitation de FeSi a encore lieu; la teneur en silicium étant plus importante celle-ci est facilitée. L'enrichissement du liquide est stoppé et plus limité que précédemment. Il existe toujours une bande où la teneur en silicium est trop élevée pour permettre l'apparition de ζ et celle-ci s'effectue plus loin à partir d'un liquide appauvri en fer. La formation d'une couche continue ζ n'est pas possible et par conséquent l'attaque suit une cinétique linéaire. Au refroidissement la bande intermédiaire donne lieu à un mélange $\delta_1 + \text{FeSi}$ communément appelé Δ diffus.

IV.3. INTERET DE L'UTILISATION DE MANGANESE

IV.3.1. Utilisation industrielle de bains alliés de manganèse

Le principal intérêt de l'utilisation du manganèse réside dans la suppression des surépaisseurs généralement obtenues lors de la galvanisation d'aciers calmés ou semi-calmés au silicium. Nous avons mis en évidence qu'une addition de manganèse au bain comprise entre 0,55 et 1,4% en masse a comme conséquence la formation de revêtements de type hypo-Sandelin pour les aciers de teneurs en silicium inférieures à 0,17%.

Bien que ce résultat puisse être obtenu par d'autres additions (Al, Ni), notre procédé présente certains avantages. Les épaisseurs observées ne varient que très peu en fonction de la composition des aciers et du bain; l'effet est donc singulièrement adapté aux exigences industrielles d'uniformisation du processus de galvanisation. Un bain de teneur peu différente conduira donc à des revêtements similaires contrairement au cas de l'aluminium où les épaisseurs produites sont beaucoup plus dépendantes de la teneur du bain. Le domaine propre à la galvanisation est donc particulièrement étendu, ce qui ne peut avoir que des avantages.

Nous ne subissons pas non plus les sous-épaisseurs désastreuses du procédé utilisant le nickel puisque nous relevons des épaisseurs qui ne sont que légèrement inférieures à celles relatives à la galvanisation d'un acier effervescent en bain non allié. Ainsi le procédé proposé entre dans le cadre des tolérances admises en galvanisation.

Nous avons également observé qu'un bain contenant 0,55% de manganèse n'avait pas subi de pertes propres à altérer ses propriétés. Cette constatation est évidemment importante puisqu'une chute rapide de la

teneur du bain serait embarrassante car elle poserait régulièrement le problème de la régénération du bain.

Le procédé proposé a aussi l'avantage d'ajouter un élément au bain à une teneur telle que le liquide reste en équilibre avec le composé ζ . Ainsi nous ne sommes pas confrontés à un composé particulièrement stable qui conduirait à la précipitation de mattes dans le bain; une telle précipitation aboutissant à une perte de zinc, des défauts de surface des pièces et à l'appauvrissement du bain. Nous n'avons observé que peu de mattes dans les bains de teneurs raisonnables; de plus étant formées de ζ , leur taille est réduite en comparaison des cristaux de Γ_2 obtenus lors de l'utilisation de nickel. Une précipitation importante ne se produit que dans le cas des bains les plus fortement alliés, à partir de 1,7%Mn ou dans une moindre mesure pour les aciers contenant du silicium galvanisés dans un bain additionné de 1,4%Mn; alors la réaction connaît une période transitoire où des particules de δ_1 se forment par désagrégation du revêtement. Ce phénomène ne remet pas en cause l'utilisation de bains alliés au manganèse puisqu'il n'est observé que pour les plus fortes teneurs.

Bien que l'addition de manganèse semble particulièrement intéressante, certaines précautions doivent être prises. En effet nous avons constaté une importante oxydation à la surface des bains conduisant à la disparition du manganèse ainsi qu'à ses propriétés vis à vis des aciers réactifs qui en découlent. La disparition du manganèse a été confirmée par analyse des bains; de même la perte de ses propriétés a été observée par galvanisation en bain âgé.

Pour résoudre ce problème nous proposons l'ajout d'aluminium à dose homéopathique (50g/t) qui permet de conserver une surface propre. Cette

solution a été testée avec succès.

Un autre problème entraîne également une consommation de manganèse. Une réaction se produit entre cet élément et le creuset composé en partie d'oxydes. Ce problème est également contournable, par exemple en utilisant une cuve en acier.

Toutes les observations ont été effectuées à partir d'échantillons de taille réduite et de petits bains de zinc. Il convient de confirmer les résultats et arguments en faveur de ce procédé à une échelle plus proche de la réalité industrielle. Celle-ci permettrait en outre des mesures d'épaisseurs intégrant la couche de zinc de surface et leur comparaison de manière plus commode. L'évolution de la teneur en manganèse du bain pourrait être étudiée précisément ainsi que la précipitation de mattes.

Dans le cas où il se produirait une diminution de la teneur en manganèse, une meilleure connaissance du liquidus se révélerait indispensable. En effet une diminution de la teneur du bain provoque la nécessité d'une régénération par addition de zinc allié. La composition de ce zinc doit être bien dosée afin de ne pas traverser un domaine biphasé (liquide + composé) du diagramme de phase et d'éviter ainsi la précipitation de mattes dans le bain. Les compositions entraînant une précipitation ne peuvent être déterminées qu'à partir du liquidus du diagramme ternaire ce qui fait son intérêt. Cependant la détermination précise de ce liquidus est particulièrement délicate en raison de ces très faibles concentrations en fer.

Nous avons montré l'aspect positif de l'addition de manganèse au bain de zinc dans le cas de la galvanisation d'aciers au silicium, sans cacher le côté négatif, puisqu'elle accroît la gamme d'alliages Fe-Mn conduisant à un revêtement liquide + δ_1 . Néanmoins la galvanisation concerne en général des aciers peu alliés et l'intérêt de ce dernier phénomène réside essentiellement dans la compréhension de la réaction de galvanisation en général.

IV.3.2. Disparition du pic de Sandelin

La disparition des sur-épaisseurs, lors de l'addition de manganèse au bain de zinc peut s'interpréter de deux façons différentes.

A l'instar du composé FeSi [18], un composé ternaire Fe-Mn-Si a été mis en évidence par Leroy [19] et semble jouer un rôle extrêmement important dans nos processus de galvanisation. Si ce composé ternaire ou des composés du système Mn-Si sont plus stables que le composé FeSi en présence de zinc liquide, nous pouvons imaginer que l'addition de manganèse au bain de zinc se traduise par leur précipitation. La formation de ce composé nécessite, dans ce cas, que le silicium du substrat prenne part à la réaction, ainsi qu'éventuellement une partie du fer qui diffuse dans le bain de galvanisation. Le silicium est alors consommé dans le bain et ne forme donc plus, au voisinage du substrat, une couche de liquide sursaturée en silicium inhibitrice de la germination de ζ . La précipitation est suffisante pour que ζ puisse précipiter et il existe donc un équilibre ternaire entre le liquide, ce composé et ζ contrairement au cas du système Fe-Si-Zn où ζ ne peut être en équilibre avec FeSi. Cet équilibre permet au composé ζ de cristalliser sans attendre une diminution de la teneur résiduelle en silicium et par

conséquent à partir d'un liquide qui n'a pas subi d'appauvrissement en fer. Dans notre cas, grâce à l'utilisation de manganèse, le composé germe "normalement" au contact du substrat, n'étant plus gêné par le silicium présent. Le revêtement obtenu sur des aciers de type Sandelin est alors analogue à ceux obtenus sur des aciers effervescents. Lorsque la teneur en silicium dans l'acier est beaucoup trop élevée l'attaque linéaire ne peut être évitée par l'addition de manganèse. La teneur en silicium dans le liquide inhibe de nouveau la formation de ζ contre le substrat en présentant la même morphologie qu'en absence d'élément d'addition au bain.

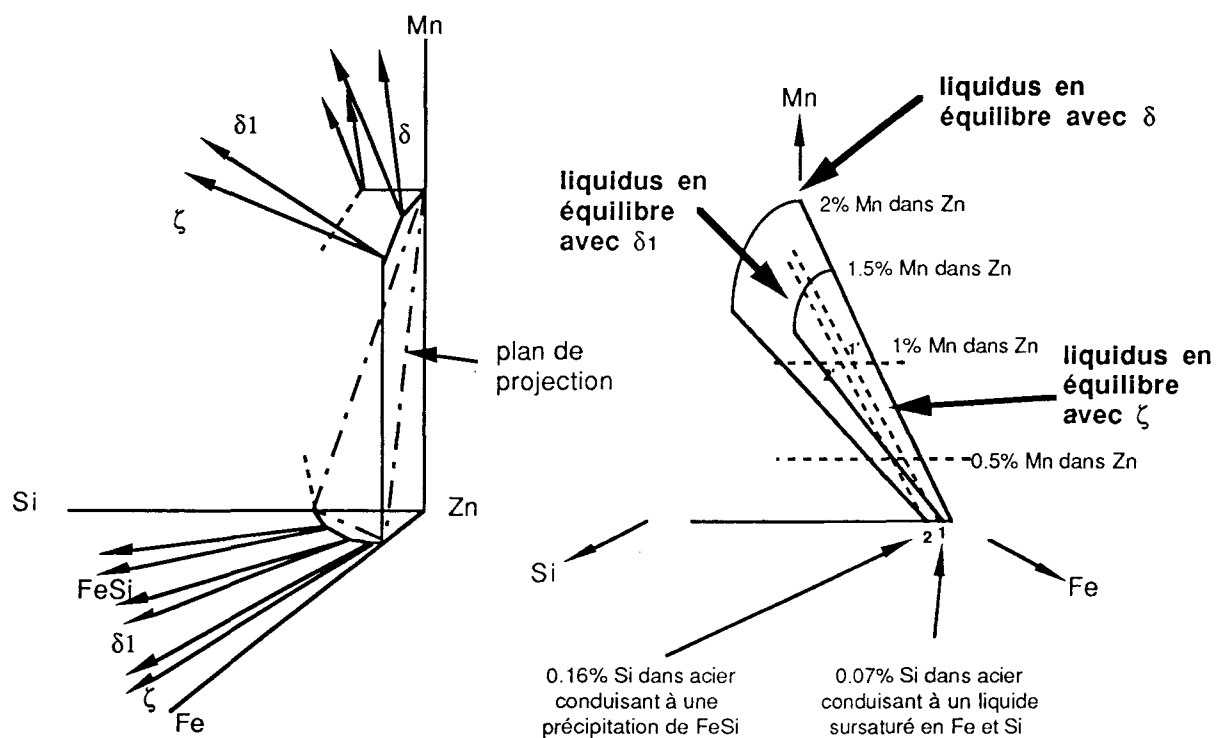
La seconde interprétation que nous pouvons donner de la disparition du pic de Sandelin lors de l'addition de manganèse repose sur des considérations thermodynamiques. Compte tenu du fait que nous galvanisons des aciers au silicium dans des bains alliés au manganèse, le diagramme de phases à envisager est celui du système quaternaire Fe-Zn-Mn-Si à 450°C. Il serait bien entendu fort audacieux, étant donné le manque de résultats, de le décrire complètement. Par ailleurs, la partie la plus importante des diagrammes de phases, pour notre domaine d'étude, celle qui rend compte du plus grand nombre de phénomènes industriels, est la partie riche en zinc et notamment le liquidus. Nous ne pouvons qu'imaginer les équilibres à 450°C entre le liquide et les différents composés intermétalliques des systèmes binaires ou ternaires. La figure IV.30/a présente, dans le système quaternaire Fe-Zn-Mn-Si à 450°C, ces équilibres à partir des systèmes ternaires connus. Le liquide est ainsi en équilibre avec les composés ζ , δ_1 et δ dans Fe-Zn-Mn, avec ζ , δ_1 et FeSi dans Fe-Zn-Si et bien entendu avec δ dans Zn-Mn-Si. Evidemment d'autres équilibres entre le liquide et d'autres composés intermétalliques mêmes ternaires peuvent exister, et c'est pour



cette raison que cette seconde interprétation n'est pas incompatible avec la précédente. Ces différents équilibres nous permettent de définir le liquidus à 450°C dans le système quaternaire envisagé. La figure IV.30/b nous suggère une projection de ce liquidus sur un plan qui lui est proche. Nous y avons reporté les compositions connues, ainsi que les éventuelles surfaces tridimensionnelles (bidimensionnelles par projection) correspondant aux équilibres liquide-composé intermétallique. L'addition de manganèse au bain de galvanisation a pour effet d'augmenter le domaine du liquidus en équilibre avec les composés ζ et δ_1 . Lors de l'immersion d'un acier Sandelin, il se forme au voisinage du substrat une bande de liquide sursaturé en silicium. Cette sursaturation est représentée par la composition du point 1 et dans ce cas le composé ζ ne peut germer sur le substrat. Avec un bain contenant 0,5% de manganèse, le pic de Sandelin est toujours visible. Par contre, à partir d'une teneur de 0,55% de manganèse dans le zinc, celui-ci disparaît totalement et la morphologie observée est identique à celle caractéristique d'un acier hypo-Sandelin. Dans ce cas, la composition du liquide à l'interface est représentée par le point 1' et c'est alors le composé ζ qui germe près du substrat.

Un résultat identique est obtenu avec un acier de classe III, qui provoque au voisinage du substrat une sursaturation repérée par la composition 2 du liquide qui permet la précipitation de FeSi en bain non allié. L'addition de manganèse se traduit par le passage à la composition 2', pour laquelle le liquide est en équilibre avec ζ . Le revêtement obtenu possède donc une morphologie de type hypo-Sandelin. Si l'addition de manganèse est plus importante (1,7%), l'acier de classe III entraîne la formation d'une couche biphasée liquide + δ_1 , d'évolution parabolique. Le liquide se trouve alors en équilibre avec ce composé. De même l'addition de

1,7% entraîne une modification de la morphologie sur l'acier E qui indique sans doute aussi un équilibre avec δ_1 ; cependant, un appauvrissement du liquide en manganèse est à l'origine du retour à la morphologie classique de l'attaque linéaire.



a/ système quaternaire

b/ projection du liquidus

Figure IV.30 : Coin riche en zinc du système Fe-Mn-Si-Zn

Les galvanisations d'aciers au silicium en différents bains nous confortent dans cette description du liquidus. L'évolution de la période où la couche ζ n'existe pas de façon continue suivant les aciers et les bains (1,4 et 1,7%) montre une dépendance des équilibres impliquant le liquide avec la teneur en manganèse de ce liquide et la présence de silicium dans les aciers en plus ou moins grandes quantités. Cette dépendance est le reflet de la modification des équilibres concernant le liquide, donc des différentes zones du liquidus.

IV.4. PERSPECTIVES

IV.4.1. Bains additionnés de plusieurs éléments

Comme cette étude l'a montré l'addition de manganèse au bain de zinc est un procédé qui offre de nombreux avantages; seules l'oxydation dont peut faire l'objet le bain et l'ampleur de l'addition jouent en sa défaveur.

L'addition de manganèse et d'aluminium peut résoudre ces problèmes. Il convient de déterminer s'il est possible de concilier les seuls avantages de ces éléments dans une addition commune adroitement dosée. Cela représente une vaste investigation puisqu'elle consiste à déterminer l'étendue des additions de manganèse et d'aluminium permettant la galvanisation d'une large gamme d'aciers c'est-à-dire conduisant à des revêtements de type hypo-Sandelin d'épaisseur correcte. Parallèlement d'autres paramètres sont à surveiller tels que l'évolution de la composition du bain au fil des galvanisations et son influence sur la morphologie obtenue. Une dégradation rapide de la composition du bain doit être évitée car elle pose le problème de sa régénération délicate à mettre en oeuvre.

IV.4.2. Aciers contenant les éléments silicium et manganèse

Nous n'avons fait qu'aborder cet aspect de l'influence du manganèse sur les aciers au silicium. Les résultats de notre étude statistique sur des aciers de classe I demandent confirmation. En effet il faudrait pouvoir s'appuyer sur un plus grand nombre de résultats et élargir le champ d'étude aux aciers de classe II ainsi qu'aux teneurs en phosphore plus élevées. Malheureusement les études réalisées ne le sont pas toujours dans des

conditions identiques (bain, température, durée d'immersion); elles couvrent généralement une gamme étendue d'aciers et ne se concentrent pas sur l'étude des classes I et II.

Nous n'avons sélectionné que le silicium, le phosphore et le manganèse dans notre étude statistique, les deux premiers en raison de leurs influences (pics) à des concentrations un peu plus élevées et le manganèse à la vue des teneurs rencontrées dans les aciers. En fait, pour être plus rigoureux, nous aurions dû considérer tous les éléments mais ceux-ci se trouvent généralement en faibles quantités et n'ont pas d'influence déterminante en galvanisation.

Par ailleurs une étude systématique de l'influence de la teneur en manganèse dans des aciers calmés ou semi-calmés au silicium reste à réaliser. Nos premiers résultats ont montré que la présence de manganèse pouvait modifier les morphologies obtenues. De plus amples investigations sont donc nécessaires pour établir s'il est possible d'obtenir un revêtement de type hypo-Sandelin par galvanisation d'un acier contenant silicium et manganèse.

Notre interprétation des phénomènes de galvanisation des aciers au silicium réside dans l'absence de solubilité du silicium dans le composé ζ . La présence de manganèse dans l'acier ne pourrait modifier la morphologie qu'en élevant la teneur en manganèse du liquide contre le substrat de manière à se substituer à un bain allié.

IV.4.3. Autres températures

Notre étude a essentiellement porté sur l'influence du manganèse dans les processus de galvanisation au trempé à 450°C, en raison de l'utilisation industrielle de cette température. Cette technique présente des difficultés aux températures voisines de 500°C (attaque vive ou linéaire), il serait intéressant d'y examiner l'influence d'additions de manganèse au bain de zinc sur le phénomène d'attaque linéaire puis dans le cas de résultats encourageants d'étendre l'investigation aux aciers au silicium.

Cette exploration doit néanmoins prendre en compte la réduction probable de l'extension du domaine ζ aux températures considérées ainsi que l'influence du silicium présent dans les aciers. Le composé ζ disparaît aux températures de 530°C dans le système Fe-Zn et de 430°C dans le système Mn-Zn; vers 500°C la réduction de son domaine d'existence dans le diagramme ternaire implique celle du liquide en équilibre avec cette phase. L'utilisation de teneurs relativement élevées en manganèse dans le bain pourrait conduire à un équilibre avec la phase δ_1 , équilibre dont nous avons constaté les effets pervers. L'étude devrait en conséquence se concentrer sur l'utilisation de faibles additions, de plus le silicium présent dans les aciers est susceptible de modifier les équilibres en présence et de restreindre les teneurs exploitables; nous avons par ailleurs constaté un tel effet à 450°C.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] J. M. CIGAN
Ph.D. thésis, Carnegie institute of technology (1960)
- [2] H. A. WRIEDT
Trans. AIME, 239, 1967, p. 1120-1128
- [3] C. MONTREUIL, J. B. EVANS
J. Appl. phys., 49, 1978, p. 1437
- [4] M. TOMITA, T. AZAKAMI, L. M. TIMBERG, J. M. TOGURI
Trans. Jap. Inst. Metals, 22, 1981, p. 717
- [5] O. KUBASCHEWSKI
Thermo Chemical Metallurgy, Pergamon press, 1975
- [6] T. NISHIZAWA, M. HASEBE, M. KO
Acta metal., 27, 1979, p. 817-828
- [7] J. Y. DAUPHIN, P. PERROT
Ann. Chim. Fr., 7, 1982, p. 681-688
- [8] U. G. TCHISSAMBOT
Thèse, Lille (1988)
- [9] H. L. LUKAS, E. TH. HENIG, B. ZIMMERMAN
Calphad, 1, 1977, p. 225-236
- [10] P. J. SPENCER
Calphad, 10 (2), 1986, p. 175-185
- [11] J. C. TISSIER
Thèse, Lille (1991)

- [12] S. BUDUROV, K. RUSEV, P. KOVACHEV and S. TONCHEVA
Z. Metallkd., 65 (11), 1974, p. 683-685
- [13] G. REUMONT, G. DUPONT et P. PERROT
C. R. Acad. Sci. Paris, 316, 1993, p. 599-604
- [14] J. Y. DAUPHIN, P. PERROT, U. G. TCHISSAMBOT
Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 84 (6), 1987, p. 329-336
- [15] L. KAUFMAN
Calphad, 3, 1979, p. 45-76
- [16] P. PERROT and J. Y. DAUPHIN
Calphad, 12 (1), 1988, p. 33-40
- [17] J. FOCT, G. REUMONT, G. DUPONT, P. PERROT
EUROMAT 93, Paris, 1993
- [18] J. PELERIN, D. COUTSOURADIS, J. FOCT
Mém. Et. Sci. Rev. Mét., 82 (4), 1985, p. 191-198
- [19] V. LEROY, J. PELERIN, C. EDMOND, L. HABRAKEN
Proceedings 2nd Int. ILZRO Galv. Seminar, St. Louis, 1976

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif de cette étude est de développer la connaissance des divers aspects de l'influence du manganèse sur les processus de galvanisation au trempé. En effet la galvanisation est fortement influencée par la composition des aciers et des bains utilisés. Cependant le manganèse, élément valorisant des minerais de fer et intervenant dans la désulfuration des aciers, n'a été que peu étudié en tant que facteur influençant le procédé de galvanisation. Cette étude a été essentiellement menée à 450°C, température classique de galvanisation.

Le rôle du manganèse est double : d'une part il intervient comme élément d'alliage dans les aciers, et d'autre part, comme élément d'addition dans les bains de galvanisation.

Nous avons étudié l'influence du manganèse présent dans des aciers de classe I et montré par corrélation qu'il est le principal élément influençant l'épaisseur du revêtement obtenu après galvanisation. L'influence du silicium est moindre en raison des plus faibles teneurs rencontrées, malgré l'importance de cet élément, dès qu'il se trouve en quantité légèrement plus élevée (pic de Sandelin).

La galvanisation d'alliages Fe-Mn a fourni des résultats intéressants puisque pour une gamme étendue de composition, nous sommes confrontés à la désagrégation de la couche δ_1 suite à un équilibre δ_1 -liquide dans le système ternaire Fe-Mn-Zn. L'utilisation de bains additionnés de manganèse a pour effet d'accroître la gamme d'alliages donnant lieu à cette morphologie.

Nous avons également effectué quelques essais de galvanisation d'alliages Fe-Mn-Si. Les teneurs en silicium de ces alliages sont caractéristiques (en absence de manganèse) de cinétiques de croissance de

revêtement vives. Ici aussi le manganèse influence la morphologie des revêtements de ces alliages.

Afin de résoudre le problème des surépaisseurs désastreuses obtenues lors de la galvanisation d'aciers au silicium, nous proposons un nouveau procédé utilisant le manganèse comme élément d'addition au bain de galvanisation. Nous avons d'abord étudié la galvanisation de fer dans des bains de zinc additionnés de manganèse; celle-ci n'est modifiée qu'en présence de teneurs proches ($>1,7\%$ Mn) de la saturation du liquide. Nous avons donc disposé d'une large gamme de bains possibles pour étudier la galvanisation d'aciers au silicium. Nous montrons que, dans le cas d'aciers n'excédant pas $0,17\%$ Si, une addition comprise entre $0,55$ et $1,4\%$ Mn au bain de zinc entraîne la formation de revêtements similaires à ce que produit la galvanisation de fer pur en bain de zinc pur, ce type de revêtement étant particulièrement souhaité par les galvanisateurs. La cinétique suit alors une loi parabolique comme dans le cas du fer pur. Cependant l'utilisation de tels bains nécessite certaines précautions en raison de leur oxydation facile. Nous proposons l'addition supplémentaire d'aluminium pour y remédier. L'aluminium est également susceptible de réduire la teneur en manganèse nécessaire pour galvaniser des aciers au silicium. Le procédé que nous proposons possède de nombreux avantages dont ne disposent pas toujours les procédés basés sur l'addition d'autres éléments au bain (Al, Ni). Parmi ces avantages se trouvent la constance des épaisseurs (et de la morphologie), la gamme étendue des teneurs utilisables et le fait que celles-ci correspondent toujours à un équilibre du liquide avec la phase ζ dans le système Fe-Mn-Zn.

Nous avons entrepris la détermination du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn complètement inconnu jusqu'alors. Bien que cette étude soit plus fondamentale, elle était essentielle, ne serait ce que dans sa partie riche en

zinc du diagramme, afin de pouvoir analyser les phénomènes rencontrés lors de galvanisations mettant en jeu le manganèse. Des diagrammes X-Zn, le diagramme Mn-Zn est assurément le plus complexe; les seules phases y existant à 450°C ne suffisent pas à l'étude du diagramme ternaire à cette température. Plusieurs autres phases apparaissent et occupent un large domaine dans le système ternaire. Grâce à de nombreuses galvanisations de fer ou d'alliages, de recuit d'échantillons de galvanisation et de dépôts en phase vapeur nous sommes parvenus à déterminer le diagramme ternaire Fe-Mn-Zn dans son ensemble (à la température de 450°C). Il présente d'importantes extensions des domaines d'existence des nombreuses phases des systèmes Fe-Zn et Mn-Zn. Ces extensions traduisent un remplacement facile du fer par le manganèse et même du zinc par le manganèse dans les composés du système Fe-Zn. Cette substitution du zinc par le manganèse est originale puisqu'une telle tendance n'existe pas dans les systèmes Fe-Zn-Al et Fe-Zn-Ni. Par ailleurs, dans le cas des phases du système Mn-Zn, le manganèse peut être remplacé de façon égale par le fer et le zinc. Ce diagramme présente également un domaine ternaire dont nous sommes parvenus à déterminer la structure cristallographique. Celle-ci est en fait identique aux phases Γ_1 et γ des systèmes Fe-Zn et Mn-Zn, ce domaine représentant la partie visible d'une solution solide entre ces deux phases. Le domaine est isolé en raison de la disparition de son extrémité dans le système Mn-Zn et d'une plus grande stabilité de la phase Γ_2 qui le sépare de sa partie appuyée sur le côté Fe-Zn du diagramme ternaire.

A partir de données thermodynamiques et d'observations morphologiques nous étudions les processus de galvanisation. Nous expliquons le fait que la phase ζ soit la première à apparaître (dans le cas fer pur/zinc pur) en considérant un diagramme Fe-Zn métastable. Puis

proposons un modèle de mécanisme de la galvanisation des aciers au silicium en considérant l'élément clé que constitue le liquide ainsi que la très faible solubilité du silicium dans le composé ζ . Ce phénomène découvert en 1940 par Sandelin n'avait jusqu'à présent pas reçu d'interprétation sûre. Nous formulons ensuite des hypothèses quant à sa modification en présence de manganèse dans le bain en soulignant le rôle décisif du liquide et des équilibres le concernant.

ANNEXES

ANNEXE

1. ELABORATION DES ALLIAGES SYNTHETIQUES

Les alliages Fe-Mn ont été réalisés à partir de manganèse électrolytique (99,9%) et de notre fer de référence ou de fer électrolytique. Les alliages Fe-Mn-Si ont été élaborés à partir de fer, d'un acier à 0,37%Si et d'alliage FeMn à 25%. Après pesée des constituants, l'ensemble a été fondu dans un four à induction, sous un vide compensé par un léger flux d'azote. Nous avons utilisé des creusets en alumine pour éviter leur attaque par le métal en fusion et la contamination des alliages; en effet le manganèse est susceptible de réduire au moins partiellement les oxydes composant certains creusets. Nous avons abandonné la méthode consistant à homogénéiser les alliages en ampoule de silice sous vide en raison de la réaction se produisant entre l'alliage et l'ampoule contaminant nos échantillons par un enrichissement en silicium. Cette réaction est particulièrement observable dans le cas des alliages les plus riches en manganèse. Par ailleurs la fusion des alliages par induction a conduit à une bonne homogénéité de ceux-ci et nous a permis d'éviter le traitement d'homogénéisation.

Les échantillons sont découpés à la scie automatique en plaquettes d'environ 2 mm d'épaisseur sur 10 de large et 20 à 30 de long, lorsque les alliages le permettent. Les alliages correspondant au domaine α -Mn ont en général de très mauvaises propriétés mécaniques; pour réussir à les découper sans qu'ils se cassent nous avons été contraints d'en refondre dans un four à arc.

Nous avons voulu connaître ou vérifier la composition des aciers utilisés ou alliages synthétisés. Les aciers et alliages synthétiques ont été analysés par spectrométrie d'émission à étincelle. Tous les alliages n'ont pu être analysés par cette méthode en raison de leurs importantes teneurs en manganèse ou de difficultés liées à leur forme; nous avons alors utilisé la microanalyse EDS couplée à un microscope électronique à balayage HITACHI S2500. Les résultats de ces analyses sont regroupés dans le tableau A.1 ou dans le cas des aciers industriels dans le paragraphe décrivant leur galvanisation (§ II.4).

tableau A.1 : Composition de différents alliages analysés

teneurs visées des alliages	% Fe obtenu	% Mn obtenu	% Si obtenu	technique utilisée
4%Mn et 0,1%Si	95,84	4,11	0,05	EDS
4%Mn et 0,3%Si		4,3	0,30	étincelle
6%Mn	94,09	5,90	0,01	EDS
15%Mn	85,90	14,10	0,01	EDS
20%Mn	79,97	20,02	0,01	EDS

Les valeurs obtenues sont en accord avec les teneurs recherchées. La pollution par le silicium que nous pouvions craindre est inexistante; la valeur obtenue en silicium pour le premier alliage est correcte compte tenu de la difficulté d'analyser une si faible teneur par EDS. L'analyse par spectrométrie à étincelle fournit également les teneurs, dans l'alliage étudié, d'un grand nombre d'éléments qui s'y trouvent en faibles proportions.

2. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Les différents aciers utilisés ont subi, après avoir été découpés, un traitement préalable afin de les préparer pour galvanisation. Leurs faces et tranches ont été polis au papier abrasif jusqu'au grain 240 ou 400. Les échantillons sont ensuite traités par la procédure classique :

- décapage acide pendant 15 minutes, à température ambiante, dans une solution HCl 50% en volume + 2g/l d'hexaméthylènetétramine
- rinçage à l'eau
- fluxage dans une solution de chlorures de zinc et d'ammonium à température ambiante pendant 5 minutes
- étuvage à 120°C pendant 30 minutes

Les traitements de galvanisation s'effectuent dans différents bains dont la température est programmée puis les échantillons sont généralement trempés à l'eau.

3. BAINS DE GALVANISATION

Nous avons préparé les divers bains dans de petits creusets, à partir de zinc pur de qualité Z9 (selon la norme AFNOR NF A55-101) et de plaquettes polies de manganèse électrolytique, la masse du bain étant d'environ 200 grammes. Nous avons procédé comme suit : fusion du zinc, ajout de manganèse préalablement pesé, saturation en fer par immersion d'un morceau de fer pendant une nuit et galvanisation le lendemain. Nous avons

utilisé les mêmes bains ou des bains préparés de façon identique pour les galvanisations de fer (II.2) ou d'aciers au silicium (II.4.).

Nous avons également préparé un bain plus important pour les galvanisations d'aciers en bain de zinc pur. Ce bain de quelques kilogrammes, a été élaboré à partir de Z9 auquel nous avons ajouté un peu d'aluminium (environ l'équivalent de 50g/t) pour protéger sa surface de l'oxydation; il a été saturé en fer.

D'autres bains non alliés (d'environ 200 g) ont été utilisés et préparés de la même manière; nous utilisons l'appellation bain de zinc pur pour y indiquer l'absence d'éléments d'alliages autre que le fer (ou l'aluminium en très faibles proportions servant uniquement à protéger la surface du bain).

La norme AFNOR NF A 55-101 fixe des limites de composition chimique pour caractériser les zincs en lingots. La teneur minimale en zinc est de 99,993% pour la qualité Z9, les teneurs maximales en impuretés des zincs sont indiquées dans le tableau A.2.

tableau A.2 : Teneurs maximales en impuretés
des différentes qualités de zinc

désignation	Pb	Cd	Fe	Sn	Cu
Z9	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001
Z8			0,01	0,001	0,002
Z7	0,50	0,15	0,02	0,002	0,002
Z6	1,25	0,25	0,05	0,02	0,01
Z5	1,6		0,08		

4. DIFFRACTION DES 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 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 $\lambda_{K\alpha} = 0,1790206$ nm, la raie $K\beta$ 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, soit réduits en poudre. Les échantillons massifs sont généralement obtenus après polissage de la surface d'un revêtement.

La profondeur étudiée est fonction de l'alliage étudié, de l'angle sous lequel est placé l'échantillon. Le rayonnement étant atténué par la matière,

l'information est d'autant plus faible qu'elle provient d'une profondeur importante par rapport à la surface exposée; il s'agit donc d'une technique d'analyse de surface; dans le cas de nos échantillons sont analysés les 10 à 20 premiers micromètres de matière.

5. TECHNIQUE D'ANALYSE

Les revêtements des échantillons ont été analysés par microanalyse à dispersion d'énergie EDAX 9900 couplée au Microscope Electronique à Balayage Philips 525M. Un ensemble de correction prenant en compte l'effet du numéro atomique, l'effet d'absorption et l'effet de fluorescence (correction ZAF) permet de déterminer la véritable composition chimique. Les analyses sont réalisées de façon ponctuelles sur les différentes couches constituant les revêtements étudiés. Le MEB permet en outre une observation des revêtements ainsi que la réalisation de micrographies.

