

N° d'ordre :

20104006

THESE

présentée à

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

par

Marc VANGHELUWE

Ingénieur EUDIL

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR
EN SCIENCES DES MATERIAUX**

**REVETEMENTS METALLIQUES A BASE DE POUDRES
SUR ACIER A BAS CARBONE :
APPLICATION A DES DEPOTS DE ZINC, D'ALUMINIUM
ET D'ALLIAGES ZINC-ALUMINIUM**

Soutenu le 5 Juillet 1995



JURY

Président	Francis DELANNAY
Rapporteurs	Omer EVRARD Jean WEGRIA
Examineurs	Pierre PERROT (Directeur du travail) Jean-Yves DAUPHIN Michel BRETEZ

A mon Père

A ceux que j'aime

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé avec les moyens de la Fabrique de Fer de Maubeuge et de l'Ecole Centrale de Lille, dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Je tiens à remercier Monsieur Michel BRETEZ de m'avoir proposé de travailler sur ce sujet, dont il est l'un des investigateurs.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Pierre PERROT qui a dirigé ce travail. L'aide importante et efficace qu'il m'a apportée en ce qui concerne la partie thermodynamique m'a été d'une très grande utilité. J'ai particulièrement apprécié sa grande disponibilité et les discussions diverses que nous avons pu avoir.

Je remercie également Monsieur Jean-Yves DAUPHIN d'avoir participé de très près à la réalisation de cette étude. Ses directives expérimentales, ainsi que ses nombreux et fructueux conseils, m'ont été des plus bénéfiques. Je me souviendrais longtemps, ... et mes oreilles aussi, de nos longues conversations ...téléphoniques.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Francis DELANNAY, Omer EVRARD et Jean WEGRIA pour avoir bien voulu juger ce travail et participer au Jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous les chercheurs, techniciens et personnels qui m'ont aidé tout au long de ce travail. Un grand merci à Jean-Marie BERNIER pour l'aide qu'il m'a apporté lors des observations au Microscope Electronique à Balayage.

Enfin je tiens à remercier mon épouse d'avoir su sacrifier de nombreux week-ends, et qui bien des soirs s'est endormie seule...

La critique peut être désagréable, mais elle est nécessaire.

Elle est comme la douleur pour le corps humain : elle attire l'attention sur ce qui ne va pas

Winston CHURCHILL

PLAN GENERAL DE LA THESE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

Etude bibliographique sur l'aluminisation et la Galvanisation

CHAPITRE II

Frittage et Poudres

CHAPITRE III

**Etude structurale des dépôts
de Zn, SnZn, ZnAl, Al, AlSi sur acier**

CHAPITRE IV

Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al à 700°C

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

Petit à petit, la corrosion fait son nid. Et puis un jour, c'est la fuite! Le mal est perfide. Ses effets sont coûteux par la dégradation des matériaux et donc des biens qu'il occasionne, par les dégâts qu'il entraîne lors des fuites, voire par les explosions qu'il provoque. Pour les scientifiques, la corrosion est une source intarissable de sujets d'étude; pour les industriels, c'est un mal avec lequel il faut vivre, mais qui fait vivre certains. La célèbre phrase réactualisée du professeur H. H. Uhlig "Pendant que vous lirez ces mots 2000 kilogrammes de fer seront corrodés aux USA" montre l'intérêt économique de tout procédé visant à lutter contre la corrosion [93BER].

Depuis longtemps on cherche donc à augmenter la résistance à la corrosion des aciers, soit par modification de leur composition (ajout de Cr, de Ni ...) soit par un traitement de surface.

La galvanisation, méthode consistant à recouvrir l'acier de Zn, s'est imposée comme un moyen efficace et économique de protection.

La galvanisation en continu, ainsi que l'aluminisation, technique pour laquelle l'aluminium remplace le zinc, sont à l'heure actuelle les meilleures méthodes de protection des tôles d'acier contre la corrosion. Dans ces opérations, après recristallisation et décapage thermo-chimique de l'acier, le revêtement est formé par une couche de métal (zinc ou aluminium selon le cas) déposée à la surface par immersion dans une cuve de métal liquide.

Cette technologie, déjà ancienne, a été améliorée sur bien des points mais présente des limites sérieuses. La plus importante réside dans la très grande inertie de la ligne de production. La modification des paramètres de fonctionnement tels que les dimensions de la tôle traitée, ou l'épaisseur du revêtement désirée, se traduit par de longues périodes d'instabilité altérant la qualité du produit. L'autre inconvénient majeur provient de la quasi-impossibilité de changer la composition du métal de recouvrement.

Depuis quelques années, ces raisons ont conduit au développement de technologies nouvelles de dépôt, visant à améliorer la souplesse de la production, et permettant l'emploi d'alliages variés.

La Fabrique de Fer de Maubeuge, qui s'intéresse depuis longtemps à ces technologies alternatives, regarde au développement des procédés de métallisation par poudre. La question est : " Comment, par l'utilisation de poudres métalliques et de traitements thermo-chimiques rapides, peut-on obtenir des revêtements expérimentaux de compositions très variées ? ".

Ce présent travail repose sur l'étude de l'interaction entre un dépôt de poudre métallique et un substrat en acier. Recherchant avant tout des revêtements aux propriétés anticorrosives, nous avons décidé de nous limiter aux revêtements à base de zinc et d'aluminium.

Le choix du zinc comme élément principal du revêtement est dicté aussi bien par le caractère exceptionnel de la protection cathodique qu'il confère à l'acier que par des considérations économiques.

Parmi les éléments d'alliage qui semblent intéressants a priori, l'aluminium est celui qui a été retenu en priorité du fait de son action positive sur la tenue à la corrosion. Plusieurs alliages Zn-Al ont atteint le stade de la production industrielle, comme nous le verrons au chapitre I, mais tous présentent des particularités de mise en oeuvre qui compromettent leur développement économique. L'emploi de nouvelles techniques de dépôt pourrait changer cet état de fait. La maîtrise d'un nouveau procédé de revêtement nécessite la meilleure connaissance possible des phénomènes et réactions mis en jeu au niveau du dépôt et de l'interface.

Pour cette raison nous avons réuni, dans le chapitre I, les différentes informations sur la galvanisation et l'aluminisation susceptibles de nous aider dans notre étude. Nous constaterons à travers cette étude bibliographique que la métallisation par poudre métallique ne connaît pour l'instant aucune application industrielle importante.

Après un rappel des phénomènes de frittage, le chapitre II, à travers une étude complète des poudres utilisées, ainsi que des essais préliminaires de dépôt d'aluminium, nous montrera les limites de la technique envisagée.

Le chapitre III réunira les résultats expérimentaux des essais menés avec des poudres pures et des poudres alliées, ainsi que l'influence de l'introduction d'éléments d'addition dans le dépôt et dans le substrat d'acier.

Enfin, nous présenterons dans le chapitre IV un diagramme métastable fer-zinc-aluminium à 700 °C, inconnu à une telle température.

En conclusion, nous ferons ressortir les éléments essentiels de cette étude et montrerons que l'homogénéité du revêtement obtenu à partir de poudre est largement satisfaisante pour des corps purs mais reste tributaire de l'évolution des procédés de fabrication des poudres pour des revêtements alliés.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ALUMINIAGE ET LA GALVANISATION

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

	Page/Chap.
I.1 INTRODUCTION	3
I.2 ALUMINIAGE ET GALVANISATION EN CONTINU	6
I.2.1 Revêtements à base d'aluminium	6
I.2.1.1 Revêtements par immersion à chaud ou aluminage	7
A/ Revêtement d'aluminium pur (type II)	9
B/ Revêtement d'Al-Si (type I)	10
I.2.1.2 Revêtements par d'autres techniques	13
A/ Par laminage (cladding)	13
B/ Electrodeposition	13
C/ Cémentation	14
D/ Par projection	14
E/ Conclusion	14
I.2.2 Revêtements à base de zinc	15
I.2.2.1 Bain de zinc. Galvanisation	16
A/ Rôle de l'aluminium	16
B/ Rôle du plomb, fleurage normal et minimisé	17
I.2.2.2 Les revêtements alliés	18
A/ les revêtements Zn-Fe, type galvannealing	18
B/ Les revêtements Zn-Al	18
I.2.3 Importance de l'état de surface	21
I.2.4 Schéma d'une ligne de production existante	22
I.3 LES REVETEMENTS SUR UNE FACE	24
I.4 LES REVETEMENTS A BASE DE POUDRE	26
I.5 CONCLUSION DU CHAPITRE I	29

I.1 INTRODUCTION

La corrosion est la destruction du métal, à partir de sa surface, par une réaction d'oxydation chimique ou électrochimique, qui produit, pour les métaux, un état de stabilité maximale. C'est cette notion de stabilité qui conduit le métal à passer à l'état d'oxyde. Une réaction de corrosion produit donc des ions métalliques et bien sûr des électrons.



La suite de la réaction est fonction de la nature du milieu extérieur susceptible de capter les électrons. L'interaction d'une surface métallique et d'une phase aqueuse est de nature électrochimique : on se retrouve devant un phénomène appelé "corrosion aqueuse". La corrosion à haute température (oxydation à chaud) s'effectue principalement par réaction chimique; cette réaction peut avoir lieu entre le métal et un gaz, un liquide ou un solide. On appelle cela "corrosion sèche".

Pour éviter la corrosion, une des solutions réside dans un traitement de surface adéquat. On crée donc une barrière à l'oxydation. Ainsi les traitements de surface sont devenus une véritable industrie. Parmi les traitements et les revêtements de surface, servant à la fois à la protection contre la corrosion et comme finition industrielle, les revêtements par immersion dans un bain de métal fondu (Hot-Dip en anglais), sont parmi les techniques les plus utilisées.

La technique par immersion à chaud, comparativement à l'électrodéposition, permet d'atteindre des épaisseurs de revêtements importantes, et cela malgré la rapidité de défilement de la bande. De plus la maîtrise du système d'essorage à l'azote (cf. I.2.2.1.) autorise un changement rapide du grammage, c'est-à-dire de la quantité de métal déposé et donc de son épaisseur.

Toutefois le trempé a aussi ses inconvénients. Du fait notamment de la quantité de tôle traitée, et de la nécessité d'ajouter de l'aluminium (cf. I.2.2.1.), d'importants échanges de matière se produisent au sein de la cuve de travail, et entraînent l'apparition de composés complexes néfastes directement ou indirectement à la qualité du dépôt.

Actuellement on dispose de nombreuses méthodes pour déposer un matériau donné sur un substrat déterminé. Ce matériau doit conférer des propriétés nouvelles à la surface qu'il recouvre, sans perte des caractéristiques mécaniques du substrat, et avec un coût avantageux.

Voici une liste non exhaustive des techniques connues :

1) Méthodes d'apport par voie humide

- électrodéposition [93GAB, 94BER]
- méthodes chimiques de dépôt (réduction chimique) [92MUR]

2) Méthodes d'apport par voie sèche

- projection [92BOU]
- immersion dans un bain de métal fondu [94GOT, 94HUT]
- projection thermique [61SPR, 88SEQ]
- dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [91VAN, 94PEY]
- dépôt physique en phase vapeur (PVD) [89CHO, 94SAV]
- shérardisation [94HEU]
- slurry coating [75TRE, 89HOC]

Industriellement , pour des productions en grand nombre et à moindre coût, la plupart des revêtements métalliques s'obtiennent soit par immersion dans un bain de métal fondu, soit par électrodéposition à partir d'un électrolyte aqueux . Les autres méthodes occupent une place moindre [71MUR, 74CHA, 78GAB].

Nous citerons les revêtements métalliques les plus connus [70DAV, 70UHL, 73MER, 92CHO] :

- **Revêtements de Nickel** : les revêtements de Ni sont habituellement préparés par électrodéposition; le métal étant déposé soit directement sur l'acier, soit par dépôt intermédiaire de cuivre servant de couche d'accrochage. Le dépôt chimique, à base de "Ni+Ni₃P", tient également une grande place pour cette nature de revêtement.

- **Revêtements de Plomb** : ils sont obtenus généralement par immersion à chaud ou par électrodéposition. Dans le cas de l'immersion à chaud, le bain contient un faible pourcentage d'étain pour favoriser l'adhérence sur l'acier.

- **Revêtements d'Etain** : les méthodes d'électrodéposition de l'Etain donnent des revêtements plus uniformes et plus fins, que l'immersion à chaud.

- **Revêtements de Zinc** : ils sont obtenus par immersion à chaud ou par électrodéposition. Les revêtements préparés par électrodéposition sont un peu plus ductiles que ceux obtenus par immersion à chaud, car ces derniers forment à l'interface revêtement-substrat des composés intermétalliques Fe-Zn très fragiles. Dans le cas de la galvanisation en continu de tôles destinées à recevoir des déformations post-métallisation, on ajoute de l'aluminium au bain de métal fondu pour fluidifier celui-ci (Fig. F1.1) et contrôler l'apparition des intermétalliques.

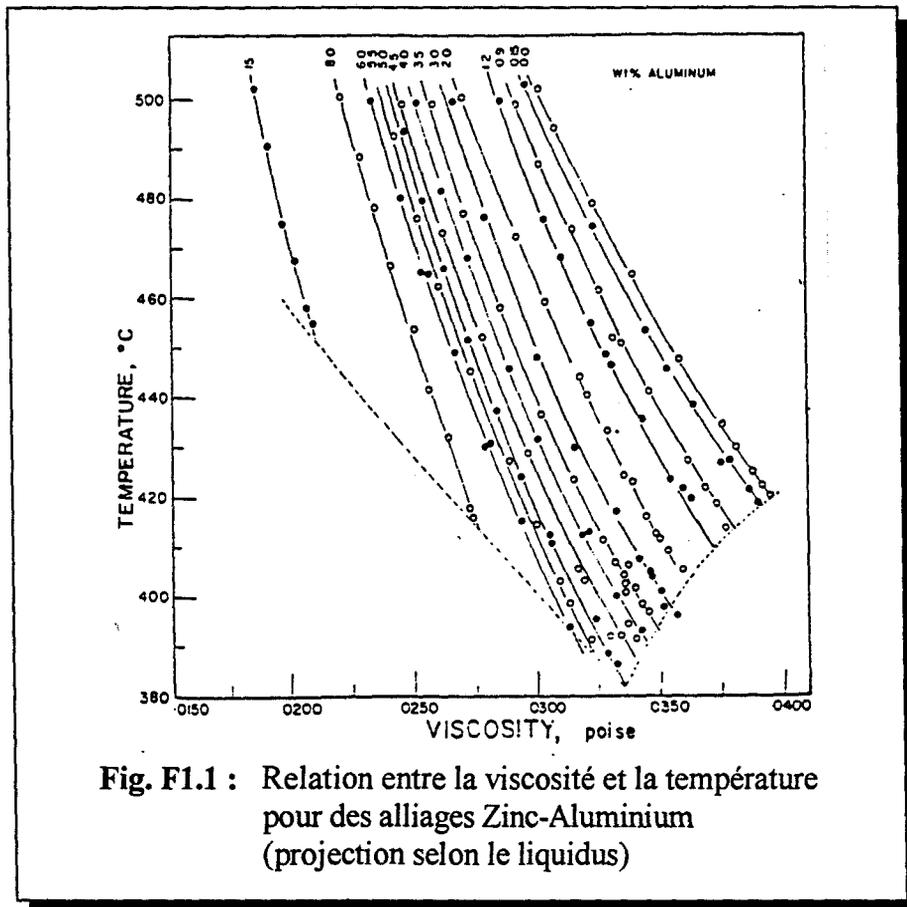


Fig. F1.1 : Relation entre la viscosité et la température pour des alliages Zinc-Aluminium (projection selon le liquidus)

- **Revêtements d'Aluminium** : les métaux aluminés sont obtenus essentiellement par immersion à chaud. Dans cette technique, le bain d'aluminium est allié au silicium. Le Si, comme l'Al pour le bain de galvanisation, retarde la croissance des composés Fe-Al, qui se forment à l'interface substrat-revêtement.

I.2 ALUMINIAGE ET GALVANISATION EN CONTINU

I.2.1 Revêtements à base d'aluminium

Dans de nombreuses applications, le choix du matériau à utiliser dépend des caractéristiques à retenir en priorité. Les caractéristiques mécaniques sont souvent déterminantes, viennent ensuite les caractéristiques de qualités telles que :

- la résistance à la corrosion pour les pièces soumises aux milieux agressifs,
- la résistance à l'oxydation à chaud pour les pièces soumises à des températures élevées,
- la résistance à l'usure pour les pièces soumises aux frottements,
- l'éclat pour les applications de décoration, etc.

L'acier ordinaire répond généralement aux critères mécaniques. Mais il perd très rapidement ses caractéristiques mécaniques d'origine, si le milieu est corrosif, chaud, etc...

Pour les applications à moyenne et haute température, les aciers au chrome et les aciers à l'aluminium répondent à cette exigence [84TOM]. Mais le chrome est un matériau stratégique et les aciers à l'aluminium sont fragiles. Aussi pour pallier cet inconvénient, NACHMAN et al ont proposé une méthodologie de laminage pour produire des aciers alliés à l'aluminium (jusqu'à 16% en masse) ayant des caractéristiques mécaniques acceptables [54NAC].

Mais la protection des aciers par des revêtements d'aluminium ou riches en aluminium, constitue une alternative intéressante pour conserver les caractéristiques mécaniques de l'acier tout en améliorant les propriétés anticorrosives [82SEG] et antioxydantes à chaud apportées par l'aluminium [75UEH, 86HIG].

De nombreuses méthodes ont été proposées pour l'application des revêtements à base d'aluminium. La littérature qui décrit les méthodes de protection par l'aluminium est abondante.

SPROWL donne l'ordre des techniques d'application des revêtements d'aluminium suivant leur avantage économique [61SPR] :

1. par immersion à chaud dans un bain de métal fondu, contenant l'aluminium pur ou un alliage d'aluminium,
2. par laminage,
3. par électrodéposition,
4. par projection au pistolet.

I.2.1.1 Revêtements par immersion à chaud ou aluminage

Le revêtement par immersion à chaud dans un bain d'aluminium ou d'alliage d'aluminium (aluminage) est possible pour les fontes, les aciers ordinaires et les aciers au chrome [75DEN, 90ARO, 91BUS]. La dénomination des aciers aluminés est fonction de la nature du bain de traitement : ils seront désignés de type II dans le cas d'un bain d'aluminium pur, et de type I pour un bain d'aluminium allié au silicium. Durant la phase d'immersion dans le bain de métal fondu, une réaction a lieu entre le substrat et le métal liquide, pour engendrer une couche intermédiaire (couche d'alliage ou d'intermétalliques), conséquence logique de l'interdiffusion entre le substrat solide et le métal liquide. Cette opération est gênée ou empêchée par la présence à la surface du substrat, au moment de l'immersion, des graisses, des souillures quelconques ou des oxydes la recouvrant.

Plusieurs brevets pour l'aluminage ont été déposés [93BUS]. Certains d'entre eux ont eu une application industrielle. On distingue les procédés d'aluminage unitaire (à façon ou encore discontinu) et les procédés d'aluminage en continu de tôles ou de fils.

Tous comportent les étapes suivantes :

- a) préparation de la surface à revêtir,
- b) immersion dans le bain de métal liquide,
- c) traitement de finition

Les procédés de traitements discontinus sont nombreux.

- Les plus connus sont :
- le procédé MÖLLER [43MOL, 56HUG].
 - le procédé Aldip [53HNI].
 - le procédé de Bethlehem Steel Co [57JOY, 59ANO].
 - le procédé développé par British Iron and Steel Research Association [53HUG].

L'aluminiage à façon n'étant pas le thème de cette étude, nous passerons sans plus de détails aux techniques de revêtements en continu.

Les procédés d'étamage de bandes et de fils ont été développés pour les métaux à bas point de fusion : plomb, zinc et ensuite aluminium. La disposition de la ligne en continu est très avantageuse pour le recuit des bandes et fils d'acier, pour l'application des revêtements électrolytiques, pour les traitements de passivation et aussi pour l'application des revêtements par immersion à chaud [60NIC, 78GAB, 78JON].

L'aluminiage en continu a été exploité pour la première fois par Armco Steel Corporation en 1939. Armco Steel Co a utilisé le procédé SENDZIMIR développé à l'origine pour la galvanisation [38SEN, 81JON].

Aujourd'hui, il existe de nombreuses lignes industrielles dans le monde. Ces lignes d'aluminiage utilisent des procédés variés, mais tous suivent le schéma suivant :

- préparation de la surface au moyen de produits solide, liquide ou gazeux,
- immersion dans le bain de métal fondu,
- traitement de revêtement à la sortie du bain d'aluminiage.

Après une bonne préparation de surface (cf. § I.2.3), l'acier est immergé dans l'aluminium liquide à des températures de 670 à 710°C. L'aluminisation regroupe en fait deux natures de revêtement : l'une à base d'aluminium pur, appelé type II, et l'autre à base d'aluminium et de silicium ou de type I.

A/ Revêtement d'aluminium pur (type II)

Pendant l'immersion l'aluminium réagit très rapidement avec le fer pour former une couche d'alliage intermétallique composé essentiellement de phase η du diagramme Al-Fe, soit Fe_2Al_3 (cf. Chap. III). La formation de cet intermétallique a de plus la particularité d'être très exothermique ce qui pose le problème du contrôle de la réaction, mais nous y reviendrons plus loin.

Cette croissance est donc très rapide et la couche peut atteindre plusieurs micromètres (Photo P1.1).

L'épaisseur finale de l'alliage dépend du temps d'immersion dans le bain, et donc de la vitesse de ligne et des conditions de refroidissement après la phase de trempé. Dans le cas de l'aluminage, la phase de refroidissement permet de stopper la réaction exothermique à l'origine de la formation de Fe_2Al_3 .

L'acier aluminé de type II possède une excellente résistance à la corrosion, équivalente à au moins trois fois celle de l'acier galvanisé en atmosphère normale. L'aspect de surface de tôles d'acier aluminé après 17 ans d'exposition aux intempéries est le même que celui des tôles d'aluminium pur. Par contre la résistance à la corrosion par l'eau de mer est très faible. L'acier aluminé n'est donc pas adapté aux besoins de la construction navale, tant sous-marine que portuaire.

Au contraire, l'acier aluminé résiste parfaitement aux chocs thermiques. Alors que la plupart des alliages d'aluminium voient diminuer leur résistance mécanique à la traction à 150 °C déjà, et n'ont plus que 20 % de leur résistance à 350 °C, l'aluminé ARMCO a une résistance égale à 50 % de sa résistance normale à 500 °C et même encore à 650 °C. Le revêtement reste inaltéré à cette température.

Les caractéristiques mécaniques sont bonnes. Les pliages à 180° sur deux épaisseurs (double pli) ne présentent pas de criques. Si toutefois, des pliages plus sévères ne peuvent se faire qu'avec criquages légers de la surface, on a constaté que ces défauts ne sont que très superficiels.

Les aciers aluminés se laminent, s'estampent et peuvent se sertir, mais les emboutissages se font avec difficulté.

Sa déformabilité est donc insuffisante dès qu'il s'agit de réaliser des déformations plus sévères que le profilage pour le bâtiment.

En résumé, les tôles aluminées de type II présentent:

- une bonne résistance à la corrosion,
- une résistance au choc thermique,
- un pouvoir réflecteur thermique,
- une résistance mécanique correcte (traction et emboutissage);

et trouvent comme applications:

- des éléments de construction,
- de l'appareillage électrique (convecteur, ...),
- des séchoirs industriels,
- ...

B/ Revêtement d'Al-Si (type I)

Pour réduire la couche d'alliage fer-aluminium, du silicium est ajouté au bain d'aluminium dans les teneurs de 9 à 11%. Le silicium réduit en effet la vitesse de croissance de cette couche et en accélère sa dissolution dans le bain [68KOM, 78UED].

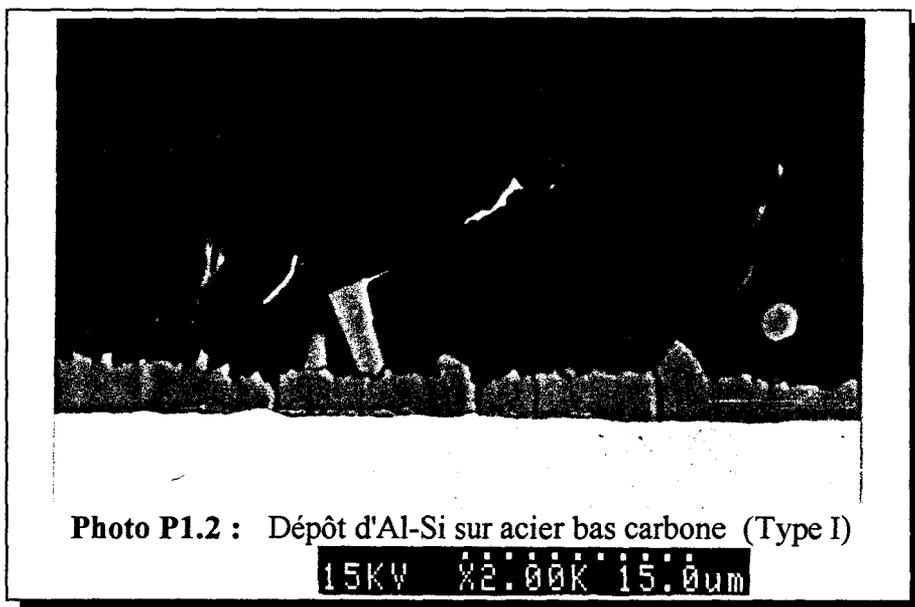
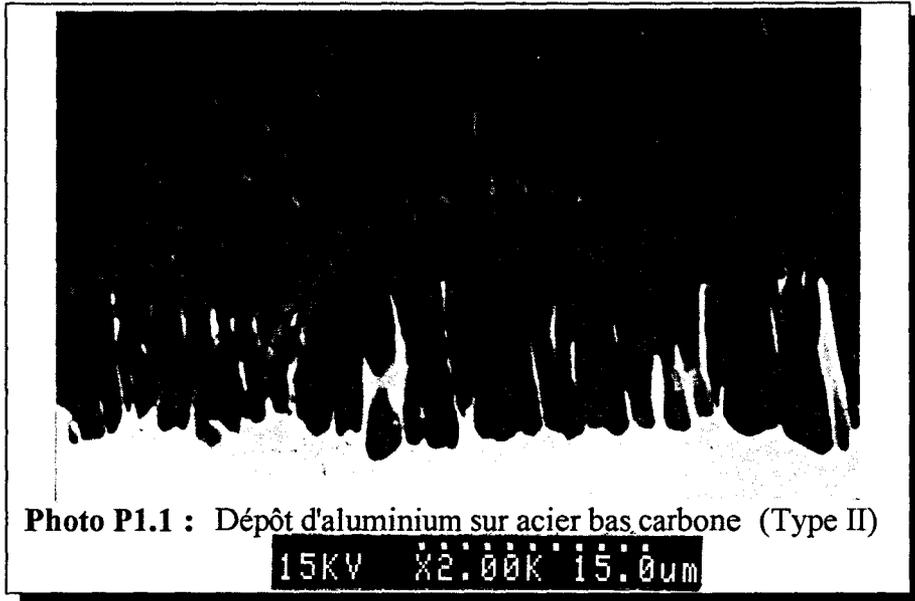
Le revêtement résultant (Photo P1.2) est constitué d'une couche ternaire à l'interface constituée de Fe_2SiAl_8 , de $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ et d'une solution riche en aluminium dans laquelle se trouve des îlots d'eutectiques Al-Si. La figure F1.2 nous montre le diagramme ternaire Fe-Al-Si [81RIV].

Ces tôles aluminées de type I sont utilisées pour les pots d'échappement, les appareils à combustion et l'électroménager en raison de leur résistance à l'oxydation à chaud [86YAM].

Les efforts actuels de recherche portent sur l'influence des éléments d'addition présents dans le substrat d'acier. Nous en reparlerons au chapitre III.

L'addition de silicium diminue légèrement la résistance à la corrosion [73MER] et c'est pourquoi les dépôts de type II sont préférés à ceux de type I lorsque la formabilité n'est pas le problème essentiel.

Le choix du revêtement est donc fonction de son utilisation que nous pouvons séparer en deux grands critères : la résistance à l'oxydation et la déformabilité. Pour de faibles déformations post-dépôt, le choix se portera sur un aluminé de type I si la résistance à l'oxydation est primordiale. Dans le cas de fortes déformations, le type II sera donc préféré [83FEL, 86YAM, 89KAW].



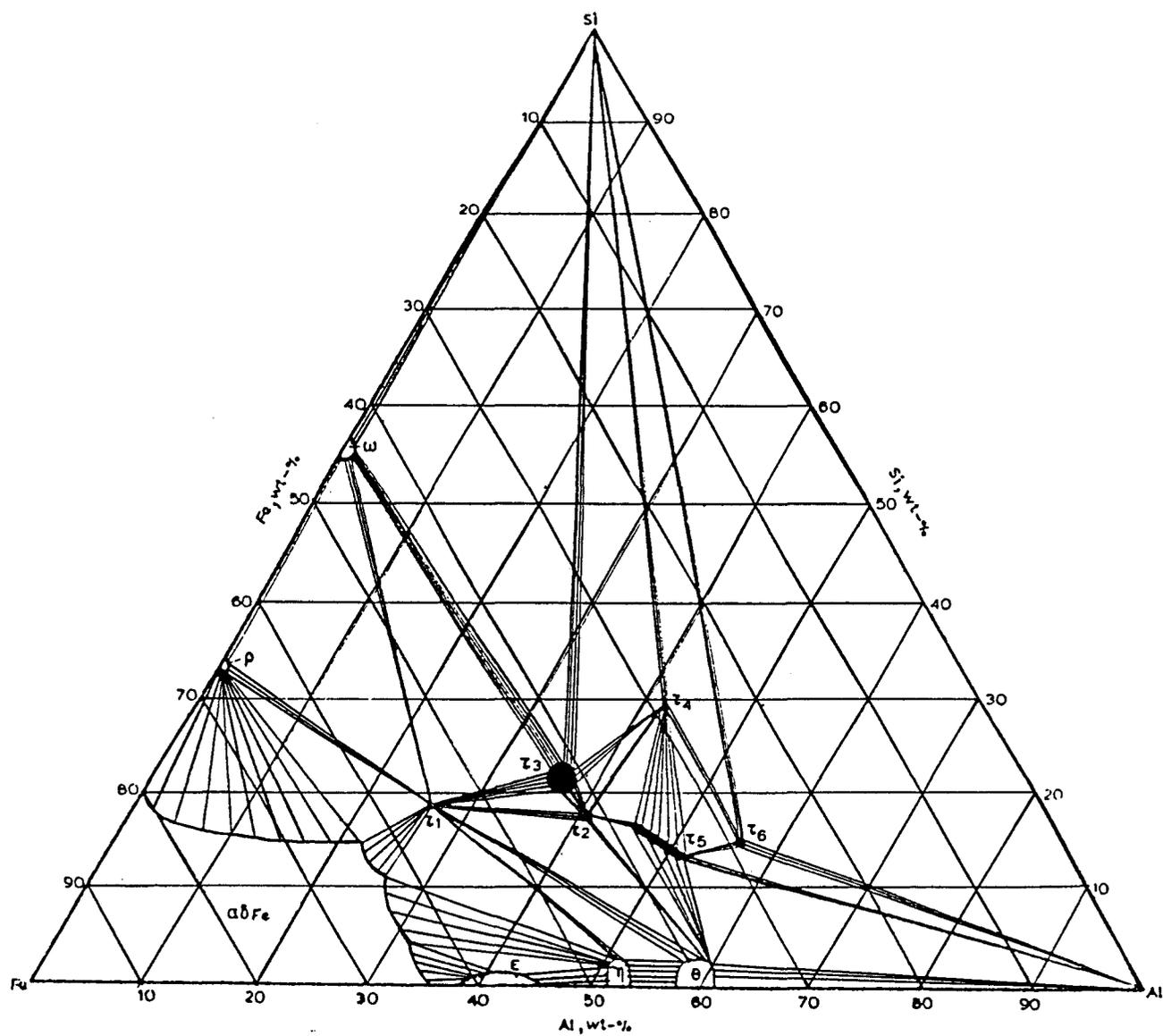


Fig. F1.2 : Diagramme Fe-Al-Si d'après Rivlin et Raynor

I.2.1.2 Revêtements par d'autres techniques :

A/ Par laminage (cladding)

Cette technique consiste à laminer ensemble, à froid ou à chaud, des bandes d'aciers doux avec des feuillards d'aluminium [50STR, 62NIC, 83KAW]. Cette méthode a été développée en Allemagne, de préférence à la méthode d'immersion à chaud, développée aux Etats-Unis.

Le procédé FERAN est le plus célèbre. Il consiste à laminer des feuillards d'aluminium à 1% de silicium, sur l'acier doux, à 200°C et à 40% de réduction, suivi d'un recuit à 550°C. Ces deux opérations peuvent être remplacées en soumettant l'ensemble, le feuillard et la bande, à une pression de $7 \cdot 10^4$ bars à la température de 600-640°C.

Dans les deux cas la présence de silicium inhibe la croissance du composé fer-aluminium formé à l'interface acier-feuillard d'aluminium. L'adhérence du revêtement dépend du nettoyage de la surface de l'acier, qui se fait généralement par brossage ou par sablage.

Des études menées par la société Grumman Aerospace ont permis d'améliorer récemment ce procédé [92GRU].

B/ Electrodeposition

L'aluminium est électrodéposé sur l'acier à haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$), en utilisant des électrolytes anhydres, composés d'un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorures alcalins, ou des électrolytes organiques tels que le bromure d'aluminium dans le bromure d'éthyle [60AND, 61SPR]. L'anode doit être en aluminium de haute pureté, car les impuretés gênent la production de couches adhérentes et brillantes.

Les revêtements électrodéposés sont exempts de couche d'alliage, c'est pourquoi le produit est généralement recuit à 500°C.

C/ Cémentation

La "cémentation" par l'aluminium est essentiellement une opération de finition [61SPR, 62NIC, 67NIC]. En général, on plonge le produit à cémenter dans un mélange de poudre aluminium-diluant inerte tel que l'alumine. Le traitement thermique se fait à 900°C sous atmosphère inerte. En Grande Bretagne et aux Etats-Unis, cette technique est connue sous le nom de "Calorising", en R.F.A. sous le nom de "Atilising". La calorisation américaine proposée par MARTIN consiste en une réaction chimique entre le chlorure d'aluminium, qui sert d'agent de transport, et l'acier à 950°C [25COU]. Nous y reviendrons au chapitre III. Dernièrement des études ont été menées par cette technique sur des alliages Fe-Al [94ELA].

D/ Par projection

Dans cette technique l'aluminium est généralement projeté sur l'acier au pistolet, où l'aluminium est mélangé à une flamme oxyacétylène ou oxyhydrogène [56HIG, 60AND, 61SPR, 62NIC]. Le métal fondu est recondensé sur la surface, nettoyée au préalable par brossage ou par sablage. Cette opération peut se faire manuellement ou automatiquement.

E/ Conclusion

Le revêtement des aciers par l'aluminium constitue donc une solution compétitive pour le remplacement des aciers à haute résistance, plus chers car utilisant des métaux stratégiques tels que le nickel [95KIE]. Les aciers aluminés sont utilisables dans le cas où les propriétés de résistance à la corrosion (atmosphères sulfureuses par exemple) et la résistance à l'oxydation à chaud sont nécessaires.

Le revêtement par immersion à chaud est le plus simple et le moins cher des procédés de revêtement par l'aluminium. Même si cette technique a été délaissée au début du siècle au profit des autres techniques, elle connaît depuis 40 ans un essor considérable.

I.2.2 Revêtements à base de zinc

Comme pour le procédé d'aluminage, il faut faire la distinction entre la galvanisation à façon et la galvanisation en continu. Le but industriel de cette étude concernant un procédé en continu, nous ne parlerons pas des traitements unitaires.

L'origine de la galvanisation en continu se trouve dans un brevet de Sendzimir de 1938 et dans l'application industrielle faite par la société Armco Steel Corporation aux Etats-Unis en 1939 [38SEN].

Depuis lors beaucoup d'améliorations ont été apportées aux lignes de revêtements mais le principe de base est resté le même (Fig. F1.3) : procéder simultanément au recuit de la tôle et à sa préparation de surface, nécessaire à la phase de déposition.

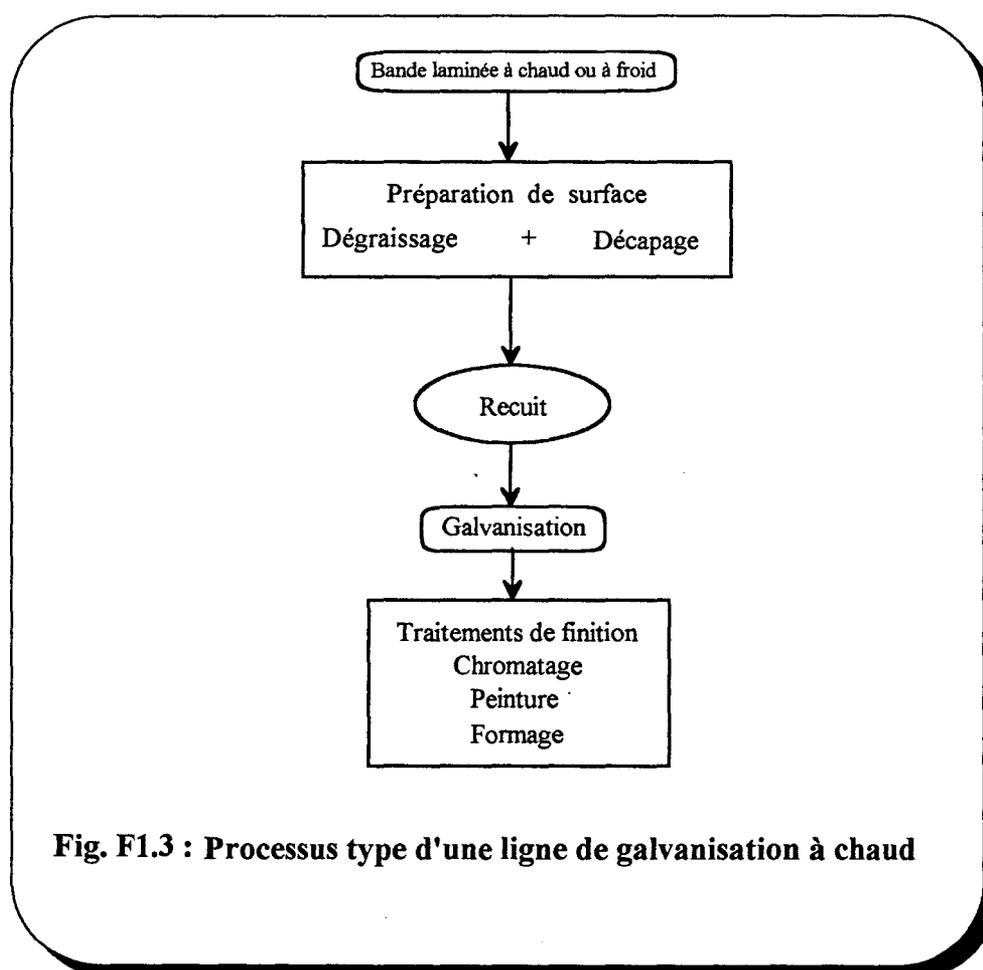


Fig. F1.3 : Processus type d'une ligne de galvanisation à chaud

Le but de la préparation de surface est d'éliminer tous les résidus d'huile de laminage et d'obtenir à la surface de l'acier, lors de l'arrivée dans le bain de métal liquide, une couche de fer réduit, extrêmement pur pour obtenir une bonne mouillabilité et une bonne réaction de surface avec le zinc, comme avec l'aluminium d'ailleurs.

Les problèmes d'état de surface seront traités au paragraphe I.2.3.

I.2.2.1 Bain de zinc. Galvanisation

Après une bonne préparation de surface (cf. § I.2.3), l'acier est immergé dans le bain de zinc liquide à des températures comprises entre 450 et 500°C.

Par rapport à la galvanisation à façon, il existe deux différences essentielles :

- un temps d'immersion extrêmement court, compris entre 2 et 10 secondes,
- la composition chimique du bain, qui contient de l'aluminium et parfois du plomb.

Cela conduit à un revêtement de zinc pratiquement pur, avec une phase d'alliage à l'interface réduite au minimum, condition première pour une bonne adhérence et une bonne souplesse du zinc dans l'utilisation de la tôle.

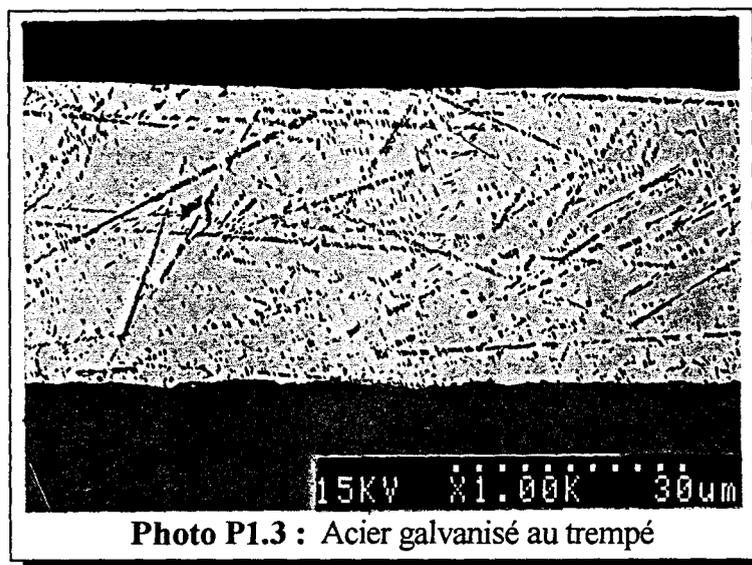
A/ Rôle de l'aluminium

Avant l'addition d'aluminium dans les années 30, le revêtement était difficilement contrôlé. Les intermétalliques Fe-Zn étaient présents dans celui-ci et se décollaient facilement lors de la mise en forme de la tôle [73VIT, 78FER1].

Le diagramme ternaire Fe-Zn-Al (cf. Chap. IV) permet de bien comprendre le rôle de l'aluminium:

- si le bain contient moins de 0,12 % d'aluminium, il va se former toute une gamme de composés fer-zinc (η , ζ , δ) à l'interface entre le fer et le zinc liquide. C'est le domaine de la galvanisation à façon;
- pour une teneur d'aluminium supérieure à 0,12% il se forme en surface de l'acier une couche très fine et discontinue d'alliage fer-aluminium, Fe_2Al_5 , qui, compte tenu des temps très courts d'immersion, ne se développe pas et conduit à un revêtement adhérent (Photo P1.3).

Pour éviter toute germination de la phase delta, la teneur en aluminium doit en fait être supérieure à 0,15% [79YAM]. C'est la technique adoptée par la plupart des galvanisateurs en continu qui utilisent des teneurs en aluminium comprises entre 0,15 et 0,20%.



L'aluminium a aussi une action au niveau du creuset : pour des teneurs en aluminium inférieure à 0,12% les mattes Fe-Zn qui s'accumulent au fond de la cuve se transforment en mattes flottantes avec incorporation d'aluminium. Ces mattes posent d'ailleurs un problème important, dans la mesure où un entraînement par la bande d'une particule conduit à un défaut du revêtement [94GAS].

B/ Rôle du plomb, fleurage normal et minimisé

Le plomb n'est pratiquement pas soluble dans le zinc solidifié, et favorise l'apparition de cristaux appelés fleurs, visible à l'oeil nu.. Cet aspect, appelé fleurage normal, est demandé par tout un secteur de la clientèle comme le bâtiment.

Pour des applications difficiles où la tôle devra être emboutie et traitée chimiquement en surface pour être peinte, ce fleurage normal, qui dégrade les préparations du revêtement, n'est cependant pas conseillé. Ce fleurage est alors minimisé en favorisant la formation d'une multitude de germes de cristallisation par pulvérisation, sur le zinc encore liquide à la sortie du bain, de phosphate d'ammonium ou de poudre de zinc (procédé Stein Heurtey [78KIE]). La tendance actuelle est de supprimer le plomb dans les bains de galvanisation. Cela est d'ailleurs exigé dans les cahiers des charges des constructeurs automobiles. Il présente d'autre part l'inconvénient d'abaisser la résistance à la corrosion du revêtement.

I.2.2.2 Les revêtements alliés

Les tôles dites galvanisées à chaud recouvrent un ensemble de produits variés dans leur aspect et leur composition.

A/ Les revêtements Zn-Fe, type galvannealing

La tôle sort de la cuve de galvanisation vers 450°C. En portant rapidement cette température à 500°C, par exemple, et en faisant passer la tôle dans un four vertical disposé aussitôt après la cuve, le revêtement de zinc se transforme en alliage Fe-Zn par diffusion du fer dans le zinc liquide. Le revêtement obtenu présente une teinte gris mat, et contient 8 à 12% de fer.

L'atout principal de ce revêtement est son excellente soudabilité, ainsi que l'aptitude aux traitements de surface et à la mise en peinture. Par contre il présente un certain caractère de fragilité, conséquence du développement d'intermétalliques Fe-Zn. Cette fragilité peut être réduite par optimisation des différents paramètres (teneur en aluminium et température du bain, température et temps d'alliation) [94MOE, 94STA].

B/ Les revêtements Zn-Al

Le tableau T1.1 rassemble les revêtements industrialisés à base de Zn-Al .

Désignation	Conditions d'obtention	Propriétés
<i>Galflex</i>	1% d'Al / recuit vers 460°C	aspect très lisse, tenue à la corrosion supérieure (*), non fissuration au pliage
<i>Galfan ou Super Zinc</i>	5% d'Al + mishmetal (La, Ce)	tenue à la corrosion (*2 à 3 (*)), très bonne aptitude à la mise en forme
<i>Galvalume ou Aluzinc</i>	55% d'Al + 1,6% de Si / bain à 550°C	tenue à la corrosion (*8 (*)), déformabilité inférieure
<i>Lavegal</i>	30% d'Al + 2% de Si + 0,1% de Mg / bain à 550°C	tenue à la corrosion supérieure (*)

(*) vis-à-vis d'un galvanisé

Tableau T1.1 : Revêtements à base de Zn-Al

Parallèlement au tableau T1.1, il est intéressant de regarder le diagramme binaire Zn-Al (Fig. F1.4).

Nous notons la présence d'un eutectique à 381°C pour 88,7 at.% Zn soit 94% Zn en poids.

Après saturation en Fer, cet alliage eutectique sera utilisé comme bain de galvanisation sous le nom de *Galfan* (cf. tableau T1.1 et [92CHE]).

La solubilité du zinc dans l'aluminium est élevée à 381°C puisqu'elle peut atteindre 67 at.% (83,1 % en poids).

La solution solide d'aluminium présente une démixion avec un point critique à 351,5°C, au voisinage de 40 at.% de Zn, ce qui traduit une interaction répulsive marquée entre le zinc et l'aluminium.

Ce diagramme présente également un eutectoïde à 277°C, pour une concentration en zinc de 59 at.%, c'est-à-dire 77,7 % en poids.

[63-64Gol, 67LAR] constituent de bonnes références sur le sujet.

La comparaison des diagrammes Zn-Al et Fe-Al (figure F3.2) indique que l'affinité de l'aluminium pour le fer est bien supérieure à son affinité pour le zinc.

Il suffira donc de peu d'aluminium dans le zinc liquide pour former au contact du fer, d'un substrat d'acier, des composés intermétalliques Fe-Al.

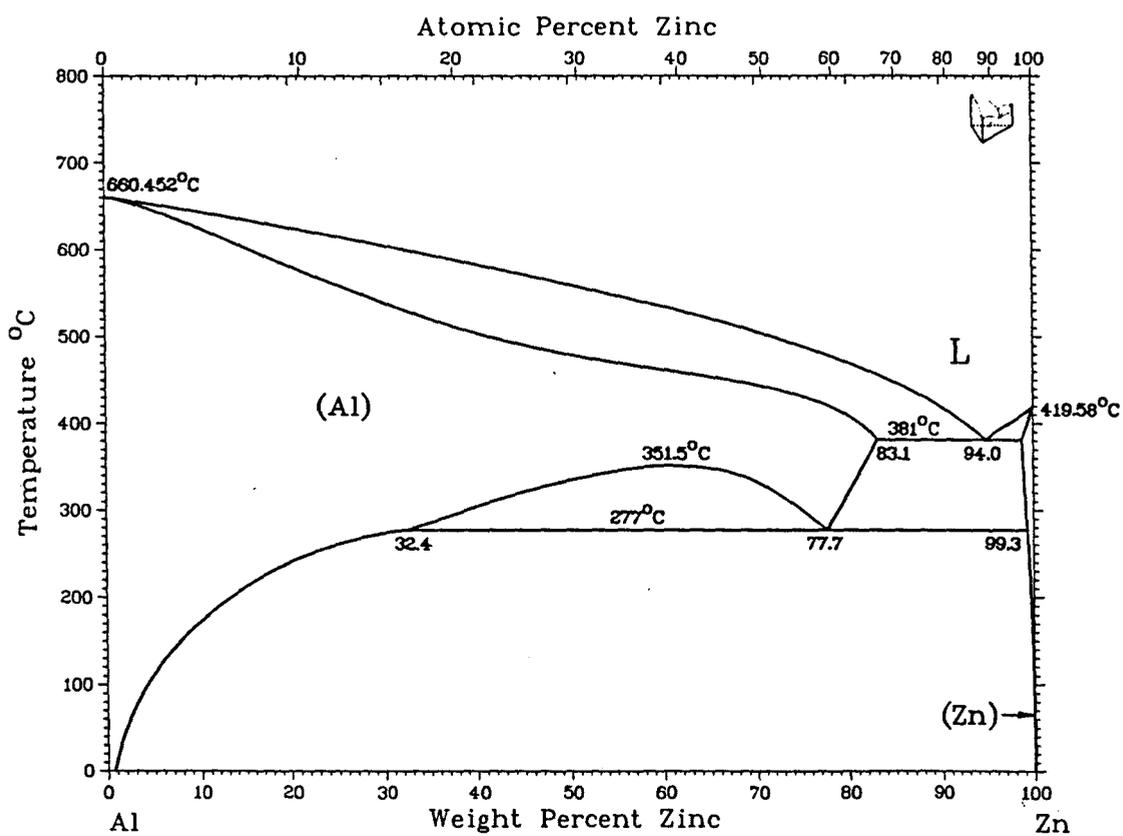
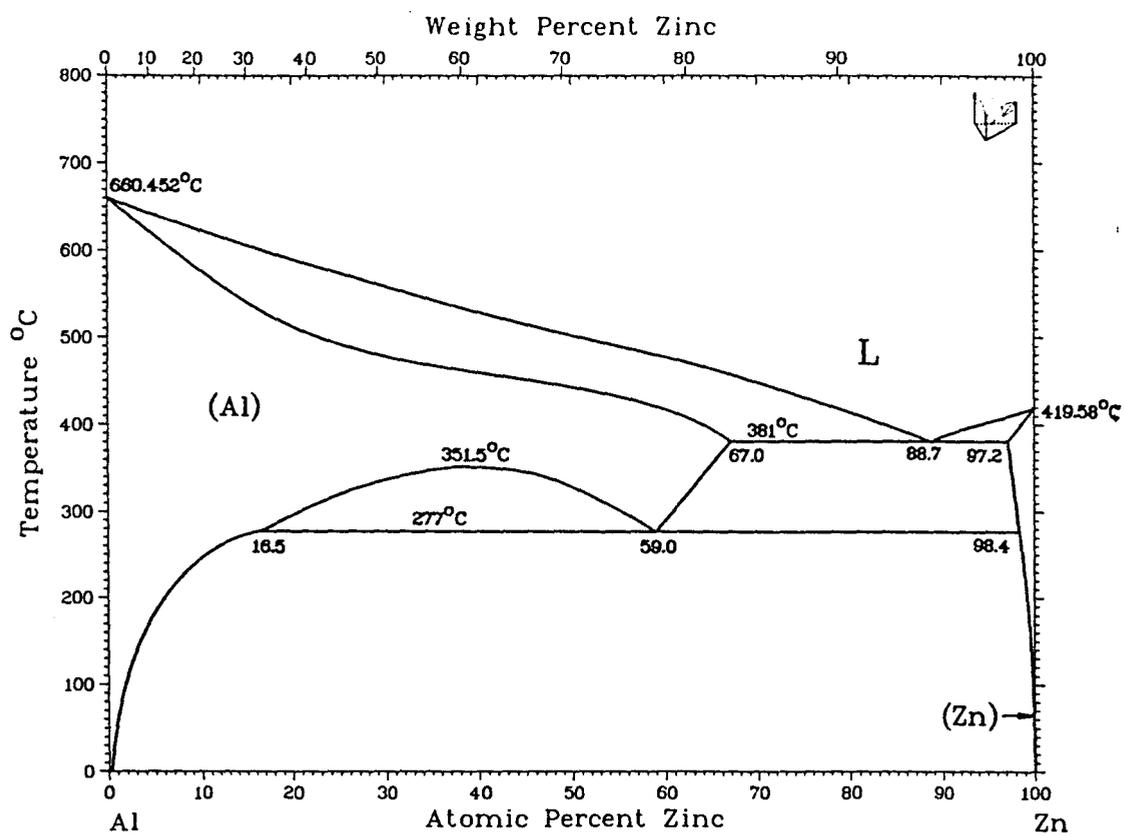


Fig. F1.4 : Diagramme Al-Zn selon J.L. Murray

I.2.3 Importance de l'état de surface

Que ce soit pour un revêtement d'aluminium ou un revêtement de zinc, la préparation de surface est déterminante. En effet les graisses, les souillures, les oxydes ... retardent la réaction substrat-métal liquide. De même la présence d'eau sur la surface du substrat conduit à la formation d'oxyde diminuant la mouillabilité du substrat.

Pour éviter ces problèmes, on trouve dans la littérature plusieurs solutions. Pour le dépôt d'aluminium, après le nettoyage de la surface par un procédé chimique ou mécanique, on applique un revêtement protecteur tel que : une couche fine de cuivre, un film de glycérol ou un mélange alcool-glycol. Ou encore, avant l'immersion du substrat dans le métal liquide, on trempe le substrat dans un flux. Ce flux peut être à base d'une solution aqueuse de fluorure de titane ou fluorure de zirconium [56HUG, 60JAN]. Dans le cas d'un dépôt de zinc, on utilise également un flux qui est à base de chlorure d'ammonium et de chlorure de zinc [94MAR].

Ce type de traitement se rencontre surtout dans les procédés discontinus. En ce qui concerne les procédés de traitement en continu, aussi bien aluminage que galvanisation, il existe différents techniques industrielles.

Ces dernières sont toutes basées sur la succession d'un dégraissage, d'un décapage et d'un traitement sans remise à l'air. Parmi ces procédés on trouve [93BUS] :

- le procédé Sendzimir,
- le procédé Selas,
- le procédé Non-OX (non-oxydant).

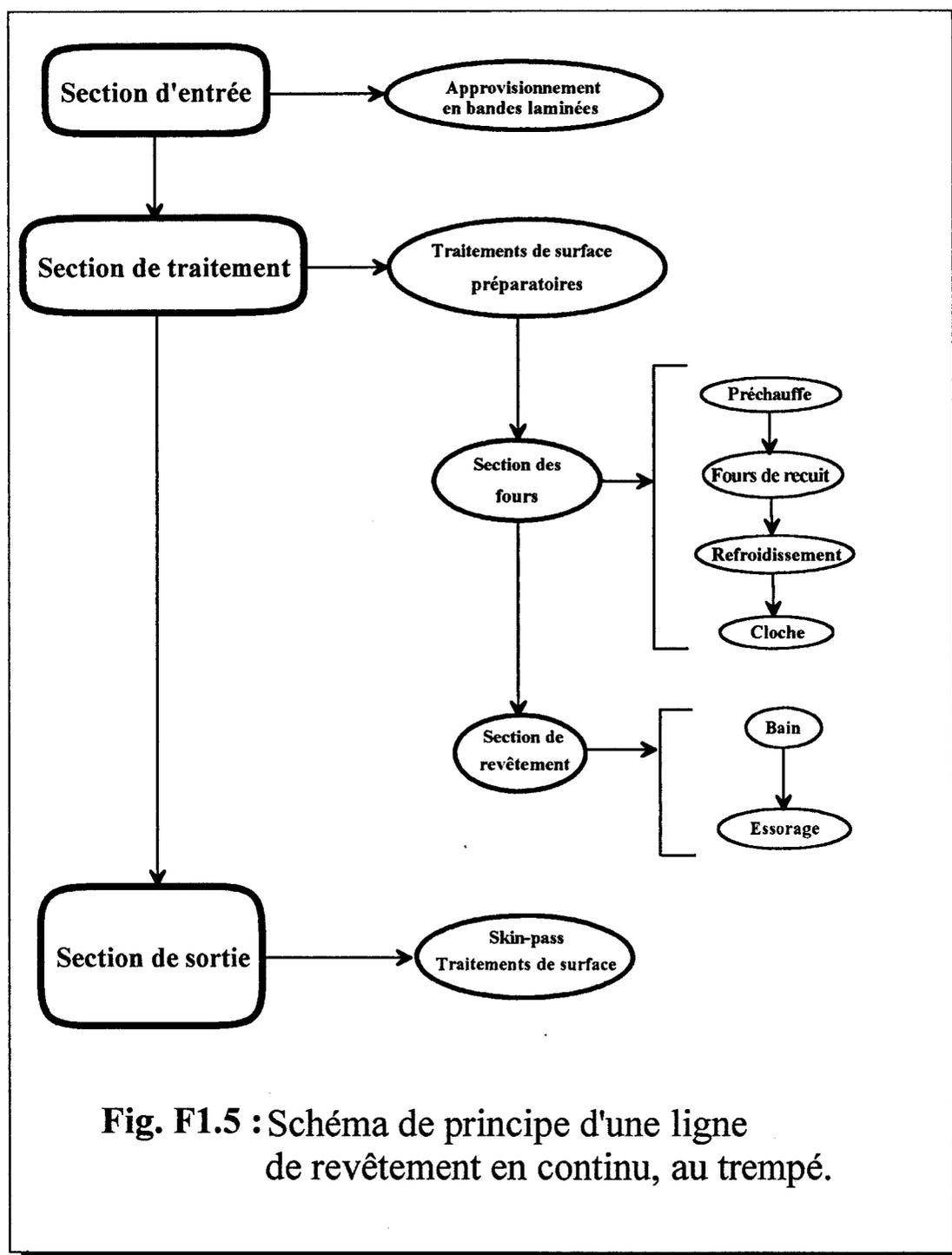
Cette phase de préparation de surface est bien entendue intégrée dans la chaîne de production des procédés continus.

On peut encore améliorer ce type de production en intégrant, sur une même ligne, tous les procédés techniques permettant d'obtenir un produit fini en partant d'une bande laminée.

C'est d'ailleurs ce qu'a réalisé la FFM en 1987, en concevant sa ligne A, ligne de production innovante pour l'époque. Cette ligne ne cesse depuis d'être améliorée (modification du traitement de surface avant recuit, amélioration de la phase de parachèvement...).

I.2.4 Schéma d'une ligne de production existante

Nous avons regroupé dans le schéma suivant (Fig. F1.5) les différentes étapes d'un procédé de revêtement dans un bain de métal liquide.



La similitude entre l'aluminiage et la galvanisation permet de concevoir une ligne mixte (Fig. F1.6), utilisant un système de barillet pour le changement de cuve. Nous pouvons signaler ici que des changements de revêtement sur une telle ligne peut se faire également à l'aide d'une cloche mobile, ou d'un simple système de cuve sur rails.

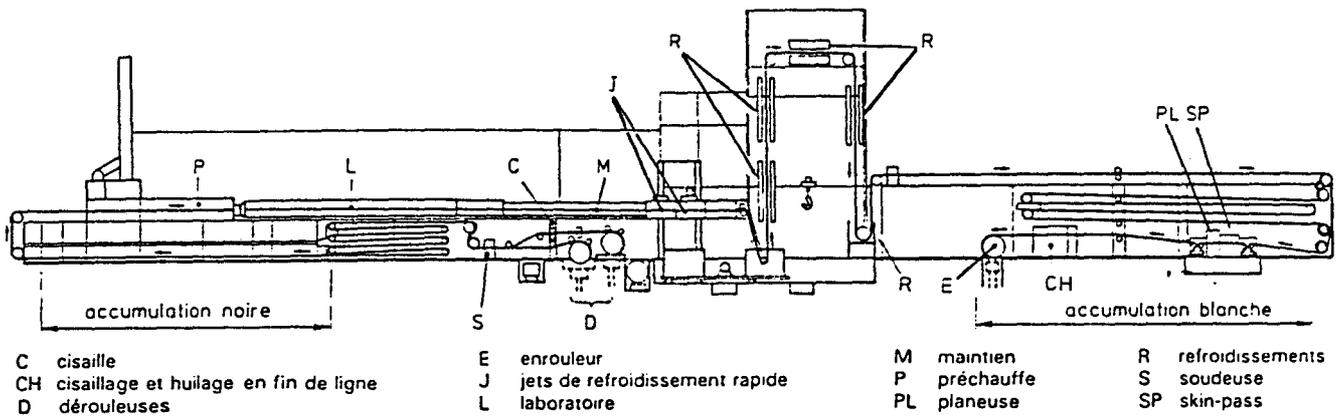


Fig. F1.6 : Ligne mixte de galvanisation et d'aluminiage en continu

I.3 LES REVETEMENTS SUR UNE FACE

A l'origine ces revêtements ont été développés à la demande des constructeurs automobile pour éviter la corrosion intérieure des corps creux. La tôle revêtue monoface est, dans ce cas, utilisée presque exclusivement en carrosserie. Le côté non revêtu est à l'extérieur, le côté revêtu à l'intérieur.

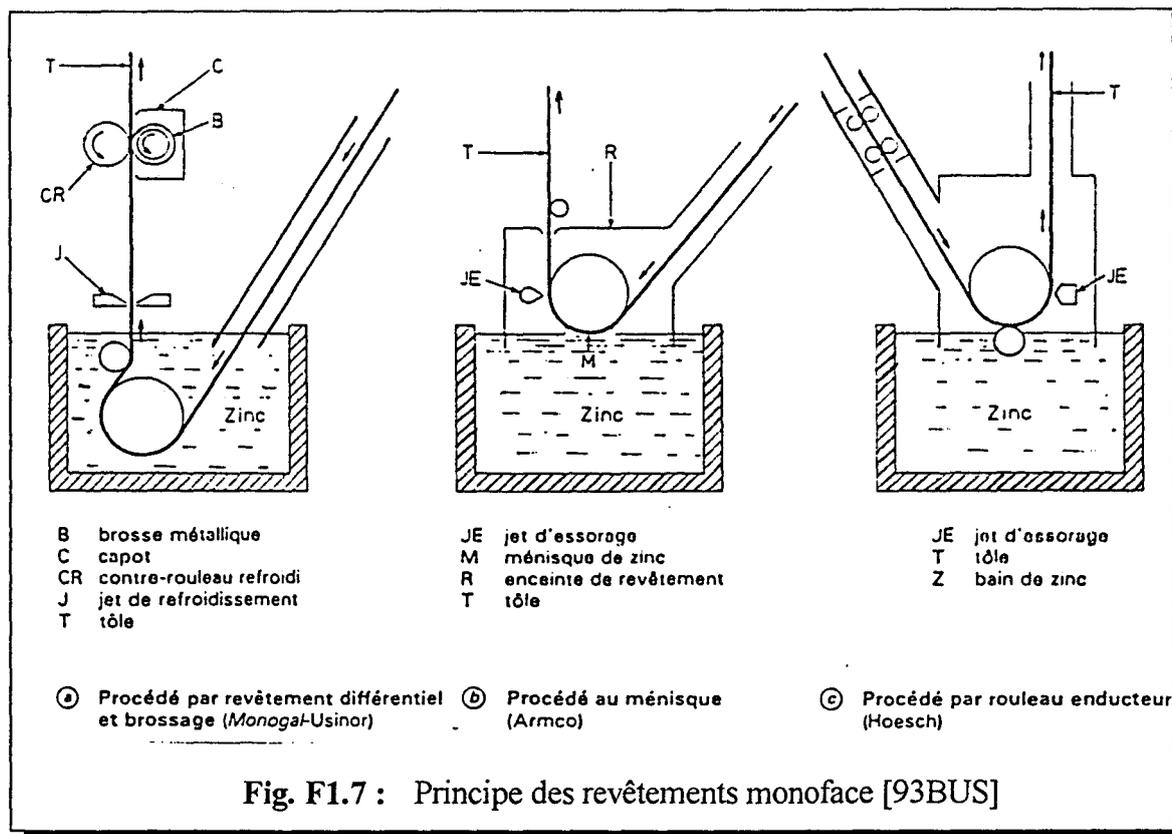
Ces revêtements permettent en effet une mise en oeuvre et une présentation proche de la tôle non revêtue.

Seuls les procédés monoface de revêtement de zinc ont fait l'objet de développements industriels.

Ces procédés consistent donc à fabriquer des produits plats avec un revêtement de zinc d'un côté, et sans revêtement ou avec une fine épaisseur d'intermétalliques Fe-Zn sur l'autre face.

Ces procédés se colligent en trois classes :

- *procédé par couche inhibitrice* : on applique sur une face , à l'aide d'un rouleau enducteur, une couche à base de silicate empêchant toute adhérence du zinc, qui est ensuite brossé.
- *procédé de revêtement différentiel et enlèvement de la couche la plus fine* : on applique à la sortie du bain un essorage différentiel, suivi d'un traitement thermique de "grillage" permettant d'obtenir un revêtement fragile facilement éliminable par des moyens mécaniques ou chimiques .
- *procédé par enduction directe* : comme le montre la figure F1.7 , différentes techniques existent pour n'appliquer le zinc liquide que sur une face.

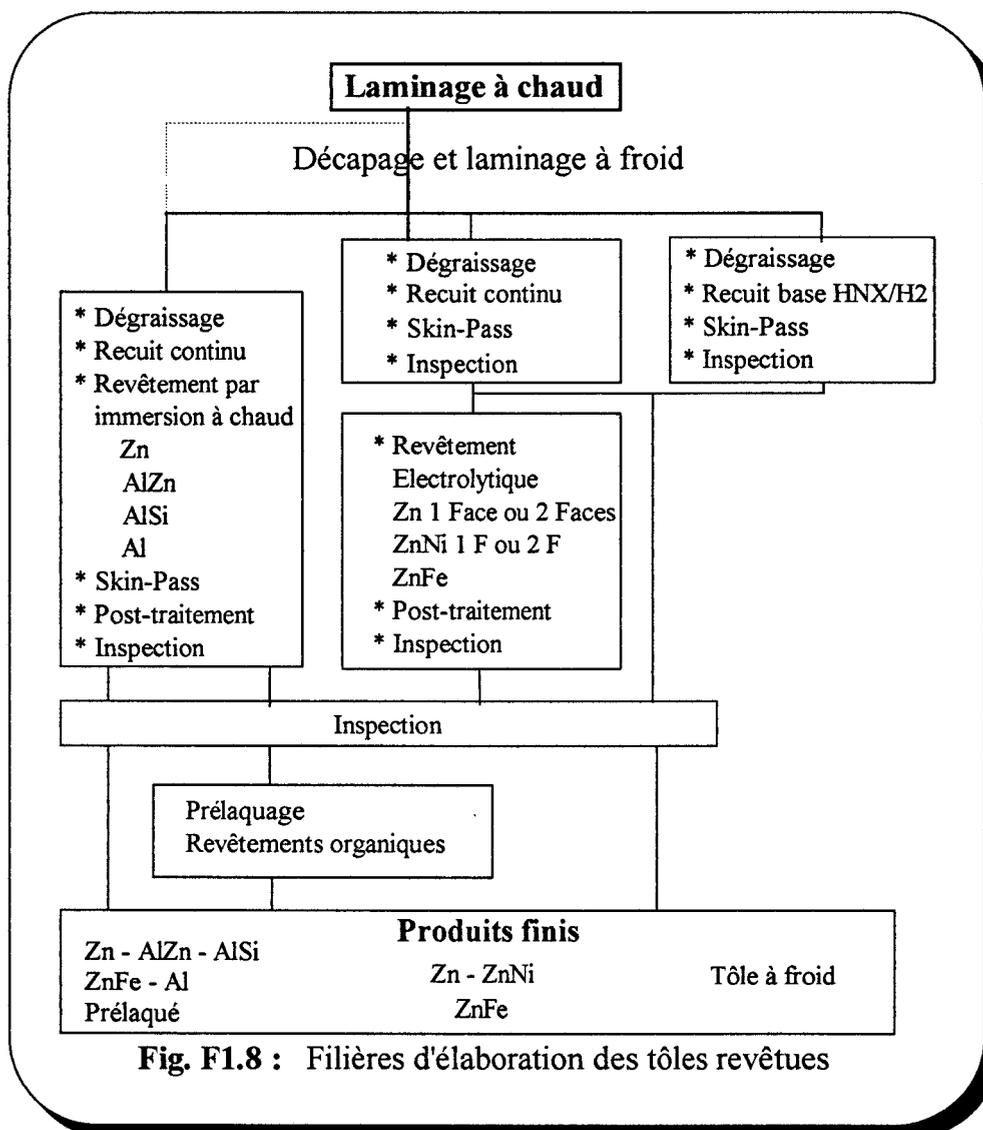


Actuellement ce type de production n'est plus utilisé. Cependant l'évolution du marché des tôles revêtues laisse entrevoir le retour de dépôts monoface, notamment au niveau des tôles sandwich. Développer un procédé permettant à la fois un dépôt sur une face, ou sur les deux faces, n'est donc pas dénué de tout intérêt. Le dépôt de poudres métalliques et/ou céramiques simplifie la réalisation de produits monoface, tout en laissant la possibilité de traiter les deux faces.

La mise au point de ce procédé permettrait donc de produire une multitude de produits répondant aux besoins spécifiques des clients.

I.4 LES REVETEMENTS A BASE DE POUDRE

De nos jours il existe industriellement plusieurs filières de fabrication des produits plats revêtus, faisant principalement appel à des procédés par immersion à chaud et des procédés électrolytiques (Fig. F1.8) [94BER].



Le tableau T1.2 nous montre les limites en épaisseur et en composition des différents revêtements produits.

	Au trempé g/m ²	Electrodéposition g/m ²	Prélaquage mm
Métalliques			
Zinc Zinc pur	35-350	15-70	
Alliages (1 couche)			
ZnNi (12%)		20-40	
ZnFe (10%)	35-70		
ZnFe (15%)		25-45	
ZnAl (1%)	60-120		
ZnAl (5%)	60-150		
ZnAl (55%)	60-90		
Alliages (2 couches)			
Zn-Fe	60+3 (flash)	25+3 (flash)	
Organiques			
Vernis			1-5
Peintures en solution			5-40
Peintures en dispersion			50-250
Films laminés			50-300

Tableau T1.2 : Compositions et épaisseurs de différents revêtements industriels

Pour de tels produits, la limitation actuelle des lignes de production utilisant l'immersion à chaud ne se situe pas seulement au niveau de la limitation en épaisseur mais également au niveau de la possibilité de changer rapidement de nature de produits.

Il existe, comme nous l'avons déjà signalé, des systèmes techniques permettant de produire sur une même installation deux types de revêtements (Zn et Al par exemple). Mais les problèmes liés aux différences de paramétrage (température, temps, vitesse, refroidissement ...) font que de telles installations ne sont pas encore répandues.

L'innovation dans le domaine de la métallisation résiderait dans la faisabilité de revêtements de composition très variée à partir d'un même processus, qui doit permettre de limiter le nombre de paramètres, tout en laissant la possibilité de changer rapidement de produit.

La Fabrique de Fer de Maubeuge s'intéresse donc aux technologies alternatives pouvant répondre à ces exigences. La métallurgie des poudres, qui connaît une évolution certaine dans divers domaines, semble prometteuse quant à la possibilité de voir un jour un procédé de métallisation en continu par poudre.

Les différents producteurs de poudres proposent en effet une multitude de produits, tant au niveau de la nature même de la poudre (corps purs ou alliages) qu'au niveau de leur granulométrie (taille, forme, ...)

Du côté de leur utilisation nous pouvons trouver la fabrication de pièces massives par MIM (Metal Injection Moulding [91MUR, 92BLO]), les dépôts par flamme [93MOR, 93SAN] mais également quelques exemples de production de bandes minces [76WIE], et de dépôts sur substrat d'acier [71NIP, 87TRE, 89SHI].

Ces dépôts ont connu un certain essor dans les années 70 mais ont été depuis quasiment abandonnés.

La maturité technique de la fabrication des poudres, ainsi que l'évolution des connaissances des phénomènes régissant la métallurgie des poudres, ont donc conduit la F.F.M. à s'intéresser aux dépôts à base de poudre métallique.

I.5 CONCLUSION DU CHAPITRE I

Partant donc du concept de dépôt de poudre métallique sur un substrat d'acier, la FFM envisage la production en continu de revêtements de nature diverse sur une même installation. Mais la mise au point d'un tel procédé passe nécessairement par une phase de faisabilité en laboratoire.

Le présent travail consiste donc à étudier les phénomènes de diffusion à l'interface poudre-substrat et de voir ainsi dans quelle limite l'utilisation de poudres change les conditions à l'interface vis-à-vis des dépôts par immersion à chaud.

Ce travail comportera également une étude sur la suppression de la porosité inhérente à l'utilisation de poudre.

Pour des raisons purement juridiques liés à la confidentialité, nous n'aborderons pas la technique utilisée pour déposer de la poudre sur le substrat.

Nous partirons donc d'échantillons constitués uniquement par un substrat d'acier sur lequel repose une couche de poudre métallique présentant une porosité résiduelle de l'ordre de 25 % à 30 %, conséquence de la granulométrie des poudres et de la méthode de dépôt.

CHAPITRE II

FRITTAGE ET POUDRES

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

	Page/Chap.
II.1 INTRODUCTION	4
II.2 LES PHENOMENES DE FRITTAGE	5
II.2.1 Le frittage en phase solide	5
II.2.2 Le frittage avec une phase liquide	8
II.3 LES POUDRES METALLIQUES	9
II.3.1 Elaboration des poudres métalliques	9
II.3.2 Caractéristiques des poudres métalliques	13
II.3.3 Méthodes de contrôle des poudres	14
II.3.4 Caractérisation des poudres utilisées durant l'étude	15
II.3.4.1 Poudres pures	15
II.3.4.2 Poudres alliées	15
II.3.5 Etat d'oxydation des poudres métalliques	22
II.3.5.1 L'oxydation : un état naturel	22
II.3.5.2 Comment vaincre cette oxydation de surface ?	23
A/ La théorie	23
B/ La pratique	23
B.1 Voie chimique	23
B.2 Voie mécanique	24
B.3 Utilisation des transformations de l'alumine sous l'action de la chaleur	25
II.4 PREPARATION DE LA SURFACE A TRAITER	25

II.5 ESSAIS PRELIMINAIRES DE DEPOT	26
II.5.1 Problèmes de porosité	26
II.5.1.1 Répartition des grains de poudres	
Aspect théorique	27
II.5.1.2 Etude granulométrique	28
A/ Mélanges de poudres de même nature	28
B/ Mélanges de poudres de natures différentes	31
II.5.1.3 Caractérisation de la porosité	32
A/ Point de vue général	32
-B/ Porosité des dépôts	33
B.1 Observation au MEB	33
B.2 Test de ressuage	33
B.3 Profil et rugosité	34
II.5.2 Conséquences du laminage sur le substrat	37
II.5.3 Influence de la taille des poudres sur le frittage	39
II.5.4 A l'interface, que se passe-t-il ?	39
II.5.4.1 Essais longue durée	39
II.5.4.2 Essais courte durée	41
II.5.4.3 Caractéristique du Fe_2Al_3	43
II.5.4.4 Phénomènes à l'interface	43
II.6 CONCLUSION DU CHAPITRE II	46

II.1 INTRODUCTION

Afin de comprendre précisément ce qui se passe à l'interface poudre-substrat, nous commencerons par faire un rappel des phénomènes qui gouvernent la métallurgie des poudres.

Nous aborderons donc, dans un premier temps, les grands principes du frittage.

Nous discuterons de l'une de nos matières premières : la poudre. Nous en dévoilerons les propriétés ainsi que les différents travaux menés pour les améliorer.

Nous verrons ensuite comment nous avons préparé le substrat en acier.

Nous exposerons enfin les essais préliminaires de dépôts que nous avons réalisé à l'aide de poudres pures. Nous montrerons alors que des mélanges de poudres métalliques et de poudres céramiques peuvent nous apporter des renseignements sur l'influence de la granulométrie des poudres utilisées.

Mon premier est de la poudre,

Mon deuxième est un traitement thermique,

Mon troisième est un traitement mécanique,

Mon tout est à la base de la métallurgie des poudres.

Réponse : le frittage

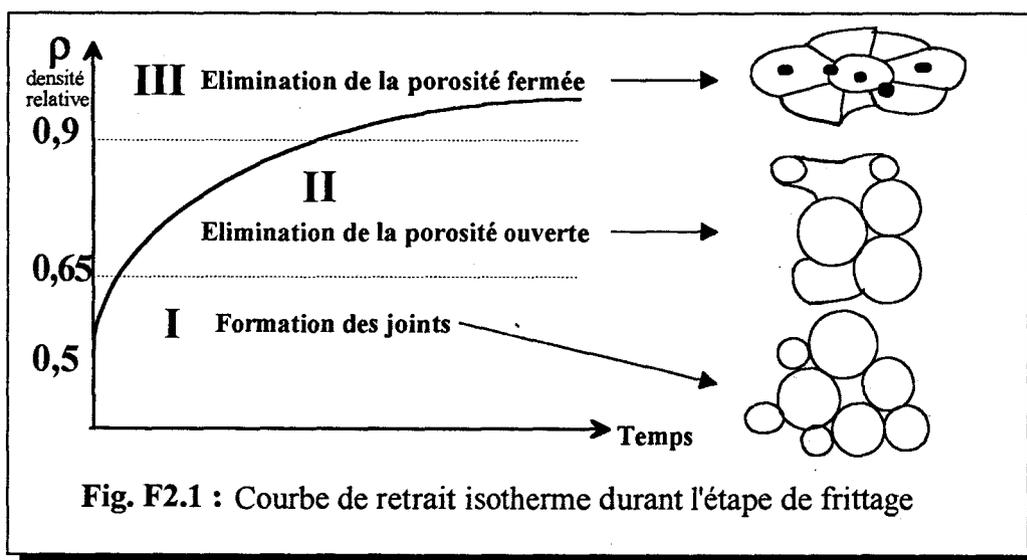
II.2 LES PHENOMENES DE FRITTAGE

Le frittage est la consolidation, par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, sans fusion totale de celui-ci. Dans le cas d'un frittage en phase solide, la température de frittage doit être inférieure à la température de fusion. Par contre, si au cours de la consolidation du matériau dispersé, une partie de la matière atteint son point de fusion, on se retrouve devant un frittage en phase liquide.

Dans les deux cas le frittage peut être effectué sous la pression atmosphérique (frittage naturel ou classique), ou sous une pression extérieure (frittage sous charge, uniaxial ou isostatique).

II.2.1 Le frittage en phase solide

De manière générale, le frittage est basé sur le fait que, lorsque deux ou plusieurs grains sont en contact l'un avec l'autre, il existe des migrations réciproques de matière permettant la consolidation de l'ensemble par une succession de transformations que l'on peut résumer comme suit (Fig. F2.1) :



Les mécanismes possibles de transfert de matière pour la formation des ponts sont :

- l'évaporation - condensation (1)
- la diffusion en volume (2)
- en surface (3)
- aux joints de grains (4)
- l'écoulement visqueux (fluage) (5).

Les transferts qui conservent matière et porosité sont :

- * l'élimination des courbures,
la modification des formes des particules,
formation des ponts (stades I et II)
- * le grossissement des grains (stade III)

et sont produits par les mécanismes (1), (2) et (3).

Les transferts qui éliminent la porosité sont :

- * retrait,
- * densification

produits par les mécanismes (4) le joint est supposé puits de lacunes,
(5),
- et (1+4), (2+4), (3+4).

L'étape de frittage proprement dit se traduit par un retrait et une sphéroïdisation des pores, et se finit par l'apparition d'une deuxième porosité, fermée cette fois.

Le frittage s'effectue donc par une redistribution de la matière qui tend à minimiser l'énergie de surface du milieu divisé. Son étude fait appel à la thermodynamique des surfaces. L'essentiel des théories, notamment celles de Frenkel, Kuczynski, Kingery et Coble, a déjà fait l'objet de plusieurs synthèses bibliographiques [63COB, 68CIZ, 87YAN, 89SHA].

Nous nous contenterons donc ici de signaler les différents facteurs influençant le frittage et entrant dans le cadre de notre étude :

- *la granulométrie* (loi de similitude de Herring)
(la diffusion superficielle est favorisée aux faibles granulométries),
- *la température*
(la diffusion superficielle est favorisée aux basses températures),
- *le temps*
(la diffusion superficielle est favorisée au début du frittage),
- *l'atmosphère.*

L'étude du frittage en phase solide repose maintenant sur un ensemble de concepts clairement établis. Cependant la difficulté réside dans la maîtrise des différents paramètres ci-dessus.

Une étude systématique, comme celle donnée par l'organigramme ci-dessous (Fig. F2.2), est donc nécessaire.

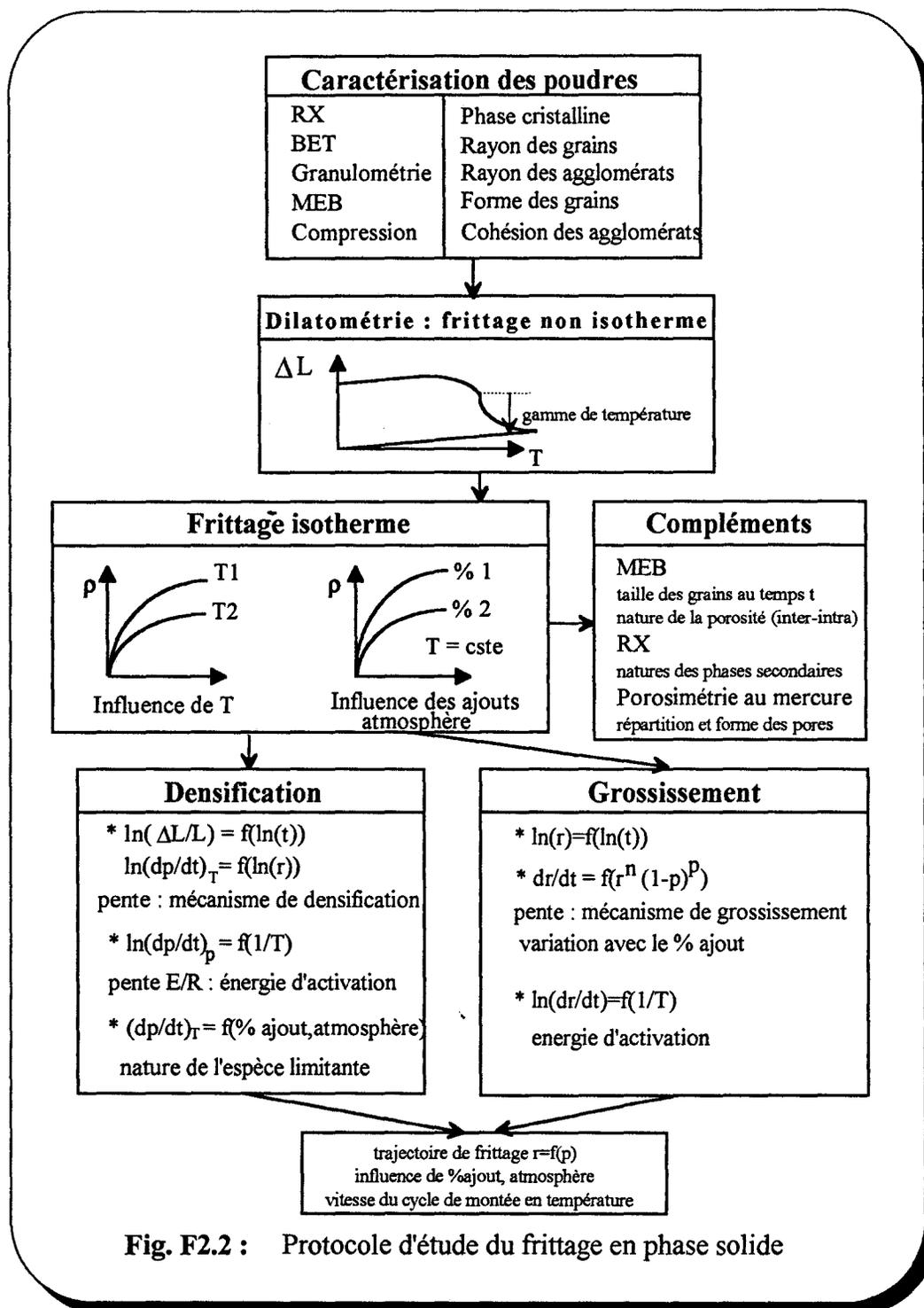


Fig. F2.2 : Protocole d'étude du frittage en phase solide

Dans le cas de produits alliés, le frittage en phase solide n'est pas toujours possible. Dans ce cas on passe à un frittage en phase liquide, soit directement en fonction du matériau étudié, soit par ajout d'une matière supplémentaire qui créera une phase secondaire liquide entre les grains.

II.2.2 Le frittage avec une phase liquide

Contrairement au frittage en phase solide, le frittage en phase liquide est principalement régulé par la nature et la quantité de la phase liquide aux joints de grains. Il sera donc nécessaire de parler de viscosité, de mouillabilité et de compatibilité chimique avec le solide.

Les principes du frittage en phase liquide ont été formulés en 1938 par Price, Smithells et Williams [38PRI]. Mais ce n'est qu'en 1959 que Kingery présenta la première approche quantitative des mécanismes [59KIN]. Ceux-ci sont toutefois loin d'être parfaitement compris, les systèmes se révélant très complexes : au moins deux phases et deux constituants, des phénomènes de fusion, de mise en solution, de diffusion, d'écoulement de liquide par capillarité, de réarrangement des grains solides et d'élimination de la porosité dans un milieu géométriquement aléatoire.

Les phénomènes sont en général décrits à partir de trois grandes étapes, comportant chacune des mécanismes multiples, se produisant dès que la température de frittage est atteinte :

- Retrait rapide ou Réarrangement (cf. forces capillaires exercées par l'écoulement de liquide autour des grains),
- Dissolution-précipitation (la vitesse de diffusion des espèces étant plus élevée en phase liquide qu'en phase solide),
- Evolution microstructurale (grossissement de grains ou coalescence).

Mais quelque soit le système étudié, il faut garder à l'esprit que la réalité est toujours plus complexe que la théorie. La théorie permet néanmoins de cerner plus précisément les nombreux paramètres qui peuvent être liés d'une part au liquide (fraction volumique, mouillabilité, viscosité, solubilité), et d'autre part à la poudre (homogénéité du mélange, taille des particules, compacité...), sans oublier la température et la pression.

Ce mode de frittage est celui de plus de 90% des produits céramiques.

Les paramètres réellement importants du frittage en phase liquide sont :

- la solubilité du solide dans le liquide,
- le point de fusion du solide qui doit être supérieur à la température de formation de la phase liquide,
- la quantité de phase liquide (une quantité importante favorise le réarrangement des grains mais accentue le retrait),
- le mouillage (la phase liquide doit séparer les grains de phase solide, c'est à dire que l'énergie de surface solide/liquide doit être inférieure à la moitié de l'énergie de surface solide/solide) [73GES].

II.3 LES POUDRES METALLIQUES

La poudre étant l'un des deux constituants de la phase finale du procédé, et donc de l'étude présentée ici, il nous paraît évident que sa caractérisation complète nous permet de comprendre une grande partie des résultats obtenus.

Ce travail étant partie intégrante de la phase de faisabilité industrielle, nous avons mis au point un suivi des matières premières permettant :

- de contrôler les matières provenant de différents fournisseurs et donc en parallèle d'établir un cahier des charges qui deviendra primordial en cas d'industrialisation,
- d'identifier les différents paramètres ayant un rapport direct avec les poudres et influençant directement le procédé.

II.3.1 Elaboration des poudres métalliques

Selon la nature du métal et les exigences des applications, différentes méthodes de production des poudres ont été développées. Pour chaque poudre on peut utiliser plusieurs méthodes. Toutefois, le procédé choisi dans l'industrie, pour une poudre donnée, représente le compromis le plus favorable, du point de vue technique et économique. Hausner a proposé une classification de ces procédés [73HAU]. Nous l'avons reprise et complétée par quelques remarques (Tableau T2.1).

Méthode	Particularités	Remarques
usinage	Dimension grossière des particules (en général)	Ecrouissage nécessitant un revenu, d'où abandon de cette méthode
broyage (concassage)	Poudres fines de matériaux fragiles	La fragilité du métal peut être obtenue par un traitement spécifique (fragilisation du fer par l'hydrogène)
atomisation	Réduction en particule d'une veine de métal ou d'alliage, à l'état liquide, par l'action de jets d'eau, de gaz ou d'huile minérale, ou encore par force centrifuge	Voir texte pour plus de détails
condensation	Dépôt de vapeurs métalliques sur des surfaces maintenues à une température suffisamment basse	Il s'agit d'une des phases de quelques procédés physiques
réduction	Elimination de l'oxygène de minerais (oxydes) ou de résidus	C'est une des plus importantes méthodes chimiques. Cette technique est basée sur le diagramme d'Ellingham (équilibre entre l'oxyde, l'agent réducteur et le produit de réaction)
décomposition	Traitement sous vide des hydrures (obtention de particules très fines)	Basée sur la variation de stabilité de certains composés aux changements de température ou de pression
électrolyse	Mise en solution d'un métal par action d'un acide et déposition, sous forme de particules solides, sur une surface à basse adhérence	Le métal à transformer en poudre est une anode entourée d'une solution aqueuse chargée en ions de même nature. L'hydrogène rend fragiles les particules.
précipitation	Précipitation d'un métal d'une solution de ces sels	Basée sur les réactions chimiques

Tableau T2.1 : Elaboration des poudres métalliques

Les poudres que nous avons utilisées ont toutes été obtenues par atomisation. Nous détaillerons donc cette méthode basée sur la rupture d'un courant de métal liquide. La veine est coupée en gouttelettes de formes irrégulières. La rupture de la veine métallique est engendrée par un jet liquide ou gazeux sous pression. Si le fluide d'atomisation réagit avec le métal, il se forme tout de suite des couches minces, solides, à l'extérieur des gouttelettes et la forme créée au moment de la fragmentation devient définitive. La tension superficielle du liquide ne joue alors plus aucun rôle.

Si au contraire il n'y a pas de réaction, la tension superficielle peut agir suffisamment longtemps avant le changement d'état et l'on obtient alors des particules sphériques. La figure F2.3 présente la partie essentielle d'une installation d'atomisation.

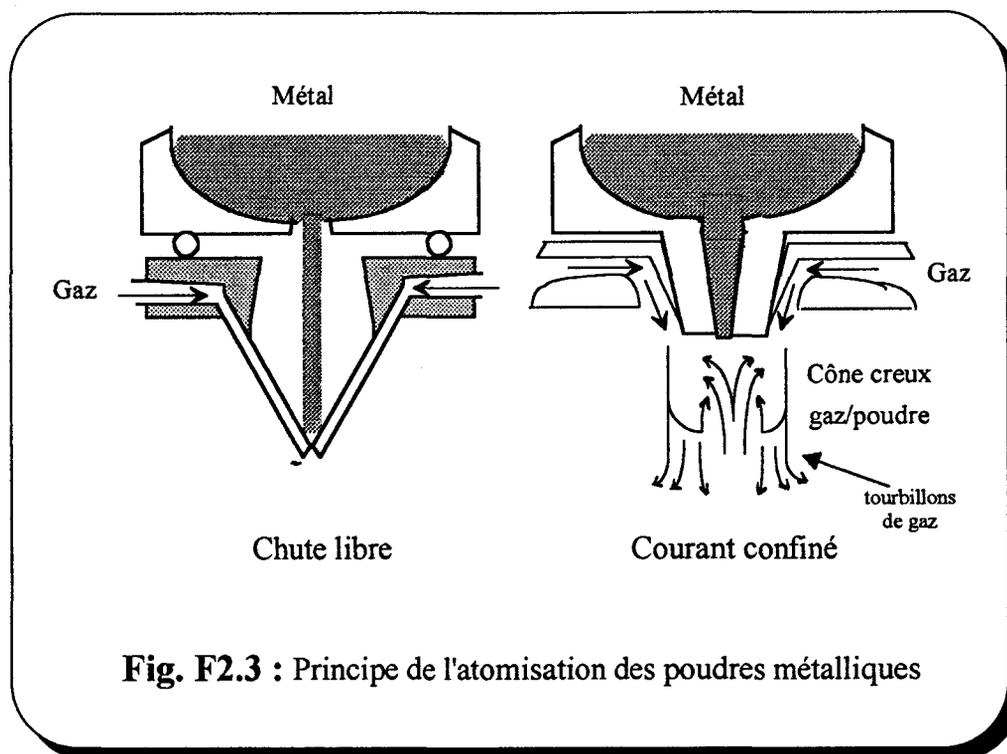


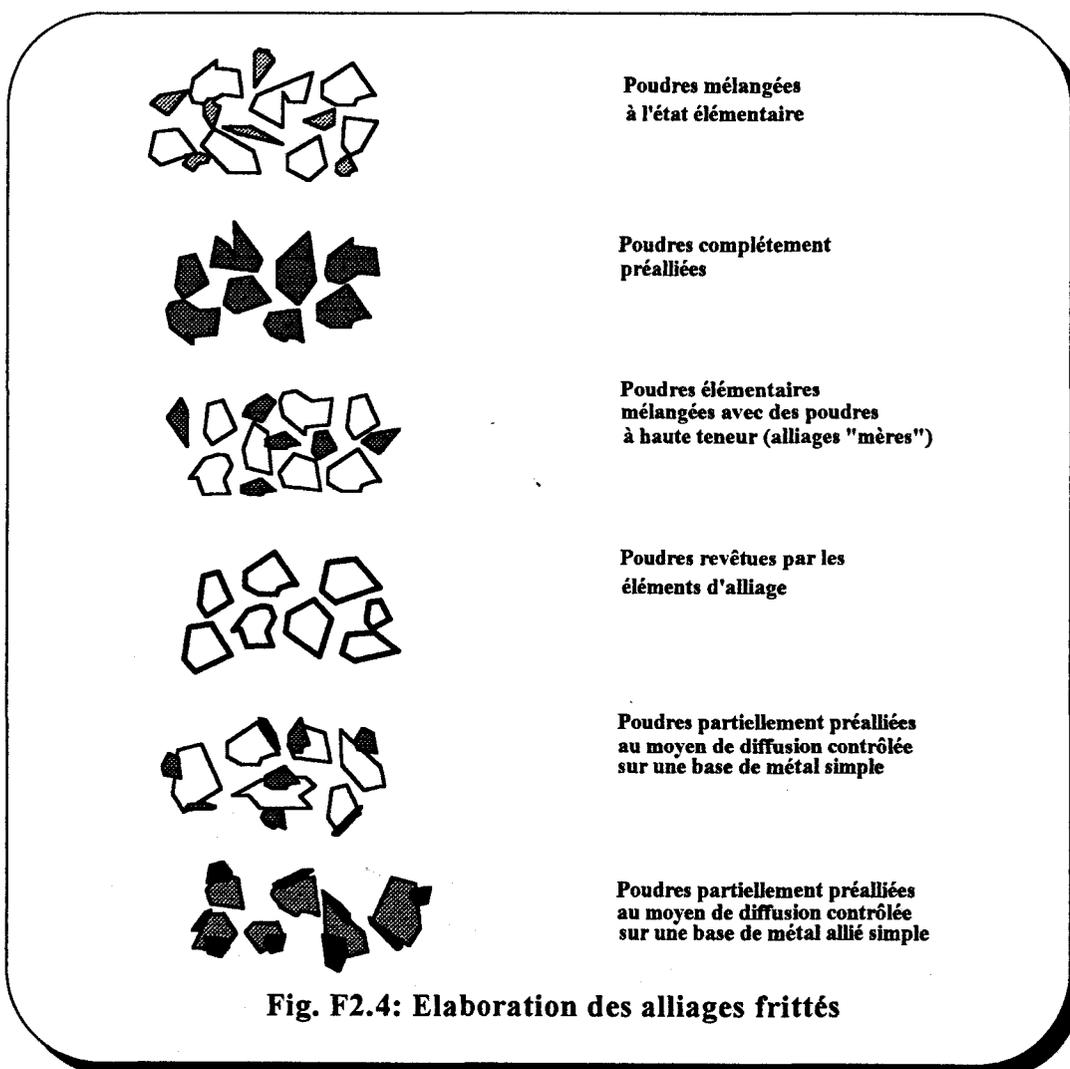
Fig. F2.3 : Principe de l'atomisation des poudres métalliques

L'atomisation au gaz peut présenter des variantes : utilisation d'un générateur de choc à haute fréquence, combiné à une grande vitesse du gaz ($> \text{Mach } 2$), qui permet d'obtenir des poudres très fines avec une répartition granulométrique très serrée.

Une veine de métal liquide peut également être atomisée par projection sur un disque tournant à grande vitesse. Les particules formées au moment du choc sont éjectées de la surface du disque par la force centrifuge. Dans ce cas, selon l'atmosphère qui remplit la chambre d'atomisation, on peut bloquer ou non l'action de la tension superficielle du métal fondu et donc modifier la forme des poudres.

Dans le cas de la poudre d'aluminium ou de zinc, le gaz d'atomisation est l'air ou un gaz inerte. Pour obtenir des propriétés constantes, la température du métal fondu est stabilisée avant l'atomisation, les différentes tailles granulométriques étant séparées par des cyclones. En raison de l'affinité de l'aluminium pour l'oxygène, la poudre d'aluminium est très explosive, comme le montrent les nombreux accidents enregistrés durant les années 70. Maintenant toutes les phases d'atomisation de l'aluminium se font sous un gaz inerte de protection.

Durant notre étude nous avons également utilisé des poudres d'alliages. Dans notre cas il s'agissait de poudres complètement préallignées, mais il existe d'autres procédés d'alliation présentés sur la figure F2.4. La possibilité d'obtenir aisément des alliages de composition diverse est un des avantages les plus importants de la métallurgie des poudres. Les alliages peuvent même être choisis et formulés sur la base des exigences des applications prévues.



II.3.2 Caractéristiques des poudres métalliques

Les poudres métalliques présentent sept groupes de propriétés. Devant la difficulté de séparer celles dépendant de la poudre dans son ensemble, ou des grains pris comme entités, nous avons précisé par les lettres **P** (poudre) et **G** (grain) l'affectation de ces propriétés :

- les propriétés morphologiques (**P-G**), regroupant la forme, la distribution, la dimension moyenne, et la surface spécifique des particules,
- les propriétés physiques (**P-G**), comparables au matériau massif telles que les caractéristiques thermiques, électriques, magnétiques et la densité ("apparente" et "vraie"),
- les propriétés chimiques (**P**), semblables au matériau de base. Pour caractériser une poudre de façon complète il faut spécifier :
 - la teneur du métal de base,
 - les teneurs des métaux dissous,
 - et le teneurs en carbone et oxygène notamment...
- les propriétés structurelles (**G**), définies par la vitesse de refroidissement du dernier traitement thermique et qui peuvent aller jusqu'à l'amorphisation dans le cas d'hypertrempe,
- les propriétés mécaniques (**P**) (dureté, module d'élasticité, module de Poisson, charge de rupture...),
- les propriétés de sécurité (**P**) (influence de la surface spécifique sur l'affinité pour l'oxygène),
- les propriétés de nocivité (**P**) (cf. composition chimique et finesse des particules).

Le tableau T2.2 complète ces diverses propriétés.

Elément considéré	MATERIAU	POUDRE	PARTICULE
Propriétés	Structure cristalline	Diamètre Forme	Diamètre moyen Répartition granulométrique
	Masse volumique	Masse volumique apparente Etat de surface	Surface spécifique Masse volumique apparente
	Point de fusion	Texture (agglomérat. ou agrégat)	Masse volumique après tassement
	Ductilité, élasticité	Type et quantité de défauts Teneur en gaz	Ecoulement Angle du talus d'éboulement
	Pureté	Film adsorbé Oxyde de surface, Réactivité	Frottement entre particules Compressibilité Aptitude au remplissage de matrices

Tableau T2.2 : Propriétés pouvant caractériser une poudre

II3.3 Méthodes de contrôle des poudres

Nous avons donc constitué pour chaque lot de poudre une fiche comprenant :

- son origine, sa dénomination,
- sa nature chimique : composition globale, composition granulaire
(dans le cas des poudres alliées),
- sa morphologie,
- sa distribution granulométrique,
- son état cristallin,
- sa surface spécifique.

Ces caractéristiques sont nécessaires à notre étude actuelle. Dans le cas d'une utilisation industrielle de ces poudres, il est obligatoire de compléter cette fiche par les propriétés de sécurité et de nocivité, quel que soit le mode d'application de la poudre sur le substrat, propriétés qu'il faut évidemment connaître lors des essais en laboratoire, sinon la vie pourrait paraître bien courte.

Pour caractériser les poudres nous avons donc utilisé :

- l'analyse chimique pour contrôler la composition globale, et l'analyse EDS de chez Kevex (couplé au MEB) pour quantifier les éléments présents dans les grains,
- par analyse thermique simple et différentielle pour un contrôle de la nature des changements de phases possibles,
- le MEB (HITACHI S2500) pour observer leur morphologie, soit par observations directes en volume, soit en coupe après pressage et polissage,
- l'analyse par Diffraction X (marque Siemens Kristalloflex 810) pour définir les conditions de cristallisation des poudres,
- un granulomètre (HORIBA CAPA 700) par gravitation en phase liquide dans l'alcool, pour avoir la répartition granulométrique de chaque lot de poudre,
- les valeurs de surface spécifique ont été déterminées par granulométrie (assimilation des grains à des sphères), et par méthode BET (*Brunauer, Emmet et Teller*, c'est-à-dire par détermination de la quantité de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire absorbée à la surface de la poudre, à l'aide d'un Flowsorb 2300 de chez Micrométries).

II.3.4 Caractérisation des poudres utilisées durant l'étude

II.3.4.1 Poudres pures

Nous avons dans un premier temps utilisé des poudres pures de zinc et d'aluminium, et de silice afin de cerner les problèmes de dépôts et les paramètres sur lesquels nous pouvions agir. Les poudres pures ont répondu à nos attentes au niveau de leurs caractéristiques.

Les producteurs de ces poudres, Union Minière pour la poudre de zinc, Pechiney et Alcan pour la poudre d'aluminium, ainsi que Pechiney et Sovitec pour les poudres de Silice, maîtrisent suffisamment leur procédé de fabrication pour nous approvisionner correctement en terme de taille et de forme des particules [93JAM].

II.3.4.2 Poudres alliées

Par contre nous avons constaté au niveau des poudres alliées de zinc et d'aluminium provenant d'Union Minière, une certaine hétérogénéité tant au niveau de la taille, que de la composition chimique de différents grains. Ces poudres dont la composition massique en aluminium est de 5, 10, 15, 20 et 25%, présentent en effet une distribution granulométrique bimodale et une variation de composition chimique allant de 0 à 55% en masse d'aluminium pour certains lots.

Alors qu'Union Minière considérait que cette distribution bimodale était due à un problème d'agglomération lors du stockage, nous avons pu déterminer que c'est en fait le résultat d'une ségrégation en composition, liée aux vitesses de refroidissement lors de l'atomisation.

Nous avons analysé chimiquement par dissolution chaque lot de poudres alliées. Ces analyses ont confirmé les données du fournisseur.

Nous avons donc entrepris l'observation de la structure et la quantification des teneurs en zinc et aluminium de chaque type de grain constitutif, et représentatif, de la poudre. Pour cela nous avons réalisé des compactages de poudres à l'aide d'une presse uniaxiale. Ces agglomérés ont ensuite été polis jusqu'au drap de 3 μm . Quelle n'a donc pas été notre surprise de voir les analyses EDS nous montrer des précipités avec des teneurs en aluminium pouvant aller jusqu'à 68% en masse, et même des grains de zinc pur.

La présence de ces grains de zinc est certainement due à des ségrégations du lingot de départ, mais nous n'avons pas eu d'information à ce sujet auprès du fournisseur.

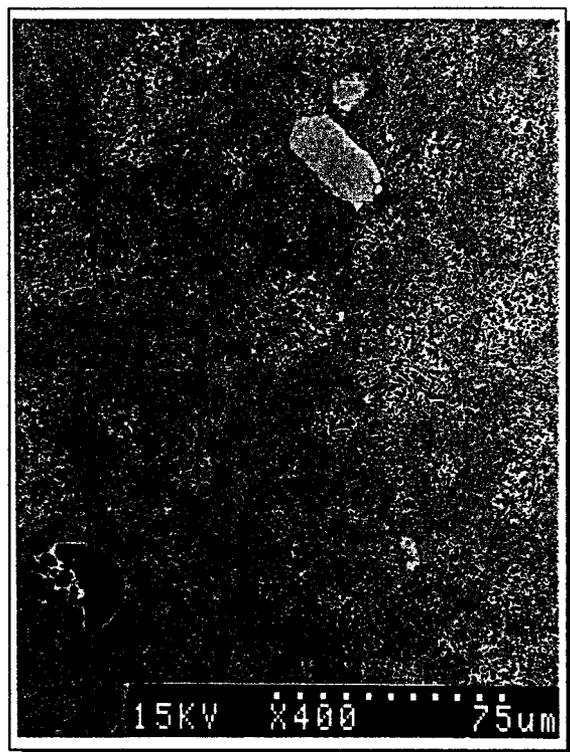
Nous remarquons que les écarts de concentration sont d'autant plus importants que la teneur en aluminium est élevée.

Le tableau T2.3 donne les résultats de quelques analyses EDS, sur les différents lots de poudres alliées utilisées durant l'étude.

% massique initial en Al	% massique mesuré en Al-Zn						
5	68-32	61-39	31-69	9-91	6-94		
10	61-39	55-45	42-58	14-86	11-89	4-96	
15	64-36	57-43	42-58	30-70	16-84	5-95	1-99
20	62-38	50-50	30-70	26-74	21-79	10-90	1-99
25	60-40	52-48	31-69	25-75	12-88	4-96	0.5-99.5

Tableau T2.3 : Relevé d'analyses sur les poudres alliées Zn-Al

Les photos P2.1 à P2.6 présentent les hétérogénéités morphologiques et chimiques les plus spectaculaires.



P2.1

P2.2

P2.3

Poudre à 20% massique d'Al

P2.1 : coupe d'un aggloméré de poudre

P2.2 : zoom de la P2.1

P2.3 : morphologie d'un grain



P2.4

P2.5

P2.6

Poudre à 25% massique d'Al

P2.4 : coupe d'un aggloméré de poudre

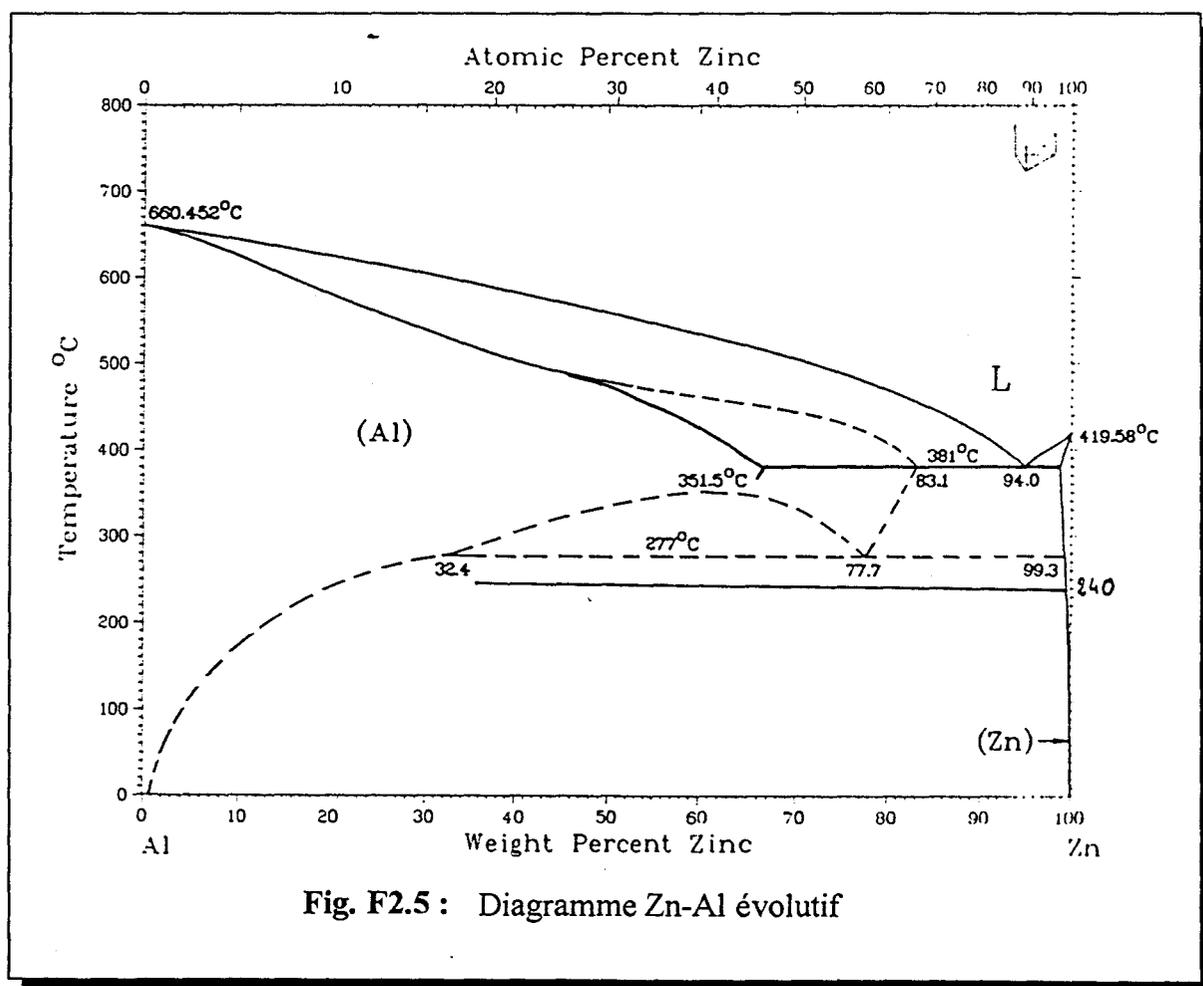
P2.5 : zoom

P2.6 : vue de dessus d'un revêtement
à base de cette poudre
(grains sombres = forte teneur en Al)

Une telle hétérogénéité, au niveau de la composition et de la morphologie des grains, provient nécessairement du mode d'obtention des poudres.

Nous connaissons le diagramme d'équilibre Al-Zn, mais ce diagramme n'est pas utilisable en atomisation, les vitesses de refroidissement dans ce type de préparation conduisant à un non-équilibre évident. Nous avons essayé de voir si nous pouvions mesurer l'écart à l'équilibre correspondant.

Dans un premier temps nous avons compacté des poudres puis les avons fondues afin de faire des analyses thermiques simples par refroidissement à l'air. Les vitesses de refroidissement sont alors de 50°C/mn, donc bien inférieures à celles rencontrées en atomisation. Ceci nous a permis de proposer un solidus plus proche de la réalité (Fig. F2.5). Nous aboutissons non pas à un diagramme métastable, mais à un diagramme évolutif.



Cependant un tel diagramme ne permet pas d'expliquer les résultats d'analyses obtenus au niveau des grains de poudres alliées (Tableau T2.3).

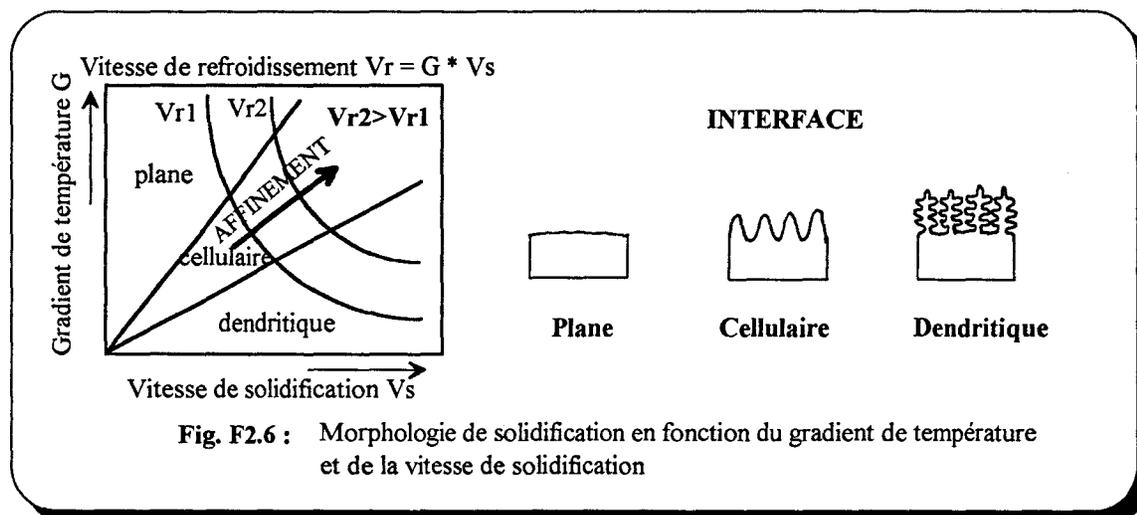
Les problèmes d'hétérogénéité interviennent donc à deux niveaux :

- variation de réactivité de chaque grain de poudre en fonction de sa composition,
- influence sur la porosité liée aux différences de taille et de densité des grains.

Les morphologies des poudres peuvent être de type cellulaire, dendritique, ou encore mixtes. Elles sont comparables pour les différents alliages. Cette morphologie est le plus souvent homogène au sein d'une même particule.

Les particules sans structure apparente correspondent à des corps purs. Nous n'avons pas constaté de porosité interne, qui aurait pu correspondre à des bulles de gaz emprisonnées lors de l'atomisation ou à des retassures de solidification.

La figure F2.6 donne une idée de l'évolution de la morphologie de solidification en fonction du gradient de température et de la vitesse de solidification [80COH].



On constate également que l'espacement des bras dendritiques diminue lorsque la taille des particules diminue. Cette échelle de microstructure est fonction de la vitesse de solidification lors de l'atomisation, et cette vitesse est d'autant plus importante que la taille de la particule est faible.

L'affinement de la microstructure, dû à l'augmentation de la vitesse de solidification n'est pas propre à l'élaboration de poudres, et a déjà été observé et étudié pour de nombreux alliages [74FLE], pour lesquels des relations empiriques (du genre $\lambda = B V^n$ avec $n < 1$) liant la largeur des bras secondaires (λ) à la vitesse de refroidissement (V), ou à la durée de solidification, ont été établies. Pour plus de détails, nous pouvons nous référer aux travaux de Jones [80JON] relatifs aux alliages d'aluminium, ainsi qu'à ceux de Greasley [93GRE].

Nous avons synthétisé, dans le tableau T2.4, les caractéristiques des différentes poudres utilisées.

Nature	Dénomination	Producteur	Composition chimique % massique	Diam. moyen μm	Densité absolue g/cm^3	Densité apparente g/cm^3	Surface spécifique m^2/g
Al	500TV	Péchiney	Al > 99.6 Fe < 0.2 Si < 0.2	6-8	2,65	-	0,3
Al	400	Alcan-Toyo	Al > 99.3 Fe < 0.6 Si < 0.25 Cu < 0.1 Zn < 0.05	3-4	2,65	0.7-0.8	1,1
Al	405	Alcan-Toyo	id	25-30	2,65	0.8-1.1	0.2-0.4
Zn	Poussière	Union Minière	Zn > 98	7-8	6,87	-	-
Zn-Al 5	90/23 A	Union Minière	Zn ~ 94.5 Al ~ 5.15 Fe < 0.005 Pb < 0.002 Cu < 0.0008	11-12	6,43	-	-
Zn-Al 10	90/23 B	Union Minière	Zn ~ 89.2 Al ~ 10.7 Fe < 0.008 Pb < 0.002 Cu < 0.0007	13-16	5,95	-	-
Zn-Al 15	90/23 C	Union Minière	Zn ~ 85.8 Al ~ 14.1 Fe < 0.0125 Pb < 0.002 Cu < 0.0007	14-16	5,62	-	-
Zn-Al 20	90/23 D	Union Minière	Zn ~ 78.2 Al ~ 21.7 Fe < 0.03 Pb < 0.002 Cu < 0.0006	12-15	5,13	-	-
Zn-Al 25	90/23 E	Union Minière	Zn ~ 75.5 Al ~ 24.35 Fe < 0.03 Pb < 0.002 Cu < 0.0007	10-18	4,95	-	-
Si	Si	Neyco	Si > 98 Al < 0.15 Fe < 0.2 Cu < 0.06 Pb < 0.06	2-3		-	12,2
SiO ₂	050-20-215	Sovitec	72 < SiO ₂ < 73 13 < Na ₂ O < 14 7 < CaO < 9	20	2,46	-	-
SiO ₂	Microfume S	PEM	SiO ₂ > 97	1	2,4	0.2-0.4	35-40

Tableau T2.4 : Caractéristiques physico-chimiques des différentes poudres utilisées

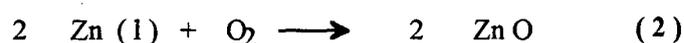
II.3.5 Etat d'oxydation des poudres métalliques

II.3.5.1 L'oxydation : un état naturel

Quelle est la chose la plus fainéante au monde ?

La nature bien sûr, car la fainéantise est l'art d'en faire le minimum et donc de dépenser le moins d'énergie possible. Et c'est ce que fait la nature en faisant en sorte que chaque constituant retourne vers un état stable : l'homme à la poussière et les métaux à leurs oxydes.

Le retour à l'état d'oxyde est favorisé par la surface d'échange entre le métal et le milieu oxydant; de ce fait, une poudre métallique, qui a une grande surface spécifique, s'oxyde rapidement. Dans notre cas, la poudre de zinc se recouvre d'une pellicule de ZnO et celle d'aluminium d'alumine (Al_2O_3). C'est la poudre d'aluminium qui s'oxyde le plus rapidement [56HUN, 62DIG, 66DIG]. Les affinités du zinc et de l'aluminium pour l'oxygène sont en effet très différentes, comme le montrent les expressions suivantes :



avec $\Delta G_1^\circ (\text{J}) = -1,1 \cdot 10^6 + 208 T$

$$\Delta G_2^\circ (\text{J}) = -0,7 \cdot 10^6 + 214 T$$

Si la formation de l'alumine, couche d'oxyde fine et étanche, conduit justement aux propriétés anticorrosives des pièces en aluminium et celles aluminées, cet oxyde est pour nous un réel problème. En métallurgie des poudres, une telle couche empêche, ou tout au moins réduit, les possibilités d'échange entre grains, et donc limite la frittabilité [72GUT].

Nous avons donc cherché à éliminer la couche d'alumine des grains d'aluminium.

II.3.5.2 Comment vaincre cette oxydation de surface ?

A/ La théorie

Il existe, à notre connaissance, trois techniques pour se débarrasser de la couche d'alumine :

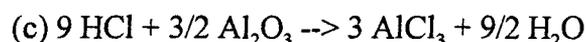
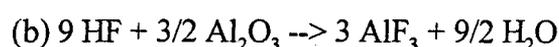
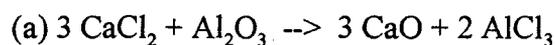
- par attaque chimique,
- par action mécanique,
- en jouant sur l'évolution de la perméabilité de la couche d'alumine en fonction de la température.

B/ La pratique

B.1 Voie chimique

Nous avons d'abord envisagé la destruction de l'alumine par voie chimique. Il est bien clair que l'alumine étant l'un des oxydes les plus difficilement réductibles, il est illusoire d'espérer éliminer l'oxygène de l'alumine à des températures aussi faibles. Il est par contre possible d'imaginer que l'alumine puisse être transformée en un halogénure gazeux.

Par exemple:



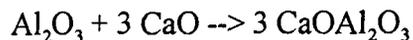
Nous avons réalisé les essais correspondant et n'avons pas observé de différences notables au niveau des dépôts. De ce fait nous avons calculé l'enthalpie libre de réaction à 650°C.

Pour l'équation "a" nous calculons $\Delta G^\circ = +657100$ Joules

$$\text{soit } K = 10^{-38} \text{ d'où } P_{\text{AlCl}_3} = 10^{-19} \text{ bar}$$

Valeur bien trop faible pour espérer un déplacement de la réaction au moyen de AlCl_3 gaz.

Si nous imaginons de diminuer l'activité de l'alumine par réaction sur la chaux, les choses ne s'améliorent guère. En effet :



pour cette réaction nous avons $\Delta G^\circ \# -40000$ Joules

et donc pour la réaction globale $3 \text{CaCl}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3 \text{CaOAl}_2\text{O}_3 + 2 \text{AlCl}_3$

$\Delta G^\circ \# +617100$ Joules

soit $K = 10^{-36}$ d'où $P_{\text{AlCl}_3} = 10^{-18}$ bar

Nous avons en effet peu de chance de réussir.

Pour l'équation (b) nous calculons $\Delta G^\circ = -81600$ Joules

Ce qui correspond à une constante d'équilibre $K = 4 \cdot 10^4$

La réaction est effectivement déplacée dans le sens de la fabrication de AlF_3 , résultat qui ne doit pas nous surprendre compte tenu de la plus grande électronégativité du fluor par rapport à l'oxygène.

Pour l'équation (c) nous avons $\Delta G^\circ = 941400$ Joules

soit $K = 10^{-30}$ d'où $P_{\text{AlCl}_3} = 10^{-4}$ bar

En conclusion, des trois réactions précédentes la plus prometteuse est celle qui fabrique AlF_3 (réaction b), mais elle pose plus de problèmes qu'elle n'en résout car il ne faut pas oublier l'agressivité extraordinaire de HF. Par ailleurs, AlF_3 est un solide polymérisé (Al_2F_6) dont la tension de vapeur à 923 K est très faible, de l'ordre du Pascal.

B.2 Voie mécanique

La méthode chimique n'ayant pas donné le résultat escompté, nous sommes passés à la destruction mécanique de la couche d'alumine. Nous avons essayé deux techniques : l'attrition et le laminage.

L'attrition n'a fait que déformer la poudre, et le laminage n'a pas modifié la cinétique de réaction, mais nous y reviendrons à la fin de ce chapitre (§II.5.1.3 /B3).

B.3 Utilisation des transformations de l'alumine sous l'action de la chaleur

Des travaux de SHIBLI et DAVIES ont montré l'évolution de la porosité de la couche d'alumine aux alentours de 500°C [87SHI]. Nous n'avons quant à nous pas observé de changement de comportement dans cette gamme de température. Nous pensons que le fait de chercher à obtenir une réaction rapide masque le phénomène. Nous travaillons en effet avec des temps de l'ordre de la minute et non de la journée comme le faisaient SHIBLI et DAVIES.

II.4 PREPARATION DE LA SURFACE A TRAITER

Ayant travaillé sur la poudre, il nous faut penser au substrat.

Comme le montre le chapitre I, tout type de dépôt nécessite une préparation de surface irréprochable. Il faut être sûr qu'avant la phase de dépôt, la surface ne présente aucune trace d'eau, d'oxydes, de graisses ou de corps métalliques (type fines de fer), toutes choses néfastes à la fois à la diffusion ultérieure, mais aussi à l'application de la poudre.

Pour s'affranchir de tous ces problèmes, nous avons décidé de partir d'une tôle ayant déjà été galvanisée, ce qui présente un double avantage : la surface avant galvanisation a déjà subi des traitements de surface (dégraissage, décapage), et la tôle est recuite de manière industrielle, ce qui sera utile lors des caractérisations ultérieures.

Il reste donc à débarrasser la tôle de sa couche de zinc et de ses intermétalliques. Pour cela, nous procédons à un décapage à l'aide d'un mélange acide chlorhydrique - eau - hexaméthylène tétramine [85QUA, 90KLE]. Ce dernier composé est un inhibiteur de décapage qui empêche les phénomènes de sur ou de sous décapage [91BIN]. Des observations au MEB ont permis de constater que ce traitement aboutit à un substrat propre.

Pour se prémunir d'éventuelles traces d'eau ou de graisse provenant du rinçage et de la manipulation du substrat, nous avons complété la phase de décapage par une phase de nettoyage à base d'acétone et d'éthanol.

Pour vérifier que tous ces traitements aboutissent à une tôle apte à servir de substrat à un dépôt métallique, nous avons utilisé un test basé sur le déplacement chimique.

Le cuivrage par déplacement a peu d'applications, sauf pour le tréfilage d'acier où le cuivre sert de lubrifiant. Cette technique peut néanmoins servir de test de nettoyage sur les métaux ferreux. Ce test, dit "essais d'Hogaboom", permet de vérifier les qualités d'une séquence de préparation de surface. L'essai, très simple, consiste à immerger pendant 5 secondes, à température ambiante, la pièce à contrôler dans une solution contenant 30g/l de sulfate de cuivre et 16ml/l d'acide sulfurique.

L'examen après rinçage permet d'évaluer l'état de surface :

- dépôt clair, régulier, semi-brillant : la pièce est acceptable,
- dépôt terne, taché et peu adhérent : voile d'huile ou de graisse,
- dépôt lent, partie non recouverte, parfois avec des taches : film d'oxyde,
- dépôt rugueux : présence de résidus solides.

Il faut remarquer ici que cette méthode, à base de solution aqueuse, ne permet évidemment pas de détecter la présence d'eau en surface de la pièce. Nous considérons alors que le séchage de l'échantillon avant traitement, à l'aide d'un papier absorbant et d'acétone, est suffisant.

II.5 ESSAIS PRELIMINAIRES DE DEPOT

Nous avons maintenant devant nous une poudre connue et un substrat dépourvu de toutes pollutions. Il nous faut donc déterminer quels sont les phénomènes qui interviennent à l'interface, et agir dans le sens de la diminution de la porosité du dépôt pulvérulent.

Cette porosité est en effet un problème à résoudre pour conférer au revêtement ses propriétés anticorrosives

II.5.1 Problèmes de porosité

Le but de cette partie de l'étude est de diminuer la porosité de la couche déposée dès le départ. Une distribution multimodale de grains sera préférée à une distribution monomodale. La petite particule comblant les vides laissés par l'empilement des grosses particules, la porosité s'en trouve réduite. De plus la répartition granulométrique influence l'arrangement des particules, la densité et le retrait au frittage [90JOR].

II.5.1.1 Répartition des grains de poudres - Aspect théorique

Depuis des années, les industriels de la métallurgie des poudres, ou de la céramique, se sont intéressés à l'épineux problème de la prévision, à partir d'une distribution granulométrique de poudre, du coefficient de remplissage maximum.

Deux approches sont alors possibles, la première hypothèse est de considérer les répartitions granulométriques comme discrètes, ce qui est rarement le cas, et la seconde comme continues.

La composition la plus favorable, obtenue lorsque tous les grains sont utilisés sans discontinuité de taille, a d'abord été établie par ANDREASEN, FULLER et LITZOW [90JOU]. Ces auteurs ont déterminé que la densité maximale est donné par la formule :

$$P = \left(\frac{X}{D} \right)^m$$

avec P : % de grains de diamètre inférieur à X

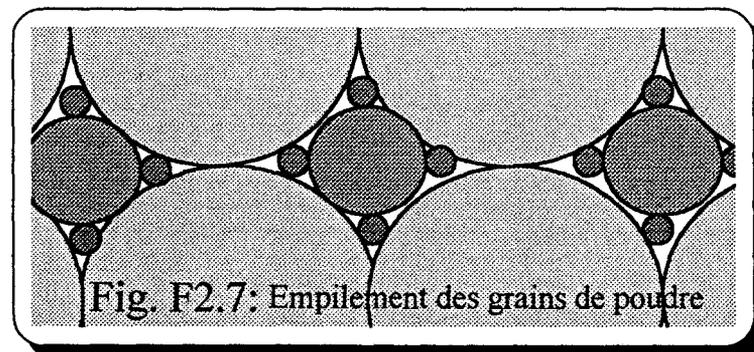
X : diamètre des grains

D : diamètre des plus gros grains

et $0,33 < m < 0,5$

Par la suite FURNAS a développé une théorie de compactage. Il considère que le meilleur remplissage est atteint si les particules plus fines remplissent exactement les espaces vides entre les grosses particules. Ceci est étendu au cas d'une répartition continue.

FURNAS démontre que pour accroître le taux de remplissage, la taille des particules à ajouter suit nécessairement une progression géométrique.



La figure F2.7 permet de comprendre aisément ce concept basé sur un empilement de grains parfaitement sphériques.

La compacité maximale est ainsi limitée par les grains de plus petites dimensions, et FURNAS en déduit la formule suivante :

$$f_T = \frac{X^m - d^m}{D^m - d^m}$$

f_T : pourcentage de grains plus petit que X

D : diamètre des plus gros grains

d : diamètre des plus petits grains

m : constante comprise entre 0.33 et 0.50

X : diamètre de la particule ($d < X < D$)

II.5.1.2 Etude granulométrique

A/ Mélanges de poudres de même nature

Pour obtenir un remplissage optimum des vides entre les gros et les petits grains de poudre, nous avons réalisé des mélange de poudre grossière ($\phi_{\text{moyen}} = 25 \mu\text{m}$) et de poudre fine ($\phi_{\text{moyen}} = 7 \mu\text{m}$). La nature chimique de la poudre n'intervenant en rien dans ce modèle, nous avons choisi de travailler sur de la poudre d'aluminium pour des raisons de disponibilité. Nous avons donc réalisé différents mélanges de poudres à 0%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% et 100% en masse de poudre grossière. Le choix des masses a été dicté pour sa simplicité. Des mélanges en volume sont en effet toujours tributaires du tassement des poudres réceptionnées. Nous rappelons ici que le but final de cette simulation est d'obtenir une compacité maximale au niveau du dépôt afin de conférer de meilleures propriétés au revêtement final, en diminuant la porosité originelle.

La caractérisation de la porosité au niveau d'un dépôt, et surtout sa quantification n'étant pas une chose aisée, nous nous sommes encore une fois basés sur les travaux des céramistes. Nous avons donc réalisé pour cette caractérisation des suspensions constituées d'un mélange de poudre et d'éthanol. Nous aurions pu modifier ces suspensions, mais cela n'aurait apporté que peu d'amélioration dans notre cas.

La modélisation de FURNAS se base sur des poudres à l'état brut. Pour cette raison, nous avons pris soin d'effectuer nos mesures après un temps de repos de nos suspensions, de manière à ce qu'elles retrouvent leur aspect initial. En effet la présence d'agglomérats nécessite un passage aux ultrasons lors des analyses granulométriques nécessaires avant chaque mesure.

A partir de la relation précédente et grâce à l'outil informatique, nous avons déterminé le pourcentage optimum de poudre grossière par rapport à la poudre fine et ce, en fonction des répartitions granulométriques de chaque poudre.

Nous introduisons donc les valeurs des diamètres maximum et minimum, et l'ordinateur génère la fréquence cumulée théorique de chaque diamètre. Cette fréquence est comparée à celle mesurée expérimentalement et est ensuite transformée par l'application d'une loi classique des mélanges.

Nous utilisons les variables suivantes :

f_T : fréquence cumulée théorique,

f_P : fréquence cumulée expérimentale,

F_a : fréquence de la répartition de la poudre grossière,

F_y : fréquence de la répartition de la poudre fine.

Pour un diamètre donné, nous calculons :

$$f_P = n.F_a + (1-n).F_y \quad \text{puis} \quad f_T - f_P = \Delta E$$

avec n : pourcentage de poudre grossière,

ΔE : écart entre les résultats expérimentaux et la modélisation.

L'estimation la plus juste de l'erreur commise au niveau de chaque pourcentage (n) peut être obtenue par la somme des valeurs absolues :

$$\sum_{\phi \min}^{\phi \max} |\Delta E| = E$$

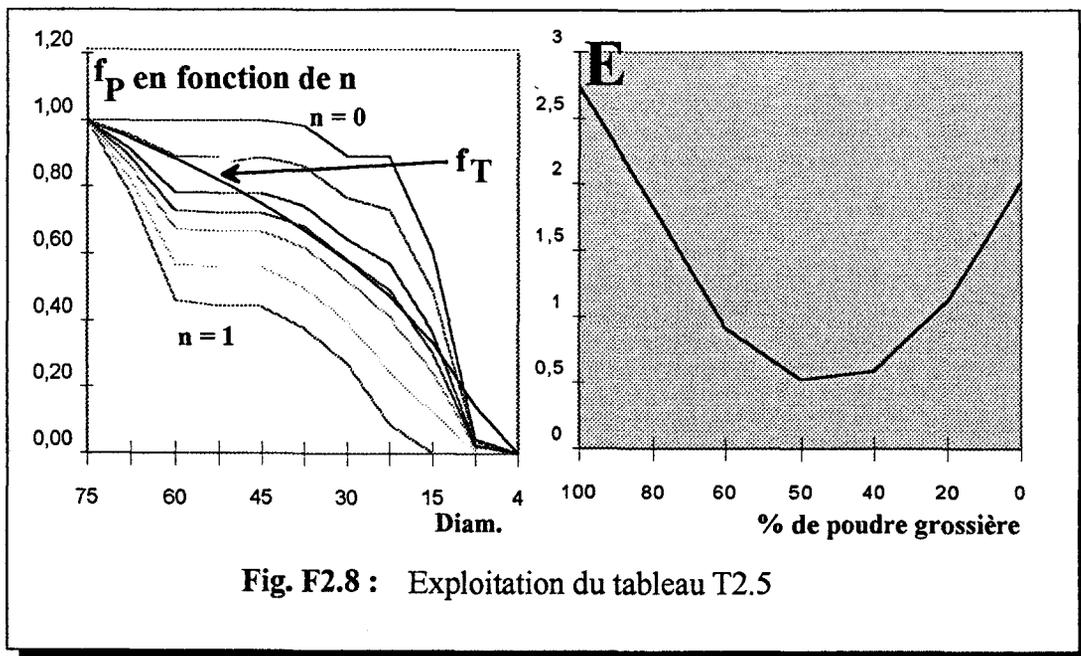
Des courbes d'écart type par rapport au modèle calculé par ordinateur ($E = f(n)$) sont données pour une distribution granulométrique. Le minimum de la courbe correspond au maximum de remplissage selon la formule de FURNAS.

La valeur optimale de "n" se situe aux alentours de 50% en masse. A ce pourcentage doit donc correspondre la porosité minimale.

Le tableau T2.5 et la figure F2.8 confirment ce résultat.

Diam. mm	F_y	F_a	f_T	f_p n=1	f_p n=0.8	f_p n=0.6	f_p n=0.5	f_p n=0.4	f_p n=0.2	f_p n=0
75	100	100	1	1	1	1	1	1	1	1
67,5	100	77,5	0,95	0,78	0,82	0,87	0,89	0,91	0,96	1
60	100	45,8	0,89	0,46	0,57	0,67	0,73	0,78	0,89	1
52,5	100	44,4	0,82	0,44	0,56	0,67	0,72	0,78	0,89	1
45	100	44,4	0,75	0,44	0,56	0,67	0,72	0,78	0,89	1
37,5	98,5	37,5	0,67	0,38	0,5	0,62	0,68	0,74	0,86	0,99
30	89,1	27,1	0,58	0,27	0,4	0,52	0,58	0,64	0,77	0,89
22,5	89,1	8,9	0,47	0,09	0,25	0,41	0,49	0,57	0,73	0,89
15	60,9	0	0,34	0	0,12	0,24	0,3	0,37	0,49	0,61
7,5	4,4	0	0,14	0	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	n=1	n=0.8	n=0.6	n=0.5	n=0.4	n=0.2	n=0			
E	2,74	1,83	0,92	0,52	0,59	1,12	2,02			

Tableau T2.5 : Exemple de résultats tirés de la modélisation de Furnas
(f_T calculé avec $m = 0.33$)



B/ Mélange de poudre de natures différentes.

Afin d'observer la répartition de poudres présentant deux distributions granulométriques totalement différentes, nous avons entrepris des mélanges à bases de poudres métalliques et de poudres céramiques, afin de les distinguer lors des observations.

Nous avons à notre disposition les poudres d'aluminium et de zinc précédemment utilisées, ainsi qu'une poudre de silice ultrafine ($< 1 \mu\text{m}$) provenant de chez Pechiney Electro Métallurgie (PEM), et utilisé comme additif des bétons. Etant donnée la forte réactivité entre l'aluminium et la silice, nous avons réalisé des mélanges Zn-SiO_2 . Outre quelques agglomérats de silice, nous avons pu constater la répartition homogène de la silice autour des grains de zinc : chacun de ces grains est différentiable, comme le montre la photo P2.7.

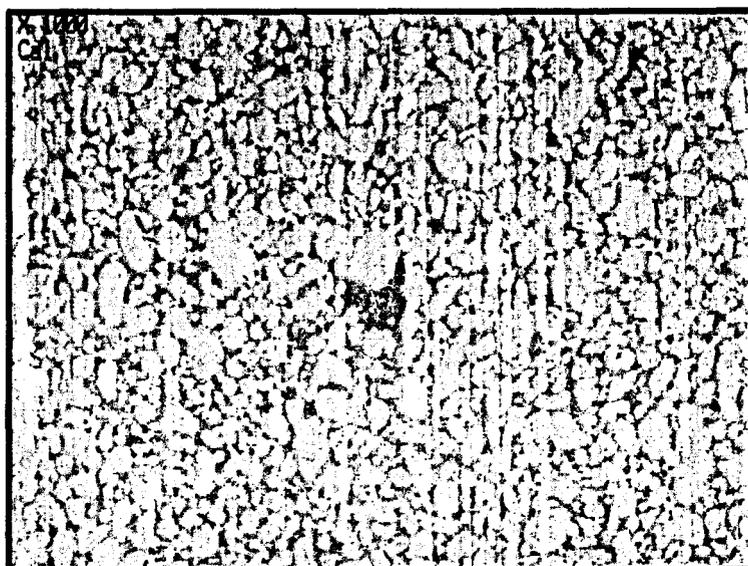


Photo P2.7 : Vue de dessus d'un revêtement Zn-Silice, la silice est répartie autour des grains

Nous avons donc une démonstration visuelle du modèle de FURNAS. L'utilisation d'une distribution bimodale d'une même poudre, ou d'un mélange de poudres, aboutit bien à une diminution de la porosité.

II.5.1.3 Caractérisation de la porosité

A/ Point de vue général

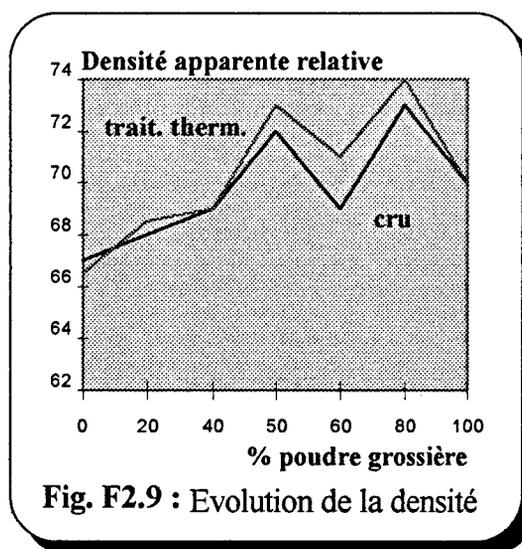
Nous avons entrepris des essais de sédimentation des différents mélanges de poudres, comme le font encore une fois les céramistes. Mais nous souhaitons faire une mesure de porosité et non pas une étude de mise en suspension. Pour cela nous avons réalisé des mélanges de poudre et d'éthanol comme précédemment.

Les suspensions sont laissées au repos jusqu'à évaporation naturelle et totale du solvant. Le sédiment est ensuite analysé par porosimétrie à mercure (Porosizer 9410 Micrometrics) à l'état cru, et après consolidation thermique (montée à 150°C/h jusque 600°C, palier d'une heure, puis descente four coupé, sous atmosphère d'azote).

Les résultats de porosimétrie permettent de tracer les courbes de densité relative des sédiments en fonction des mélanges de poudre. Nous ne remarquons aucune différence notable entre les échantillons à cru et après traitement thermique. Une densité maximale, qui est le but recherché, est obtenue pour les mélanges à 50% et 80% en masse de poudre grossière (Tableau T2.6 et Fig. F2.9).

% massique de poudre grossière	0	20	40	50	60	80	100
Densité apparente relative à l'état cru	67	68	69	72	69	73	70
Densité apparente relative après traitement thermique	66,5	68,5	69	73	71	74	70

Tableau T2.6 : Résultats de porosimétrie



Nos résultats sont donc différents de la théorie. Nous estimons que le fait de ne pas avoir optimisé les suspensions, en y ajoutant un dispersant notamment, a sans doute perturbé les mesures. Pour la suite des essais sur l'influence du mélange de poudres de granulométries différentes, nous nous sommes contentés d'appliquer la théorie.

B/ Porosité des dépôts

S'il est facile de caractériser la porosité d'une pièce massive, il en est tout autrement pour déterminer celle d'un dépôt. Nous avons essayé trois méthodes : une méthode chimique et deux méthodes physiques.

B.1 Observation au MEB

Afin de caractériser la porosité à la fois interne et superficielle, nous avons observé les échantillons en coupe et en vue de dessus.

Pour rejoindre les essais de destruction de la couche d'alumine (§ II.3.5.2 / B.2), nous avons observé des échantillons ayant subi un traitement thermique couplé ou non à un traitement mécanique (Photo P2.8). Ces observations ont révélé une porosité de surface assez importante mais non quantifiable, sans utilisation d'un système complémentaire d'analyse d'image. Mais même dans ces conditions, les résultats ne pourraient pas être représentatifs de l'ensemble de l'échantillon. Nous pouvons signaler cependant que les revêtements présentent localement des agglomérats.

B.2 Test de ressuage

Ce test simple permet de déceler les porosités débouchantes, qui sont les plus importantes en regard des propriétés anticorrosives. Nous appliquons directement sur l'échantillon revêtu une solution de ferrocyanure de potassium. Par réaction avec le fer du substrat, le ferrocyanure de potassium change de coloration. Ce test donne une idée de la qualité du revêtement en terme de porosité, mais ne permet pas une quantification précise, et à de plus l'avantage d'avoir une vue globale d'une grande surface.

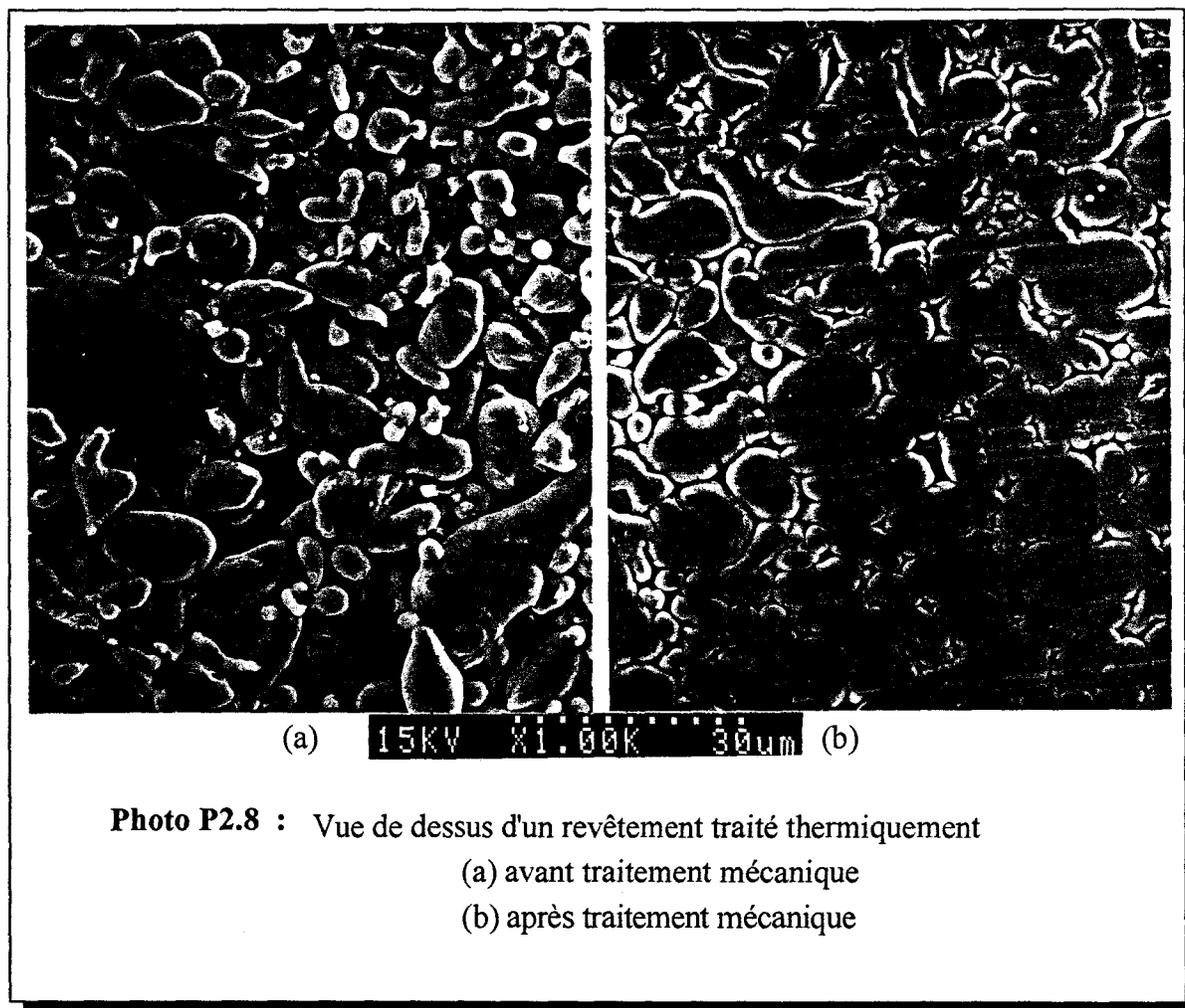
Ce test a été appliqué à des revêtements ayant subi uniquement un traitement thermique, et d'autres ayant également subi un laminage. Cela nous a permis de constater la diminution de la porosité débouchante sur les échantillons traités mécaniquement.

B.3 Profil et rugosité

Ce test, à l'inverse du ressuage, peut permettre de faire une estimation de la porosité superficielle. Pour avoir une idée globale du profil et de la rugosité du revêtement, nous avons tout d'abord utilisé un rugosimètre de type SurfTest 402 de chez Mitutoyo. Des essais ont été menés sur un dépôt de poudre d'aluminium traité thermiquement et non calandré. Etant donnée la faible dureté de cette poudre (50 HV à 200g), le stylet laisse une empreinte qui ne permet pas de considérer la mesure comme cohérente. Nous avons réitéré les essais sur des échantillons calandrés, sans plus de succès.

Nous avons alors cherché à caractériser la surface par un procédé sans contact.

Nous avons utilisé un microscope à champs proche de type AutoProbe CP de chez Park Scientific Instruments, permettant une analyse en trois dimensions de la surface. De plus cet appareil permet de déduire de l'image des informations en termes de profils et de rugosité, comme nous pouvons le voir sur les figures F2.10 à F2.12.



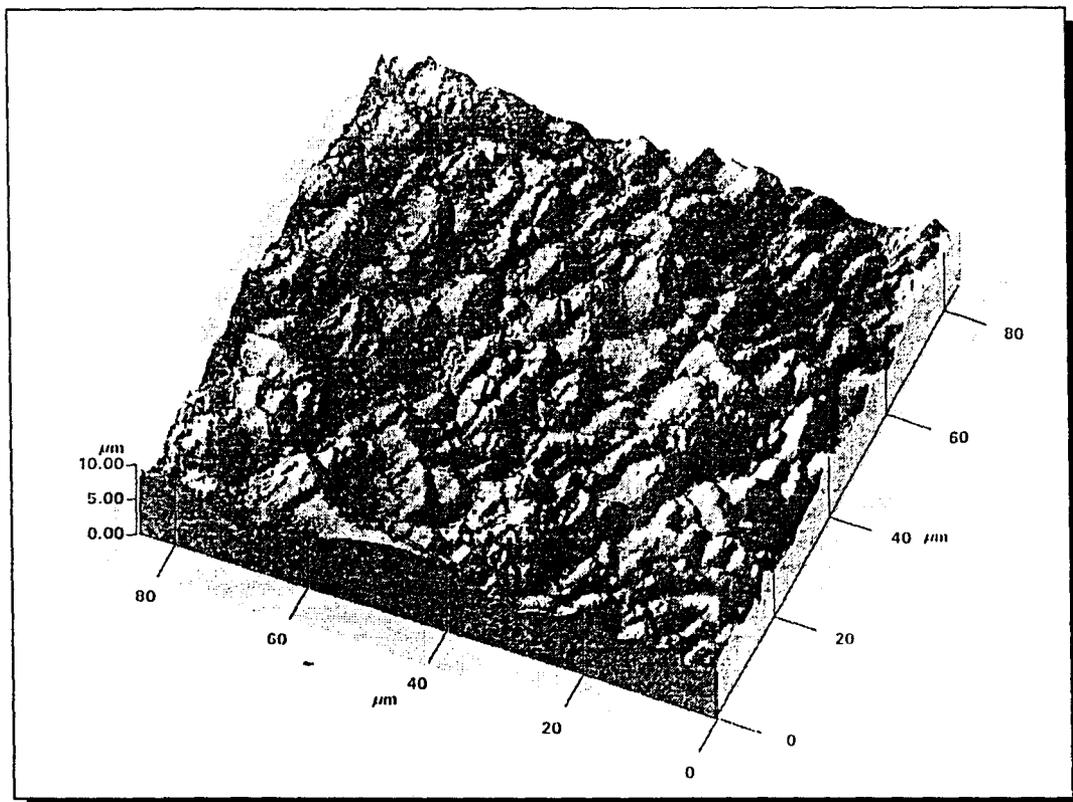


Fig. F2.10 : Topographie d'un revêtement ayant subi un traitement thermique

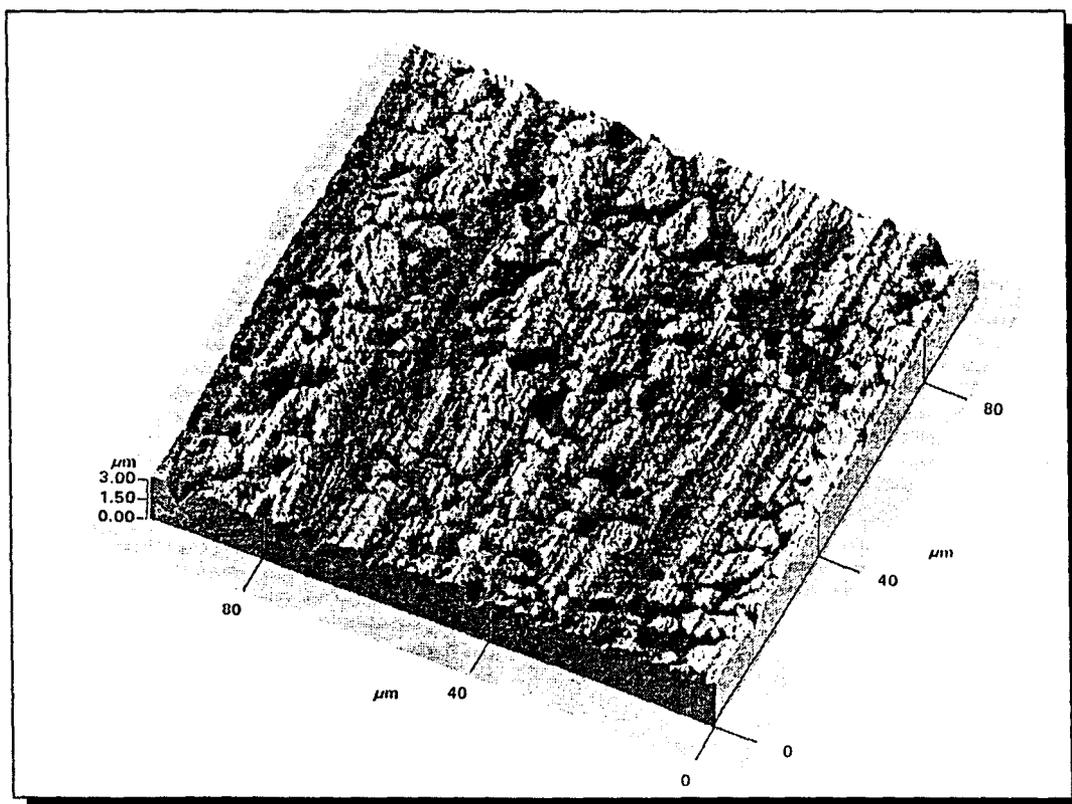


Fig. F2.11 : Topographie d'un revêtement ayant subi un traitement thermique
et un traitement mécanique

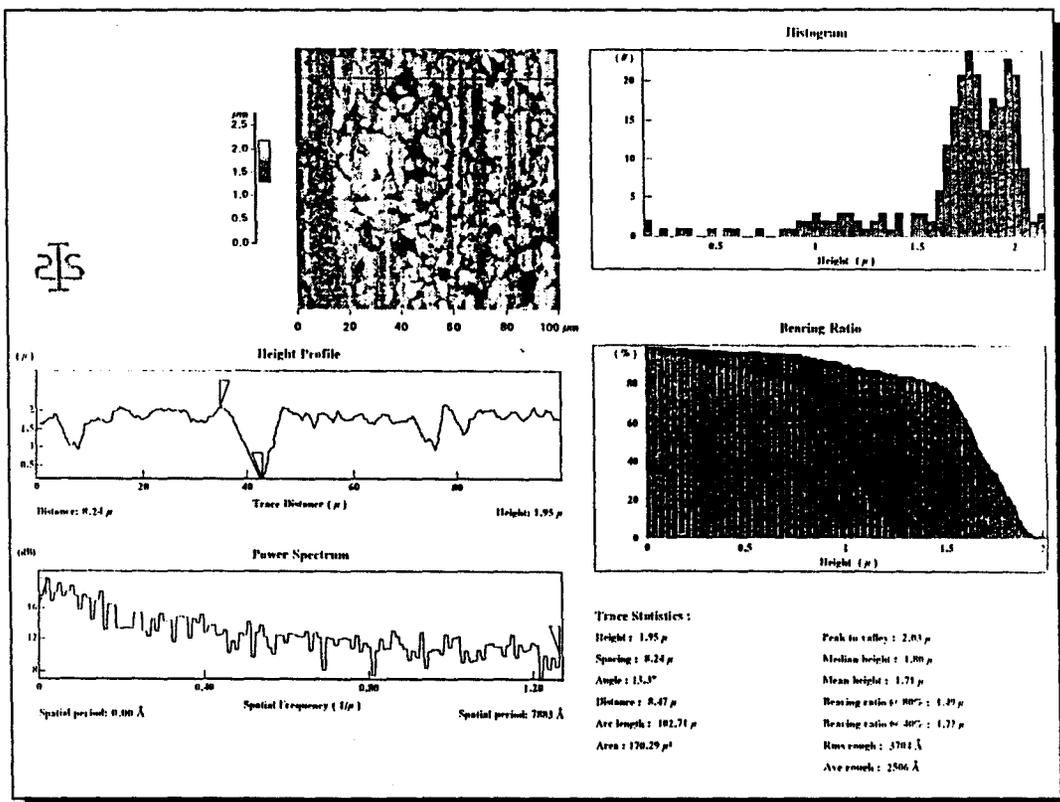
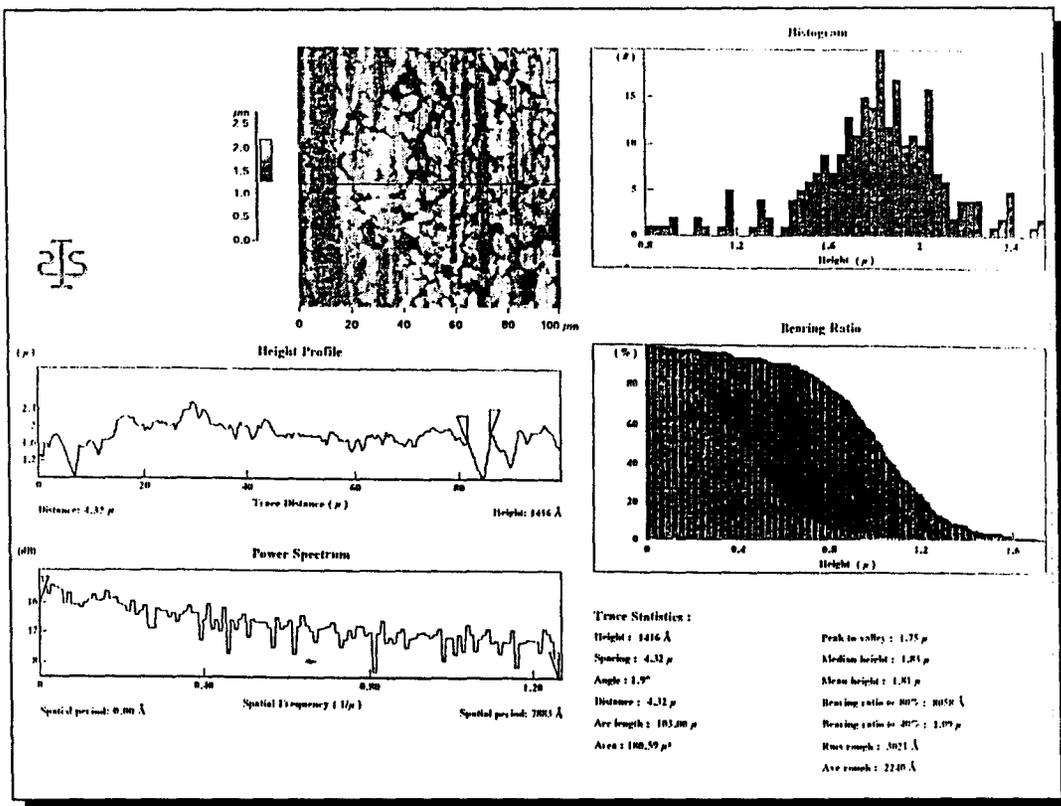


Fig. F2.12 : Analyse de deux profils sur un dépôt traité thermiquement et mécaniquement

II.5.2 Conséquences du laminage sur le substrat

Bien que ces essais de laminage n'aient pas abouti à la quantification de la porosité du revêtement, ils ont montré que l'application d'une pression permet en partie de résoudre le problème de porosité et donc va dans le sens de la propriété attendue : l'anticorrosion.

Nous avons couplé ce traitement mécanique à notre traitement thermique, et nous nous sommes donc rapprochés des conditions du frittage de pièces massives. Il faut remarquer ici que le laminage se fait à chaud (température de l'échantillon de l'ordre de 650°C) avec des cylindres froids. L'ensemble de l'installation se trouve sous atmosphère d'azote ou d'un mélange azote-hydrogène, comme le montre la figure F2.13.

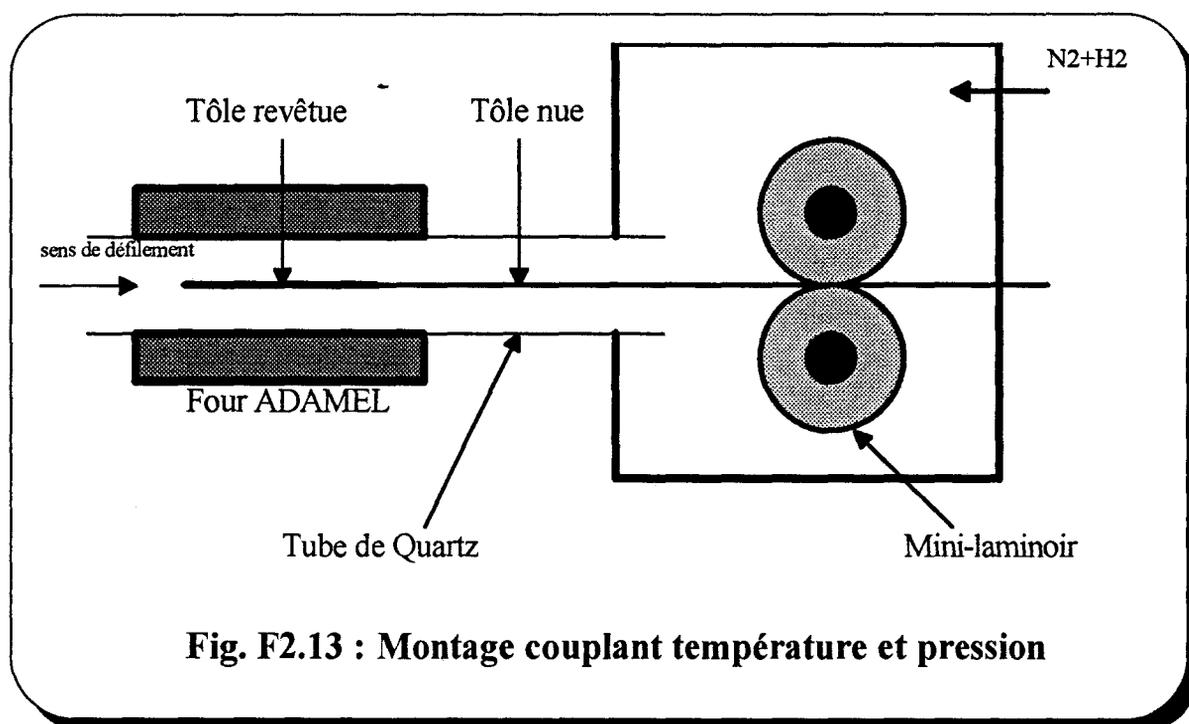


Fig. F2.13 : Montage couplant température et pression

Après l'instrumentation de ce mini-laminoir à l'aide d'un vérin et d'un manomètre, complété par un étalonnage à l'aide d'une jauge de pression de type Bouton, nous avons constaté que la pression minimale à appliquer, au niveau du vérin, pour compacter un revêtement d'aluminium était de 20 bars, ce qui correspond pour notre installation à une force de 250 N appliquée à la tôle.

Nous nous sommes alors intéressés au devenir des propriétés mécaniques du substrat en acier. A une température de 650°C, les caractéristiques de l'acier bas carbone sont évidemment nettement inférieures à celle mesurées à la température ambiante.

Pour connaître l'évolution de ces caractéristiques en fonction de la température et de la pression appliquées, nous avons réalisé des mesures de microdureté ainsi que des essais de traction. Le tableau T2.7 présente les résultats obtenus.

échantillon	A%	Re	HV 200g	Taux de réduction
Ar	22	330	150	1
Ar + TT	30	350	136	1
Ar + TT + RBe	14	325	172	1
Ar + TT + 40 b	13	380	155	0,98
Ar + TT + 60 b	10	400	161	0,96
Ar + TT + 80 b	6	430	172	0,95
Ar + TT + 100 b	3	430	175	0,94

avec

symbole	Ar	TT	RBe	b
signification	acier recuit	traitement thermique (1' à 700°C)	refroidissement brutal à l'eau	pression appliquée en bars

Tableau T2.7 : Valeurs des caractéristiques mécaniques en fonction de la déformation

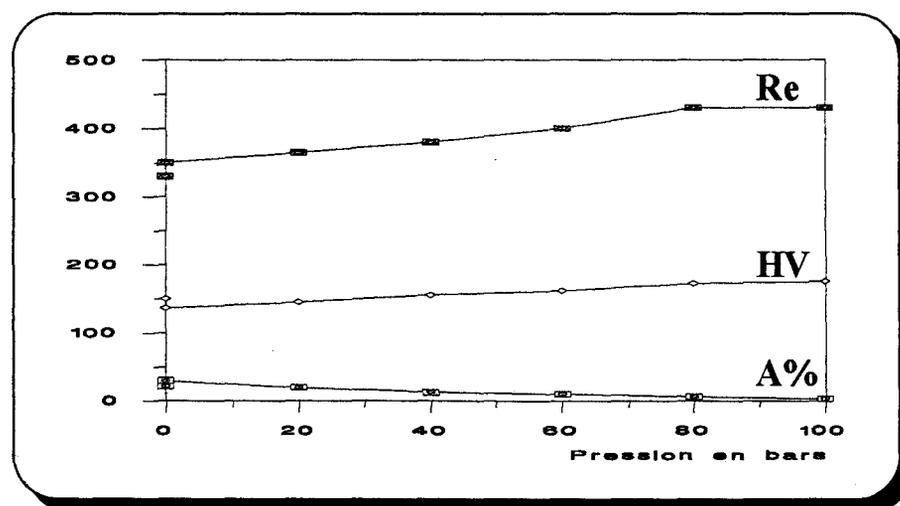


Fig. F2.14 : Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la pression appliquée

La figure F2.14 représente l'allure générale des courbes. Les valeurs correspondants à une pression de 20 bars sont des valeurs extrapolées, des problèmes de parallélisme des rouleaux du mini-laminoir ne permettant pas d'obtenir des échantillons caractérisables pour cette pression.

Nous constatons donc que le substrat en acier subit un écrouissage, ce qui est désastreux pour l'application industrielle recherchée, qui tend à produire une tôle hautement déformable.

II.5.3 Influence de la taille des poudres sur le frittage

En théorie, une réduction de taille de grains conduit à une diminution de la température de frittage, ou de la durée de frittage pour une même température.

Nous avons comparé la structure du revêtement en fonction de la taille de la poudre d'aluminium. Nous avons à notre disposition une poudre Pechiney centrée sur 7 μm , ainsi que deux poudres Alcan - Toyo centrées sur 3 et 30 μm .

Nous n'avons pas constaté de différence structurale entre les différents échantillons, ni d'évolution au niveau de la température de traitement. Ces observations découlent sans nul doute du fait que nous travaillons avec des temps très courts.

Nous pouvons maintenant nous poser les questions suivantes :

- Sommes nous réellement en face d'un phénomène de frittage ?
- Si oui, comment intervient la couche d'oxyde dans le cas de l'aluminium ?

II.5.4 A l'interface, que se passe-t-il ?

Ce paragraphe concerne exclusivement les revêtements d'aluminium.

II.5.4.1 Essais longue durée

Le frittage des poudres est en général réalisé avec des temps de traitement très longs, d'autant plus longs que la température de traitement est faible devant la température de fusion de l'élément que l'on désire fritter.

Pour observer la réaction avec le substrat ferreux, nous avons donc réalisé des essais à 630°C pendant 2 heures et à 600°C pendant 15 heures, suivi d'un refroidissement lent sous azote.

Nous constatons, dans le premier cas, l'apparition rare et locale d'une double couche d'intermétalliques, correspondant à FeAl, côté fer, et à Fe₂Al₅ - FeAl₃, côté revêtement. Nous voyons également que les limites de ces intermétalliques sont relativement linéaires : nous n'avons pas d'interfaces digitées (Photo P2.9).

Nous remarquons dans le deuxième cas, quelques zones réactionnelles avec la présence de Fe₃Al (formé lors du refroidissement), ainsi que FeAl, FeAl₂ et Fe₂Al₅. Les interfaces présentent toujours une certaine linéarité (Photo P2.10).

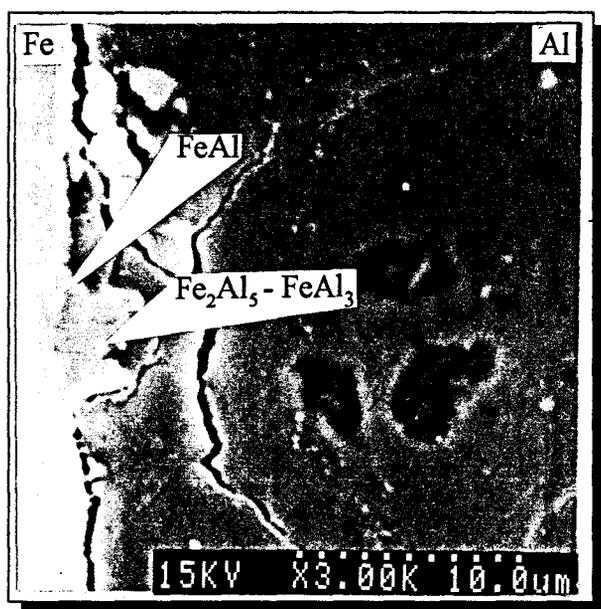


Photo P2.9 : Revêtement d'aluminium après 2 heures à 630°C

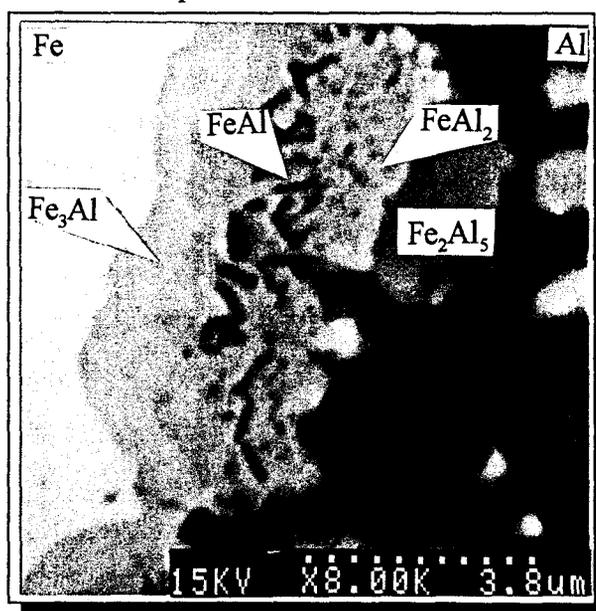


Photo P2.10 : Revêtement d'aluminium après 15 heures à 600°C

II.5.4.2 Essais courte durée

L'industriel parlant en terme de productivité, la rapidité de traitement est de rigueur. Nous avons donc été amenés à réaliser des essais dont la durée n'excédait pas cinq minutes, excepté pour les calculs de cinétiques de croissance des intermétalliques dont nous parlerons au chapitre III. Pour répondre à cette attente, il a fallu utiliser la règle de l'équivalence temps-température. La diminution du temps de traitement implique une augmentation de la température de travail.

Nous avons cherché à déterminer quelle était la température optimale de traitement, en essayant de ne pas atteindre la température de fusion du métal déposé. Les essais ont encore une fois été menés sur l'aluminium.

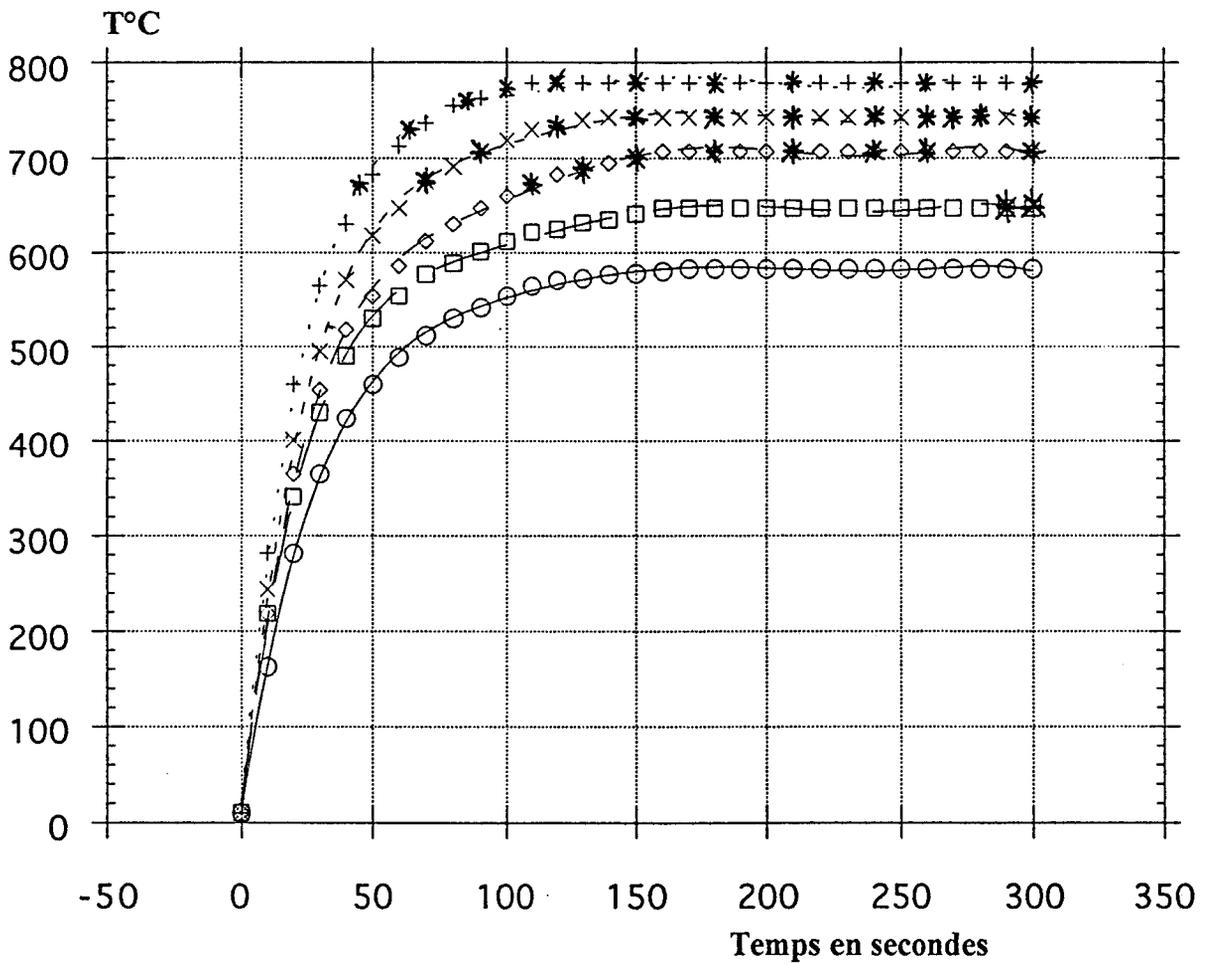
Afin de nous affranchir de nos a priori de départ, nous avons réalisé une série d'essais en repérant les échantillons de manière à ne pas influencer notre jugement. Nous avons préparé la surface comme indiqué au chapitre I, et utilisé trois natures de poudre afin de tester à la fois l'influence de la taille et de la préparation des poudres (nature du gaz d'atomisation). Nous avons programmé le four Adamel de manière à avoir des paliers à 590°C, 650°C, 700°C, 740°C, 780°C, et des traitements d'une durée allant de 30 secondes à cinq minutes. Le prélèvement des échantillons analysés s'est fait en lieu et place du thermocouple pour connaître le plus précisément possible la température atteinte, et pouvoir ainsi faire l'association température-temps-structure.

Nous avons alors classé chaque micrographie en fonction de la nature et de la dimension des intermétalliques. La présence de ces intermétalliques est symbolisée par des croix sur la figure F2.15 représentant les montées en température.

Nous pouvons dire que nous obtenons les mêmes résultats quelles que soient l'origine et la taille de la poudre d'aluminium, comme nous l'avons déjà dit plus haut. Nous remarquons également que les intermétalliques apparaissent uniquement lorsque la température de 660°C a été atteinte, et que, de plus, leur croissance est rapide.

La rapidité des réactions entre la poudre et le substrat (les cinétiques seront traitées au Chapitre III), ainsi que la température de chauffage nécessaire pour avoir une telle réaction, nous ont donc amené à proposer une réaction faisant intervenir une phase Al liquide. La morphologie des intermétalliques, identique à celle obtenue en aluminisation au trempé, nous conforte d'ailleurs dans notre interprétation. De plus nous n'avons jamais observé de modification de la morphologie des pores comme nous aurions pu en rencontrer lors d'un frittage conventionnel.

Montées en température
lors d'un traitement thermique d'un acier à bas carbone
aluminé par poudre sur une face



Consignes du four en °C

—○— 550

—□— 600

—◇— 650

- × - 700

- + - 750

Fig. F2.15 : Montées en température et intermétalliques (symbolisés par les "*")

II.5.4.3 Caractéristique du Fe_2Al_5

La formation de Fe_2Al_5 est exothermique (de l'ordre de 34 kJ par unité formulaire $\text{Fe}_{0,286} \text{Al}_{0,714}$), ce qui ne fait qu'accroître la température à l'interface poudre-substrat et donc favoriser la présence d'une phase liquide à l'interface. En fait la formation d'une mole de Fe_2Al_5 est capable de faire fondre 15 moles de Al.

II.5.4.4 Phénomènes à l'interface

Nous avons schématisé les différentes étapes de réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier bas carbone (Fig. F2.16). Les photos P2.11 à P2.14 correspondent aux différentes phases de la figure F2.16.

Cette interprétation est justifiable par la présence autour de chaque grain d'aluminium d'une couche d'oxyde. Nous avons essayé sans succès d'éliminer cette couche d'oxyde sur la poudre d'Al (voir § II.3.5.2).

Ici c'est la liquéfaction interne du grain qui aboutit, par différence de coefficient de dilatation, ou expansion volumique, à la rupture de la couche d'oxyde et ainsi permet à la phase liquide de se répandre, et donc de réagir avec le substrat.

La réaction poudre d'aluminium-substrat d'acier sera reprise en détails au cours du chapitre III (§ III.3.2.3), et notamment en ce qui concerne l'analyse chimique des différentes structures obtenues.

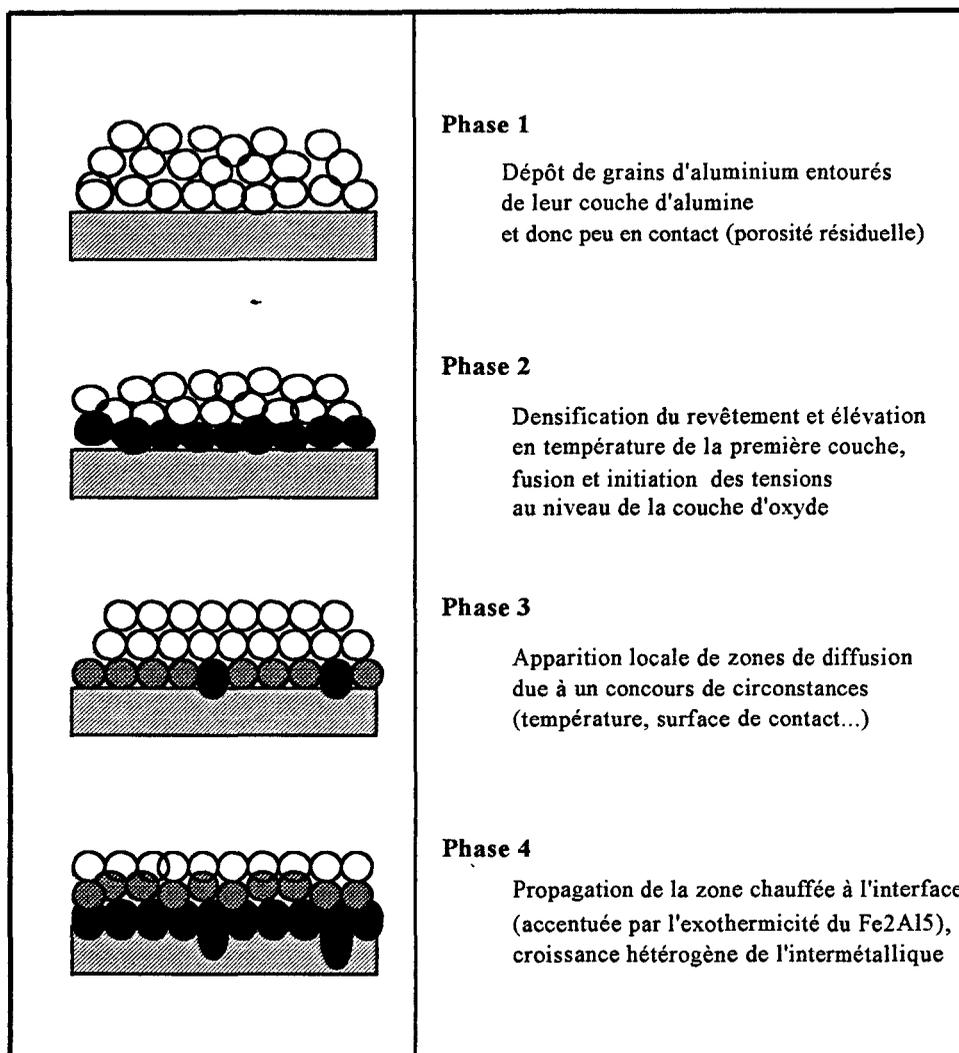


Fig. F2.16 : Proposition des phénomènes ayant lieu entre de la poudre d'aluminium et un substrat en acier bas carbone

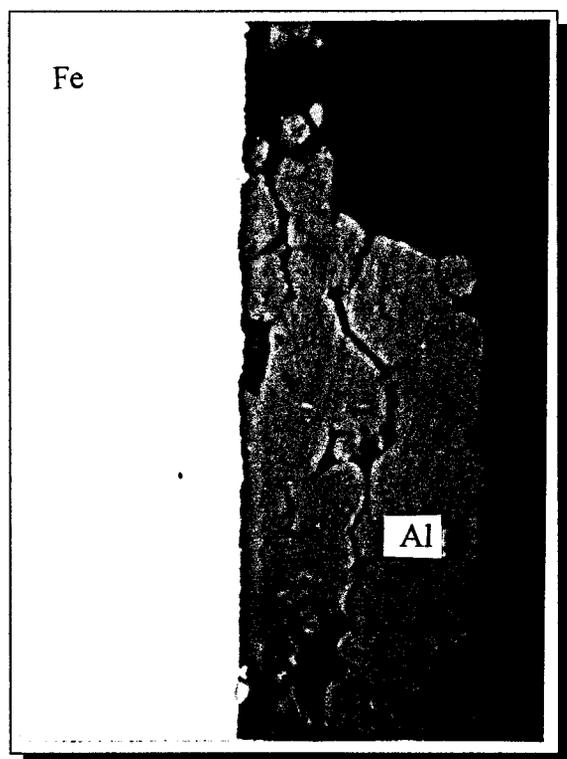


Photo P2.11 : Phase 1

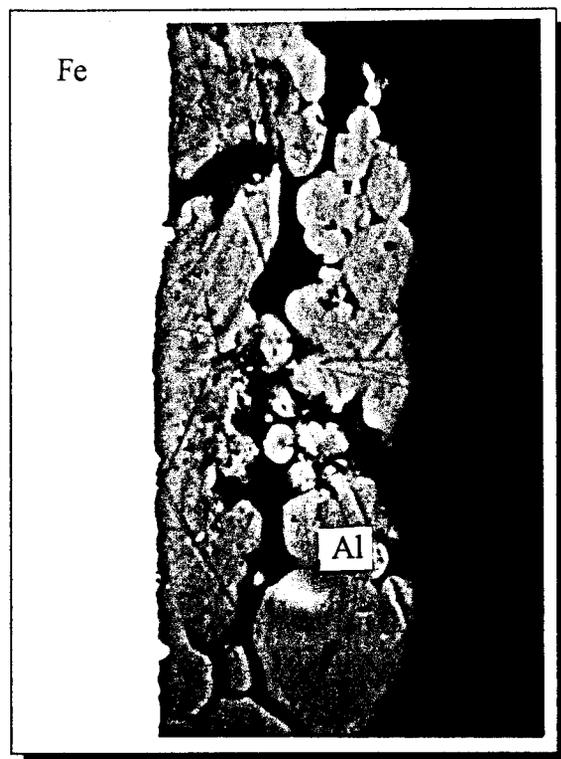


Photo P2.12 : Phase 2

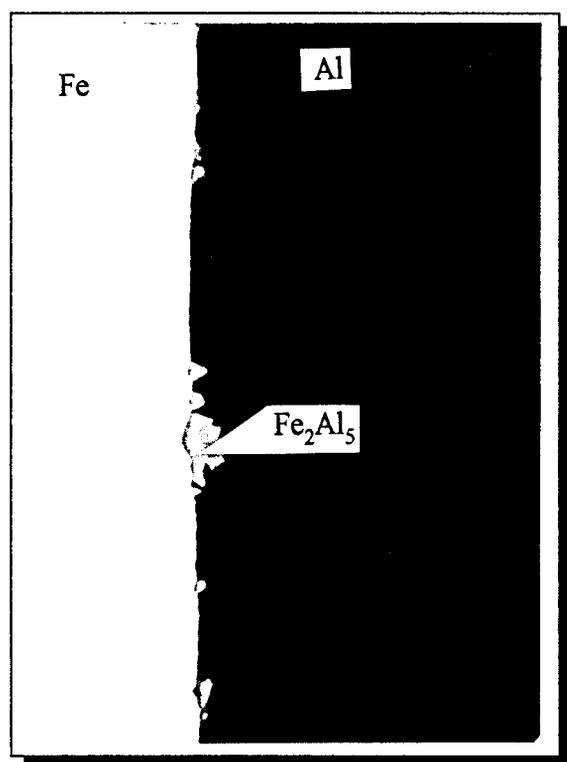


Photo P2.13 : Phase 3

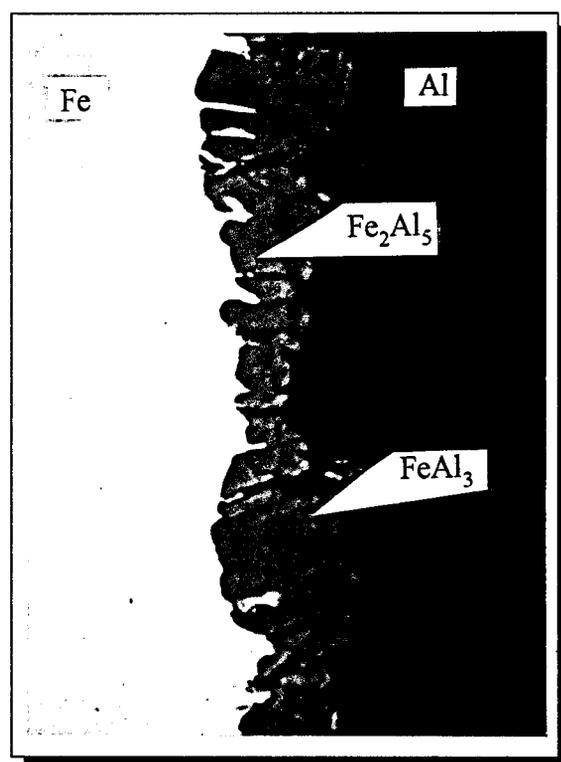


Photo P2.14 : Phase 4

15KV X2.00K 15.0um

Réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier

II.6 CONCLUSION DU CHAPITRE II

Dès le début de ce travail, nous avons cherché à identifier le processus de la diffusion à l'interface poudre-substrat. Nous avons deux hypothèses : une diffusion solide-solide et une diffusion liquide-solide. Dans notre cas, s'il y a fusion, cela ne peut avoir lieu que du côté poudre : la température de fusion de l'aluminium, du zinc et des alliages zinc-aluminium étant toujours très inférieure à celle du substrat en acier.

Si nous nous trouvons devant une diffusion solide-solide et un réarrangement de grains, nous devons nécessairement travailler à une température inférieure à celle de la fusion, et donc suivre les lois du frittage. Un tel processus est théoriquement possible, mais doit se produire dans un temps court pour répondre au but industriel de traitement en continu.

En réalité, nous avons montré que nous nous trouvons devant un phénomène de fusion à l'interface. Nous n'avons en effet :

- aucune différence de réactivité en fonction de la taille des poudres,
- pas de modification de morphologie des pores au cours du traitement,
- pas de réaction poudre-substrat si la température de traitement est inférieure à la température de fusion du métal à déposer,
- pas de différence morphologique entre nos revêtements et ceux obtenus au trempé.

Une diffusion liquide-solide n'est pas un mal en soi. Son avantage réside dans sa rapidité, et donc répond au but industriel, mais cette rapidité conduit à une maîtrise délicate de l'épaisseur de la couche d'intermétalliques. Et nous savons que ces intermétalliques présentent une fragilité qui va à l'encontre de l'aptitude à la déformation de l'ensemble substrat-dépôt, qui doit être une des propriétés finales du produit.

L'étude cinétique des réactions à l'interface est maintenant notre préoccupation première.

CHAPITRE III

ETUDE STRUCTURALE DES DEPOTS DE Zn, SnZn, ZnAl, Al, AlSi SUR ACIER

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

	Page/Chap.
III.1 INTRODUCTION	5
III.2 CINETIQUES DE REACTIONS	6
III.2.1 Cas des traitements isothermes	6
III.2.1.1 Le dépôt de zinc et sa cinétique dans le cas isotherme	7
III.2.1.2 Le dépôt d'aluminium et sa cinétique dans le cas isotherme	9
III.2.2 Cas des traitements anisothermes	9
III.3 DEPOTS DE CORPS PURS	11
III.3.1 Les diagrammes binaires	11
III.3.1.1 Le diagramme Fe-Zn	11
A/ Historique	11
B/ Description	13
III.3.1.2 Le diagramme Fe-Al	14
A/ Historique	14
B/ Description	14
III.3.2 Essais de réactivité entre poudres métalliques et acier à bas carbone	17
III.3.2.1 Rappels sur la méthode expérimentale	17
A/ Généralités	17
B/ Traitements thermiques	17
C/ Problème de saturation	19

	Page/Chap.
III.3.2.2 Réactivité Zn-acier à bas carbone	20
A/ Observation de la structure	
et de son évolution dans le temps	22
B/ Origine du changement de régime	27
B.1 Au regard du diagramme binaire Fe-Zn	27
B.2 A l'aide des potentiels chimiques	27
C/ Etude cinétique	29
D/ Comportement mécanique	37
E/ Propriétés anticorrosives	38
F/ Galvannealing	38
III.3.2.3 Réactivité Al-acier à bas carbone	39
A/ Analyse structurale - Résultats complémentaires	39
B/ Particularité de croissance du Fe_2Al_5	41
B.1 Structure cristalline	41
B.2 Conséquence de l'exothermicité	43
C/ Cinétique de croissance	43
D/ Comportement mécanique	46
D.1 Tenue au pli	46
D.2 Résistance à la traction	
d'un acier aluminé sur une face	47
D.3 Dureté des différentes phases détectées	48
E/ Résistance à la corrosion d'un dépôt d'aluminium	49
E.1 Bibliographie	49
E.2 Expérimentation	49
F/ Quelques caractéristiques complémentaires	52
 III.4 DEPOT D'ALLIAGES	 54
 III.4.1 Ajout d'un fondant :	 54
III.4.1.1 Le choix du fondant	56
III.4.1.2 Conséquences de l'introduction de Sn	58

	Page/Chap.
III.4.2 Inhibiteur de réaction	59
III.4.2.1 Action de Si	60
A/ Rappels	60
B/ Expérimentations	63
III.4.2.2 Action du Cr	67
III.4.2.3 Action combinée de Cr et de Ni	69
A/ Aluminisation des aciers inoxydables	69
B/ Expérimentation	71
III.4.3 Revêtements Zn-Al: utilisation de poudres alliées	73
III.5 ESSAIS DE REALISATION DE POUDRES ALLIEES	76
III.5.1 Alliages mécaniques	76
III.5.2 Alliages chimiques	76
III.5.2.1 Par déplacement chimique	77
III.5.2.2 Par électrodéposition	80
III.5.3 Utilisation d'une poudre revêtue	80
III.6 CONCLUSION DU CHAPITRE III	82

III.1 INTRODUCTION

Nous discuterons ici des interactions entre une poudre métallique et un substrat en acier, suite à des traitements thermiques et mécaniques de l'ensemble. Nous verrons donc l'aspect structural et l'aspect cinétique de telles réactions.

Nous commencerons par faire quelques rappels sur les mesures de cinétique de réaction dans le cas d'un traitement isotherme et d'un traitement anisotherme.

Nous regarderons plus en détails les diagrammes Fe-Zn et Fe-Al, et ferons une étude bibliographique sur les cinétiques des réactions obtenues par immersion.

Nous comparerons les structures obtenues lors des dépôts de zinc et d'aluminium avec celles rencontrées en galvanisation et en aluminisation au trempé. Nous compléterons ces résultats en terme de comportement mécanique et de résistance à la corrosion.

Nous continuerons nos expérimentations par l'introduction d'un fondant dans le cas du dépôt de zinc.

Nous aborderons ensuite l'influence d'éléments d'addition dans le cas du dépôt d'aluminium.

Nous introduirons enfin les dépôts d'alliages Zn-Al, ainsi que les essais de réalisation de poudres alliées.

Nous précisons à nos lecteurs que, pour des raisons rédactionnelles, nous utiliserons indifféremment les termes "au trempé", "par immersion" et "à chaud" pour désigner les dépôts métalliques obtenus dans des bains de métal liquide.

III.2 CINÉTIQUES DE RÉACTIONS

Lors de dépôts métalliques par immersion, la température du substrat est idéalement identique à celle du bain. Nous nous trouvons dans ce cas devant un système isotherme.

Dans notre cas, par contre, le substrat ainsi que le revêtement subissent ensemble une montée en température à partir de la température ambiante jusqu'à la température de traitement.

Ce paragraphe introduit ces notions, et fait le point bibliographique sur les cinétiques de réaction en galvanisation et en aluminisation au trempé.

III.2.1 Cas des traitements isothermes

Dans le cas des traitements à chaud, le processus isotherme régissant la réaction substrat-revêtement est un processus de diffusion. Nous pouvons donc nous attendre à une vitesse de croissance d'autant plus importante que la couche d'alliage est de faible épaisseur si nous avons :

- un processus contrôlé par diffusion, sans barrière à l'interface,
- un coefficient de diffusion constant dans le temps et à travers la couche,
- une aire constante.

Alors la loi de croissance de la couche d'intermétallique est parabolique et se met sous la forme générale [89GUI1] :

$$x = Kt^n$$

où x : épaisseur de la couche d'alliage (μm),

t : temps d'immersion dans le bain (sec),

K : constante de vitesse dépendant du coefficient de diffusion,

Dans le cas d'une diffusion en volume, l'exposant "n" vaut 0,5.

Si l'on suppose que la cinétique de croissance de la couche d'alliage est contrôlée par la diffusion, nous avons alors la constante de vitesse K de l'équation précédente qui est proportionnelle au coefficient de diffusion [69DRE, 72GAB].

De ce fait nous avons K qui répond à une loi de type Arrhénius :

$$K = K_0 \exp(-Q/RT)$$

où Q est l'énergie d'activation du processus (J.mol^{-1}),

T est la température de traitement (K),

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

III.2.1.1 Le dépôt de zinc et sa cinétique dans le cas isotherme

Afin de déterminer la cinétique globale de formation d'un revêtement de galvanisation, plusieurs procédés sont habituellement utilisés, à savoir les mesures de perte en fer, de prise en zinc ou d'épaisseur totale de la couche en fonction de la durée d'immersion à température constante. Nous avons donc :

$$x = K t^n$$

où x représente indifféremment la perte en fer, la prise en zinc ou l'épaisseur du revêtement au temps t . Il paraît évident que la constante K de l'équation dépend de la grandeur mesurée à une constante près.

En ce qui concerne la croissance des différents intermétalliques Fe-Zn pris séparément, leur épaisseur peut également être prise en considération pour la détermination des cinétiques d'évolution. C'est ce moyen de mesure que nous choisirons par la suite.

La littérature relative à la cinétique de formation des revêtements de galvanisation au trempé, pour des températures comprises entre 450°C et 480°C , est nombreuse. Le tableau T3.1 résume certaines données techniques sur la valeur du coefficient "n" pour les différentes couches développées [83PEL].

En ce qui concerne les différentes sous-couches, dont nous reparlerons en terme de composition au paragraphe III.3.2.2, nous constatons que globalement l'exposant n_{total} est proche de 0.5 pour des températures de galvanisation comprises entre 450 et 480°C , cette valeur de 0.5 étant représentative d'une diffusion en volume.

Si nous regardons plus précisément, le n_{δ_1} est compris entre 0.5 et 0.66, quant au n_{γ} il vaut environ 0.2 excepté pour Horstmann qui l'estime à 0.5; et le n_{ζ} est compris entre 0.2 et 0.4. Cela nous indique que la phase δ_1 est une phase expansionniste.

Nom des Auteurs et références	Valeur de n pour			
	Γ	δ_p	ζ	Total
Allen	0,2	-	-	-
Blickwede	0,1 - 0,2	0,62	0,16 - 0,28	-
Bablik	-	-	-	0,5
Herschmann	0,22	0,66	-	-
Horstmann	0,5	0,5	-	-
Rowland	0,13	0,53	0,31	-
Onishi	0,21	0,55	0,42	0,44

Tableau T3.1 : Cōmpilation des valeurs de n de la littérature [83PEL]

Nous constatons également dans le tableau T3.2 que ces coefficients sont très peu fonction de la taille des grains du substrat d'acier, mais dépendent fortement de la composition chimique de ce substrat (voir tableau T3.3).

(taille moyenne de grains)	Γ	δ_{IK}	δ_{lp}	ζ	Total
Acier doux	0,17	0,62	0,53	0,23	0,4 - 0,5
Fer Armco (10 μm)	0,36	0,46	0,51	0,3	0,4
Fer Armco (90 μm)	0,33	0,5	0,52	0,4	0,4
Fer Armco (200 μm)	0,36	0,49	0,44	0,43	0,4

Tableau T3.2 : Influence de la composition chimique et de la taille des grains du substrat [83PEL]

	C	Mn	S	P	Si	Al	Cu+Ni+Cr
Acier doux	80	320	25	25	30	60	150
Fer Armco	15	-	-	-	10	30	~0

Tableau T3.3 : Composition de l'acier doux et du Fer Armco (teneurs maximales en millièmes)

III.2.1.2 Le dépôt d'aluminium et sa cinétique dans le cas isotherme

Drewett considère que dans le cas de revêtement d'aluminium par immersion à chaud, la cinétique de croissance de la couche d'alliage, après la formation initiale, est contrôlée par un processus de diffusion [69DRE]. L'exposant n peut donc être pris égale à 0,5.

Les premiers résultats quantitatifs, sur la cinétique de croissance de la couche d'alliage Fe-Al, ont été obtenus par Gebhardt [53GEB]. Ces expériences, sur le fer Armco, n'ont pas permis de formuler une loi remarquable. La méthode de mesure a été critiquée par Heumann, qui a proposé une loi parabolique en mesurant l'épaisseur de la couche d'alliage [59HEU]. D'autres auteurs se sont également penchés sur le sujet [53HNI, 61SPR, 64COB, 74ARO, 77DEN].

D'autre part Coburn a étudié des temps d'aluminiage très courts, et trouve une épaisseur de la couche d'alliage d'environ $10 \mu\text{m}$ pour 0,16 sec. [64COB]. Néanmoins pour des temps plus longs, il a observé une loi parabolique.

Tout cela tend à prouver que la cinétique de croissance est très rapide et doit être accentuée par l'exothermicité de la formation de Fe_2Al_3 . De ce fait les mesures sont difficiles, ce qui explique que les études cinétiques des différents composés intermétalliques Fe-Al, ont été le thème de peu de recherches comparativement aux études menées sur les Fe-Zn.

A titre indicatif, pour un bain d'aluminiage non saturé en fer, et dans le cas du fer Armco, nous trouvons que pour des températures comprises entre 673 et 826°C , $Q = 87 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [78DEN]. Toujours pour le fer Armco, le même auteur donne $Q = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ s'il y a saturation en fer du bain, et pour une gamme de température de 665 à 775°C .

Nous ferons une critique de ces valeurs au paragraphe III.3.2.2.C.

III.2.2 Cas des traitements anisothermes

Au niveau des traitements de surface, il est d'usage de ne considérer que des conditions isothermes. Dans le cas de la galvanisation au trempé, le galvanisateur règle les températures du processus de manière à obtenir idéalement la même température de bande et de bain, au moment de l'introduction de la bande dans le bain. En fait, cela est rarement le cas. Les différents moyens techniques actuels de régulation tendent à limiter les écarts de température à quelques degrés, cela reste un des points clés de la galvanisation.

Si cet écart de température est limité, il n'en reste pas moins que les procédés au trempé travaillent dans des conditions anisothermes, notamment durant la phase de refroidissement. L'influence de cette anisothermie semble relativement limitée dans le cas de la galvanisation, mais n'est pas du tout négligeable en aluminisation.

Dans notre cas, le procédé utilisé est anisotherme du début à la fin.

Les phénomènes anisothermes ont été très peu étudiés, pour des raisons évidentes de difficultés expérimentales.

Nous ne ferons ici qu'une approche de ces phénomènes sur notre phase de montée en température.

Notre procédé se réfère naturellement aux phénomènes de diffusion. Il est donc nécessaire de faire appel aux coefficients de diffusion, ainsi qu'aux énergies d'activation, qui sont dépendants de la température. Malheureusement nous travaillons dans de telles conditions (dimension finie de nos revêtements, rapidité du traitement thermique, présence d'oxyde autour des grains...) que les valeurs de ces coefficients sont d'une part difficilement accessibles, et d'autre part variables.

Si nous nous restreignons à la seule variation de la température, ces coefficients de diffusion et ces énergies d'activation sont respectivement d'autant plus grands et d'autant plus faibles, que la température est élevée. Leurs variations sont liées directement à celle de la température.

Le moyen de chauffage utilisé dans notre étude conduit à une élévation de type exponentielle de la température. Cette variation complique fortement la modélisation des variations des coefficients et énergies susnommées. Cela pourra constituer le thème d'une étude ultérieure.

III.3 DEPOTS DE CORPS PURS

Nous parlerons ici des dépôts réalisés sur substrat acier à bas carbone.

III.3.1 Les diagrammes binaires

III.3.1.1 Le diagramme Fe-Zn

A/ Historique

Etant donné le nombre considérable de travaux menés sur le diagramme de phases Fe-Zn, qui lui ont permis d'évoluer, nous pouvons nous demander si nous verrons un jour un diagramme définitif.

Tout a commencé en 1936 quand Hansen, Truesdale et Schramm ont travaillé sur ce diagramme et qu'ils ont présenté les composés intermétalliques que nous connaissons maintenant : η , ζ , δ_1 , et Γ [33SCH, 36HAN, 36SCH, 36TRU, 38SCH].

En 1970 Buhler et Horstmann confirment les compositions de ces différentes phases et notent l'existence d'une séparation de δ_1 en deux morphologies, δ_{1k} (delta compacte) et δ_{1p} (delta palissade) [70BUH, 70HOR].

Deux ans plus tard, Ghoniem identifie cette différence par microdureté et microscopie, et propose un diagramme à deux phases δ distinctes [72GHO].

Bastin propose en 1974 l'existence d'une phase nommée Γ_1 entre δ_1 et Γ , dont la température de disparition est proche de 550°C et qu'il apparente à Γ [74BAS, 76BAS]. Cette phase n'est cependant pas visible en galvanisation au trempé, du fait de sa métastabilité.

En 1978 les compositions des frontières des phases Fe-Zn sont précisées par Ferrier, et sont considérés comme étant les meilleures [78FER2].

Mais il faut attendre 1982 pour que Kubaschewski synthétise les travaux antérieurs et présente le diagramme de la figure F3.1, qui n'est pas nécessairement le diagramme définitif, mais qui est actuellement reconnu, surtout à haute température, et c'est celui que nous retiendrons [82KUB].

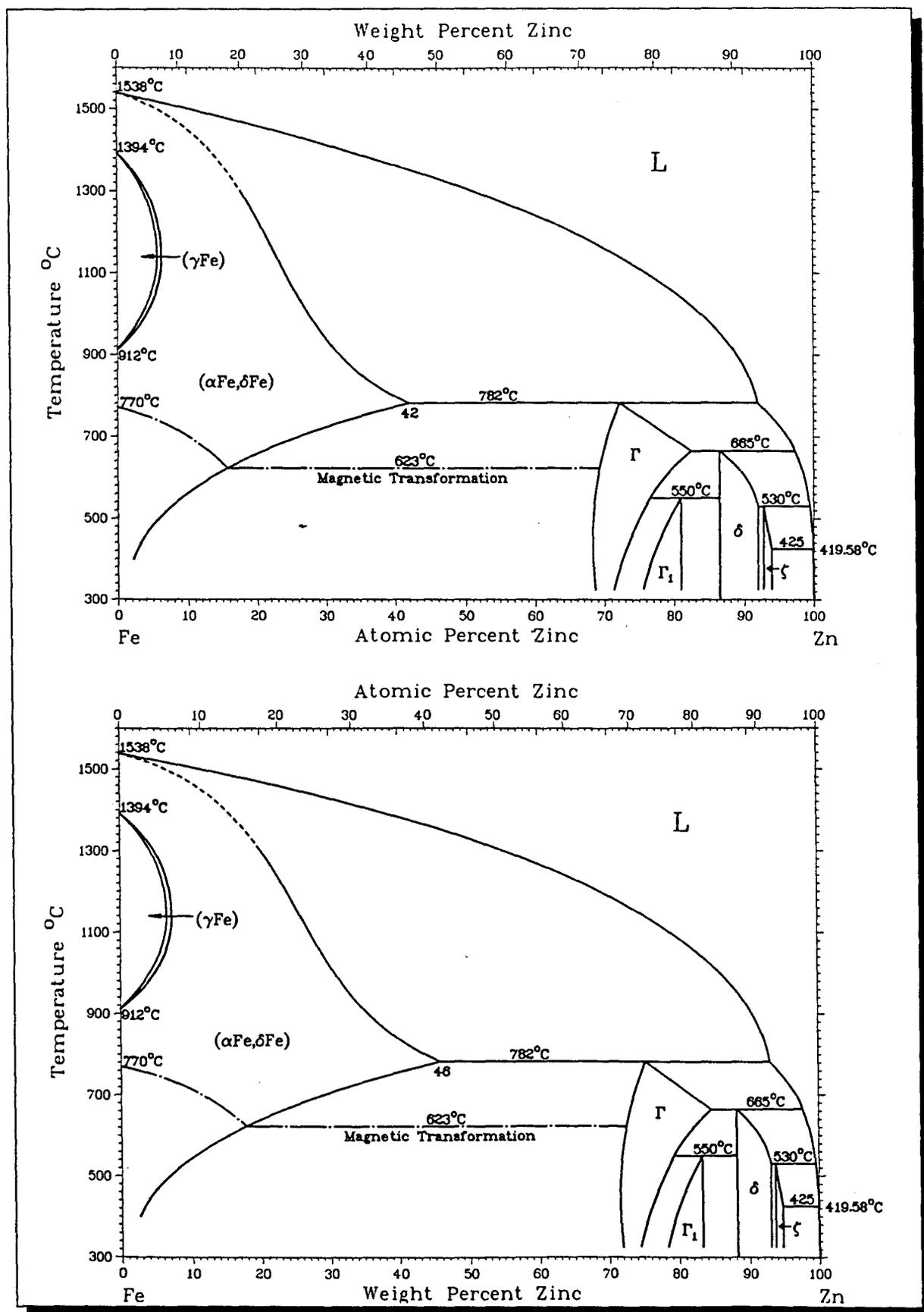


Fig. F3.1 : Diagramme Fe-Zn selon Kubaschewski

B/ Description

Si l'on regarde le diagramme de Kubaschewski, nous trouvons donc la phase δ , puis les deux phases Γ , baptisées Γ_1 et Γ_2 qui s'étendent entre 68 et 81 %at Zn. Au dessus de 550°C la phase Γ_2 se décompose en Γ_1 et δ .

La phase Γ_1 disparaît au dessus de 782°C alors que la phase δ , dont la composition s'étend de 86 à 92 %at Zn, disparaît au delà de 665°C.

Enfin la phase ζ , contenant de 92,5 à 94 %at Zn, disparaît pour une température supérieure à 530°C. Cette phase a notamment été étudiée par Dauphin, Brown et Gellings [62BRO, 79GEL, 87DAU].

Les phases Γ_1 , δ et ζ présentent une fusion non congruente. Le tableau T3.4 donne les caractéristiques de ces différentes phases intermétalliques pour une température de galvanisation de 450°C, température habituellement pratiquée [87ABD].

Phase	Limites %at Zn	Symbole de Pearson	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm ³)	Microdureté HV25
η	99,98	hP2	a = 0,266 c = 0,495	7,14	52
ζ	92,5 - 94	mC28	a = 1,0862 b = 0,761 c = 0,510 $\beta = 100^\circ 32'$	7,18	150
δ	86,5 - 92	hP555	a = 1,28 c = 5,7	7,25	320 à 430
Γ_2	78,5 - 81	cF408	a = 1,7963	7,2	550
Γ_1	68 - 74	cI32	a = 0,898	7,36	326
α	0 - 4	cI2	a = 0,287	7,8	70 à 104

Tableau T3.4 : Caractéristiques des phases Fe-Zn à 450°C

III.3.1.2 Le diagramme Fe-Al

A/ Historique

Le premier diagramme complet a été proposé par Gwyer en 1908. Les travaux les plus importants ont été ceux de Gwyer et Phillips en 1927, dans le domaine de 40-48% masse de Fe. Ils ont défini et codifié les quatre phases ϵ , η , τ et ξ .

Le diagramme donné par Phillips, et utilisé par Hansen est basé sur les travaux de Ageew et Vher, avec modification de la solution solide FeAl proposée par Bradley et Tylor [30AGE, 58HAN].

Vient ensuite le diagramme publié par Hultgren, basé sur celui de Hansen et contenant les modifications et les informations supplémentaires apportées par Elliot et Shunk [65ELL, 69SHU, 73HUL]. -

Actuellement le diagramme le plus utilisé est celui de Kubaschewski (Fig. F3.2).

B/ Description

Ce diagramme se caractérise par un grand domaine α -Fe, cubique centré, s'étendant de 0 à environ 55 %at Al.

Au milieu de la solution solide, nous trouvons la phase totalement ordonnée Fe_3Al . Sa composition varie de 23 à 34 %at Al, et il présente une structure cubique ordonnée DO_3 (de type BiF_3). De part et d'autre de cette phase, nous trouvons des mélanges de zones ordonnées et désordonnées.

A l'extrémité de la solution solide, FeAl présente également une structure ordonnée cubique B2 (de type CsCl), dont le domaine varie de 23,3 à 55 %at Al.

De structure rhomboédrique, FeAl_2 subit une décomposition péritectoïdique à 1157°C. Sa composition s'étend de 66 à 66,9 %at Al.

Fe_2Al_5 , de structure orthorhombique, avec de 70 à 73 %at d'aluminium.

FeAl_3 est monoclinique, de composition variant de 74,5 à 76,6 %at Al.

Al présente également une faible solubilité dans γ -Fe (0 à 1,3%), à haute température.

Le système Al-Fe présente donc de nombreux intermétalliques dont les caractéristiques sont données dans le tableau T3.5.

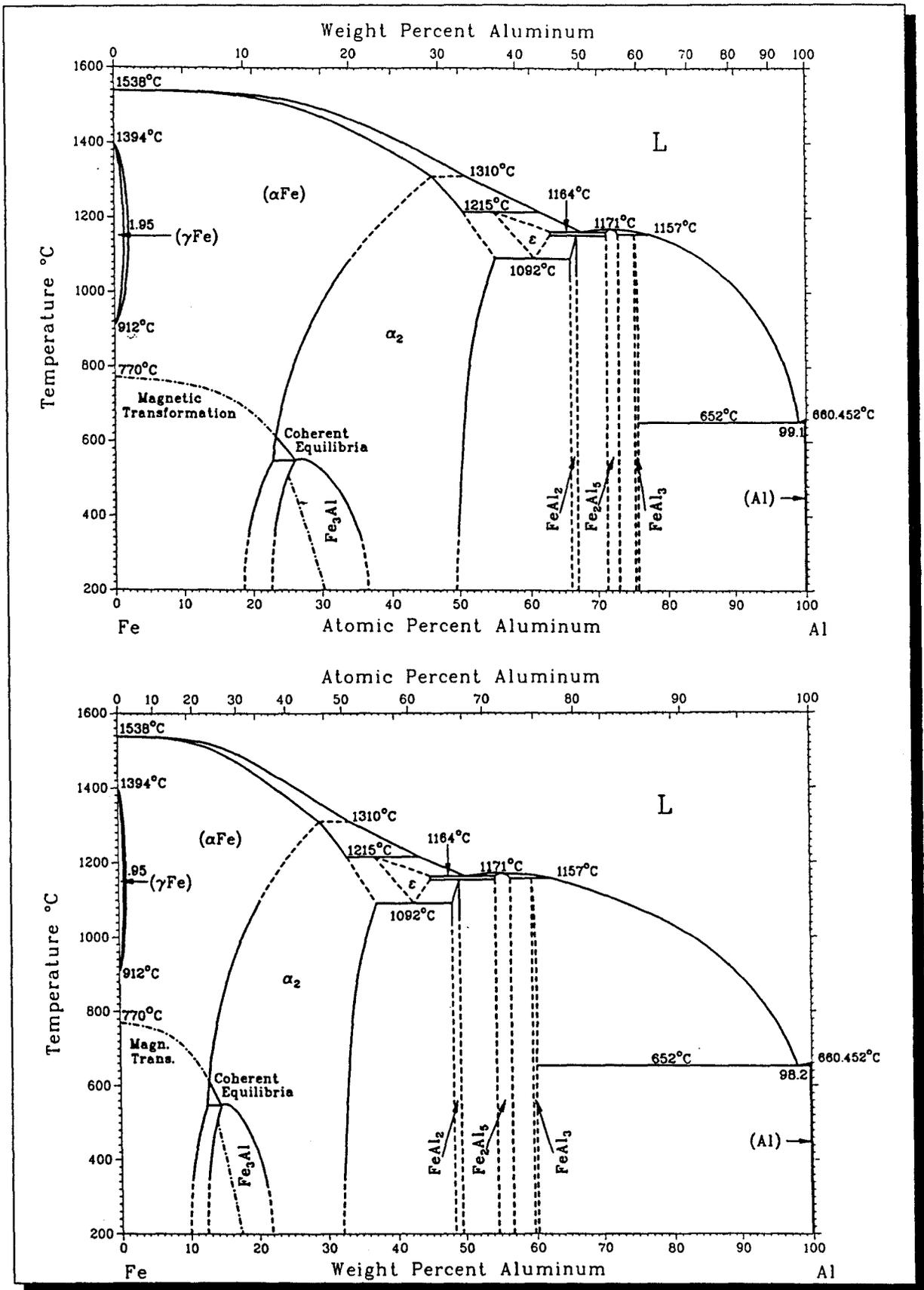


Fig. F3.2 : Diagramme Fe-Al selon Kubaschewski

Phase	Limites %at Al	Symbole de Pearson	Paramètres de maille (nm)	Masse Volumique (g/cm ³)
γ -Fe	0 - 1,3	cF4	a = 0,3647	7,8
α -Fe	0 - 45	cI2	a = 0,2866	
Al	100	cF4	a = 0,4049	2,7
$\alpha 1$ -Fe ₃ Al	23 - 34	cF16	a = 0,5792	6,7
$\alpha 2$ -FeAl	23,5 - 55	cP8	a = 0,2903	5,6
ϵ -Fe ₂ Al ₃	58-65	(cI16) ??	??	??
ζ -FeAl ₂	66 - 66,9	aP18	a = 1,464	4,1
η -Fe ₂ Al ₅	70 - 73	oC* ou oC58	a = 0,7675 b = 0,6403 c = 0,4203	??
τ -FeAl ₃	74,5 - 76,6	mC100 ou mC102	a = 1,5489 b = 0,8031 c = 1,2476 $\beta = 107,72^\circ$	3,8 (Al ₁₃ Fe ₄)

Tableau T3.5 : Caractéristiques des phases Fe-Al
(Domaines maxima d'existence, donc domaines à températures variables)

III.3.2 Essais de réactivité entre poudres métalliques et acier à bas carbone

Nous rappellerons ici que le but de notre étude est de montrer la faisabilité d'un revêtement métallique sur un substrat d'acier à partir d'un dépôt de poudre.

III.3.2.1 Rappels sur la méthode expérimentale

A/ Généralités

Comme nous l'avons indiqué au chapitre précédent, nous déposons dans un premier temps de la poudre métallique sur un substrat d'acier à bas carbone. Nous faisons ensuite subir à l'ensemble un traitement thermique, et, occasionnellement, un laminage final.

Notre technique-expérimentale se caractérise donc par :

- *un système fini*, nous avons en effet un revêtement dont l'épaisseur est fixée par le dépôt de départ, contrairement au trempé où la phase liquide est infinie devant la pièce à recouvrir,
- *un temps de traitement court*, imposé par les besoins industriels,
- *des températures élevées*, pour pouvoir travailler avec des temps courts (cf. équivalence temps-température), ce qui explique que nous soyons en dehors des températures habituelles de traitement que nous trouvons dans la littérature,
- *des températures non constantes*, le fait de partir d'un ensemble dépôt-substrat à température ambiante et de le porter à haute température, implique en effet un traitement anisotherme.

B/ Traitements thermiques

A titre d'exemple, pour le zinc nous avons réalisé différents cycles thermiques avec des températures indexées de 500 à 700°C (par pas de 50°C), et pour des temps allant de 0 à 700 secondes. Nous signalons que les temps inférieurs à 180 secondes répondent aux besoins industriels, et que les temps supérieurs ont servi aux calculs de cinétique sur lesquels nous reviendrons plus loin.

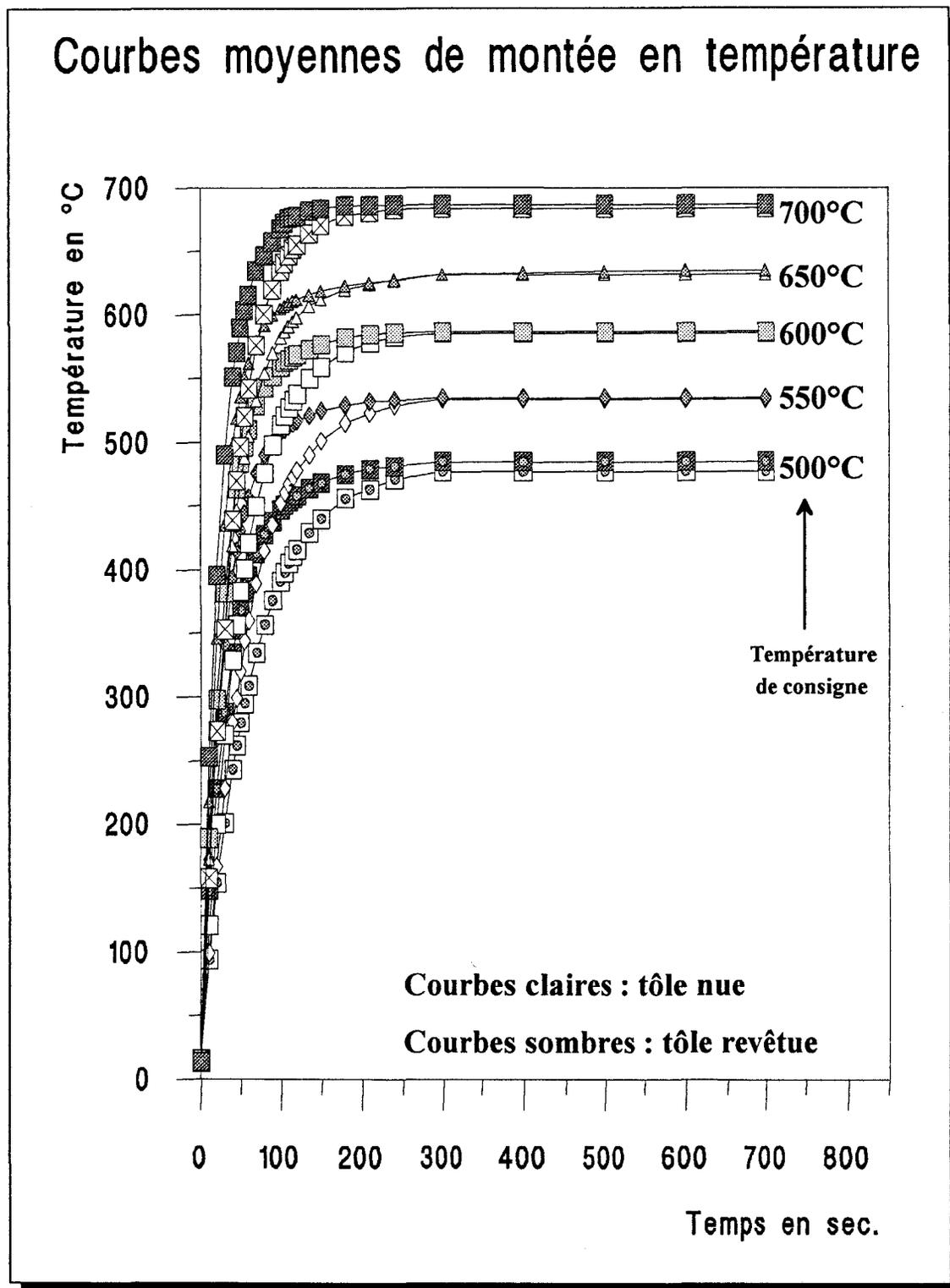


Fig. F3.3 : Exemples de courbes de montée en température

La figure F3.3 représente les différentes montées en température avec et sans revêtement. Nous constatons que la présence de poudre accélère la montée en température. Ce phénomène est le résultat d'une variation d'émissivité de la bande, paramètre important lors de l'utilisation d'un four travaillant en conduction et rayonnement, comme celui que nous avons utilisé.

Avec notre installation, nous pouvons considérer que l'ensemble substrat-revêtement se trouve à une température stable après une durée de traitement de 100 à 150 secondes. La température-palier, ainsi que le temps pour y arriver est fonction de la température de consigne du four. Nous constatons que cette température-palier équivaut à la température de consigne moins 15°C. Cela est dû au fait que le thermocouple de régulation ne se situe pas dans la zone de traitement, où circule de l'azote ou un mélange azote-hydrogène.

C/ Problème de saturation

Nous avons montré au chapitre II, que nous étions en présence d'une phase liquide lors de la réaction revêtement-substrat. Il est donc légitime de se demander comment apparaissent les intermétalliques.

Prenons arbitrairement le cas du zinc. Nous voyons dans un premier temps l'apparition de δ . La question est : "Comment delta se forme-t-il ?".

Nous proposons deux solutions :

- (1) Le liquide dissout du fer jusqu'à saturation, le δ précipite puis il y a diffusion solide-solide,
- (2) Le liquide attaque le fer et δ apparaît directement par diffusion, il n'y a pas saturation en fer.

Etant donnée la dimension finie du revêtement, la solution (1) semble la plus probable, mais nous n'avons pour l'instant pas assez d'éléments pour conclure.

III.3.2.2 Réactivité Zn-acier à bas carbone

Nous comparerons les structures obtenues à celles des dépôts au trempé (Photo P3.1). Nous nous trouvons en effet devant un revêtement constitué de zinc pur, qui correspond à la galvanisation à façon, et non à la galvanisation en continu dont le bain contient de l'aluminium (Photo P3.2).

Avant d'aborder les calculs de cinétique de croissance, nous discuterons de l'évolution des structures en fonction des températures et du temps de traitement.

Pour des raisons de rapidité de réaction, il a été nécessaire de travailler à des températures très supérieures à la température de fusion du zinc.

Nous n'avons en effet observé de réaction à l'interface, pour des temps courts, qu'à cette seule condition.

Dans le cas du zinc nous n'avons utilisé qu'un type de poudre, dont les caractéristiques se trouvent dans le tableau T2.4. Nous avons réalisé une série de traitements thermiques suivis d'un traitement mécanique.

Ce dernier traitement, bien que néfaste pour le substrat, nous a permis de figer la structure par son effet de "trempe". Cette trempe, ou plus exactement cette diminution rapide de température, permet de stopper les réactions et d'avoir une vision des états métastables probablement existants.



Photo P3.1 : Intermétalliques dans le cas d'un galvanisé à façon (450°C, 5 mn, Zn Z9 saturé en Fe)

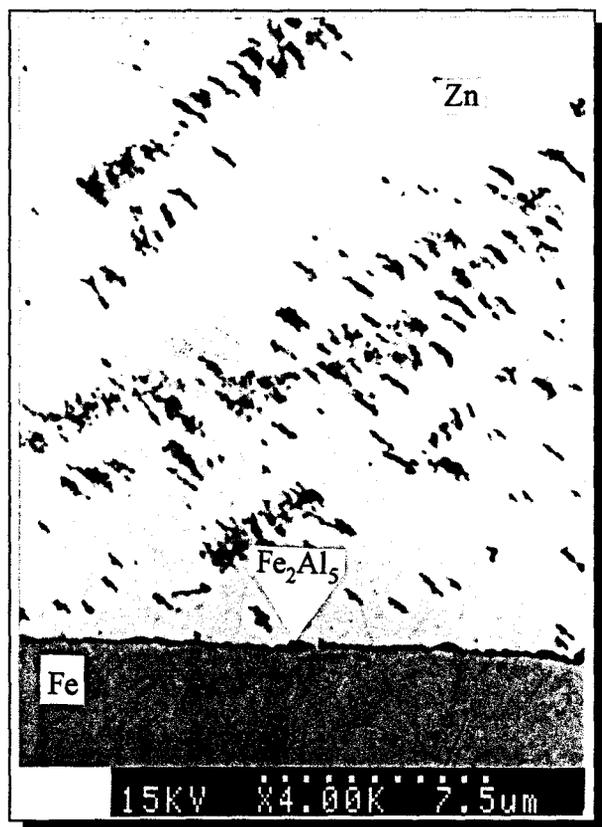


Photo P3.2 : Intermétalliques dans le cas d'un galvanisé au trempé (475°C, 5 sec., Zn + 0,16% masse d'Al)

A/ Observation de la structure et de son évolution dans le temps

Nous retrouvons, en fonction des traitements thermiques, des structures proches de celles obtenues par les procédés d'immersion à chaud, la seule différence notable étant la porosité résiduelle au niveau de la couche "libre", c'est à dire de la couche se trouvant au dessus des intermétalliques.

Cette porosité est le résultat d'un traitement thermique insuffisant pour faire fondre tout le revêtement, et est imputable à la granularité des poudres ainsi qu'à leur mauvaise répartition, liée au système de dépôt. Nous rappelons que la porosité initiale est comprise entre 25 et 30%. La présence de la porosité résiduelle nuit aux propriétés anticorrosives, en plaçant le substrat au contact du milieu extérieur.

Pour éliminer cette porosité gênante nous avons le choix entre un traitement mécanique de laminage ayant un effet mécanique, et un traitement thermique tel que tout le revêtement passe à l'état liquide.

Pour ce qui est des dépôts de zinc, en fonction de la température et du temps de traitement nous aboutissons à une structure multicouche composée de Fe- α , Γ , δ et de Zn- η (Photo P3.3).

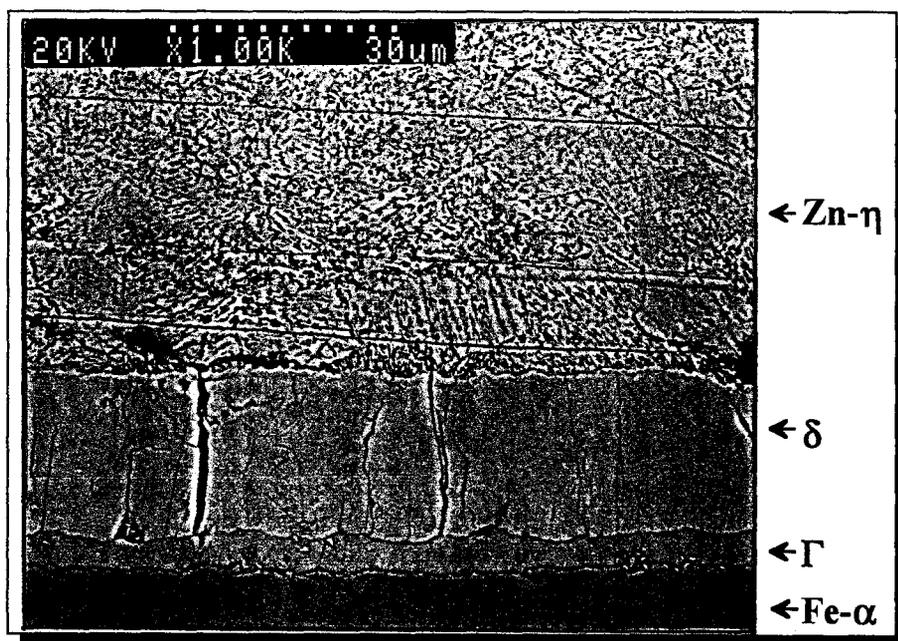


Photo P3.3 : Intermétalliques dans le cas d'un revêtement à base de poudre de zinc

Nous avons observé en fait deux types d'évolution structurale en fonction des températures atteintes par l'ensemble dépôt-substrat.

Nous avons schématisé l'évolution des structures en fonction des températures (Fig. F3.4) ainsi que les variations d'épaisseur des différentes couches (Fig. F3.5).

Pour des températures de consigne inférieures à 700°C, nous constatons dans un premier temps l'apparition d'un δ compact, suivie de celle de Γ . Cette dernière phase est sans nul doute présente dès le début mais n'est pas décelable.

De même nous n'avons jamais observé de phase ζ (même à 500°C), ce qui ne prouve pas pour autant son absence. Il suffit de se référer aux études menées, en galvanisation au trempé, sur l'évolution des intermétalliques et le caractère transitoire de la phase ζ (phénomène d'apparition et de redissolution) [78HOR].

Pour une température de consigne de 700°C, et donc une température palier de 685°C, nous observons dans un premier temps le même type de croissance que pour les autres températures de traitement.

Mais, dans un deuxième temps, nous constatons une évolution au niveau de la morphologie des interfaces Γ - δ et δ -Zn, et au niveau de la croissance de δ . Nous observons en effet la disparition de cette dernière phase.

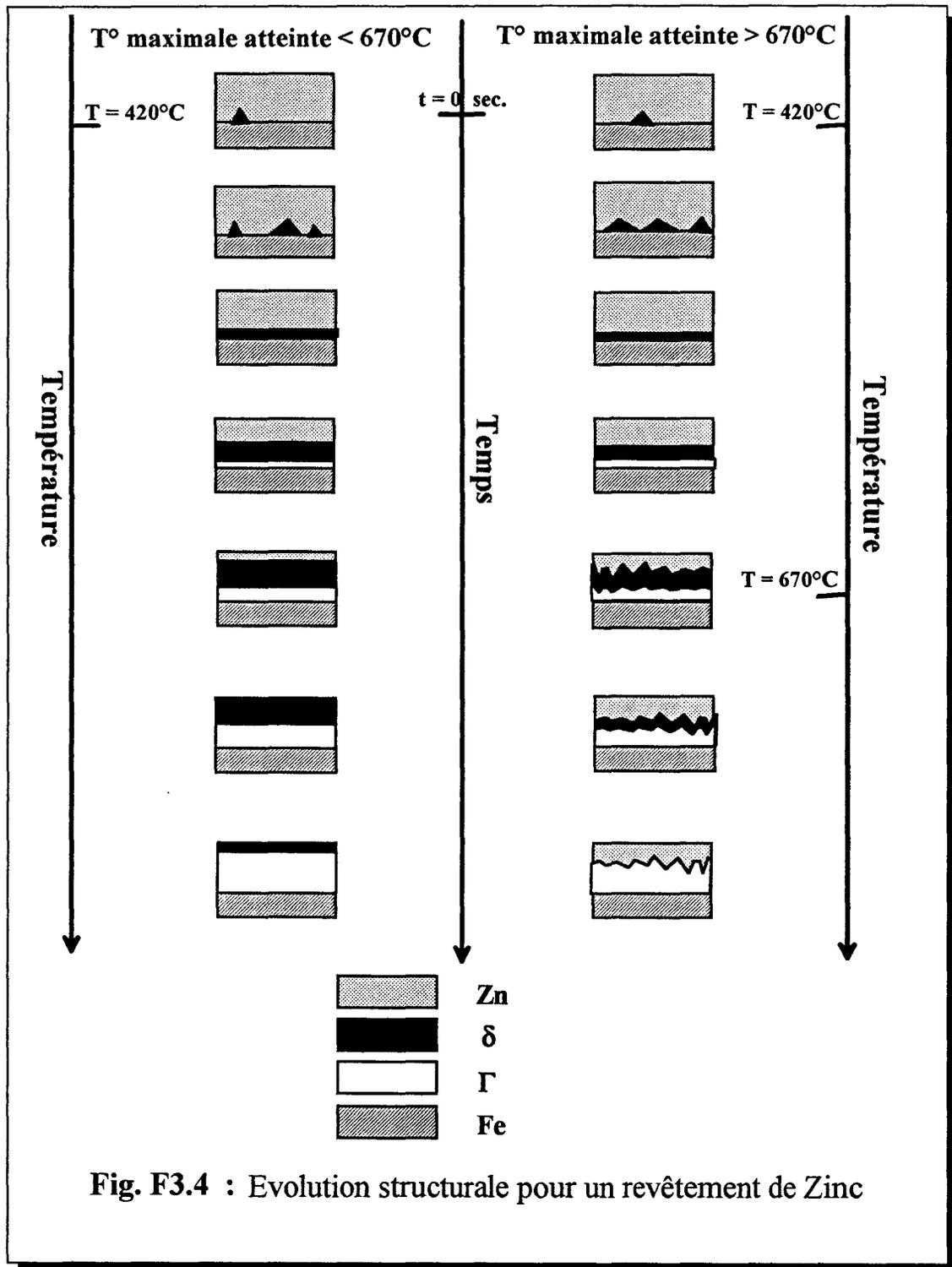


Fig. F3.4 : Evolution structurale pour un revêtement de Zinc

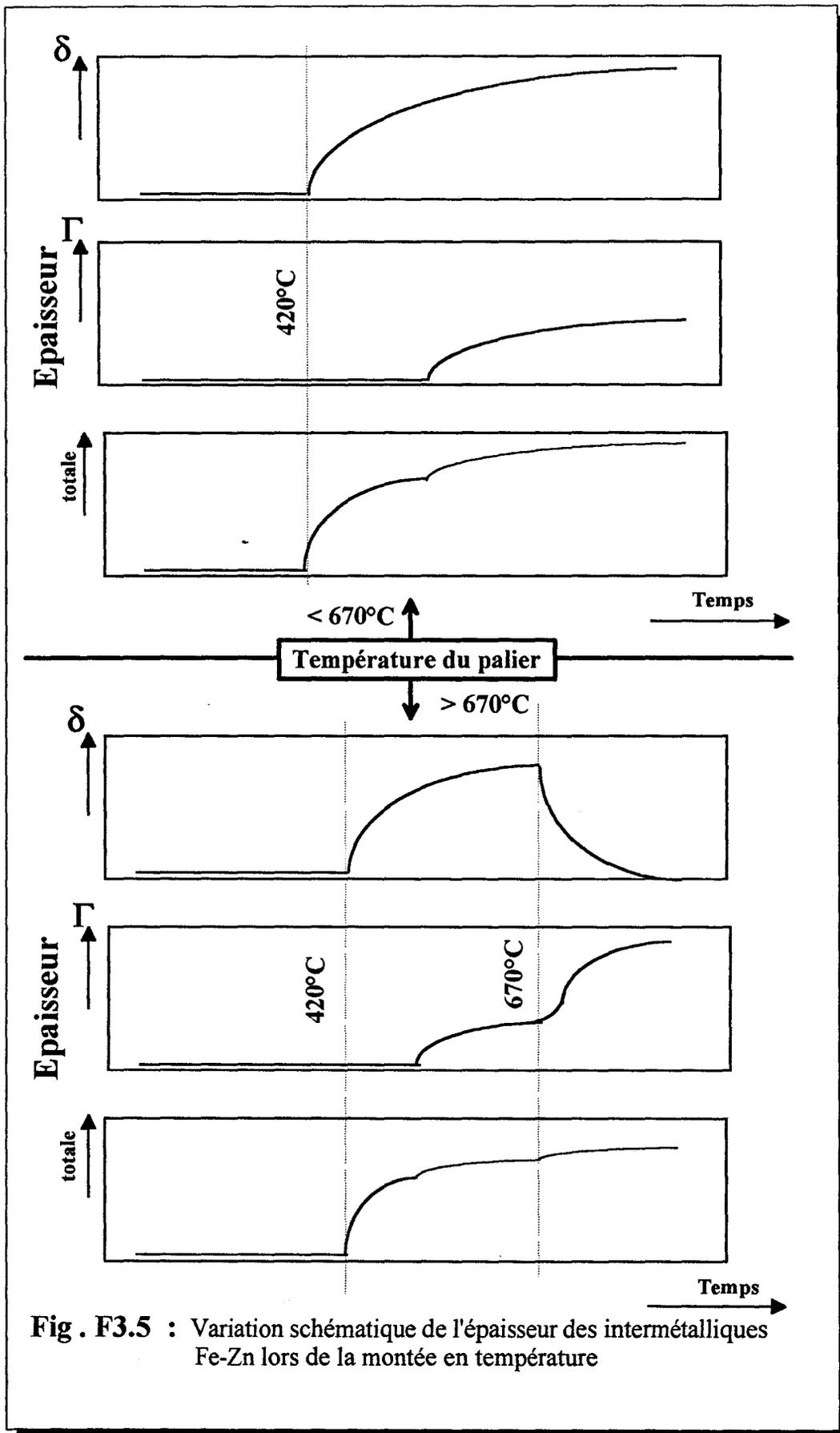


Fig. F3.5 : Variation schématique de l'épaisseur des intermétalliques Fe-Zn lors de la montée en température

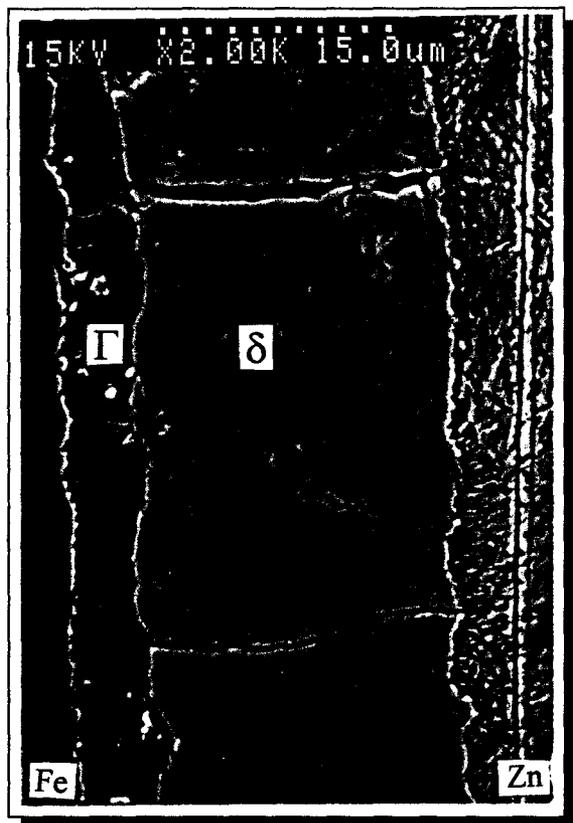


Photo P3.4 : Revêtement type galvannealing

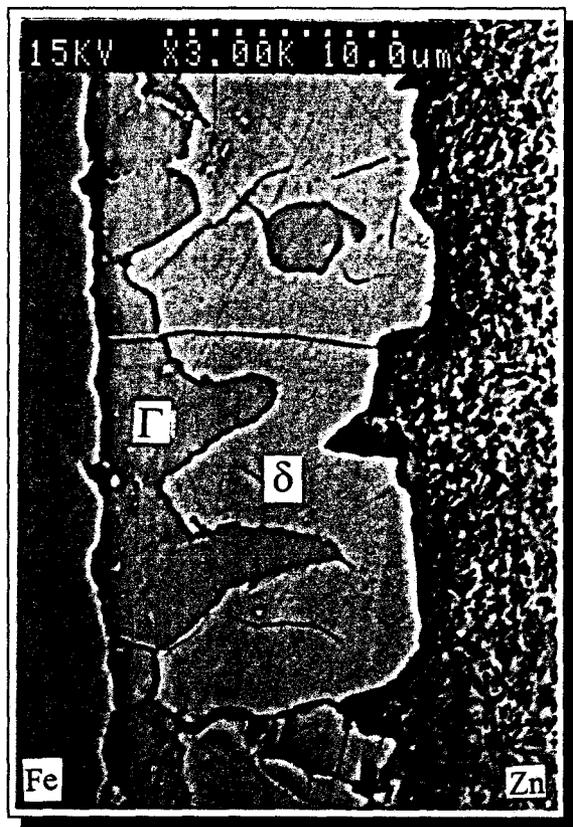


Photo P3.5 : Disparition du delta

B/ Origine du changement de régime

B.1 Au regard du diagramme binaire Fe-Zn

Pour expliquer le changement de régime en fonction de la température atteinte, nous avons d'abord pensé à l'existence d'un composé intermédiaire entre le δ et le Zn, qui, en changeant les équilibres, empêche le δ de se développer.

Cette barrière, d'après les travaux de Horstmann, pourrait être ζ , mais ce composé disparaît à 530°C [78HOR]. Le phénomène que nous décelons pour une température proche de 700°C ne peut donc pas être imputé à la présence de ζ .

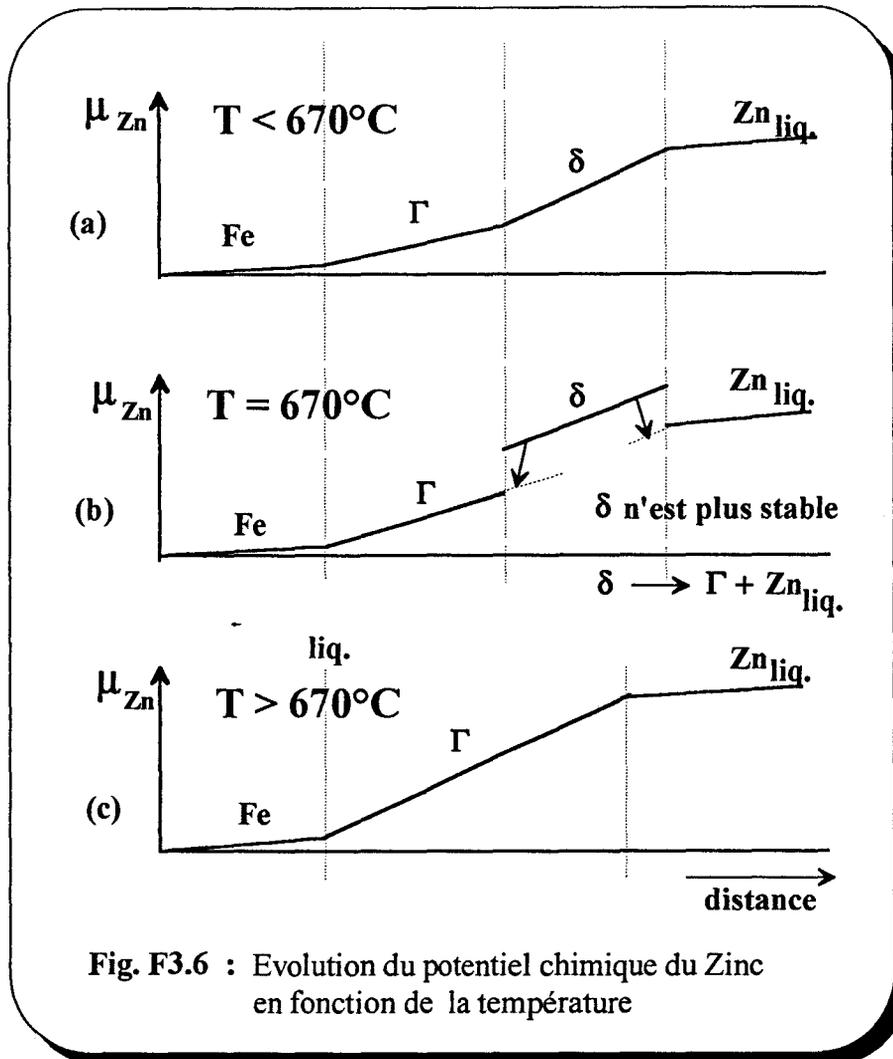
Nous avons ensuite imaginé une barrière de diffusion constituée de lacunes (par accumulation des porosités résultantes de la méthode de dépôt) ou d'oxydes (provenant de la surface des poudres), mais nous ne comprenions pas pourquoi ce phénomène n'apparaissait qu'à 700°C.

Nous avons donc décidé d'étudier de plus près l'évolution des différentes couches en prenant soin de connaître le plus précisément possible la température réelle de l'échantillon. Après plusieurs essais, nous pouvons affirmer que le changement de comportement de croissance de δ se situe entre 665 et 675°C.

Si nous regardons le diagramme Fe-Zn, nous nous apercevons que δ disparaît à 665°C pour donner Γ et Zn. La preuve est faite : nous avons simplement devant nos yeux un diaporama montrant l'évolution de Γ et δ entre la température ambiante et 700°C.

B.2 A l'aide des potentiels chimiques

Nous pouvons expliquer également le changement de morphologie des intermétalliques pour une température indexée de 700°C, par l'évolution des potentiels chimiques et de leurs équilibres respectifs (Fig. F3.6).



Au cours de la montée en température, nous trouvons pour $530 < T/^{\circ}\text{C} < 665$, un équilibre entre Fe et Γ , Γ et δ , δ et Zn_{liq} . Nous avons donc au niveau des interfaces égalité des potentiels chimiques (Fig. F3.6 (a)).

Au dessus de 665°C , δ n'est plus stable; le potentiel chimique du Zn dans δ est en moyenne plus élevé que dans Γ et Zn : δ se transforme en Γ et en Zn_{liq} (Fig. F3.6 (b)).

Progressivement, nous avons disparition complète de δ au profit de Γ et de Zn_{liq} (Fig. F3.6 (c)), ce qui permet d'expliquer la variation de morphologie au niveau des deux interfaces Γ - δ et δ - Zn_{liq} .

C/ Etude cinétique

Nous avons observé l'évolution des couches d'intermétalliques Fe-Zn, pour des gammes de températures et de temps, respectivement de 500 à 700°C, et de 0 à 700 secondes.

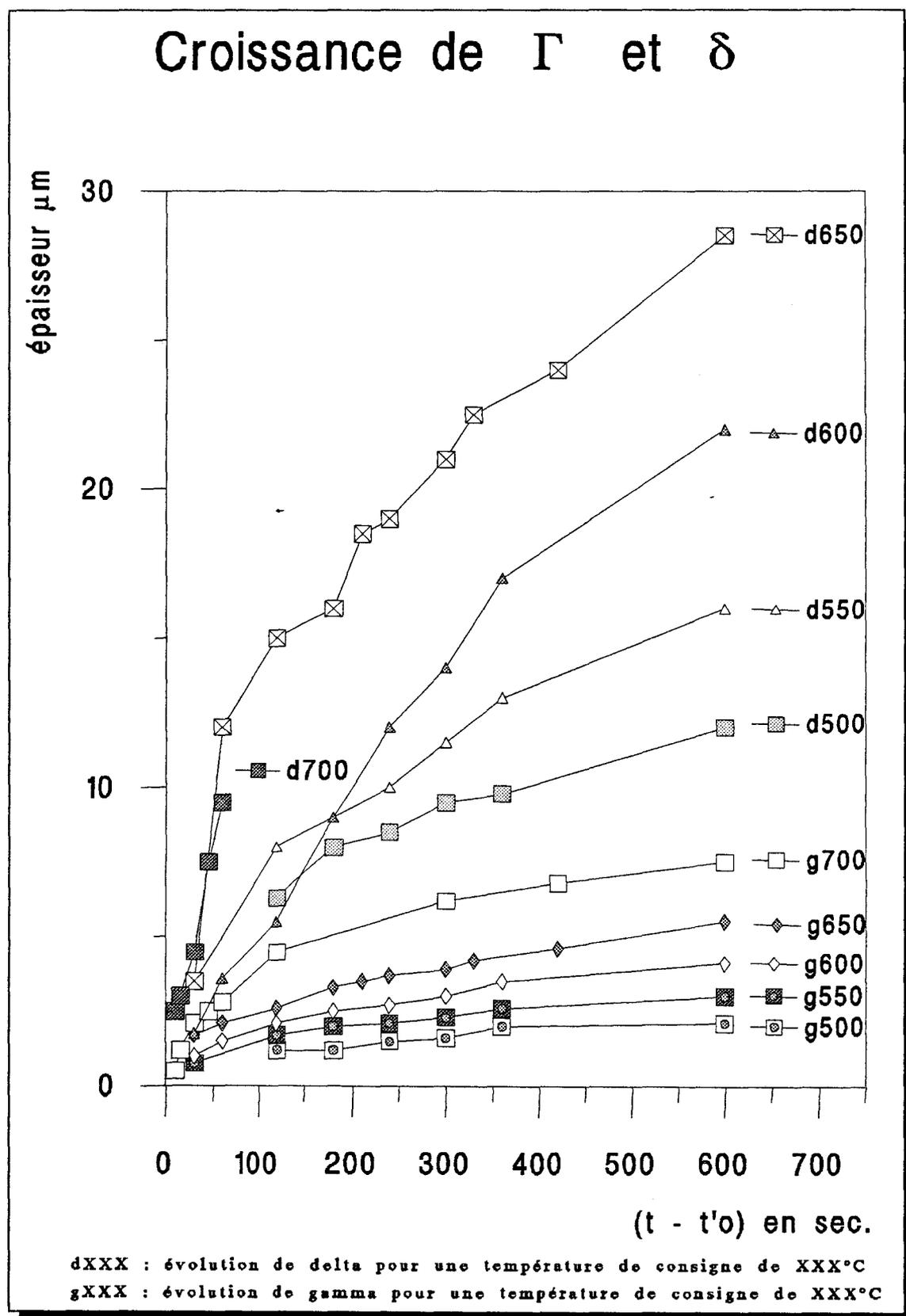
Nous avons choisi de prendre comme origine des temps de traitement, non plus le temps t_0 du début des essais, mais le temps t'_0 pour lequel l'ensemble substrat-revêtement a atteint la température de fusion du zinc, c'est-à-dire 420°C.

Nous avons mesuré l'épaisseur des couches de Γ et δ à l'aide d'un microscope métallographique équipé d'un micromètre oculaire. Nous avons, pour chaque échantillon, c'est-à-dire pour chaque couple temps-température, réalisé la moyenne arithmétique de 10 mesures.

Pour tenir compte de la dimension finie du revêtement et donc de l'impossibilité physique qu'a une couche d'intermétalliques de croître indéfiniment, nous avons éliminé au préalable les mesures réalisées sur les échantillons ne présentant plus de zinc libre.

Au niveau de la croissance de Γ et δ , nous aboutissons à des lois paraboliques (Fig. F3.7). De plus, les faits suivants sont dignes d'attention :

- les mesures d'épaisseur ont été reportées uniquement lorsque les couches étaient continues,
- les courbes indexées en fonction de la température de consigne correspondent en fait à l'évolution des intermétalliques entre 420 °C ($t'_0 = 0$ sec) et la température palier (= $T^{\circ}_{\text{consigne}} - 15^{\circ}\text{C}$). Ces courbes comportent donc une première partie anisotherme et une seconde partie isotherme,
- en ce qui concerne δ , la courbe à 600°C présente des points situés sous les courbes à 500 et 550°C. Ce léger décalage est sans doute la conséquence de fluctuations des conditions opératoires, telles que la vitesse de montée en température, l'état d'oxydation de la poudre ou une mauvaise préparation de surface du substrat. Nous précisons ici que chacune des courbes est le résultat de 3 séries d'essais,
- les vitesses de refroidissement ont été considérées comme constantes pour les séries d'essais réalisés à une même température. Nous n'avons pas étudié l'influence de la vitesse de refroidissement, bien qu'elle ait également son importance.

Fig. F3.7 : Croissance parabolique de Γ et δ

Nous avons regroupé dans le tableau T3.6 les valeurs moyennes, ainsi que les maxima et minima, résultant de nos mesures d'épaisseur d'intermétalliques, en fonction de la température et du temps de traitement. Nous y avons indiqué également les moyennes des températures atteintes par l'ensemble substrat-revêtement.

Nous avons alors entrepris de faire une estimation des énergies d'activation de croissance de Γ et δ . Nous avons procédé en deux étapes.

A/ Dans un premier temps nous avons considéré que les croissances de Γ et δ étaient régies par un phénomène de diffusion en volume. De ce fait nous pouvons tracer les courbes $x=K.t^{0.5}$.

Nous devons alors considéré deux cas :

- 1- Nous admettons que les énergies d'activation varient très peu dans nos gammes de température. Nous pouvons donc prendre l'ensemble des points de mesures comme base de nos calculs (Fig. F3.8a). Nous nous trouvons alors dans un cas pseudo-anisotherme, sans variation de l'énergie d'activation.
- 2- Nous considérons que les énergies d'activation évoluent fortement durant la montée en température. De ce fait nous ne pouvons prendre en compte que les mesures relatives aux conditions isothermes, c'est-à-dire au niveau des paliers de température, ce qui revient à prendre en considération l'ensemble des points ayant un écart en température $< 10^{\circ}\text{C}$ (Fig. F3.8b).

Les différentes droites obtenues nous ont permis de déterminer un coefficient K pour chaque température palier. Comme indiqué au paragraphe III.2, K suit une loi d'Arrhénius: $\ln(K) = \text{Cste} - Q.(RT)^{-1}$. Nous pouvons donc calculer Q , l'énergie d'activation du phénomène observé.

B/ Dans un deuxième temps nous avons repris la même démarche en faisant varier le coefficient "n" de la loi de croissance " $x = K t^n$ ", et ce dans les limites des résultats obtenus en galvanisation par immersion. Les tableaux T3.7a et T3.7b regroupent les résultats de nos calculs, en fonction de la valeur de "n" et des approximations anisothermes et isothermes. Le choix des "n" a été dicté par l'étude bibliographique sur les vitesses de croissance rencontrées en galvanisation au trempé (cf. tableaux T3.1 et T3.2).

T° consigne °C	Temps t - t ₀ (sec.)	T° réelle (moyenne) °C	ép. de	Γ (µm)		ép. de	δ (µm)	
			minima	moyenne	maxima	minima	moyenne	maxima
500°C t ₀ - t ₀ = 75"	120	478	0.8	1.2	1.5	5	6.3	7.5
	180	481	0.9	1.2	1.5	7	8	9
	240	485	1.1	1.5	2	8	8.5	10
	300	485	1.2	1.6	2.2	8.5	9.5	11
	360	485	1.4	2	2.5	9	9.8	11.5
	600	485	1.7	2.1	2.6	10.5	12	13
550°C t ₀ - t ₀ = 47"	30	490	0.5	0.75	0.9	3	3.5	6
	120	527	1.2	1.7	1.9	7	8	9
	180	532	1.6	2	2.3	7.5	9	10.25
	240	535	1.7	2.1	2.5	9	10	11.5
	300	535	1.8	2.3	2.7	11	11.5	13
	360	535	2	2.6	3.1	11.5	13	14.5
600°C t ₀ - t ₀ = 35"	30	520	0.6	1	1.5	1	1.75	2.5
	60	555	1.1	1.5	1.9	2.5	3.6	4.5
	120	577	1.5	2.1	2.6	4.5	5.5	7
	180	585	1.8	2.5	3.2	8	9	10
	240	587	2	2.7	3.5	10.75	12	13.25
	300	587	2.5	3	3.8	13	14	15.25
650°C t ₀ - t ₀ = 27"	30	555	1.1	1.7	2.3	2.75	3.5	4.25
	60	600	1.5	2.1	3	11	12	13
	120	618	1.8	2.6	3.3	14	15	16.5
	180	625	2.7	3.3	3.9	14.5	16	17.75
	210	627	2.9	3.5	4	17.25	18.5	19.75
	240	630	3	3.7	4.3	18	19	21
700°C t ₀ - t ₀ = 21"	30	635	3.1	3.9	4.7	20	21	22.5
	330	635	3.5	4.2	4.9	21.25	22.5	23.8
	420	635	3.7	4.6	5.2	23	24	25
	600	635	4	5.5	6.3	27.25	28.5	30
	10	490	0.2	0.5	1.1	2	2.5	3.5
	15	520	0.5	1.2	1.8	2	3	4
30	590	1.1	2.1	2.6	3.75	4.5	5.25	
45	625	1.3	2.5	3.1	6.75	7.5	8.5	
60	647	1.7	2.8	3.5	8.75	9.5	10.5	
120	683	3	4.5	5.3	-	-	-	
300	687	4	6.2	6.8	-	-	-	
420	687	4.2	6.8	7.5	-	-	-	
600	687	6	7.5	9	-	-	-	

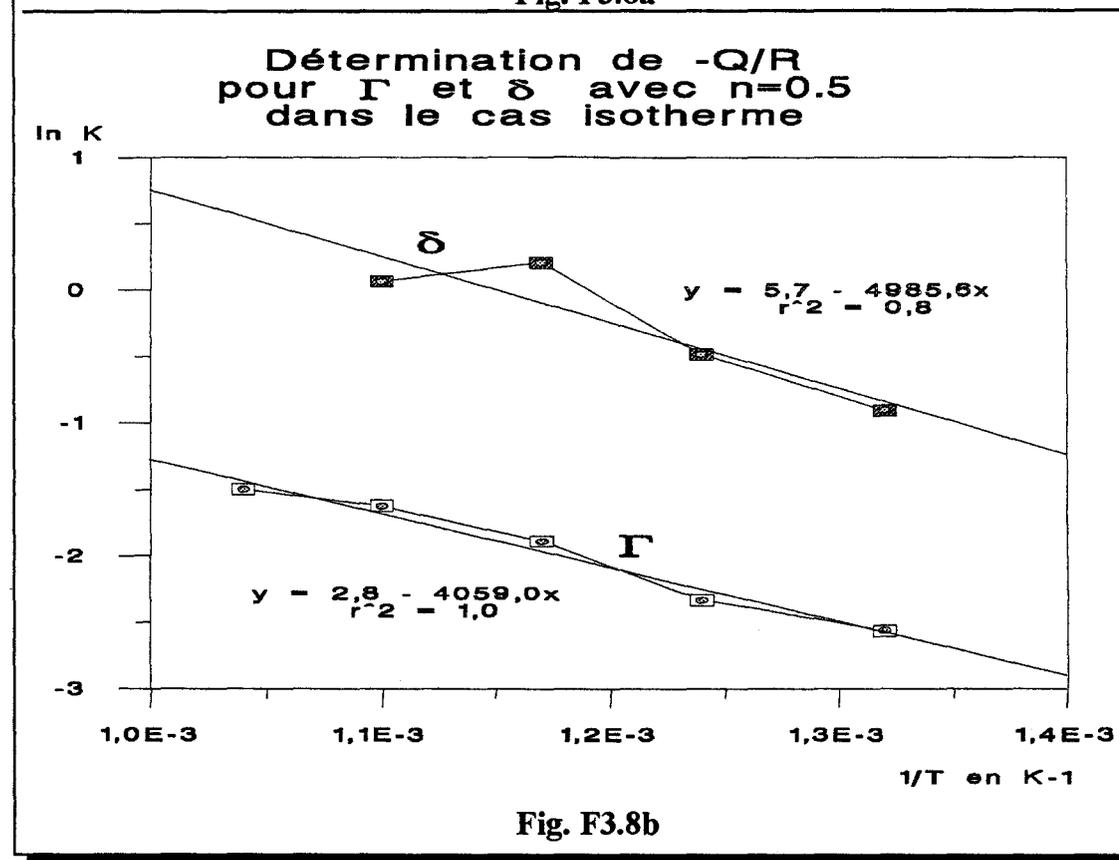
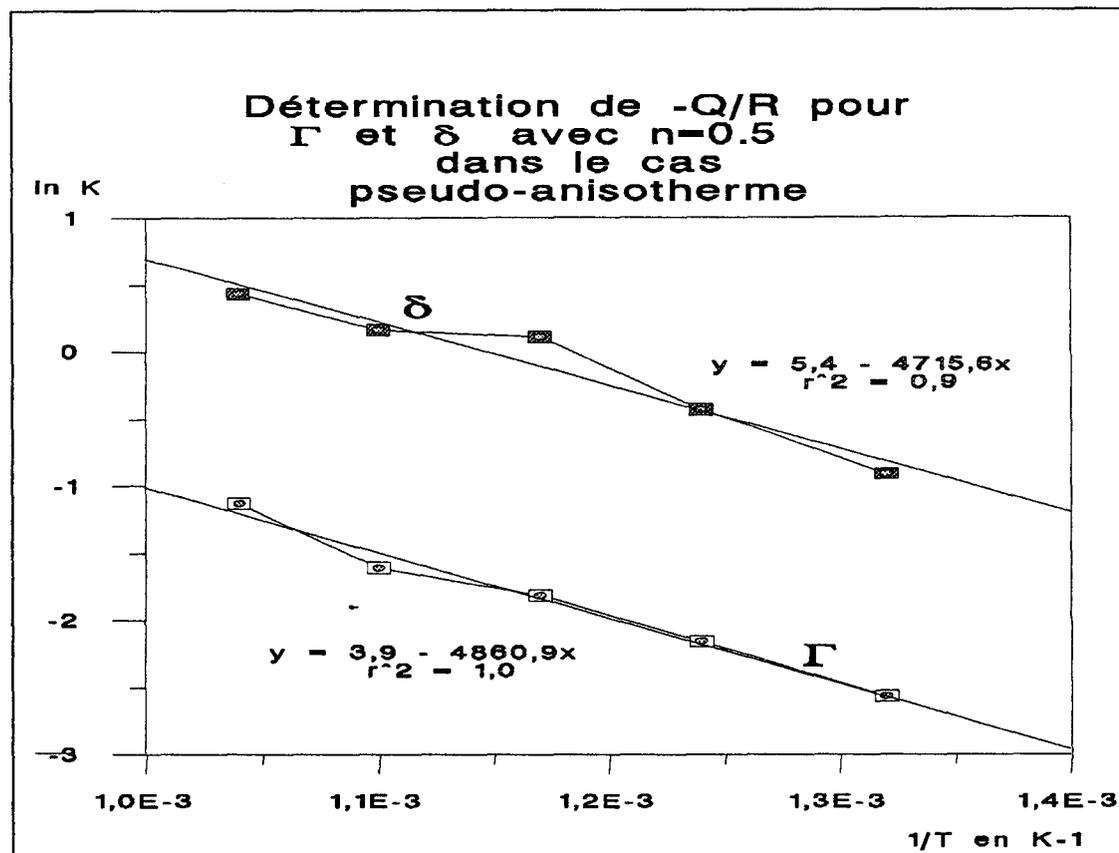
Tableau T3.6 : Relevé des épaisseurs des intermétalliques Fe-Zn

		Γ					δ			
n -->		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,5	0,6	0,7
T° en K										
calculs sur l'ensemble des mesures	758	3,7	1,06	0,4	0,17	0,08	0,89	0,4	0,19	0,09
	808	4,53	1,38	0,55	0,25	0,12	1,37	0,65	0,32	0,16
	858	6,24	1,91	0,77	0,34	0,16	2,34	1,12	0,55	0,28
	908	7,56	2,31	0,93	0,42	0,2	2,5	1,18	0,57	0,29
	958	11,1	3,51	1,45	0,67	0,32	2,67	1,54	0,92	0,57
calculs avec les mesures sur les paliers	758	3,7	1,06	0,4	0,17	0,08	0,89	0,4	0,19	0,09
	808	4,67	1,33	0,51	0,22	0,1	1,36	0,62	0,29	0,14
	858	7,28	2,08	0,79	0,34	0,15	2,73	1,23	0,58	0,28
	908	10,05	2,82	1,05	0,44	0,2	2,4	1,07	0,5	0,24
	958	10,64	3,04	1,16	0,49	0,22	-	-	-	-

Tableau T3.7a : Valeurs des pentes K (cf. $x=Kt^n$) pour Γ et δ , pour différents "n" à différentes températures, dans le cas pseudo-anisotherme, et dans le cas isotherme

		ensemble des mesures		mesures sur les paliers	
		Q/R	Q en kJ	Q/R	Q en kJ
Γ	n = 0.1	3 844,9	32	4 129,1	34,3
	n = 0.2	4 145,5	34,5	4 110,4	34,2
	n = 0.3	4 411,6	36,7	4 089,1	34
	n = 0.4	4 646	38,6	4 072	33,9
	n = 0.5	4 860,9	40,4	4 059	33,7
δ	n = 0.4	4 040,7	33,6	5 044,4	41,9
	n = 0.5	4 715,6	39,2	4 985,6	41,5
	n = 0.6	5 391,2	44,8	4 925,5	41
	n = 0.7	6 069,6	50,5	4 863,4	40,4
		cas pseudo- anisotherme		cas isotherme	

Tableau T3.7b : Valeurs de Q correspondant aux différents cas



Aux vues des tableaux et des graphes, nous constatons que dans le cas isotherme, la valeur de "n" a peu d'influence sur le calcul de Q. Nous trouvons en moyenne : $Q_{\Gamma} = 34$ kJ, $Q_{\delta} = 41$ kJ.

Par contre si nous prenons le cas pseudo-anisotherme, c'est-à-dire en gardant l'approximation que Q est indépendant de la température, nous nous apercevons que la valeur de "n" a une importance relative. Pour Γ , si "n" varie de 0,1 à 0,5, Q varie de 32 à 40kJ. Pour δ , si n varie de 0,4 à 0,7, Q varie de 33 à 51kJ.

Nous nous apercevons que les valeurs de Q_{Γ} et Q_{δ} dans le cas isotherme avec $n=0,5$, se situent dans les gammes de variation de Q dans le cas anisotherme. Il nous paraît légitime d'estimer que Q varie très peu dans notre gamme de température, et que nous sommes en face d'une diffusion en volume. Nous aboutissons donc à une loi générale :

$$x_i = K_i \sqrt{t}$$

avec x_i : épaisseur de la phase i en μm

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

$K_{\Gamma 0} = 17$	et	$Q_{\Gamma} = 33$ kJ
$K_{\delta 0} = 300$	et	$Q_{\delta} = 41,5$ kJ

Nous constatons sur les figures F3.9a et F3.9b, que les valeurs ainsi choisies nous permettent d'avoir, au niveau de l'épaisseur des intermétalliques Fe-Zn, une bonne corrélation entre l'expérimentation et les calculs prévisionnels.

S'il nous avait été possible de réaliser le même type d'étude sur les dépôts d'aluminium, et étant données les vitesses de réaction, nous aurions sans nul doute trouvé des énergies d'activation inférieures ou égales à 40 kJ.mol^{-1} pour le Fe_2Al_5 et le FeAl_3 . Ce qui est confirmé par [78DEN], qui trouve 41 kJ.mol^{-1} dans le cas d'un bain saturé en fer (cf. §III.2.1.2).

C'est ici que nous portons une critique sur la valeur de 87 kJ.mol^{-1} trouvée par le même auteur dans le cas d'un bain d'aluminium non saturé en fer. D'après nos propres expérimentations sur des dépôts de dimensions finies à base de poudres, et d'après les études menées par [94GAS] en galvanisation au trempé, nous ne pouvons concevoir un développement d'intermétalliques sans saturation préalable en fer de la couche limite du bain en contact avec le substrat. Cette valeur de 87 kJ.mol^{-1} , pour l'aluminium, est donc d'après nous le résultat d'une réaction différée dans le temps, et non pas d'une différence fondamentale de comportement entre un bain saturé et un bain non saturé en fer.

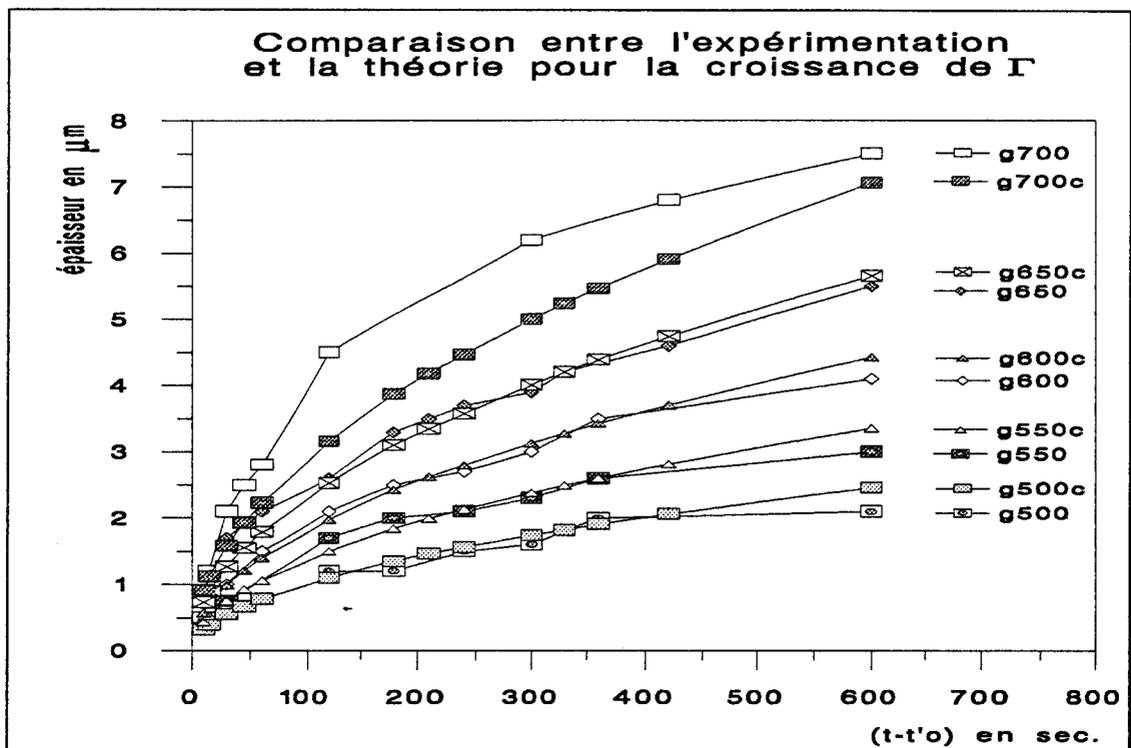


Fig. F3.9a

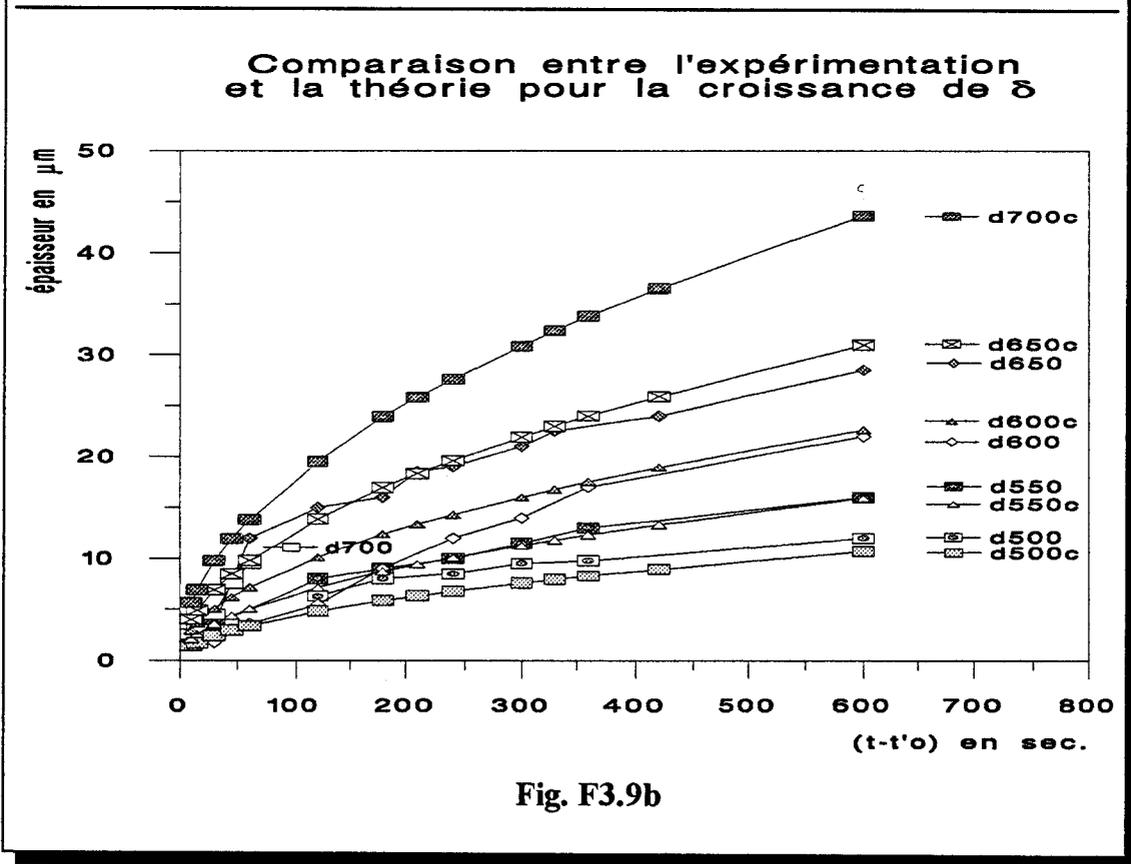
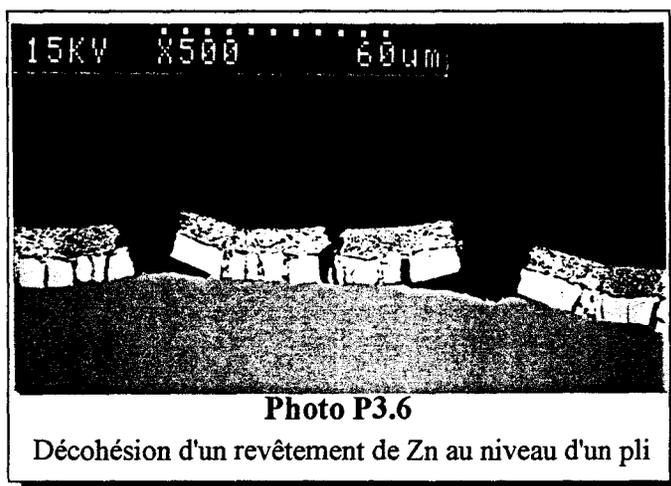


Fig. F3.9b

D/ Comportement mécanique

Le fait d'utiliser de la poudre de zinc entraîne des différences structurales par rapport à un revêtement obtenu par galvanisation au trempé. Nous avons donc regardé s'il existait également des variations au niveau du comportement mécanique.

Nous avons réalisé des plis, ainsi que des mesures de microdureté, pour cerner les caractéristiques mécaniques des phases formées. Lors d'un pli, nous obtenons toujours une fissuration transversale et une décohésion à l'interface substrat-dépôt. Les écailles de revêtements présentent un aspect concave (photo P3.6), résultat d'une libération de contraintes internes, signe que la croissance d'intermétalliques place le revêtement en tension [92ARM, 94FOC].



Les résultats de microdureté, sous 50 grammes, sont présentés dans le tableau T3.8. Nous constatons que les phases intermétalliques sont d'autant moins dures qu'elles sont pauvres en Fer.

Phase	HV _{0,05}
Zn-η	50 - 70
δ	380 - 500
Γ	500 - 1000
Fe-α	160

Tableau T3.8 : Dureté des intermétalliques Fe-Zn

E/ Propriétés anticorrosives

Malgré la faible taille de nos échantillons, nous avons réalisé quelques tests de brouillard salin. Les échantillons choisis étaient calandrés, et présentaient une porosité résiduelle au niveau de la couche libre. Nous avons observé une corrosion par piqûres, qui, après seulement 70 heures, aboutissait à une surface recouverte à 100% de rouille rouge, alors que parallèlement un galvanisé au trempé ne présente que de la rouille blanche. Cela nous montre la nécessité d'éliminer complètement la porosité résiduelle au niveau de la couche libre.

F/ Galvannealing

Les essais avec le zinc nous ont permis de réaliser finalement une multitude de dépôts en terme de natures et d'épaisseurs d'intermétalliques Fe-Zn. Les produits obtenus ne présentent pas de bonnes caractéristiques physico-chimiques comparativement à un galvanisé obtenu au trempé.

Si nous élargissons notre étude, il nous semble intéressant de comparer nos résultats avec des revêtements industriels de type galvannealing.

Nous rappelons que le galvannealing est un revêtement Zn-Fe obtenu par traitement thermique d'un galvanisé classique (c'est-à-dire au trempé, et donc avec présence dans le bain d'une faible teneur en aluminium) (cf. § I.2.2.2 A). Il est utilisé pour ses propriétés de soudabilité et ses possibilités de traitements de surfaces, mais il est limité dans ses applications par sa fragilité (cf. caractéristiques mécaniques des intermétalliques).

L'obtention, qui reste délicate, d'un tel revêtement, est fonction [94MOE, 94STA]:

- de la qualité du galvanisé (notamment en terme d'épaisseur),
- du cycle thermique (vitesse de montée, température et temps de maintien, vitesse de descente en température).

Comparativement à ce procédé, nous pouvons réaliser à partir d'un dépôt de poudre, et en une seule étape, un revêtement allié composé de une ou plusieurs sous-couches (Γ - δ -Zn, Γ - δ , Γ -Zn, Γ).

Une caractérisation des propriétés physico-chimiques de tels revêtements paraît être une des suites logiques à notre étude.

III.3.2.3 Réactivité Al-acier à bas carbone

A/ Analyse structurale - Résultats complémentaires

Pour les dépôts d'aluminium sur acier à bas carbone, nous avons été amenés à réaliser des traitements thermiques à des températures supérieures à 660°C, toujours pour permettre le passage à l'état liquide de chaque grain.

Contrairement au zinc où les temps de traitement étaient relativement longs quand nous étions légèrement au dessus de sa température de fusion, l'aluminium réagit rapidement avec le fer dès 660°C.

Ce qui va suivre est donc le résultat de traitement thermique à des températures comprises entre 670°C et 750°C, pour des temps de 0 à 1800 secondes. A ces températures tous les composés Fe-Al sont stables, et donc, ne disparaissent, ni ne présentent de fusion congruente. Contrairement au zinc, les seuls changements de régime de croissance des couches sont attribuables à la dimension finie du revêtement, et non à la disparition d'une des phases.

Nous avons déjà donné l'allure de la croissance des intermétalliques Fe-Al ainsi que son explication au § II.5.4.4.

Nous obtenons la même structure que pour un aluminage au trempé, à ceci près que la couche libre présente une certaine porosité, si la fusion du dépôt n'a pas été totale, et si nous n'avons pas appliqué de pression à l'aide du mini-laminoir.

Il nous faut remarquer ici que la fusion totale du dépôt est également fonction de la technique de chauffage. Quelques essais à l'aide d'un four à induction à flux longitudinal, nous ont en effet permis de constater une fusion interfaciale sans fusion superficielle (Photo P3.7 et P3.8).

Cela se conçoit aisément lorsque l'on sait que ce type de chauffage situe la source de chaleur au niveau de la tôle ferromagnétique, et non plus à travers le dépôt comme pour un chauffage classique par convection-rayonnement. Cela montre qu'un chauffage par induction, utilisé seul, ne va pas dans le sens de la diminution de la porosité, excepté si le traitement thermique est tel que tout le revêtement passe à l'état fondu.

Nous voyons ici l'importance d'un choix technologique sur les caractéristiques obtenues.



Photo P3.7 : Revêtement ayant subi un traitement thermique à l'aide d'un four à induction

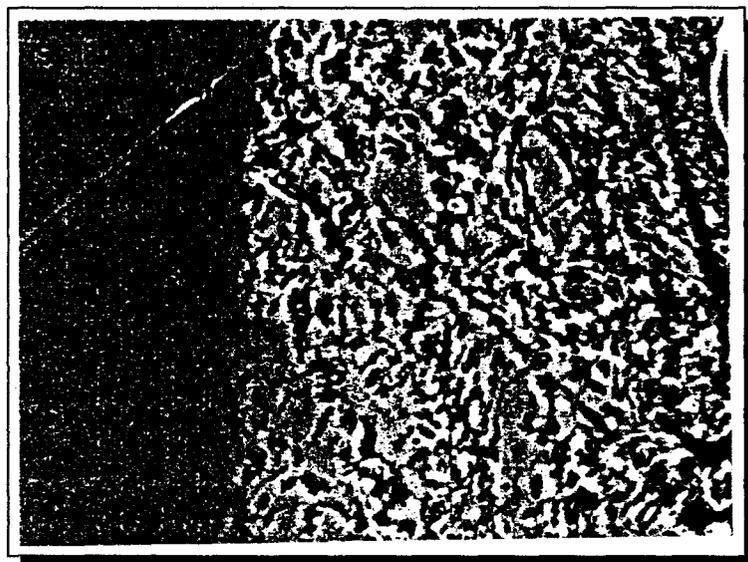


Photo P3.8 : Revêtement ayant subi un traitement thermique à l'aide d'un four classique

D'une manière générale, si nous faisons abstraction des phénomènes de porosité au niveau de la couche libre, nous obtenons à l'interface substrat-dépôt une couche de Fe_2Al_5 présentant une structure digitée (c'est-à-dire en "doigts" ou en "langues"), surmontée d'une couche de FeAl_3 .

Par contre, si nous poursuivons le traitement thermique (en terme de temps ou de température, ou les deux simultanément), et étant donné que nous sommes toujours en présence d'un dépôt de dimension finie, la croissance de Fe_2Al_5 se poursuit jusqu'à la surface et consomme totalement le FeAl_3 .

Si l'on maintient la température encore plus longtemps, on observe une croissance vers le fer du Fe_2Al_5 ainsi que l'apparition de FeAl_2 à l'interface fer- Fe_2Al_5 .

B/ Particularité de croissance de Fe_2Al_5

Comme au trempé nous observons la croissance digitée de la phase Fe_2Al_5 . Cette similitude nous conforte d'ailleurs dans notre interprétation des phénomènes de réaction à l'interface poudre-substrat, faisant intervenir une réaction liquide-solide.

Arrêtons nous ici sur l'explication d'une telle croissance de Fe_2Al_5 .

B.1 Structure cristalline

En nous référant aux travaux de Von Heumann et Dittrich, ainsi qu'à ceux de Shubert, nous savons que Fe_2Al_5 a une structure cristalline de type orthorhombique [53SHU, 59HEU]. La maille est constituée uniquement selon l'axe c d'atomes d'aluminium, les autres atomes d'aluminium et de fer occupant les sites internes et les sites latéraux de la maille. L'axe c est donc une chaîne entourée d'un anneau d'atomes, et comporte une forte proportion de sites vacants pouvant atteindre 30% [86CHA]. Cette vacance couplée à la rapidité de réaction est à l'origine du caractère directionnel de la cristallisation de Fe_2Al_5 .

Cela explique donc l'interface non linéaire entre Fe_2Al_5 et le fer, contrairement à ce que l'on observe habituellement pour le domaine biphasé d'un système binaire (comme les composés Fe-Zn par exemple) (Photos P1.1 et P3.1).

Des travaux sur l'aluminisation [34ROH, 50SPR, 51GIT, 53HUG, 63DOV, 75DEN] ont d'ailleurs montré que l'addition de silicium modifie le caractère directionnel des cristaux de Fe_2Al_5 , et ce dès un apport de 1% (Figure F3.10), ainsi que sa vitesse de croissance (Figure F3.11) comme nous le verrons au § III.3.2. Le silicium occupe en effet les sites vacants.

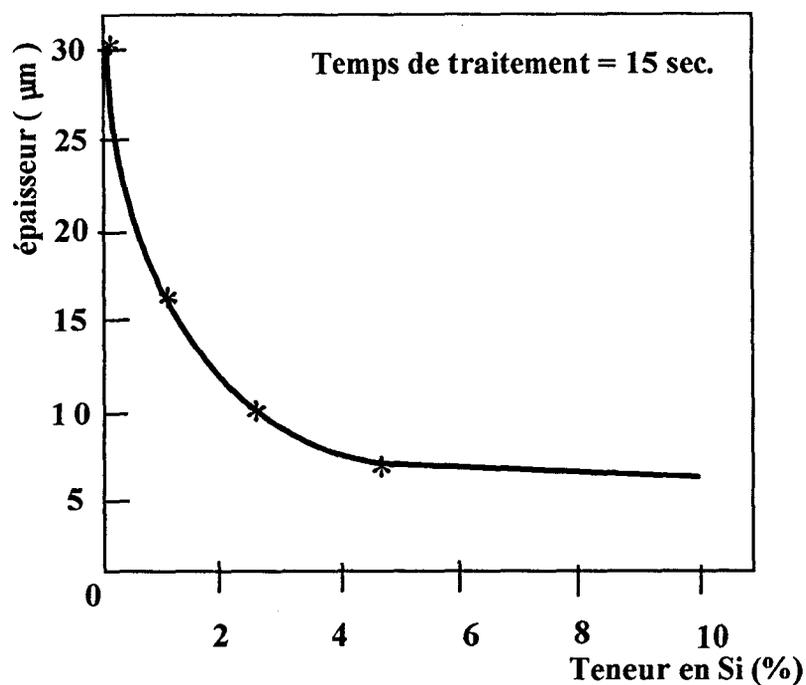


Fig. F3.10 : Influence de la teneur en Si dans le bain d'aluminage, sur l'épaisseur de la couche d'alliage, à la température de 700°C

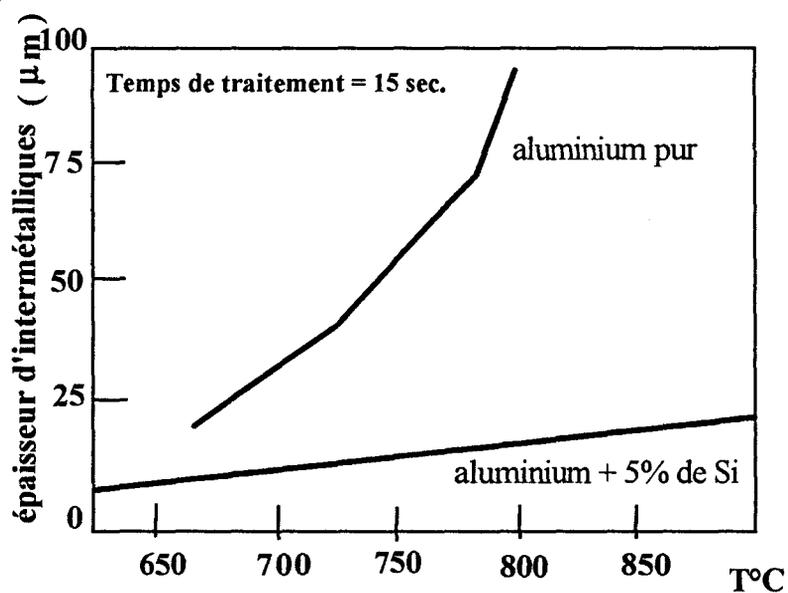


Fig. F3.11 : Effet de la température du traitement sur l'épaisseur de la couche d'intermétalliques lors d'un aluminage au trempé

B.2 Conséquence de l'exothermicité

Nous avons déjà signalé que la formation très exothermique d'une mole de Fe_2Al_3 est capable de faire fondre 15 moles d'Al, mais nous n'avons pas parlé en termes d'élévation de température.

Nous faisons ici une évaluation sans prétention des variations de température. La formation de Fe_2Al_3 nécessite 34600 J. La capacité calorifique de Fe_2Al_3 est de $34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. De ce fait la formation d'une mole de Fe_2Al_3 suffit pour élever la température de plus de 1000°C , si nous considérons le système sans perte. Prenons, comme base de calcul, un revêtement de $30 \mu\text{m}$ constitué par de la poudre d'aluminium de $6 \mu\text{m}$ de diamètre moyen, sur un substrat en acier de $450 \mu\text{m}$.

Donc si nous choisissons de prendre en compte l'épaisseur totale de la couche d'Al, qui correspond à 5 couches de poudre, nous trouvons une élévation de température de 200°C . En fait la chaleur diffuse aussi du côté substrat, et dans le cas d'une égalité de répartition et de capacité calorifique des deux éléments (approximation), nous arrivons à un $\Delta T = 100^\circ\text{C}$. La réalité doit être bien inférieure mais est difficile à estimer.

Au pire nous avons un $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ en considérant une épaisseur de dépôt 15 fois inférieure à celle du substrat ($30 \mu\text{m}$ pour $450 \mu\text{m}$), une répartition de la chaleur sur l'ensemble substrat-dépôt, et des capacités calorifiques respectivement de 10 et $7,6 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Fe et Al.

Nous faisons remarquer que ces élévations de température peuvent conduire à des différences locales de température suffisamment importantes pour être à l'origine d'une croissance de type dendritique de l'intermétallique. Ce qui peut constituer une autre origine physique de la morphologie du Fe_2Al_3 , qui ne s'appuie toutefois pas sur des données expérimentales concrètes.

C/ Cinétique de croissance

L'épaisseur de départ de notre revêtement et la vitesse de réaction entre l'aluminium et l'acier, ne nous ont pas permis de mesurer de vitesses de croissance.

Nous sommes donc incapables de donner une valeur des énergies d'activation correspondant à la croissance des intermétalliques.

Par contre, pour pallier aux problèmes de vitesse de réaction, nous avons observé l'évolution de la structure le long d'un échantillon présentant un gradient connu de température (entre 650 et 750°C). La progression de ces intermétalliques est visualisée sur la figure F3.12 et les photos P3.9 à P3.14.

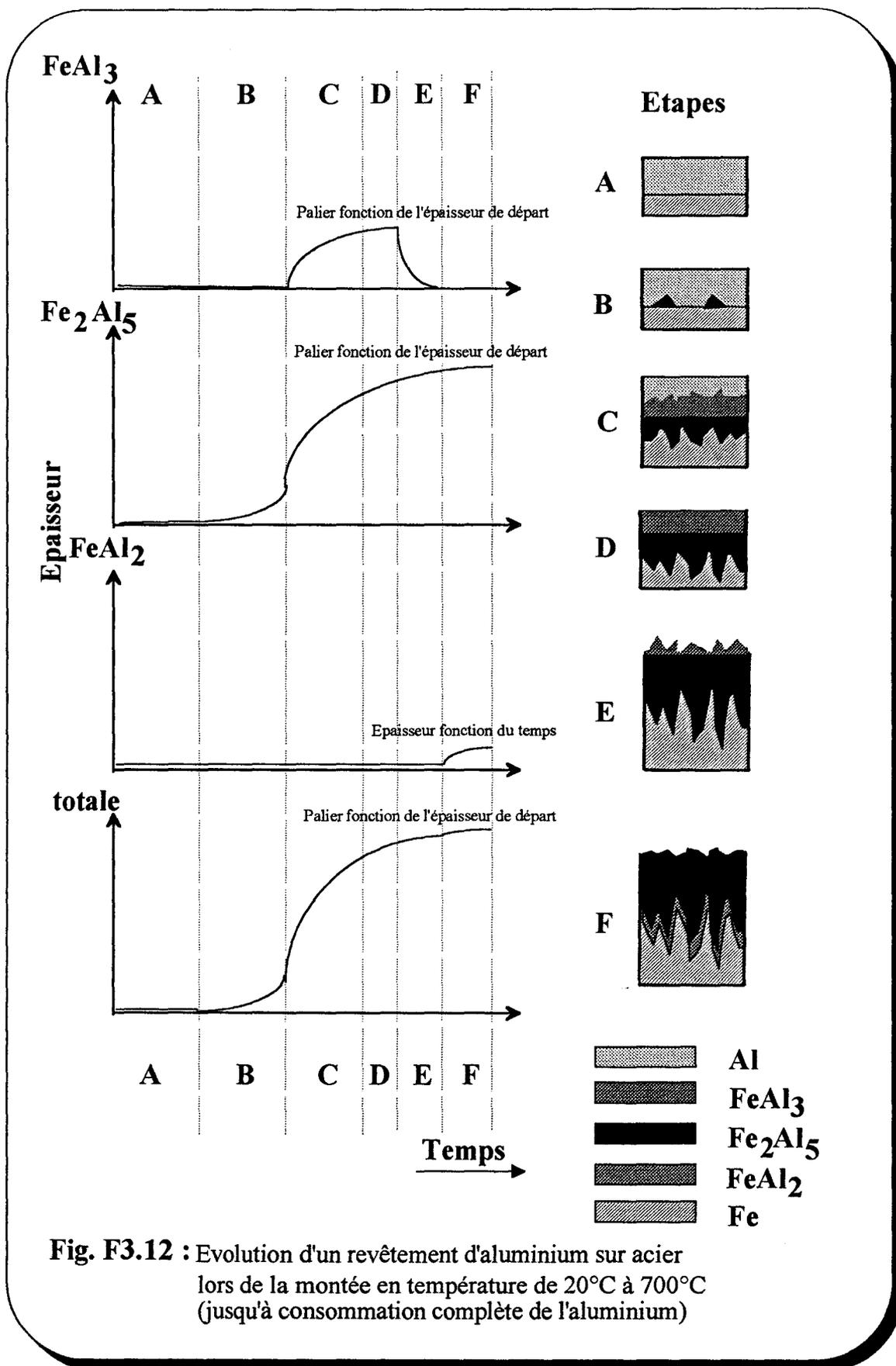
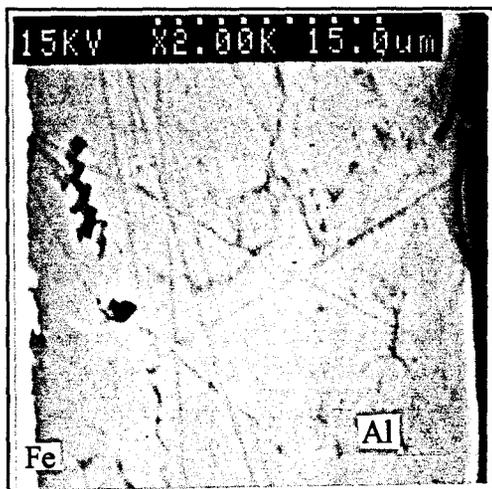
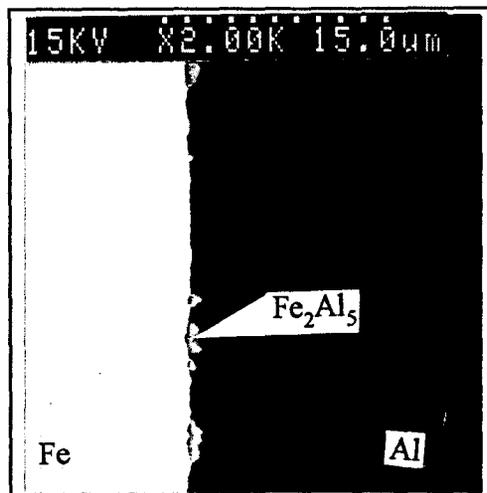


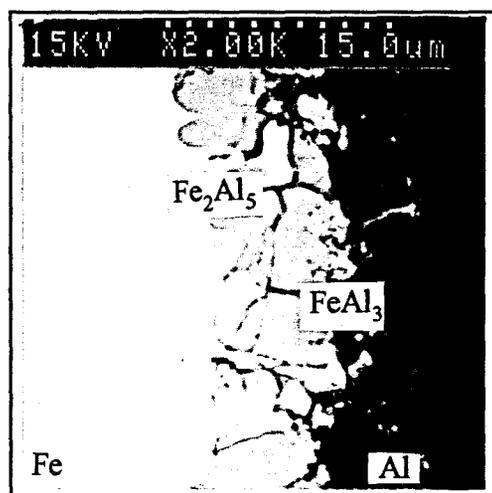
Fig. F3.12 : Evolution d'un revêtement d'aluminium sur acier lors de la montée en température de 20°C à 700°C (jusqu'à consommation complète de l'aluminium)



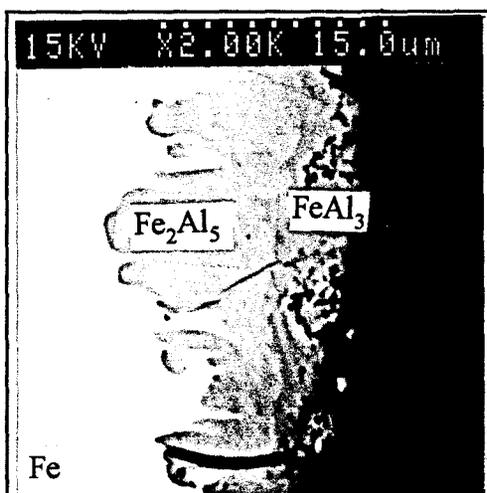
P3.9 : Etape A



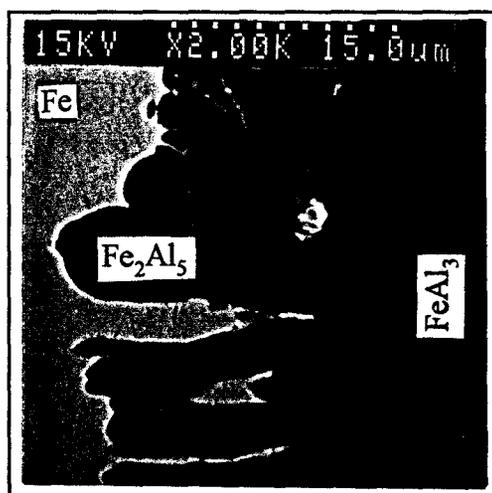
P3.10 : Etape B



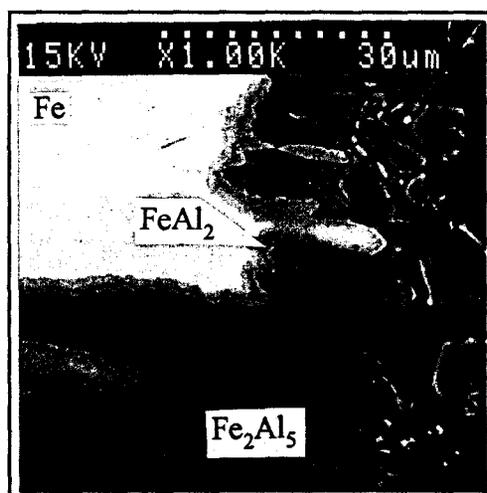
P3.11 : Etape C



P3.12 : Etape D



P3.13 : Etape E



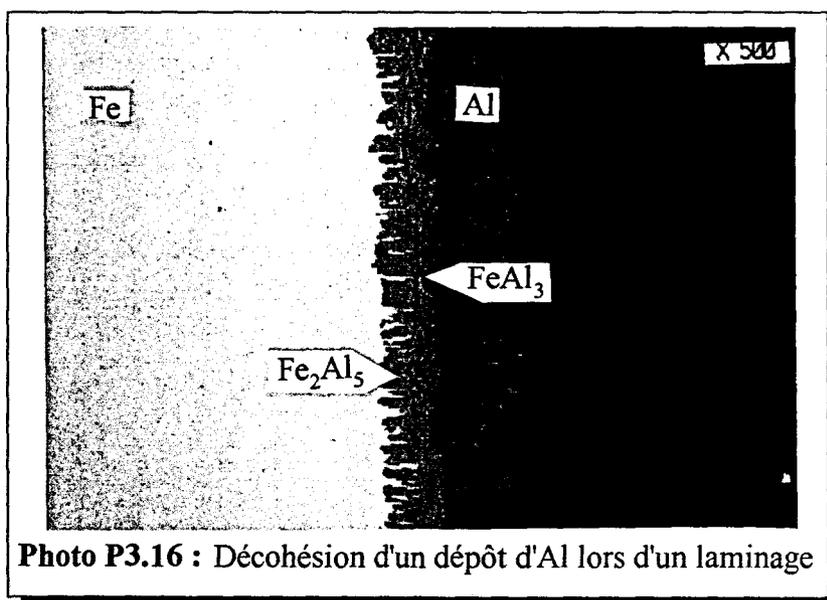
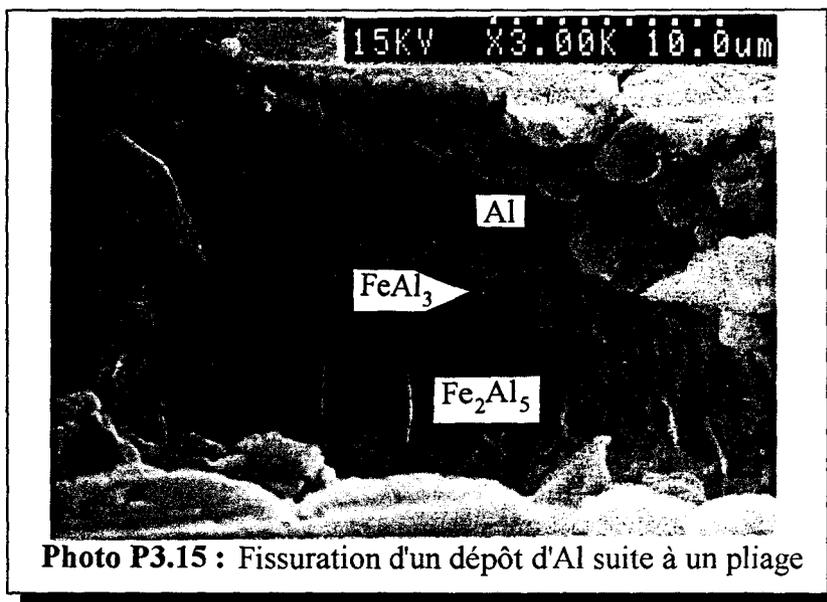
P3.14 : Etape F

Photos correspondant à la figure F3.12

D/ Comportement mécanique

D.1 Tenue au pliage

Contrairement au dépôt de zinc, le pliage pour un dépôt d'aluminium conduit à une fissuration transversale et à une décohésion au sein de l'intermétallique (photo P3.15). Nous pouvons même préciser que cette décohésion se produit à l'interface Fe_2Al_5 - FeAl_3 , notamment si l'on se réfère au comportement de ces couches lors du laminage utilisé pour figer la structure (photo P3.16).



D.2 Résistance à la traction d'un acier aluminé sur une face

Nous avons voulu compléter les tests d'adhérence par des essais de traction, dans le but de voir l'évolution de la fissuration en fonction de l'allongement. Nous avons donc réalisé un revêtement d'aluminium sur une face et avons placé l'ensemble entre les mors d'une machine de traction. Nous avons réglé la vitesse de déplacement à 5 mm/mn. Nous sommes allés jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Nous n'avons pas observé de décollement ni de fissuration en cours d'essai. Nous pouvons donc qualifier l'adhérence comme bonne, en gardant à l'esprit que les échantillons ayant été calandrés, l'allongement limite résultant (17%) est bien inférieur à celui que l'ensemble devrait atteindre (25%).

Par contre en cours d'essai, nous avons constaté un phénomène de flambage (ou tuilage, photo P3.17) présentant une convexité coté revêtement. Nous nous trouvions en fait devant la réponse d'un matériau composite à un effort de traction. Ce composite est constitué de trois éléments : l'acier, l'aluminium et les intermétalliques, chacun ayant ces propres caractéristiques mécaniques.

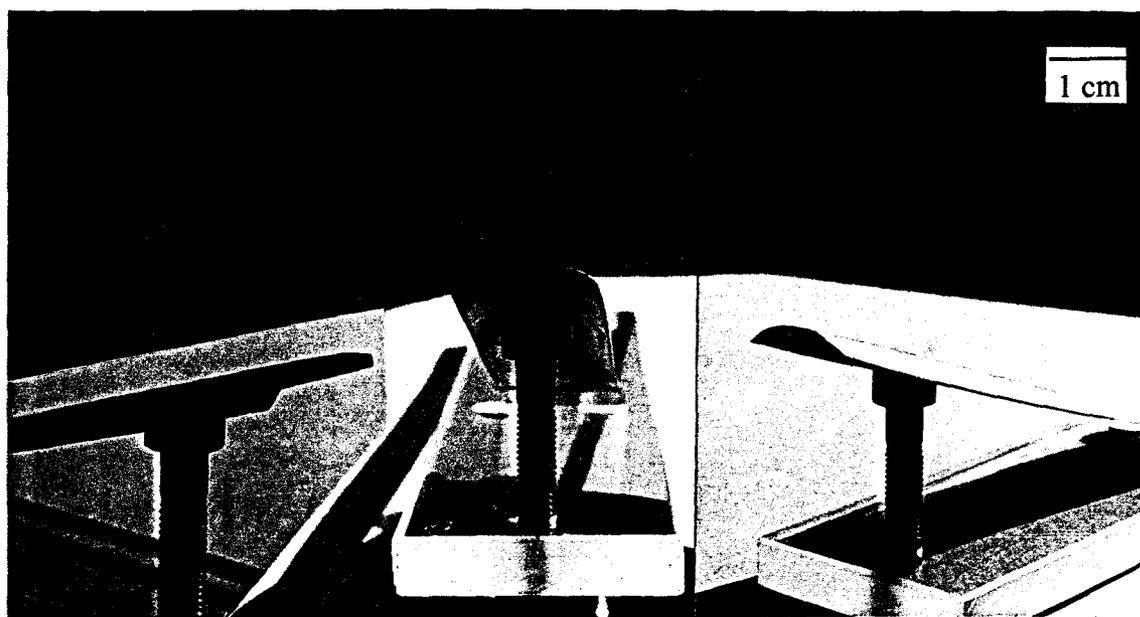


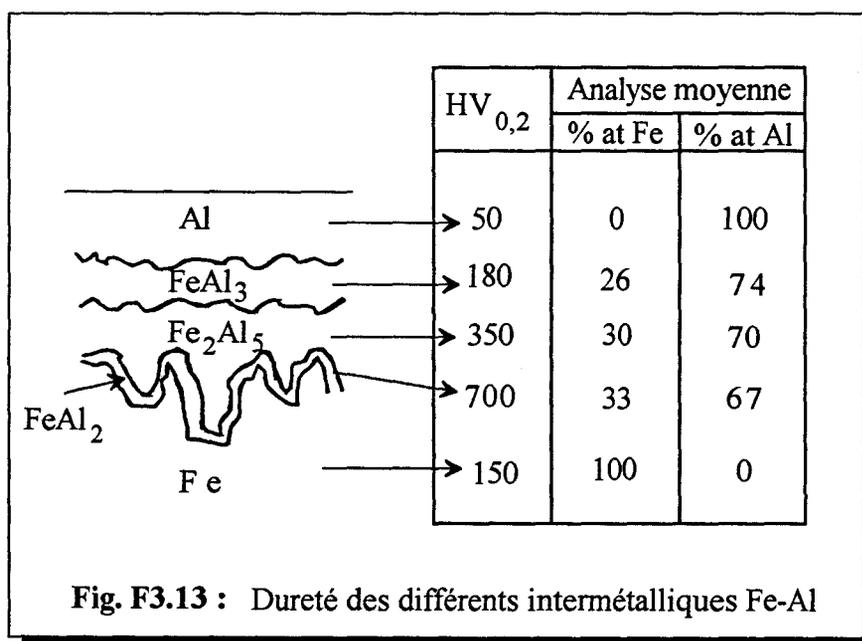
Photo P3.17 : Phénomène de flambage d'un acier aluminé sur une face lors d'un essai de traction

D.3 Dureté des différentes phases détectées

Afin de mesurer les duretés des différents éléments présents dans nos revêtements, nous avons réalisé un couple de diffusion Fe-Al. Pour cela nous avons rempli un récipient en caoutchouc de poudre d'aluminium, dans lequel nous avons introduit un morceau d'acier (préalablement dégraissé, décapé, sablé, passé aux ultrasons et séché). Nous avons placé l'ensemble dans une presse isostatique afin de lier intimement les deux matériaux.

Pour faire croître les intermétalliques et pouvoir les caractériser, nous avons fait subir à l'ensemble un traitement thermique de 14 heures à 610°C, suivi d'un refroidissement à l'eau.

Nous avons également réalisé des mesures de microdureté des phases Fe_2Al_5 et FeAl_3 au niveau des revêtements réalisés, avec une charge de 200 grammes. La figure F3.13 résume les résultats obtenus.



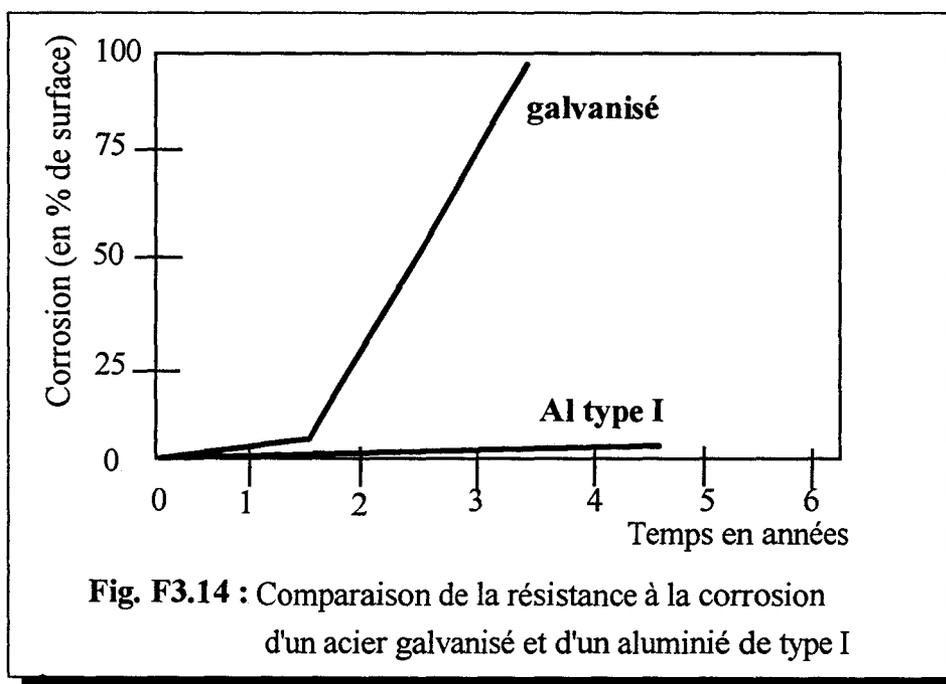
E/ Résistance à la corrosion d'un dépôt d'aluminium

Nous utiliserons ici la désignation habituelle des aciers aluminés : les aciers aluminés de type I correspondant à ceux obtenus à partir d'un bain ayant une teneur en silicium de 9 à 11%, et ceux de type II résultant d'un traitement dans un bain d'aluminium pur.

E.1 Bibliographie

L'étude des revêtements aluminés a été considérée essentiellement du point de vue de la résistance à la corrosion dans les atmosphères contenant du dioxyde de soufre.

L'acier aluminé obtenu au trempé n'a pas fait l'objet d'un aussi grand nombre d'études que l'acier galvanisé par le même procédé. A titre d'exemple, Denner signale que les aciers aluminés du type I ou II ont une bonne tenue générale à la corrosion particulièrement dans les atmosphères contenant du soufre [75DEN]. Si le type II, qui ne contient pas de silicium, résiste mieux que le type I, ce dernier offre toutefois une résistance à la corrosion atmosphérique très supérieure à celle d'un galvanisé (Fig. F3.14).



Oganowski et Coburn constatent que les revêtements aluminés qui sont exposés à l'atmosphère se corrodent beaucoup plus lentement que les revêtements de zinc de même poids dans le même milieu [59COB]. Cependant ils montrent que le type I présente alors un état de surface moucheté et terni par rapport au type II.

Selon ces auteurs la tôle aluminée de type II aurait une tenue à la corrosion quatre fois supérieure à celle de la tôle galvanisée dans la même ambiance. Ces résultats proviennent d'études de corrosion atmosphérique qui ont porté sur plus de 20 années.

En conclusion, on constate que les aciers aluminés possèdent d'une façon générale une meilleure tenue à la corrosion que les aciers galvanisés avec toutefois une influence marquée de la teneur en silicium pour un revêtement d'aluminium. Notons cependant que ces revêtements sont plus coûteux et que leurs propriétés mécaniques sont différentes de celles des revêtements de zinc, ce qui rend leurs applications plus spécifiques (cf. § I.2.1.1).

E.2 Expérimentation

Au niveau de nos échantillons nous avons réalisé les mêmes types d'essais de résistance à la corrosion que ceux de la société Armco, c'est à dire des essais à froid et à chaud. Nous avons comparé ces résultats avec ceux généralement obtenus par des aciers aluminés au trempé de type I et II. Il faut signaler que les échantillons testés présentent une porosité visible au niveau de la couche libre, et que les intermétalliques étaient d'épaisseur constante. Nous signalons ici que, malgré cette porosité, le revêtement présente de bonnes caractéristiques d'adhérence : un double-pli suivi du test d'arrachement au scotch laisse intact 95% du revêtement.

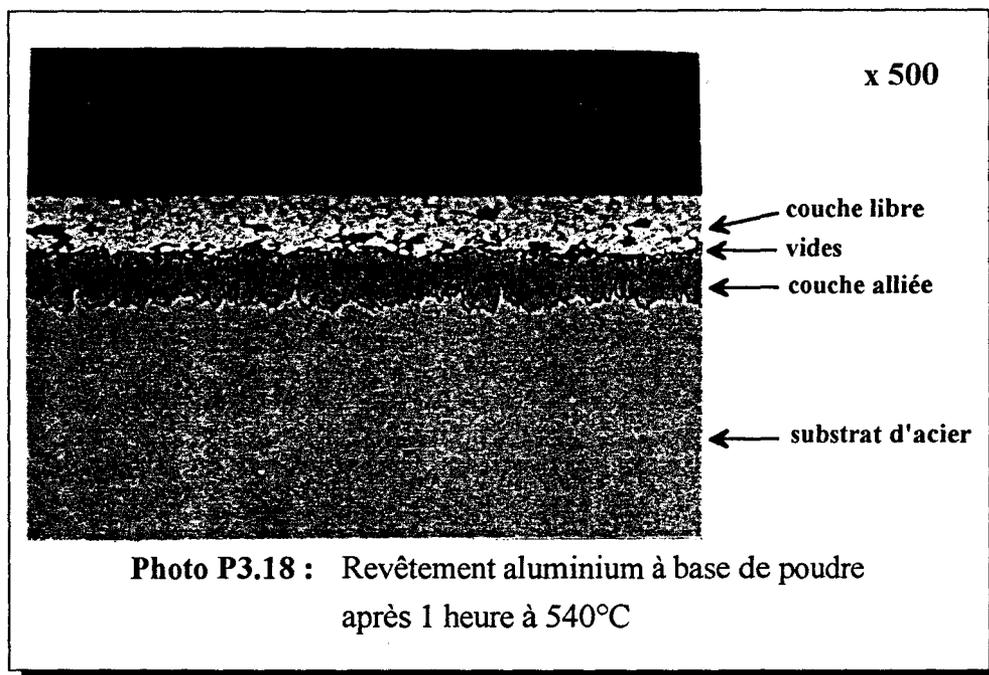
Nous avons donc d'abord réalisé des tests de résistance à chaud. Nous avons utilisés deux cycles d'essais :

- cycle à 540°C (1000°F) pendant 1 heure

Ce test montre l'augmentation des porosités accumulées à l'interface Al-intermétalliques (photo P3.18), conséquence de la coalescence des vides dus à l'effet Kirkendall. Ces vides sont le résultat d'une diffusion des lacunes ainsi que d'une différence de coefficients de diffusion de l'Al et du Fe à travers la couche de diffusion. L'excès de lacunes s'accumule à l'interface. C'est ce mécanisme qui limite habituellement l'utilisation de fortes épaisseurs d'aluminé de type II (> 20 µm) à des températures inférieures à 540°C.

Nous remarquons de plus, après un tel traitement (540°C - 1 H), que la couche libre diminue en épaisseur et que la couche d'intermétalliques a doublé en taille et ne présente plus qu'une phase.

L'aluminium a donc diffusé à travers la couche intermédiaire et dans le substrat. Les vides créés et accumulés à l'interface conduisent à un résultat pitoyable au test du scotch après le double-pli (décollement complet).



- cycle à 815°C pendant 100 heures

Cet essai, comme le précédent, est suivi d'un double-pli et du test d'arrachement au scotch. Cette procédure est utilisée pour déterminer la résistance au décollement du revêtement quand la température dépasse 680°C. Le décollement laisse nu le substrat en acier, ce qui conduit à une accélération des phénomènes d'oxydation à chaud. Ce mécanisme de délamination est encore une fois la conséquence de la coalescence des lacunes due à l'effet Kirkendall. Dans ce cas cependant, les vides ne se forment plus à l'interface Al / couche de diffusion mais à l'interface couche de diffusion / acier.

Le problème est ici dû à la différence des coefficients de diffusion de l'aluminium provenant de la couche de diffusion et allant vers l'acier, et du fer provenant de l'acier et se dirigeant vers la couche de diffusion.

Tous nos échantillons ont révélé des caractéristiques de résistance à chaud supérieures à celles d'un aluminé de type II.

Etant donnés ces résultats encourageants, nous avons décidé de poursuivre la caractérisation d'un point de vue résistance à la corrosion. Nous avons alors réalisé deux types d'essais :

- test d'immersion

Ce test permet de déceler les porosités du revêtement par réaction entre de l'eau et l'acier de base, quand le revêtement ne procure pas de protection galvanique, ce qui est le cas de l'aluminium. Nous avons donc immergé pendant 30 jours nos échantillons dans de l'eau. Nous avons vu apparaître des bulles à la surface du revêtement lors de l'immersion, conséquence de la porosité de la couche libre. Mais l'eau n'a pas atteint l'acier, ce qui nous amène à la conclusion que la couche d'intermétalliques est continue et non fissurée, lorsqu'elle n'a pas subi de déformation. Nous n'avons pas poussé l'étude jusqu'à mesurer l'influence de la déformation sur la résistance à la corrosion à froid, mais il est probable que plus la déformation est importante, plus le risque de fissuration de la couche de diffusion est grand et plus la résistance à la corrosion diminue.

- test du brouillard salin (ASTM B117)

Nous avons utilisé ce test, malgré les controverses, pour sa simplicité et comme test comparatif avant tout. Les premières traces de rouille rouge sont apparues au bout de 600 heures sur nos échantillons, alors que pour des aluminisés de type I (moins résistants que le type II) les premières traces apparaissent après 675 heures. La porosité de nos revêtements est sans nul doute à l'origine de ce mauvais résultat.

Nous devons remarquer ici qu'aucune mesure d'influence de la couche d'oxyde, entourant les grains d'aluminium, sur les caractéristiques de résistance à la corrosion n'a été faite.

F/ Quelques caractéristiques complémentaires

Nos essais d'aluminiage de longue durée (30 minutes), à des températures de 750°C, nous ont permis de constater deux phénomènes. D'abord un phénomène de mise en compression du revêtement, d'autant plus important que la couche de départ est importante et que le traitement thermique aboutit à la transformation complète de ce revêtement en Fe_2Al_3 (Photo P3.19).

Ensuite un phénomène de décarburation du substrat au niveau de l'interface acier-aluminium. Il ne faut pas en effet oublier que nos substrats ne sont pas du fer type Armco mais bien des aciers à bas carbone. Nous avons pu constater une diminution des carbures de fer à l'interface (Photo P3.20) sans toutefois déceler des carbures d'aluminium (Al_4C_3), à cause sans doute de leur taille et des effets du polissage. Pour des aciers à forte teneur en carbone nous pourrions nous attendre à observer la formation d'une couche de carbures pouvant empêcher la diffusion mais également influencer la résistance à la corrosion.

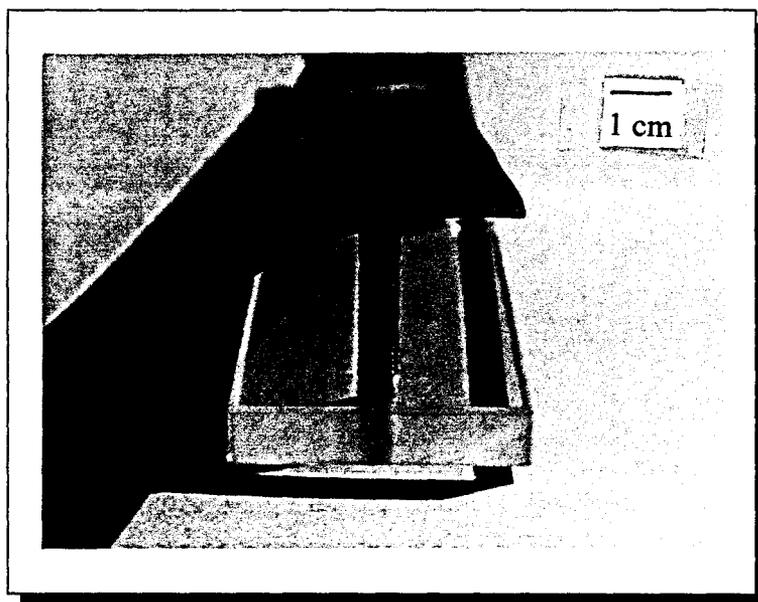


Photo P3.19 : Déformation d'un échantillon aluminé sur une face lors d'un traitement thermique de longue durée (750°C, 30 mn)

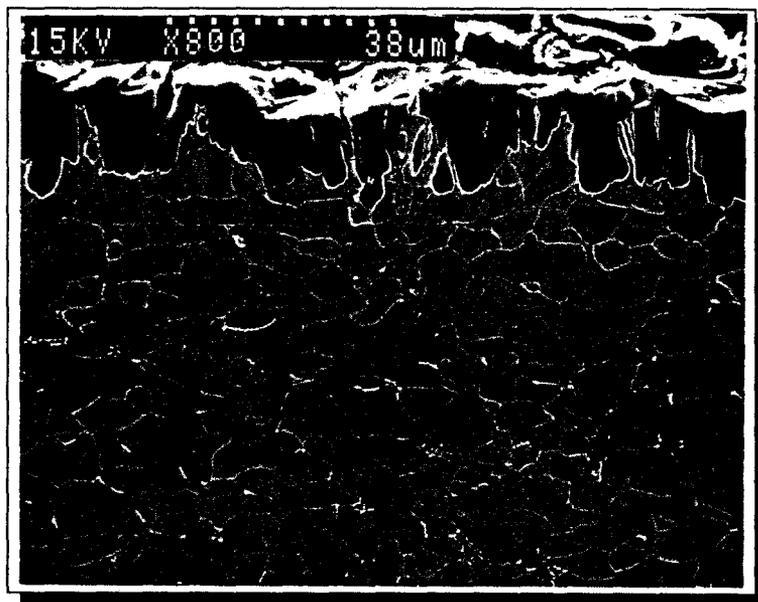


Photo P3.20 : Phénomène de décarburation dans le cas d'un revêtement d'aluminium

III.4 DEPOT D'ALLIAGES

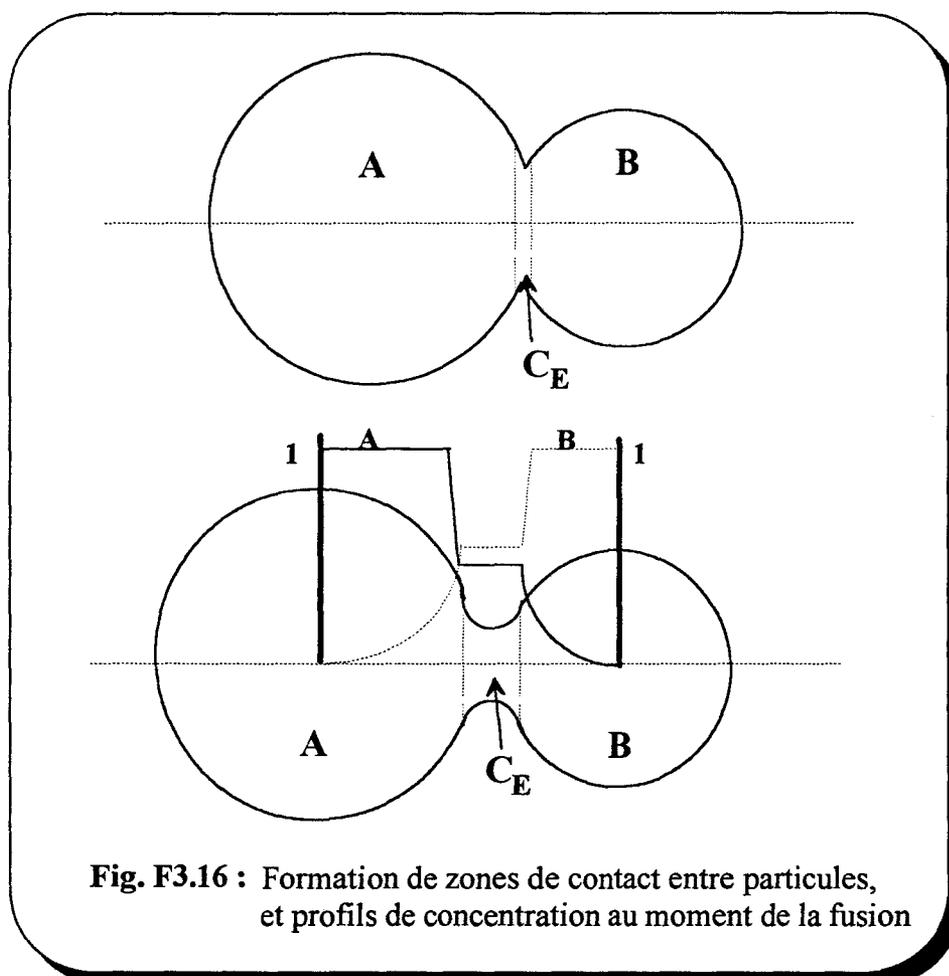
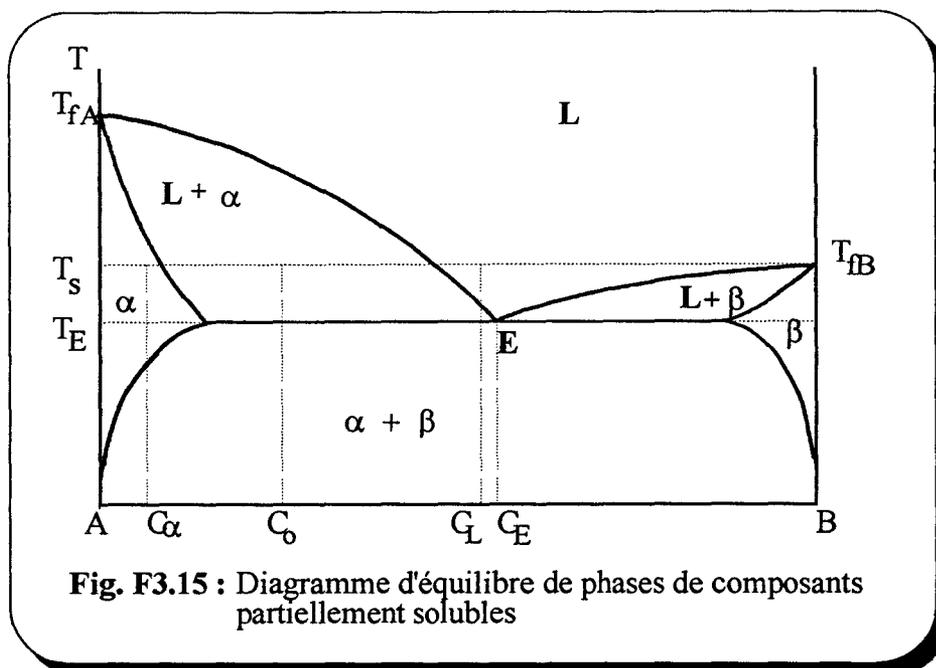
III.4.1 Ajout d'un fondant :

Nous rappelons et détaillons ici ce que nous avons déjà introduit au chapitre II au sujet du frittage avec une phase liquide. Les paramètres réellement importants de ce type de frittage sont :

- la solubilité du solide dans le liquide,
- le point de fusion du solide qui doit être supérieur à la température de formation de la phase liquide,
- la quantité de phase liquide (une quantité importante favorise le réarrangement des grains mais accentue le retrait),
- le mouillage de la phase liquide sur la phase solide [87MOS].

La formation du liquide est liée aux caractéristiques thermodynamiques du système [94IHN]. Soit un mélange de poudres de deux composants A et B, B ayant la température de fusion la plus basse ($T_{fB} < T_{fA}$). Deux cas peuvent se présenter selon la solubilité mutuelle des composants :

- si A et B sont insolubles aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide, rien ne se produit tant que la température n'atteint pas T_{fB} . Au delà de T_{fB} , les particules de B fondent et des forces capillaires peuvent se développer entre les particules de A;
- si A et B sont partiellement miscibles, le phénomène est légèrement différent. Le cas le plus fréquent est l'existence d'un eutectique à la température T_E (fig. F3.15). Pendant la montée en température, et pour des températures inférieures à T_E , une interdiffusion des composants se produit à partir des points de contact A-B, et des zones d'interdiffusion se développent (fig. F3.16). Ainsi, par des mécanismes de diffusion en phase solide, certaines zones peuvent atteindre la composition eutectique C_E pendant le chauffage du matériau. Ces zones vont donc fondre dès que la température atteint la température T_E .



Lorsque la température de frittage T_s est maintenue au dessus de T_E , un liquide de composition C_E est d'abord en contact avec les deux solutions solides A et B. Les transferts de matière en phase liquide étant rapides, et les distances très courtes (souvent inférieures au micron), l'homogénéisation du liquide est rapide, la dissolution de A et B se poursuivant jusqu'à ce que l'un des deux constituants soit épuisé. Dans l'exemple de l'échantillon de concentration C_o de la figure F3.15, on obtient un système biphasé constitué de particules de A et d'un liquide de composition C_L . Après refroidissement, l'alliage est constitué de particules du constituant à haut point de fusion dans une matrice généralement ductile.

Cette étape de formation du liquide dépend de la taille de la poudre (distances de diffusion) et de la vitesse de chauffage (temps disponible pour la diffusion en phase solide), mais aussi de l'homogénéité du mélange initial. On peut distinguer deux types d'homogénéité, celles des pores et celles des constituants. Si on observe le mélange sans distinction des deux constituants solides, on obtient un assemblage de particules plus ou moins empilées, séparées par des pores. Si la répartition est homogène, une micrographie montrera un empilement régulier : c'est l'homogénéité des pores. Si on distingue les particules A des particules B, il peut arriver que les particules d'un certain type forment des amas. Le mélange intime des deux constituants n'est donc pas réalisé. C'est cette seconde homogénéité qui est prépondérante dans la formation du liquide. Elle dépend fortement de la façon dont le mélange a été réalisé.

III.4.1.1 Le choix du fondant

Nous devons donc trouver un élément pouvant servir de fondant. Outre les caractéristiques demandées à un élément en vue de constituer une phase liquide, il a fallu se tourner vers un élément courant et donc peu onéreux, toujours dans l'optique d'une industrialisation.

Physiquement, nous pouvions utiliser comme fondant le cadmium, le gallium, le germanium, l'indium et l'étain.

Notre choix s'est porté tout naturellement sur l'étain. Nous devons alors regarder, les diagrammes de phases Sn-Zn (Fig. F3.17) et Fe-Sn (Fig. F3.18), afin de pouvoir identifier les phases susceptibles de se former.

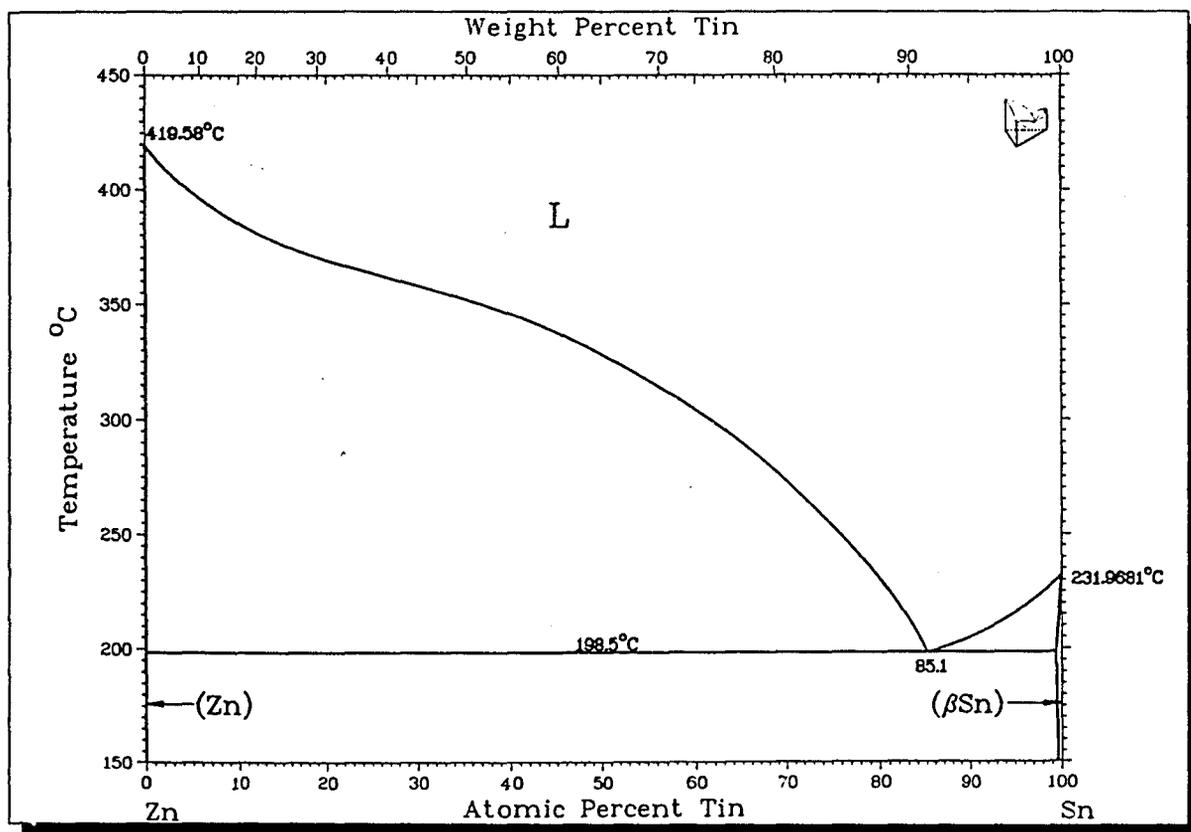


Fig. F3.17 : Diagramme Sn-Zn selon Moser

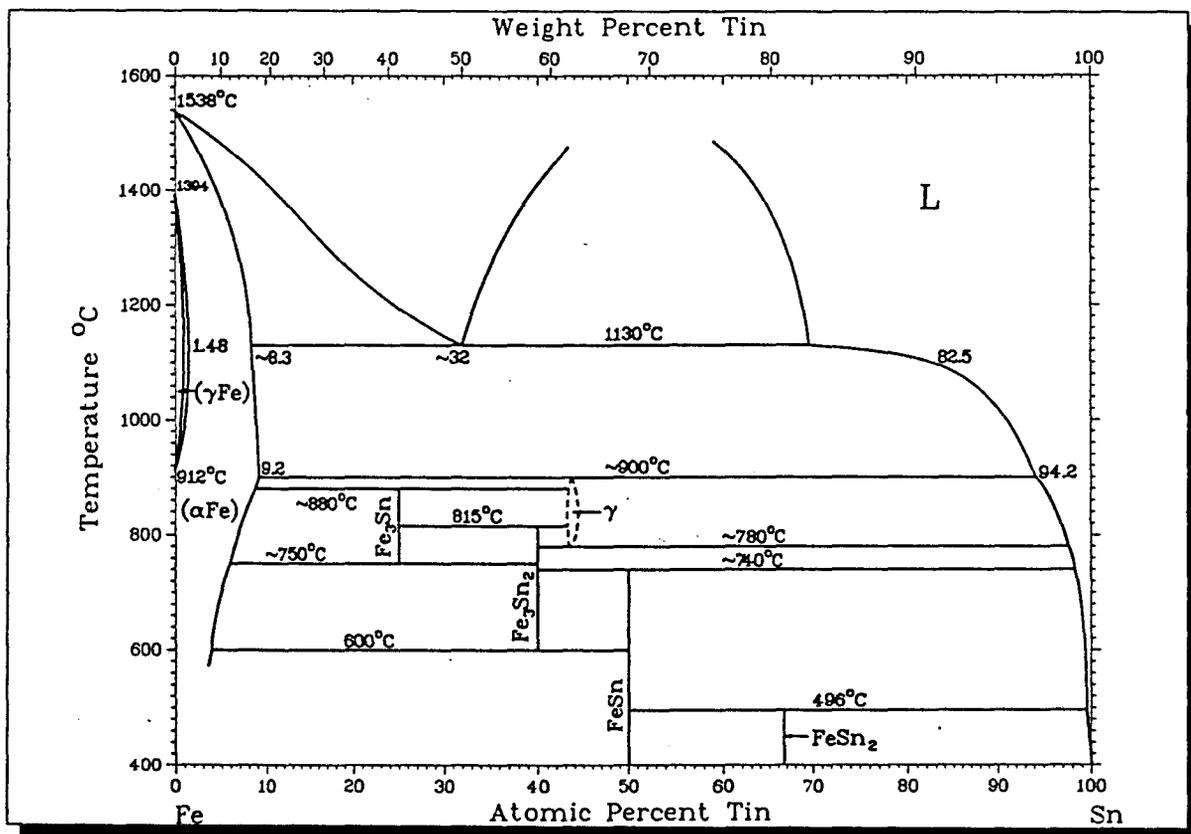


Fig. F3.18 : Diagramme Fe-Sn selon Kubaschewski

III.4.1.2 Conséquences de l'introduction de Sn

Nous avons réalisé des mélanges en masse d'étain et de zinc dans une proportion de 50-50. Nous avons amené les échantillons à une température de 350°C, puis les avons calandrés.

Nous nous retrouvons avec un revêtement complexe (photo P3.21) présentant deux couches d'intermétalliques ternaires, surmontées par un revêtement constitué d'une matrice et de nodules.

En partant du substrat, la première couche d'intermétallique ternaire est ultra fine et, vue sa coloration, a une composition riche en Sn. Etant donnée sa taille ($< 1 \mu\text{m}$), l'analyse ($\text{Fe}_{36}\text{Zn}_{51}\text{Sn}_{13}$) est à prendre avec précaution.

La deuxième couche plus épaisse ($\sim 4 \mu\text{m}$) révèle une composition atomique moyenne de 26,5% Fe, 69% Zn et 4,5% Sn.

La matrice est constituée d'étain ayant dissous du Fe et du Zn (respectivement à des teneurs atomiques de 1 et 2%).

Les nodules sont des composés Sn-Zn, ayant des teneurs en Fe inférieure 1%at, et des teneurs en Zn allant de 89 à 98%at.

Le diagramme ternaire Fe-Sn-Zn n'existe malheureusement pas.

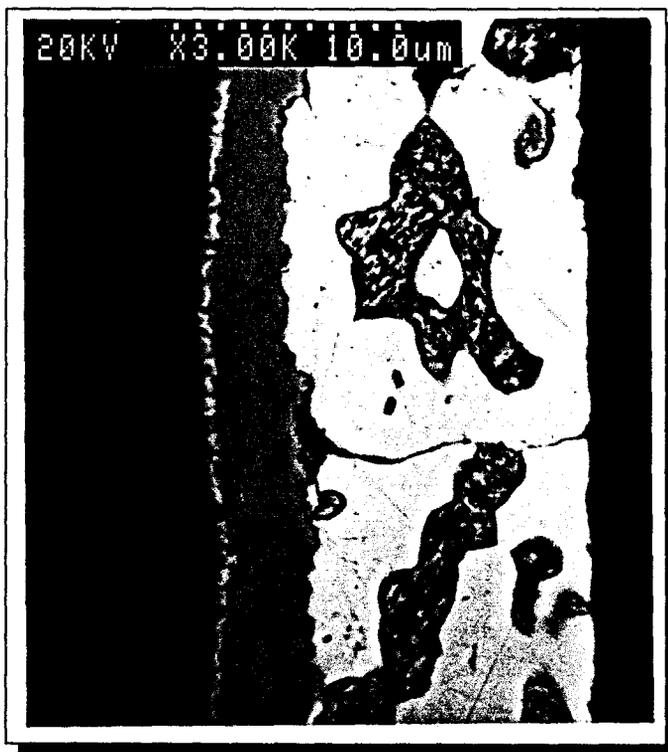
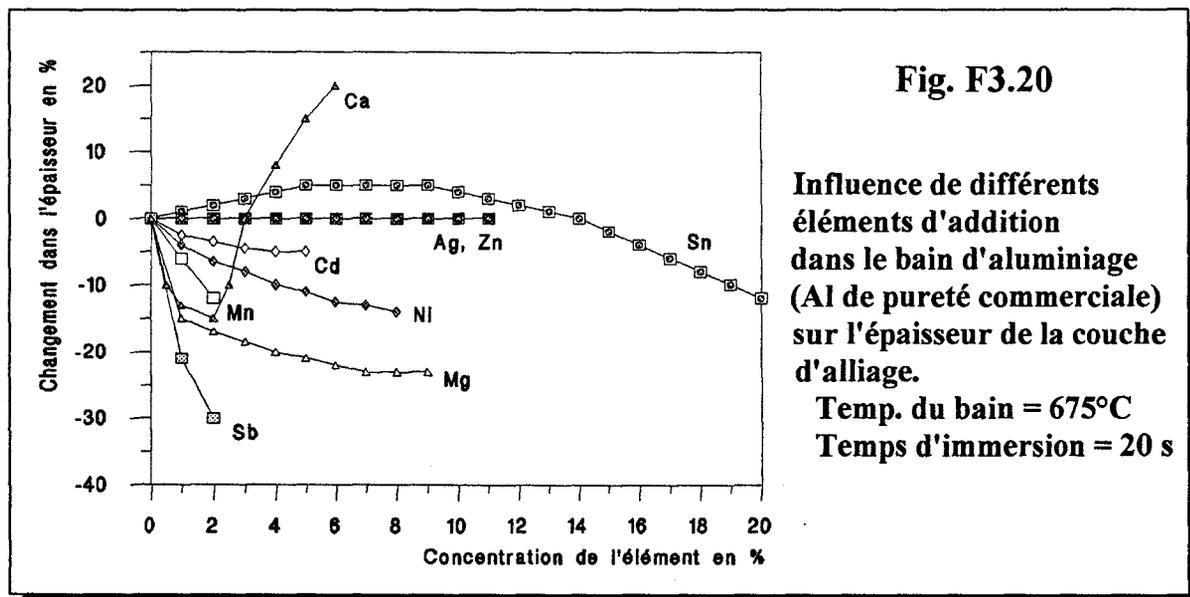
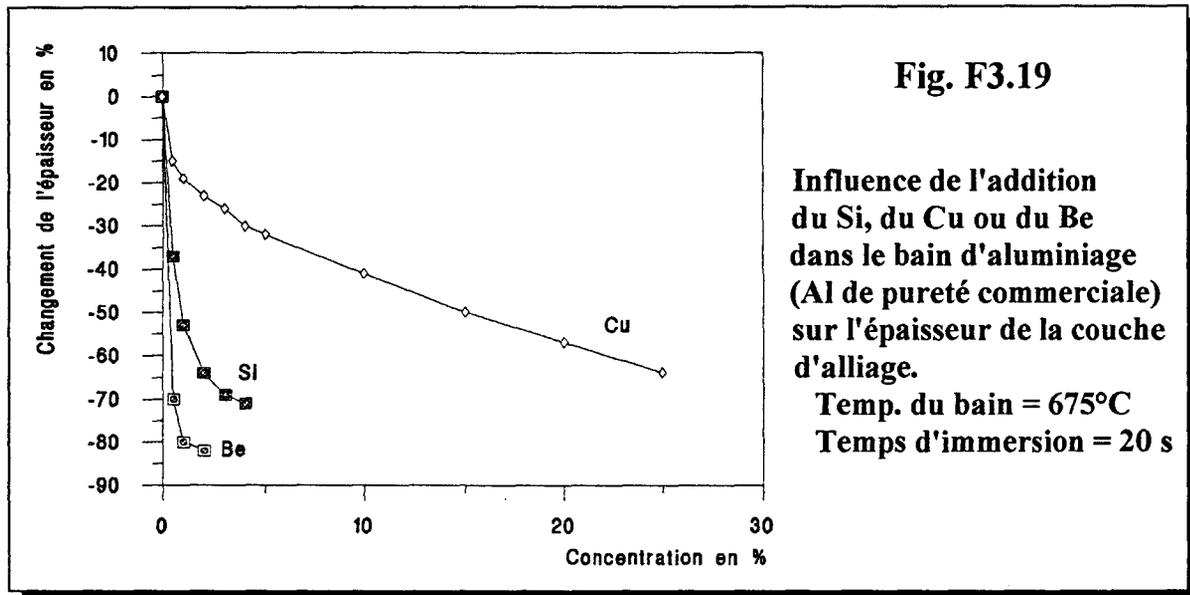


Photo P3.21 : Revêtement allié Zn-Sn

III.4.2 Inhibiteur de réaction

Etant donné la rapidité de réaction entre l'aluminium liquide et le fer, il est intéressant d'observer l'évolution de la croissance des intermétalliques en fonction de la présence d'éléments supplémentaires pouvant se substituer aux sites vacants existant dans Fe_2Al_5 , comme nous l'avons déjà signalé.

De nombreuses études ont été menées dans ce sens, les courbes des figures F3.19 et F3.20 en témoignent [51GIT].



III.4.2.1 Action de Si

A/ Rappels

Dans le cas de l'aluminage au trempé, l'influence de la teneur en silicium a été particulièrement étudiée. L'ajout de Si ralentit la croissance des intermétalliques et change la morphologie des couches d'alliages. Nous avons cherché à observer le même genre de phénomènes lors de l'application d'un mélange de poudres pures d'aluminium et de silicium.

Pour interpréter les résultats, nous avons repris les diagrammes binaires Fe-Al (fig. F3.2), Fe-Si (fig. F3.21), Al-Si (fig. F3.22), ainsi que le diagramme ternaire Fe-Al-Si.

Le fer et le silicium étant les principales impuretés dans l'aluminium, le système Fe-Al-Si a été intensivement étudié dans le domaine des faibles teneurs en Fe et en Si.

Mais dans notre cas, c'est le diagramme complet qui nous intéresse. Les travaux antérieurs, qui nous ont semblé les plus exploitables sont ceux de Rivlin, ainsi que ceux de Stefaniay. Ce diagramme a la particularité de comporter six composés ternaires (τ_1 à τ_6).

La figure F3.23 donne le diagramme ternaire Fe-Al-Si en pourcentages atomiques, déduit de la figure F1.2, pour une température inférieure à 577°C [81RIV].

[87STE] propose une coupe partielle à 600°C de ce même diagramme (fig.F3.24).

Nous n'avons malheureusement pas trouvé de proposition de diagramme pour une température de 680°C, température que nous avons choisi pour nos essais.

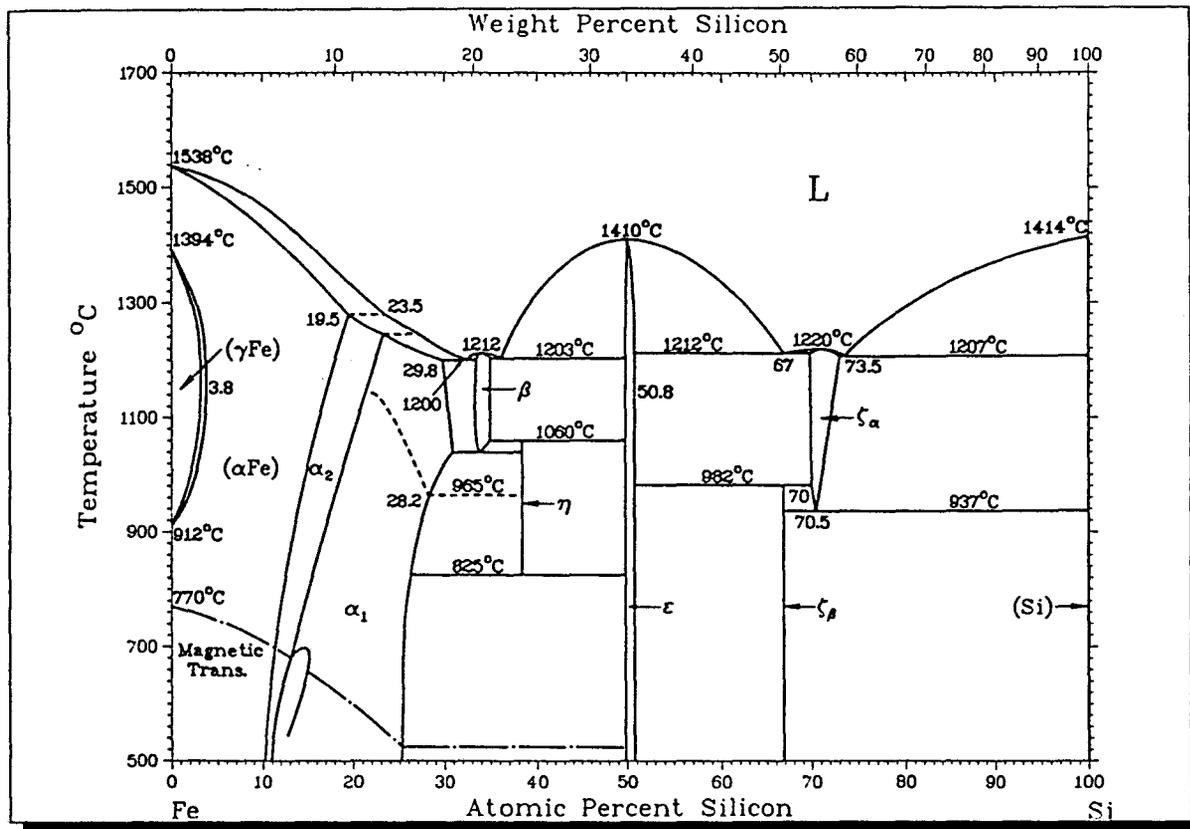


Fig. F3.21 : Diagramme Fe-Si d'après Kubaschewski

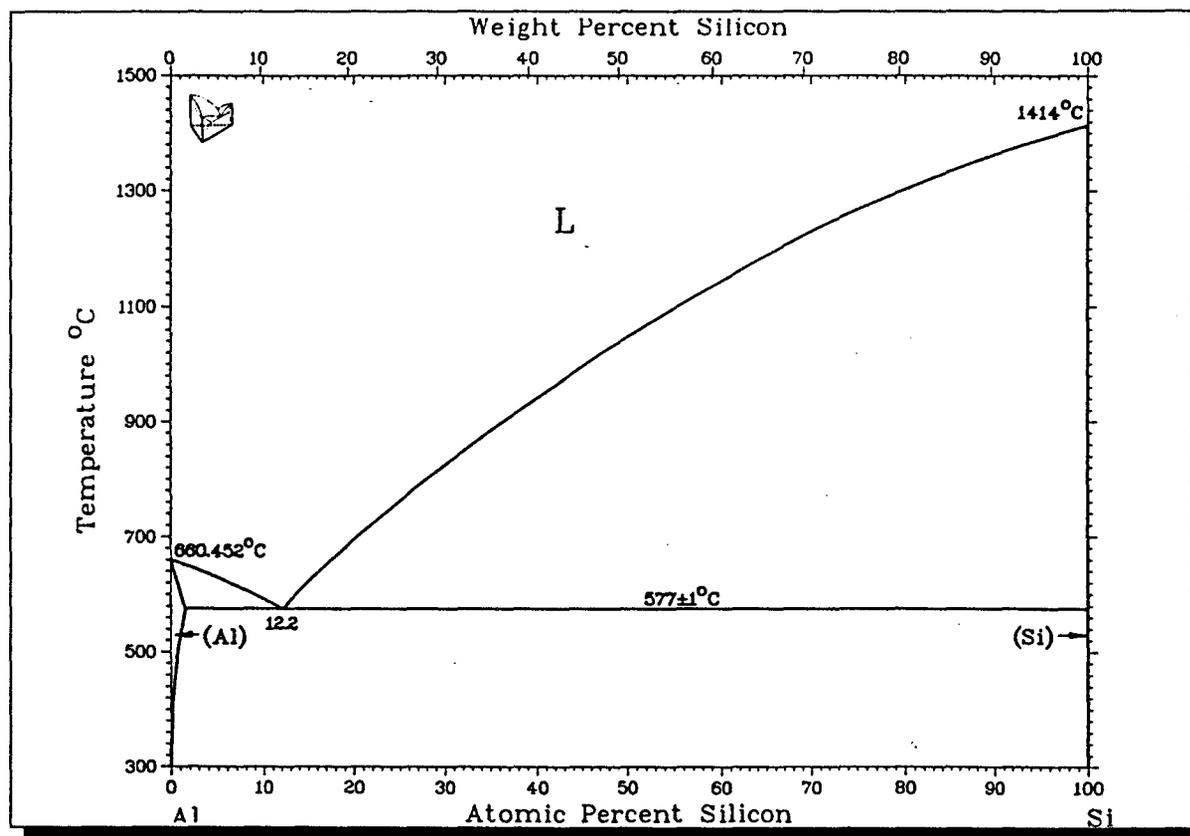


Fig. F3.22 : Diagramme Al-Si d'après Murray

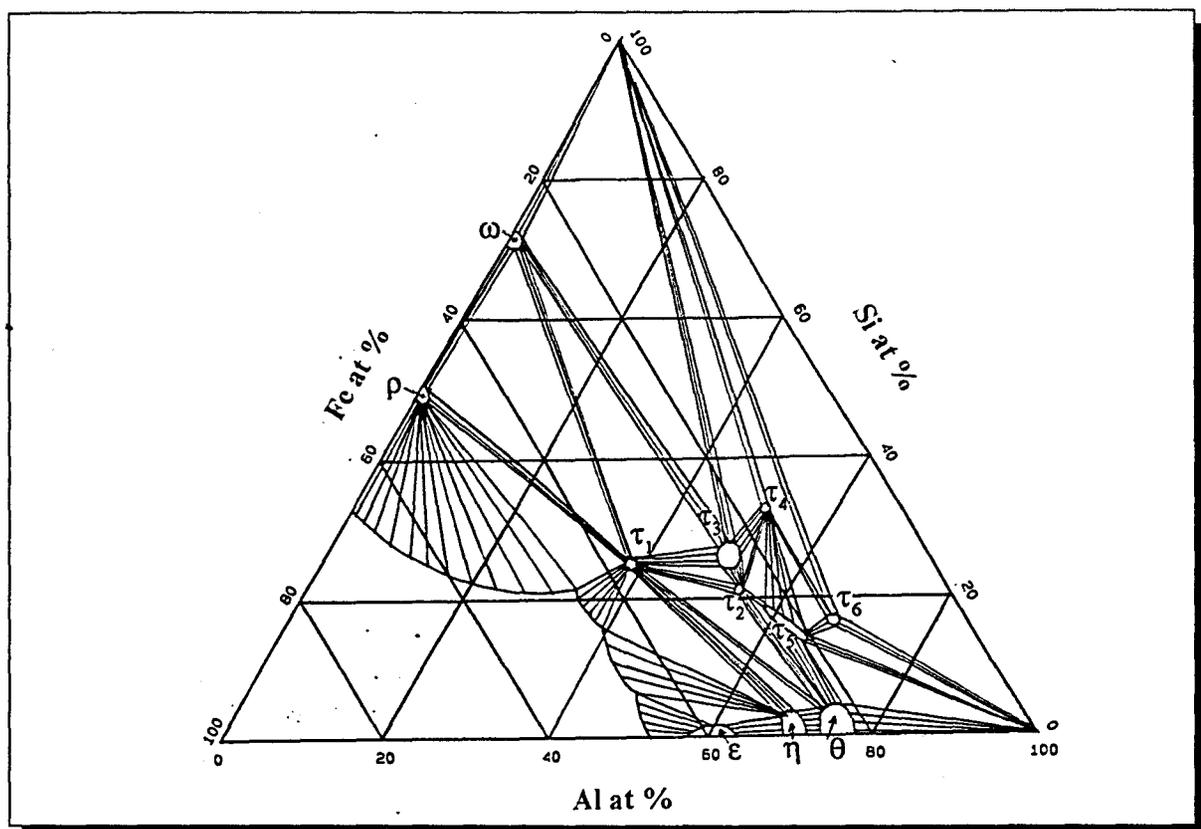


Fig. F3.23 : Diagramme Fe-Al-Si en pourcentage atomique d'après [81RIV]

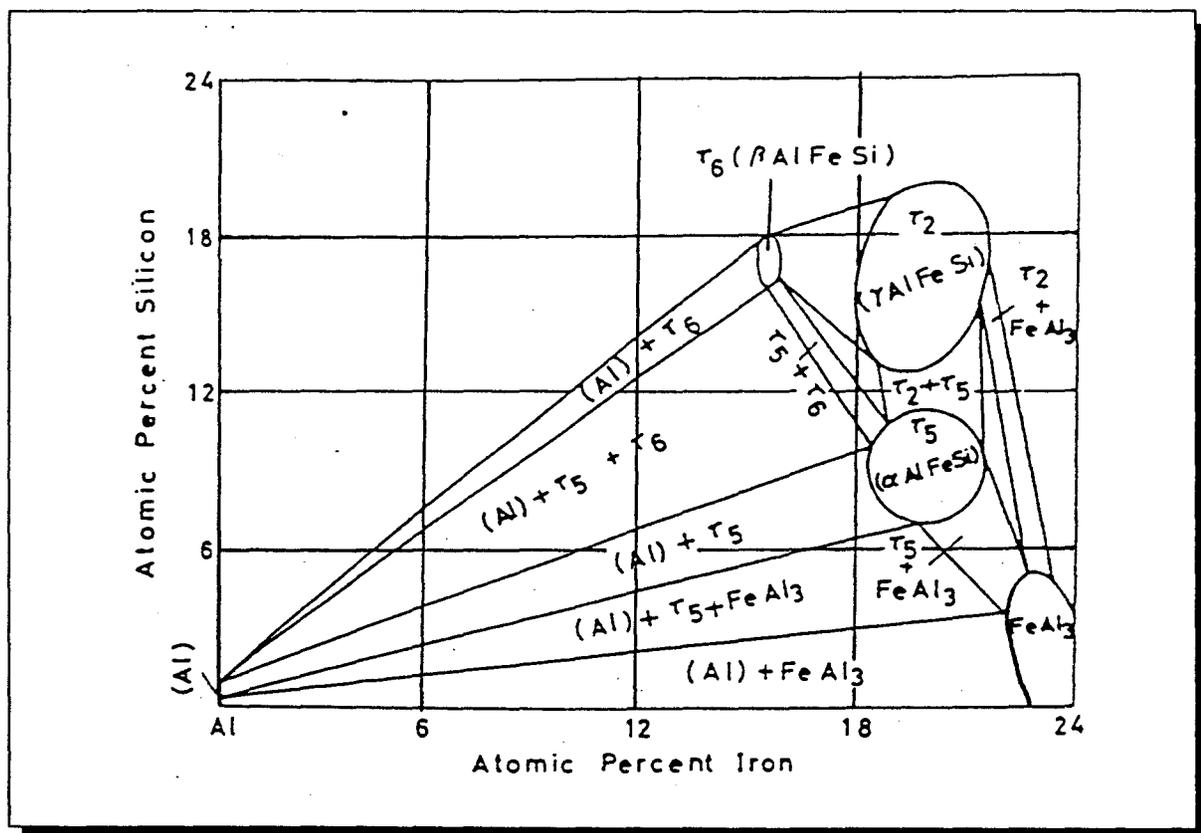


Fig. F3.24 : Coupe à 600°C du diagramme Fe-Al-Si d'après [87STE] (proposition)

B/ Expérimentations

Nous avons préparé des mélanges de poudres Al-Si à des teneurs en masse de silicium de 5, 10, 12, 20 et 25%.

Nous avons réalisé des essais de 30 secondes à une température réelle fixée de 680°C. Ces conditions ont été choisies pour observer les intermétalliques et limiter leur croissance.

En effet, étant données les épaisseurs déposées (~ 30 µm), pour des temps plus longs ou des températures plus élevées, nous nous serions heurtés à la transformation complète de la couche d'aluminium en intermétalliques; dans le cas notamment d'un échantillon témoin résultant d'un dépôt d'aluminium pur sur de l'acier à bas carbone. Ce qui aurait empêché toutes interprétations.

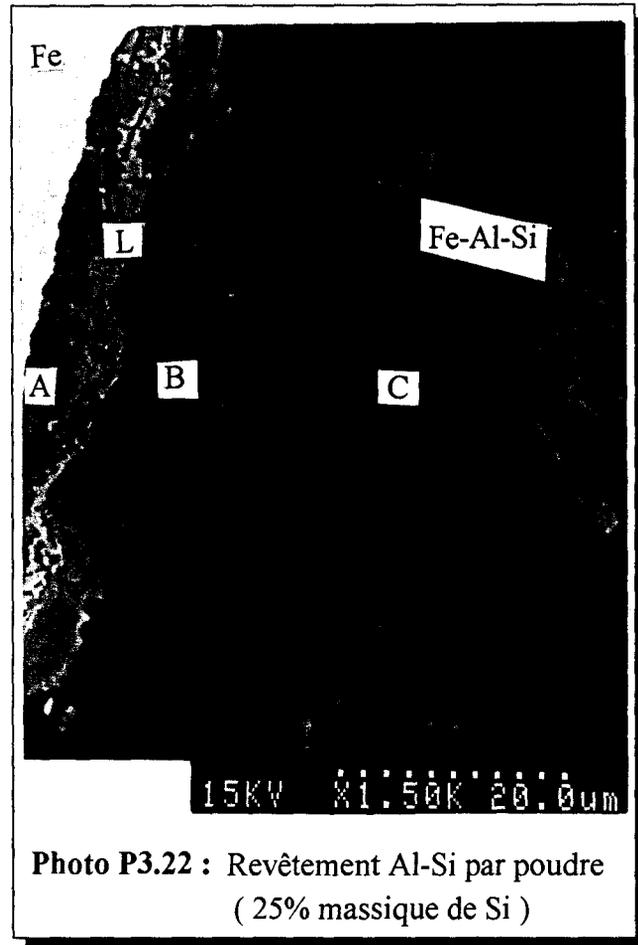
Nous constatons que la couche d'intermétalliques change de morphologie. Nous aboutissons à une interface acier-intermétalliques linéaire, comme dans le cas d'un traitement dans un bain d'alliage liquide. Par contre nous n'observons pas de différences flagrantes quant à la taille des intermétalliques, ce qui va à l'encontre des mesures réalisées dans le cas d'un traitement au trempé.

Nous pouvons essayer d'interpréter ces résultats en considérant qu'en fait nous ne sommes pas réellement devant une réaction liquide-solide, mais devant des phénomènes de diffusion faisant intervenir :

- une phase liquide d'aluminium,
- une phase liquide Al-Si résultant de la solubilité du silicium dans l'aluminium, ou même de la formation locale in-situ de l'eutectique ($\text{Al}_{88}\text{Si}_{12}$ - 577°C),
- et d'une phase solide de silicium n'ayant pas réagi avec l'aluminium.

Nous attirons votre attention sur le fait que localement nous pouvons nous trouver en présence de concentrations en silicium ne correspondant pas à la concentration de départ, ce qui complique encore les interprétations.

Nous obtenons globalement un revêtement multicouche (Photo P3.22).



En partant du substrat, nous rencontrons d'abord une couche (A) de type Fe_2Al_5 pouvant contenir jusqu'à 4%at de Si, un liseré (L) biphasé $FeAl_3+\tau_1$ (ou $Fe_2Al_5+\tau_1$), une couche (B) de type $FeAl_3$ pouvant contenir jusqu'à 5%at de Si, et enfin une dernière couche (C), surmontant le tout, constituée d'une matrice eutectique $Al_{88}Si_{12}$ renfermant divers précipités Fe-Al-Si.

En fonction de la teneur croissante en Si du mélange de poudres, nous remarquons, toute chose étant égale par ailleurs, que :

- l'épaisseur totale des couches intermétalliques (A+L+B) augmente, ce qui va donc à l'encontre des résultats obtenus au trempé,
- la composition de la couche A est constante,

- la composition du liseré L ne semble pas varier (mais sa faible taille rend difficile une analyse précise), par contre il se rapproche du substrat et se disperse avec l'augmentation de la teneur en Si,
- la couche B passe d'un composé FeAl_3 riche en Si à des composés ternaires de type τ_5 et τ_4 , en fonction des teneurs croissantes en Si,
- la couche C est constituée d'une matrice eutectique contenant des précipités de type τ_5 et τ_6 , et même des grains de Si ayant très peu réagi avec l'aluminium ($\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{98,5}$).

Nous avons reporté sur la figure F3.25 nos différents points d'analyse, ainsi que quelques chemins de diffusion. Comparativement à la figure F3.23, nous constatons la disparition de la phase ternaire τ_3 . Nous ne voyons pour l'instant comme explication de cette disparition, que le résultat d'un phénomène métastable à 680°C. Nous remarquons également à cette température un léger déplacement des composés ternaires, ainsi que l'apparition d'équilibres entre les phases τ_4 et τ_6 et l'eutectique Al-Si.

Pour des teneurs proches de l'eutectique Al-Si, nos revêtements ne présentent donc pas la même structure que les aluminés au trempé. Dans notre cas, doivent intervenir des questions de concentration, et de quantité de phase liquide (cf. traitement au dessus de la température eutectique).

Par curiosité, nous avons effectué des recuits (30 à 60 minutes à 450°C) d'aciers aluminés industriels de type I. Nous avons retrouvé les mêmes structures que celles que nous venons de présenter.

L'utilisation d'un mélange de poudres semble donc accélérer les phénomènes à l'interface substrat-dépôt. La taille des poudres, et donc leurs surfaces spécifiques, doivent être ici primordiales. L'étude complète, au niveau des Al-Si, reste à faire.

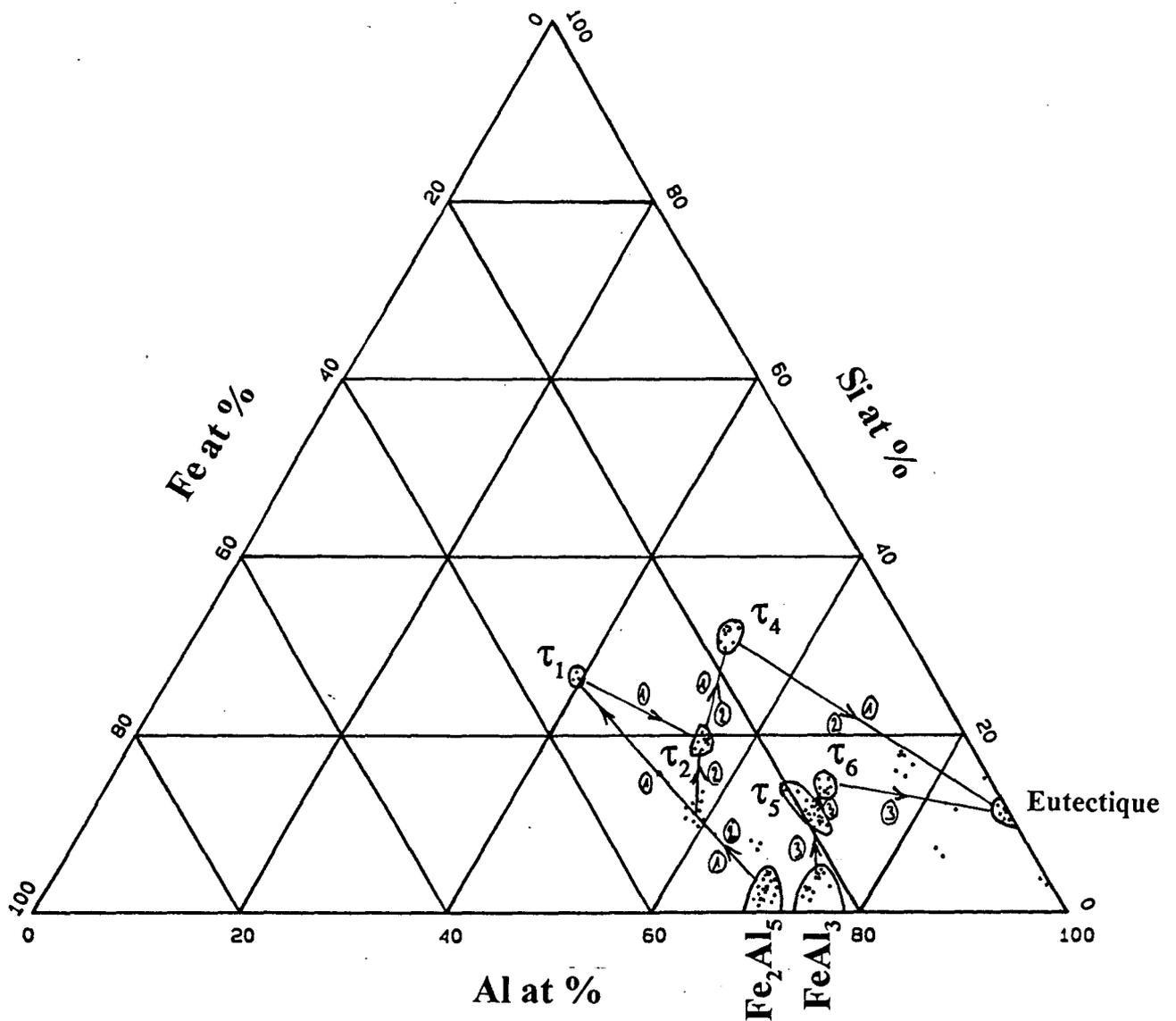


Fig. F3.25 : Proposition d'un diagramme Fe-Al-Si à 680°C,
 en fonction des points d'analyses et des chemins de diffusion.

III.4.2.2 Action du Cr

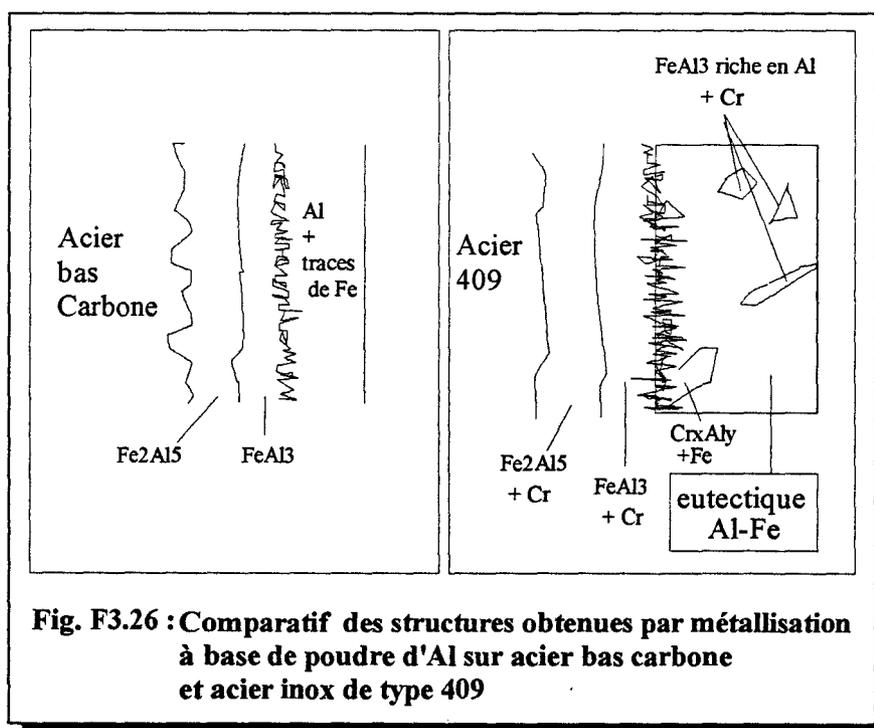
Pour voir l'action du chrome comme élément d'addition, nous avons cette fois utilisé un substrat d'acier à 11% de Cr (acier de type 409) qui est un acier inoxydable ferritique, sur lequel nous avons déposé de la poudre d'aluminium. L'ensemble a été traité 30 secondes à 680°C. L'apport d'un élément d'addition par le substrat nous amène à ne plus nous poser de questions quant à la concentration locale en Cr, contrairement à nos essais avec le silicium en poudre.

Nous trouvons dans la littérature [91ARI, 91KIL] que l'aluminisation des aciers inoxydables ferritiques conduit à l'obtention de couches riches en aluminium et souvent fragiles.

N'ayant pas à notre disposition d'échantillon de ce type obtenu au trempé, nous nous contenterons de donner les résultats des analyses, et de faire une comparaison entre ces essais et ceux menés sur acier à bas carbone.

Nous obtenons le même genre de structure qu'avec un acier à bas carbone, à ceci près (Fig. F3.26 et Photo P3.23) :

- qu'apparaissent des précipités dans le revêtement,
- que l'interface revêtement substrat est devenue linéaire (disparition de la structure digitée).



Le tableau T3.9 et la photo P3.23 donnent des analyses-types correspondant à des essais d'aluminisation par poudre sur l'acier 409.

Points	0	1	2	3	4	5	6	7	8
% Al	0(0)	54(71)	68(81)	77(87)	70(82)	72(84)	99(99)	97(98)	99(99)
% Fe	88(87)	40(25)	30(18)	7(4)	21(12)	19(10)	0,5(0.5)	3(2)	0,5(0.5)
% Cr	12(13)	6(4)	2(1)	16(9)	9(6)	9(6)	0,5(0.5)	0(0)	0,5(0.5)
composé	acier 409	Fe ₂ Al ₃ , riche en Cr	FeAl ₃ , riche en Al +Cr	CrAl ₃ , avec substitution du Cr par du Fe	Fe Al ₃ riche en Al et en Cr pauvre en Fe		Al	Eutectique Al-Fe riche en Fe	Al

% Massique (% Atomique)

Tableau T3.9 : Résultats d'analyses

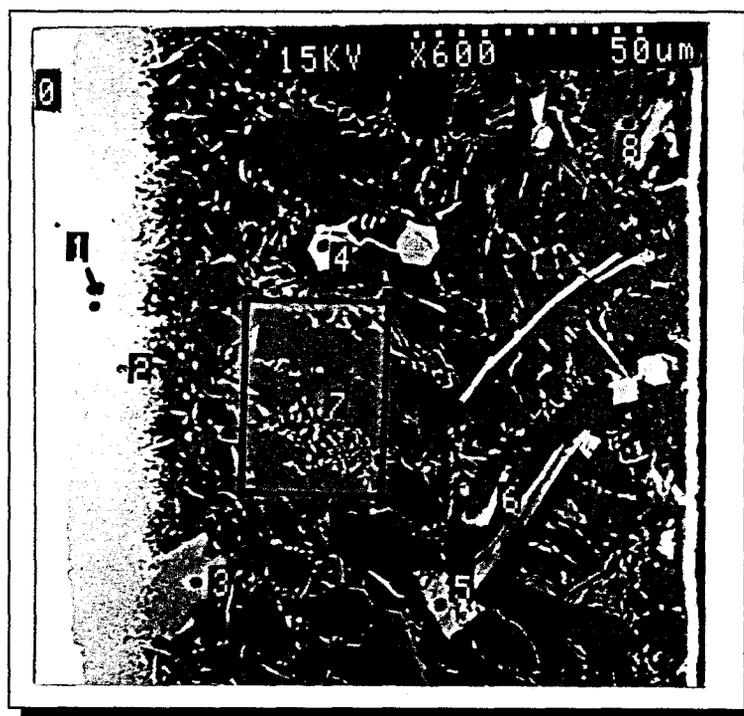


Photo P3.23 : Dépôt d'Al par poudre sur acier inoxydable ferritique (409)

680°C - 30 sec.

III.4.2.3 Action combinée de Cr et de Ni

Afin d'observer l'influence simultanée de deux éléments d'addition, nous avons réalisé un dépôt de poudre d'aluminium sur un acier inox de type 316. N'ayant encore une fois pas de renseignement sur ce type de revêtement réalisé au trempé (son existence est d'ailleurs douteuse), nous allons comparer nos résultats avec ceux obtenus par un traitement thermochimique de cémentation métallique.

A/ Aluminisation des aciers inoxydables

Les traitements thermochimiques de cémentation métalliques permettent un enrichissement superficiel d'un substrat métallique par un métal tiers [89GUI2].

Sur le plan technologique, ces traitements sont réalisés en boîte semi-étanche à haute température (habituellement entre 800 et 1000°C) sous protection d'hydrogène ou d'argon. Selon que les pièces à traiter sont en contact direct avec le ciment ou hors contact, on parle de traitement en caisse ou en gaz.

D'une façon générale, les différents ciments peuvent tous se décomposer en quatre "ingrédients" :

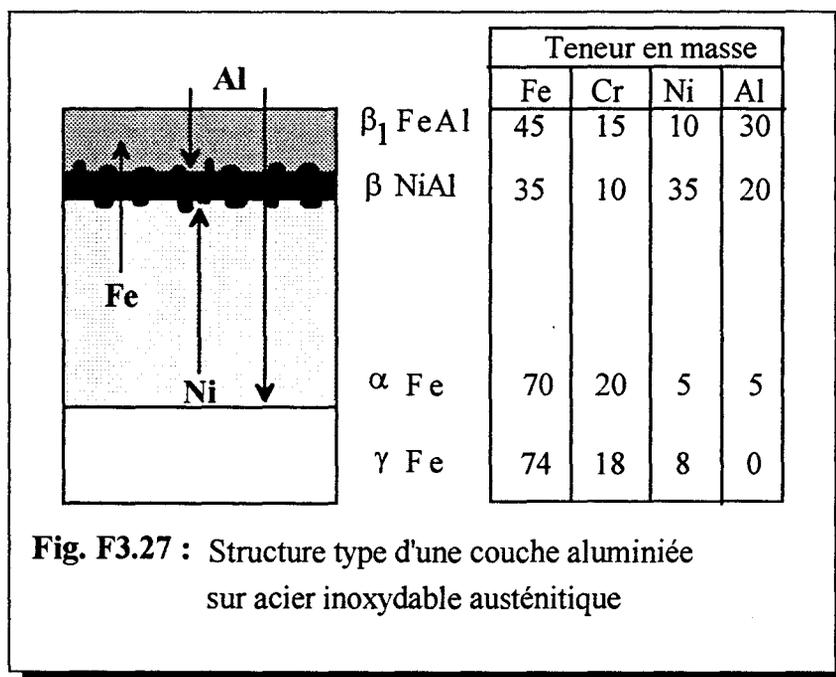
- le donneur, élément métallique le plus souvent en poudre fine, dont on souhaite le dépôt,
- l'activateur, dérivé halogéné (AlCl_3 , NH_4Cl ...) qui, après décomposition, assure le transport du donneur sous forme d'halogénure volatil,
- le modérateur (par exemple C) qui, allié au donneur, permet d'en contrôler l'activité,
- un diluant qui empêche le frittage du ciment dont il peut représenter plus de 50% en masse. Le plus souvent ce diluant est inerte sur le plan chimique (Al_2O_3 , MgO).

L'aluminisation des aciers inoxydables a connu ces dernières années un regain d'intérêt dans des secteurs variés :

- tenue en oxydation à haute température de brûleurs de turbine à gaz ou de réacteurs chimiques,
- tenue en corrosion à chaud pour équipement de gazéification du charbon,
- frottement dans le sodium liquide dans les centrales à neutrons rapides,
- barrière de diffusion de l'hydrogène d'enceintes de confinement pour fission thermonucléaire.

Mais la caractérisation des couches aluminées se heurte à la grande différence de vitesses de diffusion de l'aluminium dans les phases austénitiques et ferritiques.

L'aluminisation des aciers inox austénitiques, c'est-à-dire des aciers à 18-25% de chrome et 8-20% de nickel, donne naissance à une couche dans laquelle on peut habituellement distinguer trois zones (fig. F3.27)



- une zone externe de structure difficilement identifiable (FeAl_3 , Fe_2Al_5 ou FeAl) dont l'épaisseur dépasse difficilement $30\mu\text{m}$. Suivant l'activité en aluminium du ciment, cette zone peut, ou non, renfermer des inclusions du ciment;

- une zone intermédiaire, souvent assez fine ($\sim 5\mu\text{m}$) de structure βNiAl ; Cette zone s'édifie par co-diffusion de l'Al en provenance du ciment et du nickel en provenance du substrat. La grande stabilité thermodynamique de cette phase explique sa formation et l'accumulation de nickel qui en résulte;

- une zone diffusée interne dont l'épaisseur augmente avec le temps de diffusion et peut dépasser 150 μm . Cette zone présente une structure α ferritique résultant de la formation de la structure γ austénitique du substrat par enrichissement en aluminium au niveau de 5 à 8 %. L'aluminium en provenance du ciment diffuse rapidement au travers de cette zone et l'étape limitante de l'édification de la couche est la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ au niveau de l'interface interne de la couche et du substrat. Il faut signaler que cette interface peut échapper à une observation rapide de la couche et qu'une attaque métallographique préalable est conseillée.

Nous trouvons également dans la littérature des traitements d'aluminisation d'aciers austénitiques utilisant un dépôt électrolytique suivi d'un traitement thermique de diffusion [91ALD].

B/ Expérimentation

Nous avons réalisé différents traitements thermiques avec des températures et des temps de maintien compris respectivement entre 680 et 780°C, 0 et 60 secondes.

Nous avons obtenu, aux épaisseurs près, une structure identique pour tous les échantillons. La photo P3.24 en donne un exemple, et le tableau T3.10 donne les compositions des différents constituants rencontrés.

Nous voyons donc une première sous-couche coté fer, constituée de Fe_2Al_3 et FeAl_3 (difficilement discernables) chargés en Cr et Ni. Cette couche est surmontée d'une phase eutectique dans laquelle nous trouvons quelques précipités à des teneurs variables en Fe, Al, Cr et Ni.

Nous n'aboutissons donc pas à une structure similaire à celle obtenue par cémentation, l'inverse aurait été surprenant. Par contre, nous constatons encore une fois que le fait d'ajouter des éléments d'alliages change la morphologie de l'interface substrat-revêtement.

N'ayant pas d'élément de comparaison au niveau des caractéristiques physico-chimiques, nous n'avons pas poussé plus avant cette partie de l'étude.

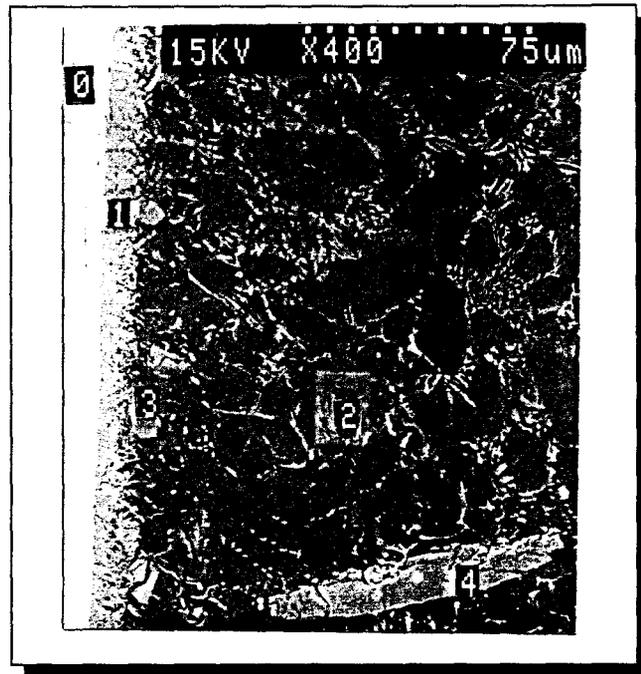


Photo P3.24 : Dépôt d'Al sur acier inoxydable (316)
780°C - 60 sec.

Points	0	1	2	3	4
% Al	0(0)	59(74.5)	93(96.5)	74.5(85.5)	68.5(82)
% Cr	17(18)	7.5(5)	0.5(0.5)	14.5(9)	8.5(5)
% Fe	68(67.5)	29(18)	4(2)	6.5(3.5)	18.5(10.5)
% Ni	12(11.5)	4.5(2.5)	2(1)	1(0.5)	2.5(1.5)
% Mn	2(2)	0(0)	0.25(0)	1(0.5)	0.5(0.5)
% Mo	1(1)	0(0)	0.25(0)	2.5(1)	1.5(0.5)
composé	inox 316	Fe_2Al_5 - $FeAl_3$	eutectique	$FeAl_3$ +Cr	Fe_2Al_5 +Cr+Ni

% Massique (% Atomique)

Tableau T3.10 : Analyses des constituants d'un dépôt d'Al par poudres
sur un acier inox de type 316

III.4.3 Revêtements Zn-Al: utilisation de poudres alliées

Actuellement, comme nous le signalions au chapitre I, des revêtements alliés Zn-Al sont produits industriellement au trempé. Parmi ces revêtements, les deux qui sont le plus développés sont le Galfan (5% en masse d'Al) et le Galvalume (55% masse d'Al). Il nous a donc semblé intéressant de réaliser la même nature de revêtements à partir de poudres, voire même d'élargir cette gamme. Nous avons alors pensé à utiliser des poudres alliées Zn-Al, ainsi que des mélanges de poudres pures de zinc et d'aluminium.

Bien que nous ayons constaté que les poudres alliées Zn-Al que nous possédions (c'est-à-dire celles à 5, 10, 15, 20 et 25% masse d'Al) n'étaient pas homogènes en composition, nous avons décidé de les utiliser dans un premier temps. Afin de mettre les chances de notre côté, et pouvoir comparer nos dépôts à ceux obtenus au trempé, nous avons choisi de commencer par la poudre à 5% en masse d'aluminium.

Un alliage à 5% en masse d'aluminium correspond à l'eutectique du diagramme Zn-Al. Nous pouvons donc nous attendre à avoir la fusion d'un tel alliage à la température donnée par ce même diagramme, c'est-à-dire à 381°C. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse thermique simple d'un compact de poudre. En nous basant donc sur ce résultat et sur les précédentes expérimentations menées sur les corps purs, nous avons commencé par appliquer une température proche de 400°C avec des temps de 0 à 180 secondes. Avec ce type de traitement thermique, nous n'avons pas obtenu de cohésion du revêtement. Nous avons réitéré nos essais à des températures plus élevées. Pour avoir croissance d'intermétalliques et donc cohésion substrat-dépôt, nous avons dû utiliser les mêmes cycles que pour de l'aluminium pur (700°C - 30 sec.). Nous devons nous trouver encore une fois devant un phénomène d'oxydation superficielle des grains.

Ne désirant plus cette fois faire une étude sur la diffusion, mais bien observer les structures obtenues dans le cas d'un dépôt d'une poudre de "type Galfan", nous avons décidé de porter l'ensemble substrat-revêtement pendant 30 secondes à une température de 700°C. Nous n'avons pas obtenu une structure de type Galfan [92CHE] mais une structure hétérogène, comme le montrent les photos P3.25 et P3.26.

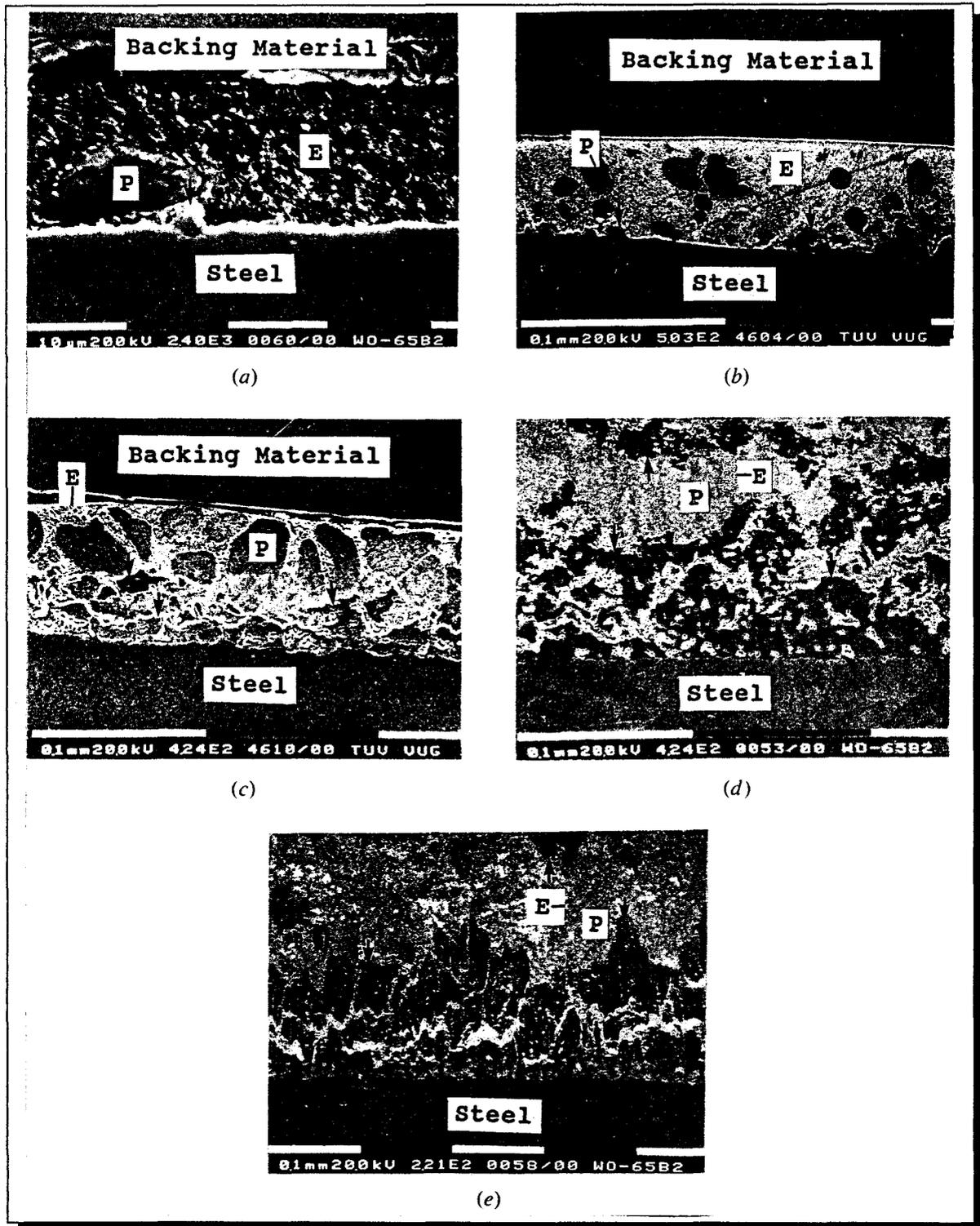


Photo P3.25 : [92CHE] Microstructure d'un acier à bas carbone *galvanisé* à 450°C (P est un Zn proeutectique, et E est la phase eutectique Zn-Al) : (a) immersion de 32 sec., la flèche indique l'intermétallique; (b) immersion de 128 sec., la flèche indique l'intermétallique; (c) immersion de 256 sec., l'intermétallique recouvre entièrement le substrat; (d) immersion de 512 sec.; (e) immersion de 4096 sec.



Photo P3.26 : Acier galvanisé à partir d'une poudre alliée Zn-Al à 5% massique d'Al
700°C - 30 sec.

Nous avons appliqué le même traitement aux différentes poudres alliées, c'est-à-dire une montée en température jusque 700°C, puis un palier de 30 secondes suivi par un traitement mécanique. Les résultats complets des essais sur les poudres alliées seront repris au chapitre IV et nous permettrons de proposer un diagramme Fe-Zn-Al à 700°C.

III.5 ESSAIS DE REALISATION DE POUDRES ALLIEES

Bien que ces essais aient été partiellement infructueux, il nous a semblé intéressant d'y faire mention.

La métallurgie des poudres ayant atteint ses lettres de noblesse, des études ont été menées récemment sur la réalisation de poudres alliées au moyen de systèmes chimiques [89COL, 92ARM] ou mécaniques [93FAI, 94NIU]. Dans le premier cas, on cherche à recouvrir une poudre Y d'un élément X, dans le second cas on essaie de lier intimement deux poudres X et Y.

Dans l'optique d'une industrialisation, nous avons donc cherché à obtenir des poudres alliées répondant à nos besoins.

III.5.1 Alliages mécaniques

Nous nous sommes heurté ici à des problèmes purement techniques. Nous avons tentés de mélanger dans un premier temps des poudres d'aluminium et de cuivre pour se rendre compte des phénomènes mécaniques. Pour cela nous avons fait des mélanges de poudres que nous avons dispersé dans un solvant, puis mélangé fortement à l'aide d'un broyeur par attrition.

Quelques essais, d'une durée allant de 30 minutes à 24 heures, ne nous ont pas permis d'obtenir le résultat escompté : nous avons juste pu observer quelques grains de cuivre lié légèrement au grain d'aluminium.

Prenant conscience de nos faibles moyens expérimentaux en ce qui concernent les mélanges, ainsi que l'absence totale de matériel adapté au traitement thermique d'homogénéisation, qui suit généralement ce type de traitement mécanique, nous avons décidé d'arrêter là nos essais d'alliages mécaniques.

III.5.2 Alliages chimiques

En utilisant la voie chimique nous espérons pouvoir réaliser correctement des alliages adéquates au dépôt. Nous avons décidé alors d'explorer deux méthodes :

- par déplacement chimique,
- par électrodéposition.

III.5.2.1 Par déplacement chimique

Comme pour le cuivrage chimique utilisé au chapitre II, pour caractériser la propreté du substrat, nous avons pratiqué un zingage par déplacement sur de la poudre d'aluminium.

Pour cela nous avons réalisé une solution de zincate, qui, pour un litre, contient :

- 150 g de soude,
- 25 g de cyanure de sodium,
- 50 g de cyanure de zinc,
- 4 g de cyanure de cuivre,
- 30 g de Sel de Seignette (Potassium Sodium L-Tartrate),
- 1 g de nitrate de sodium.

Nous avons alors introduit la poudre d'Al dans cette solution. Nous obtenons à cause de la soude une réaction violente. Une fois la réaction revenue au calme, nous filtrons l'ensemble avec un filtre papier. Nous obtenons un amalgame blanchâtre qui n'a plus rien à voir avec la poudre de départ.

Nous avons ensuite observé le résultat au MEB :

- en vue globale, en plaçant directement la "poudre" sur la platine,
- en coupe, après enrobage et polissage.

En regardant les photos P3.27 et P3.28, ainsi que l'analyse X (Photo P3.29 et tableau T3.11), nous nous apercevons que le dépôt est en fait constitué d'un mélange Zn-Cu, et qu'il est de nature pulvérulente.

Nous avons alors décidé d'éliminer la source de Cu de notre solution de zincate, et de recommencer notre expérimentation. Dans les mêmes conditions, nous obtenons un dépôt plus fin mais constitué uniquement de Zn (Photos P3.30 à P3.31). Nous avons atteint notre but.

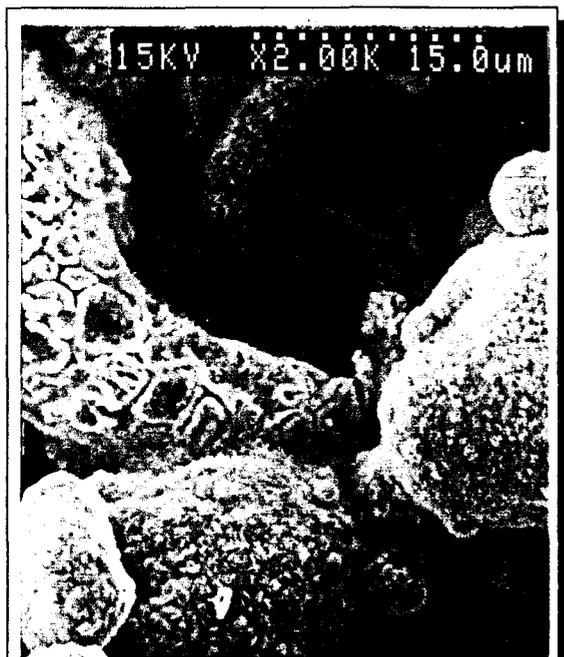


Photo P3.27 :
 Vue en volume d'une poudre d'Al
 revêtue à l'aide d'une solution de zincate



Photo P3.28 :
 Coupe d'une poudre d'Al revêtue
 à l'aide d'une solution de zincate

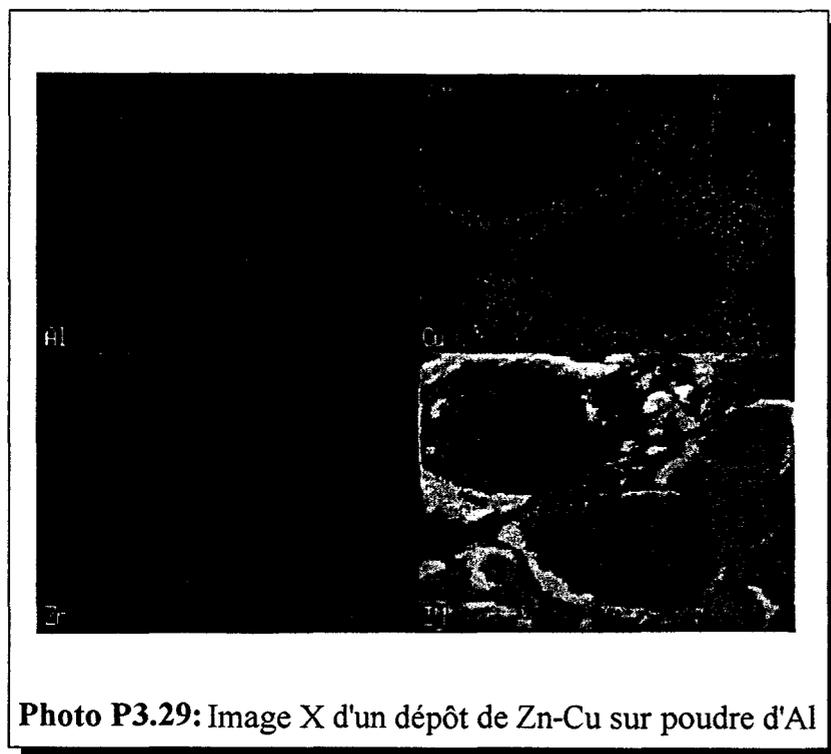


Photo P3.29: Image X d'un dépôt de Zn-Cu sur poudre d'Al

élément	%
Cu	15
Zn	85

Tableau T3.11 :
 Analyse du dépôt
 (% atomique)

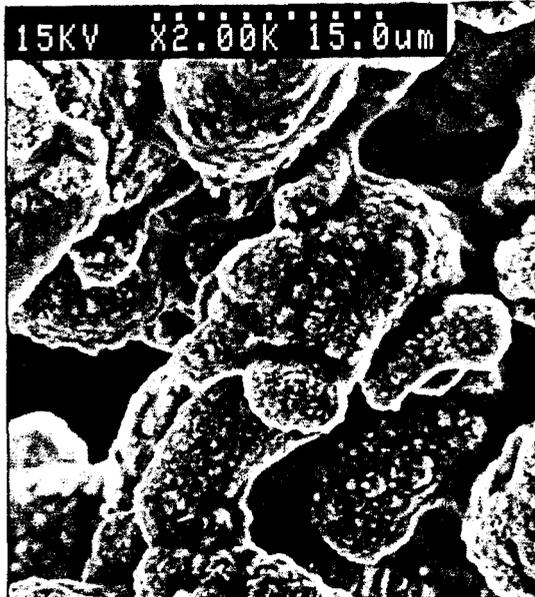


Photo P3.30 :
Vue en volume d'une poudre d'Al
revêtue à l'aide d'une solution de zincate
sans cuivre

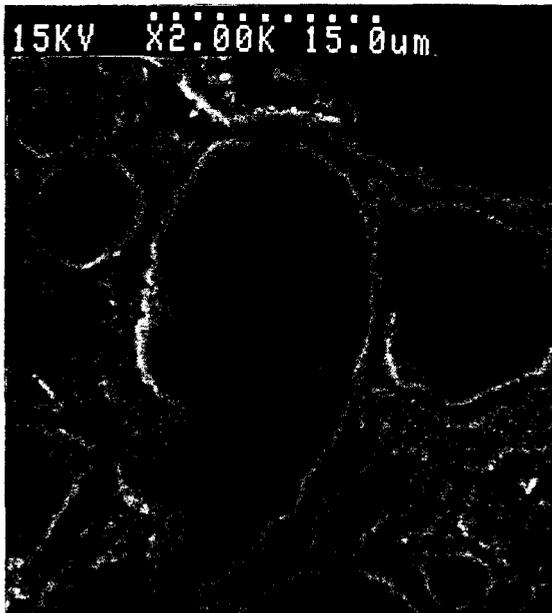


Photo P3.31 :
Coupe d'une poudre d'Al revêtue
à l'aide d'une solution de zincate
sans cuivre

III.5.2.2 Par électrodéposition

Nous avons poursuivi notre exploration de dépôts chimiques par des essais d'électrodéposition. Nous avons utilisé une solution de type professionnel.

Cette solution contient pour 1 litre :

- 850 ml d'eau,
- 10 g de ZnO,
- 120 g de soude,
- 4 cl de Protolux 650 (solution d'addition),
- 2 cl de Protolux 650 (brillanteur),
- 6 cl de Protolux 650 (solution de préparation).

Connaissant la forte réactivité entre l'aluminium et la soude, nous avons, dans un premier temps, introduit la poudre d'aluminium, dans cette solution, sans appliquer de tension. La photo P3.32 témoigne du résultat : nous sommes en présence d'un déplacement chimique, aboutissant à un dépôt pulvérulent.

Dans un deuxième temps nous avons placé la solution dans un récipient en inox, et l'avons agité à l'aide d'un barreau aimanté. Nous avons placé une barre de zinc dans la solution, avons appliqué une tension de 10 V entre le récipient et ladite barre, et avons introduit la poudre d'Al. Les photos P3.33 et P3.34 nous montrent que ce traitement n'aboutit pas à un revêtement total de la poudre, et va même jusqu'à créer des cavités dans les grains.

III.5.3 Utilisation d'une poudre revêtue

L'utilisation d'une solution de zincate sans cyanure de cuivre est donc la seule méthode qui nous ait donné le plus de satisfaction en terme de dépôt de zinc sur poudre d'aluminium. Malheureusement aucun dépôt de cette poudre revêtue n'a pu être réalisé sur substrat acier, pour des raisons d'application, que nous ne pouvons dévoiler.



15KV X2.00K 15.0um

Photo P3.32 :

Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide
d'une solution électrolytique de Zn sans tension



15KV X2.00K 15.0um

Photo P3.33 :

Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide
d'une solution électrolytique de Zn avec tension



15KV X1.00K 30um

Photo P3.34 :

Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide
d'une solution électrolytique de Zn avec tension

III.6 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Ce chapitre a montré de nouveau la nécessité de passer à l'état liquide pour avoir une réaction entre la poudre et le substrat.

Etant donnés les temps de traitement extrêmement courts, ainsi que l'anisothermie du procédé, nous sommes en présence de phénomènes métastables.

L'étude du dépôt de deux corps purs, le zinc et l'aluminium, a démontré que nous ne pouvons pas faire de généralités quant à l'interaction d'une poudre métallique et d'un substrat en acier. Les structures obtenues pour un élément X en terme de nature de phases développées, et d'épaisseurs, sont en effet fonction :

- de la température,
- des vitesses de montée en température,
- du diagramme Fe-X (stabilité des phases intermétalliques, domaine d'existence de ces phases),
- de la réactivité de l'élément X vis-à-vis du fer.

D'ailleurs cette même réactivité influence directement la température de traitement ainsi que la morphologie des différentes couches formées (cf. croissance digitée du Fe_2Al_5).

Dans le cas du zinc nous n'avons pas retrouvé exactement les structures du trempé, mais plutôt celles d'un galvannealing. Nous pouvons donc obtenir une multitude de structures ayant chacune leurs propriétés.

Pour l'aluminium par contre, nos revêtements peuvent avoir les mêmes caractéristiques qu'un aluminé industriel, au niveau structure et propriétés physico-chimiques.

Les calculs de cinétique, au niveau des dépôts de zinc, ont permis de déterminer que nous avons dans un premier temps saturation de la couche en fer puis diffusion en volume.

L'étude de l'influence d'éléments d'addition, au niveau du dépôt d'aluminium, a révélé la difficulté d'interprétation des différents phénomènes à l'interface substrat-poudre.

Au niveau des dépôts d'alliage, nous n'avons pas obtenu de revêtements homogènes en composition. Nous préconisons pour l'avenir l'utilisation d'une poudre alliée dont chaque grain présenterait la même composition, poudre que nous n'avons pas à notre disposition lors de nos essais.

CHAPITRE IV

LE DIAGRAMME Fe-Zn-Al A 700°C

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

	Page/Chap.
IV.1 INTRODUCTION	3
IV.2 EXPERIMENTATIONS ET ANALYSES	4
IV.2.1 Expérimentations	4
IV.2.2 Observations et analyses	4
IV.2.2.1 Observations	4
IV.2.2.2 Méthodes analytiques	6
IV.2.2.3 Résultats	8
IV.3 PROPOSITION D'UN DIAGRAMME Fe-Zn-Al à 700°C	11
IV.3.1 Représentation	11
IV.3.2 Interprétations	12
IV.4 LE DIAGRAMME CALCULE	14
IV.4.1 Principes du calcul d'un diagramme	14
IV.4.2 Calcul du diagramme Fe-Zn-Al à 700°C	15
IV.4.2.1 Système Fe-Al	15
IV.4.2.2 Système Fe-Zn	18
IV.4.2.3 Système Al-Zn	20
IV.5 COMPARATIF AVEC D'AUTRES RESULTATS DE LABORATOIRE	23
IV.5.1 Essais à 450°C	23
IV.5.2 Essais à 600°C	24
IV.6 CONCLUSION DU CHAPITRE IV	26

IV.1 INTRODUCTION

Contrairement aux deux chapitres précédents qui avaient pour thème l'explication des phénomènes régissant les interactions entre des poudres métalliques et un substrat en acier sous l'effet d'un traitement thermique, le chapitre IV essaie de tirer profit des différents essais réalisés à partir de poudres alliées Zn-Al pour proposer un diagramme Fe-Zn-Al à 700°C.

Nous commencerons donc par exposer les résultats obtenus avec ces poudres lors d'un traitement thermique comportant une montée en température jusque 700°C, suivi par un palier de 30 secondes et d'un refroidissement brutal obtenu par un laminage entre deux cylindres froids. Nous préciserons les structures obtenues ainsi que les résultats des analyses EDS correspondantes. Nous discuterons de la nécessité d'apporter une correction à ces analyses. Nous compléterons ces analyses par l'étude des chemins de diffusion.

Nous proposerons alors un diagramme Fe-Zn-Al à 700°C. Nous expliquerons pourquoi nous devons considérer ce diagramme comme un diagramme métastable.

Des calculs thermodynamiques nous permettront de tracer un diagramme stable Fe-Zn-Al à 700°C, et pouvoir le comparer avec les résultats expérimentaux.

En dernier lieu nous ferons un comparatif entre nos résultats et ceux obtenus au laboratoire de Métallurgie Physique de Lille.

IV.2 EXPERIMENTATIONS ET ANALYSES

Dans tout ce qui suit, nous conviendrons d'affecter à une même lettre la même structure, à savoir : α pour *cubique centré*, γ pour *cubique à faces centrées*, η pour *hexagonal compact*.

Ainsi la structure stable de Al solide est la structure α , tandis que la structure stable du Zn solide est la structure η .

IV.2.1 Expérimentations

Nous rappelons qu'à l'origine les expériences présentées ici devaient servir à l'étude de l'influence du taux d'aluminium sur l'évolution structurale d'un dépôt de poudres alliées Zn-Al. Nous avons de ce fait réalisé à des fins comparatives le même traitement thermique et mécanique sur des dépôts de Zn, d'Al et d'alliages Zn-Al à des teneurs massiques en Al de 5, 10, 15, 20 et 25 %.

Nous avons donc décidé, pour palier au problème de la couche d'oxyde entourant chaque grain, de porter l'ensemble substrat-revêtement à une température de 700°C afin de passer totalement en phase liquide quelle que soit la teneur en aluminium.

Le cycle thermique utilisé comporte donc une montée en température à la vitesse moyenne de 450°C.mn⁻¹ jusque 700°C, suivie par un palier de 30 secondes et d'un refroidissement brutal. Ce refroidissement brutal, obtenu par laminage entre deux cylindres froids, permet de figer la structure.

IV.2.2 Observations et analyses

IV.2.2.1 Observations

Exceptés pour les dépôts de corps purs (Zn et Al), qui présentent les structures "habituelles" exposées au chapitre III, nous obtenons les mêmes morphologies hétérogènes quelle que soit la teneur en aluminium de la poudre utilisée, avec une petite restriction pour l'alliage à 25% en masse d'Al qui présente peu de zones Γ - η , mais nous y reviendrons. Les photos P4.1 et P4.2 sont représentatives des dépôts obtenus.

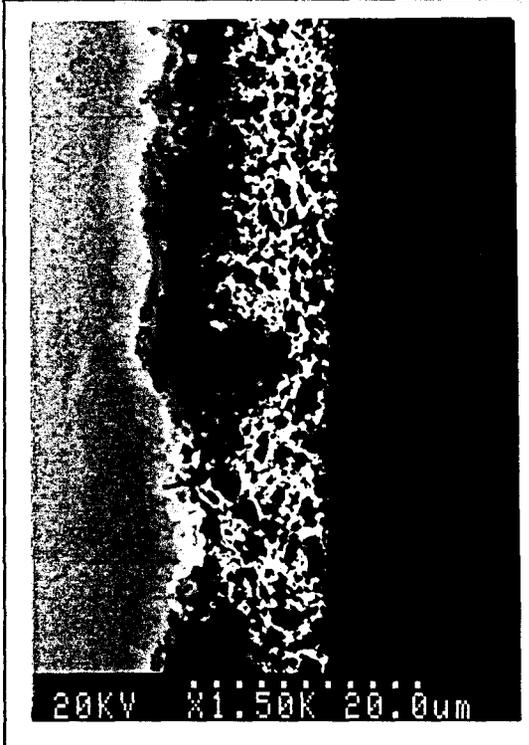


Photo P4.2 :
Revêtement type pour des teneurs en Al
inférieures à 25% massique

Photo P4.1 :
Revêtement type pour une teneur en Al
de 25% massique

IV.2.2.2 Méthodes analytiques

Les échantillons sont examinés par microscopie optique et électronique. L'identification des couches et précipités observés se fera par analyse EDS. Les analyses X n'ont en effet pas donné de résultats exploitables.

Déterminer de façon précise des concentrations d'aluminium dans un environnement de fer, ou de composés Fe-Zn, présente certaines difficultés. Nous avons été amenés à corriger les concentrations fournies par le calculateur associé à notre microsonde.

Nous allons faire une présentation rapide de cette supercorrection.

L'intensité X , I_A , engendrée dans une raie caractéristique de l'élément A par un petit volume dv de matière irradiée par un faisceau d'électrons d'énergie E_0 , ne dépend que du nombre d'atomes de A présents dans le volume dv . Pour passer de ce concept à la mesure réelle, il faut tenir compte de plusieurs phénomènes dont la détermination et la quantification constituent la théorie des corrections. L'application de ces corrections à la concentration apparente mesurée permet de déterminer la concentration vraie.

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

Deux types de méthodes de correction peuvent être envisagés suivant que l'on choisisse, pour caractériser le parcours des électrons dans la matière, le modèle des trajectoires moyennes (méthode ZAF) ou celui des trajectoires individuelles (méthode de Monte-Carlo). C'est la première méthode qui est utilisée par notre système d'analyse.

A partir de la concentration apparente k_A , la concentration vraie C_A est calculée en faisant intervenir les facteurs correctifs dont les effets sont relatifs au nombre atomique (Z), à l'absorption (A) et à la fluorescence (F). C'est le terme (A) qui est reconsidéré dans notre supercorrection appelée "SUPERZAF".

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

Si $f(\chi)$ est le facteur d'absorption, la forme générale de l'intensité du rayonnement émergent sous l'angle t est donnée par la relation : $I_A^\theta = I_A^\circ f(\chi_A)$.

L'expression généralement utilisée dans la méthode ZAF est celle donnée par PHILIBERT, déduite de la forme analytique obtenue par $\phi(\rho Z)$ [63PHI, 64PHI].

$F(\chi)$, la transformée de Laplace de la fonction $\varphi(\rho Z)$, s'écrit :

$$F(\chi) = \frac{1}{1 + h(1 + \chi/\sigma)} \left[\frac{1}{1 + \chi/\sigma} + \underbrace{\left(h \frac{R_0}{R_\infty} \right)}_{\text{Terme T}} \right]$$

Le terme T est négligé dans l'application ZAF.

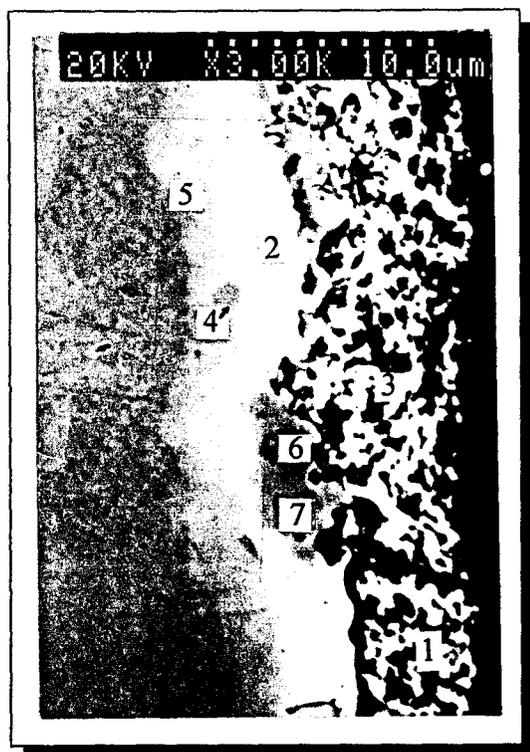
Négliger le paramètre R_0 , égal à $\varphi(0)$ l'ionisation superficielle, revient à négliger l'apport de la surface dans l'émission globale de la cible. Lorsque l'absorption est faible, cette approximation est parfaitement valable. Par contre, elle ne l'est plus lorsque l'absorption est élevée. Dans ce cas, les photons émis en profondeur sont rapidement absorbés et contribuent peu au rayonnement total émergent, alors qu'au contraire l'apport de ces couches superficielles devient prépondérant.

Les photons X, émis par les atomes d'aluminium en profondeur, sont fortement absorbés, et l'analyse quantitative de cet élément dans un environnement Fe-Zn nécessite la prise en compte du terme T. Ce qui justifie notre supercorrection dont l'application conduit à minorer d'environ 10% les concentrations en aluminium données par le calculateur de la sonde après correction ZAF.

La dite supercorrection, basée sur les travaux de J. RUSTE, a fait l'objet d'un programme informatique déjà utilisé par J.C. TISSIER [76RUS, 77RUS, 91TIS]. Cette recorection nécessite le transfert manuel des résultats d'analyse sur un ordinateur de type IBM PC, afin de pouvoir être traités puis utilisés pour de multiples représentations graphiques (profils de concentration, diagramme ternaire...).

Nous présentons dans les pages qui vont suivre, les résultats d'analyse de quelques pointés et chemins de diffusion réalisés sur nos échantillons.

IV.2.2.3 Résultats

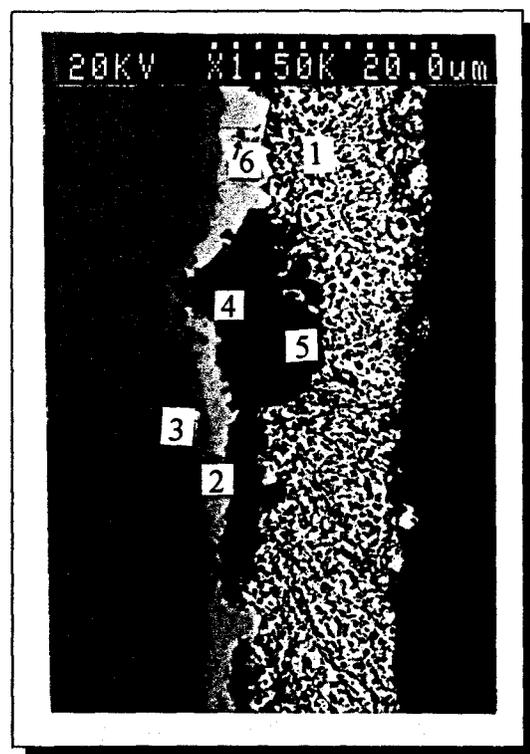


Point	Al	Fe	Zn
1	48,7	2	49,3
2	1	30	69
3	40	2	58
4	1	72	27
5	0,5	72,5	27
6	12	69	19
7	22	65	13

% atomique

Tableau T4.1 : Résultats d'analyse

Photo P4.3 : Revêtement à 5% massique d'Al



Point	Al	Fe	Zn
1	22,5	0	77,5
2	2	29	69
3	1	72	27
4	22	71	7
5	60	28	12
6	5	61,5	33,5

% atomique

Tableau T4.2 : Résultats d'analyse

Photo P4.4 : Revêtement à 10% massique d'Al

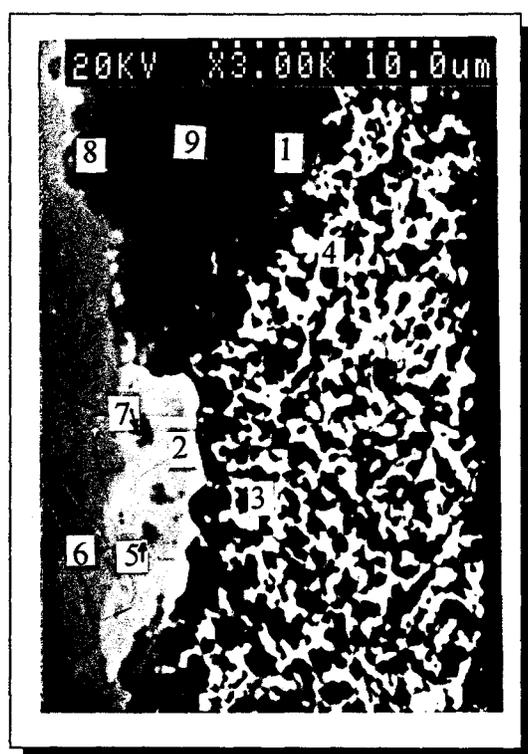


Photo P4.5 : Revêtement à 15% massique d'Al

Point	Al	Fe	Zn
1	62	27	11
2	1	35	64
3	34,5	3	62,5
4	40	2,5	57,5
5	1	71	28
6	0	84	16
7	3	65	32
8	20,5	74	5,5
9	60	28,5	11,5

% atomique

Tableau T4.3 : Résultats d'analyse

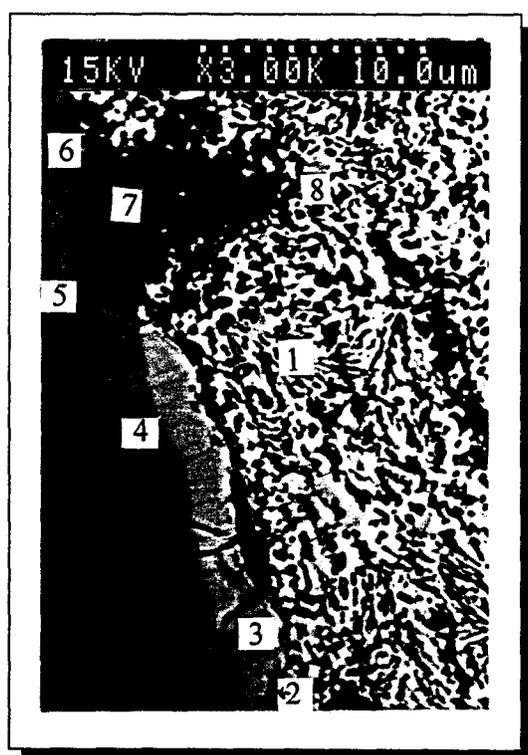
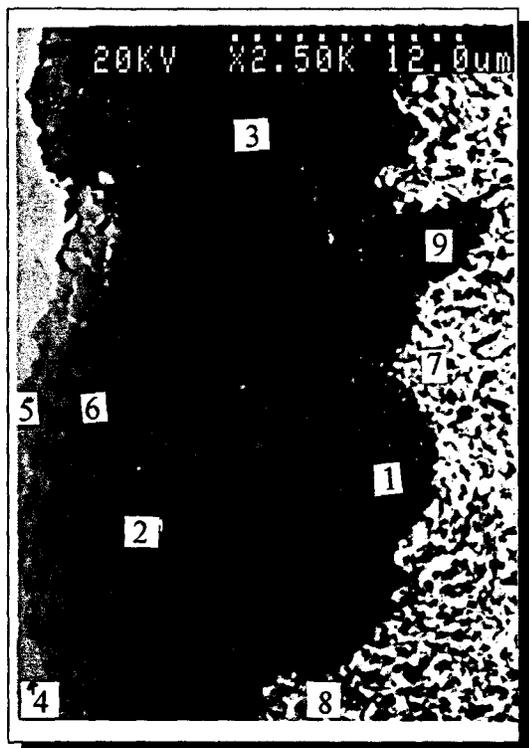


Photo P4.6 : Revêtement à 20% massique d'Al

Point	Al	Fe	Zn
1	23	2	75
2	18	72,5	9,5
3	1,5	29	69,5
4	0	76	24
5	4,5	75,5	20
6	34,5	62	3,5
7	60	27,5	12,5
8	19	2	79

% atomique

Tableau T4.4 : Résultats d'analyse



Point	Al	Fe	Zn
1	75	20	5
2	65	27	8
3	75	22	3
4	12,5	75	12,5
5	48,5	48,5	3
6	64	28	8
7	41	1	58
8	45	2	53
9	82	1	17

% atomique

Tableau T4.5 : Résultats d'analyse

Photo P4.7 : Revêtement à 25% massique d'Al

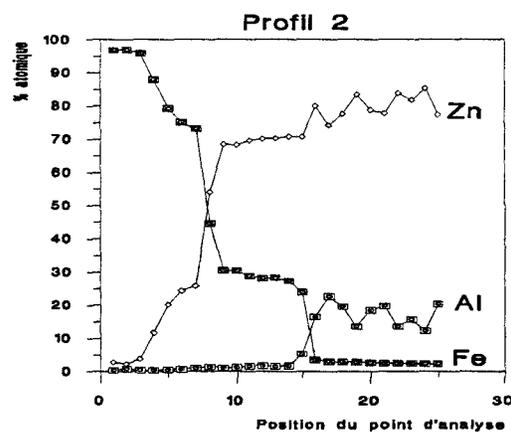
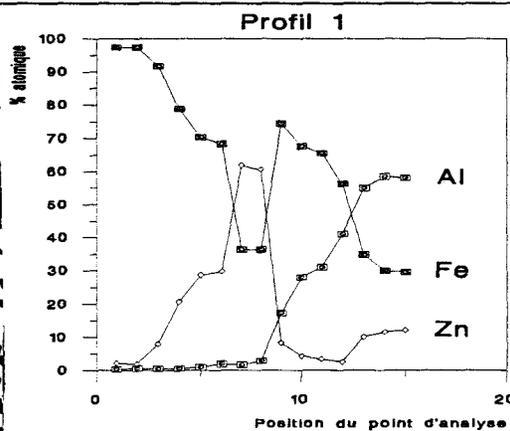
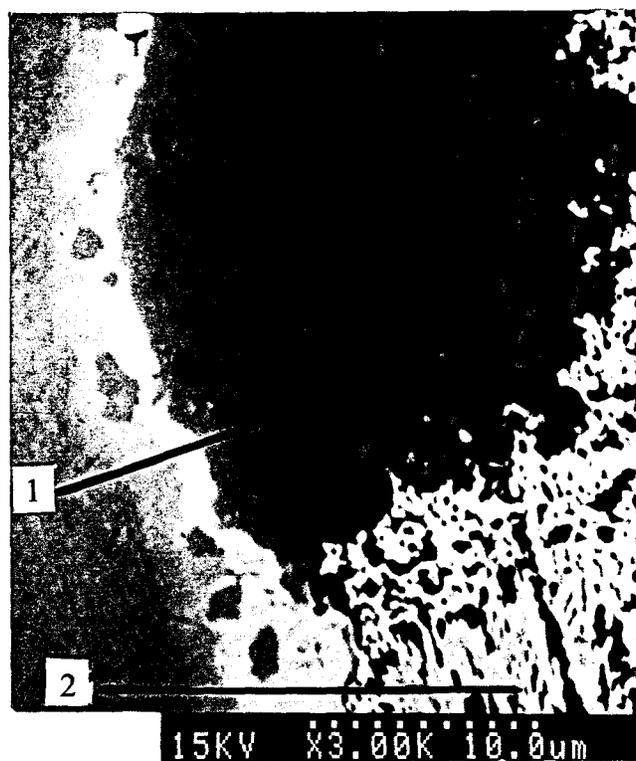


Photo P4.8 : Revêtement à 10% d'Al
et profils d'analyse correspondants

IV.3 PROPOSITION D'UN DIAGRAMME Fe-Zn-Al à 700°C

IV.3.1 Représentation

Suite à l'obtention des différents revêtements à base de poudres alliées Zn-Al, nous avons regroupé les analyses sur un même diagramme ternaire. Nous y avons adjoint également les chemins de diffusion afin de cerner les différents "équilibres" en présence.

Voici ce que nous obtenons :

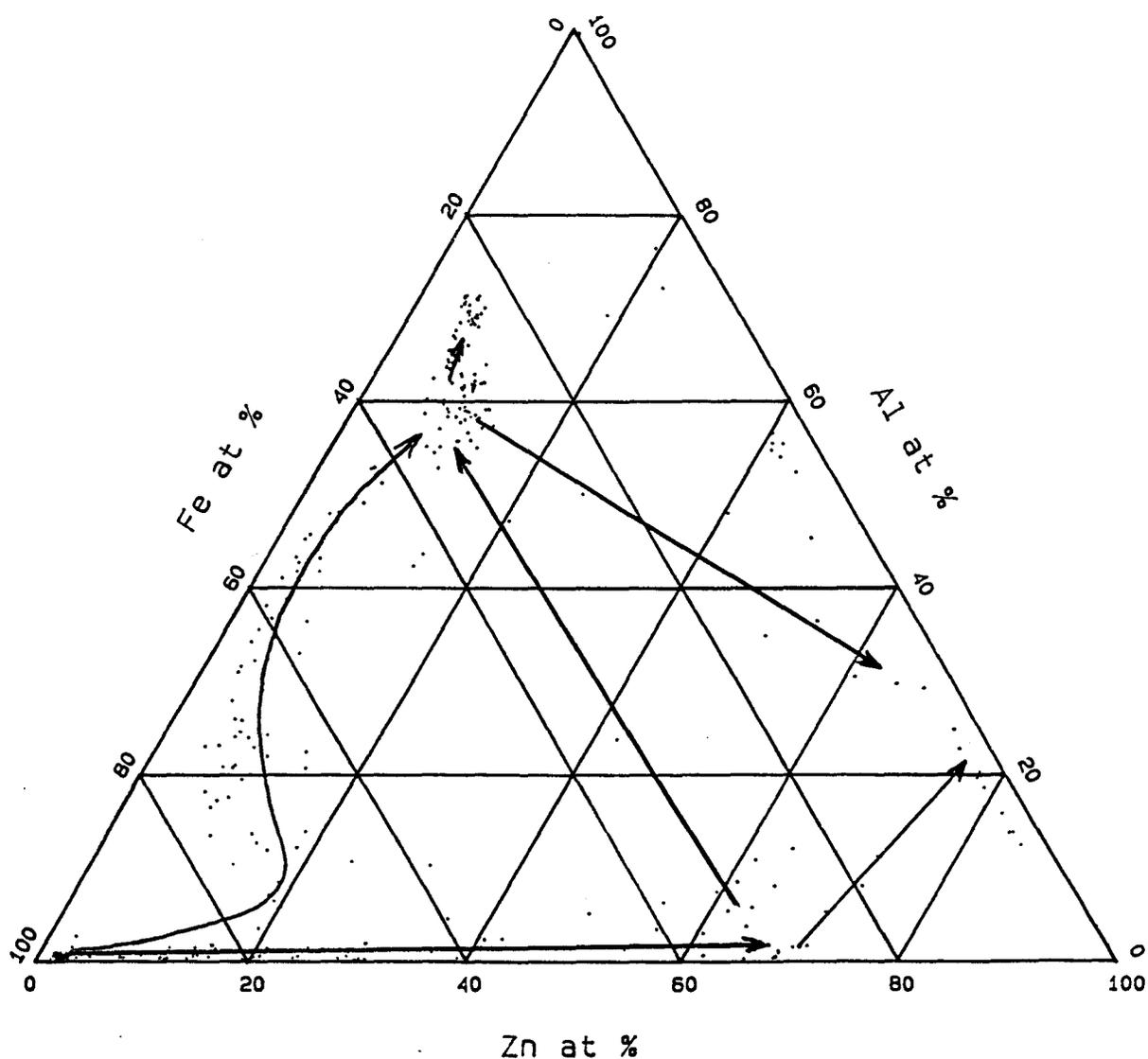


Fig. F4.1 : Représentation des points d'analyses et des différents chemins de diffusion obtenus à partir des dépôts de poudres alliées Zn-Al pour des teneurs massiques de 5, 10, 15, 20 et 25% en Al

IV.3.2 Interprétations

Etant donnée la rapidité du traitement, à la fois lors de la montée et surtout lors de la descente en température, nous ne pouvons observer que des phénomènes métastables.

Voici les différentes observations que nous pouvons tirer de ce diagramme :

* Au niveau des composés fer-zinc, nous ne trouvons que Γ , ce qui était prévisible pour une température de traitement de 700°C. Nous rappelons que ζ et δ disparaissent respectivement à 530 et 665°C. La solubilité de l'aluminium dans Γ , de l'ordre de 1% à 500°C, monte jusqu'à 6% à 700°C.

* Au niveau des composés fer-aluminium, Fe_2Al_5 et FeAl_3 sont présents, ce qui confirme les résultats de nos essais de courtes durées des chapitres II et III concernant les dépôts d'aluminium. Nous détectons également la présence de FeAl . Les alliages Fe-Al en équilibre avec le liquide sont saturés en zinc, mais il ne semble pas que la solubilité du zinc dans Fe_2Al_5 et dans FeAl_3 augmentent considérablement entre 450 et 700°C.

* L'une des caractéristiques du diagramme Fe-Zn-Al à 700°C réside dans la présence d'un grand domaine α . La solubilité du zinc dans α décroît considérablement lorsque la teneur en Al augmente. Le résultat peut s'expliquer par la forte affinité entre le fer et l'aluminium. Pour une teneur en zinc donnée, la présence d'aluminium dans le fer a pour effet d'augmenter l'activité du zinc. Or la limite de solubilité du zinc dans α correspond à une ligne isoactivité du zinc. Il est donc normal que cette ligne isoactivité corresponde à une teneur en zinc d'autant plus faible que la teneur en Al de l'alliage est plus grande.

* Les différents chemins de diffusion analysés nous conduisent aux lignes de conjugaison suivantes :

- Fe α - Γ
- Γ - η
- Fe α -FeAl
- FeAl- Fe_2Al_5
- Fe_2Al_5 -FeAl₃
- Fe_2Al_5 - η
- FeAl₃- η

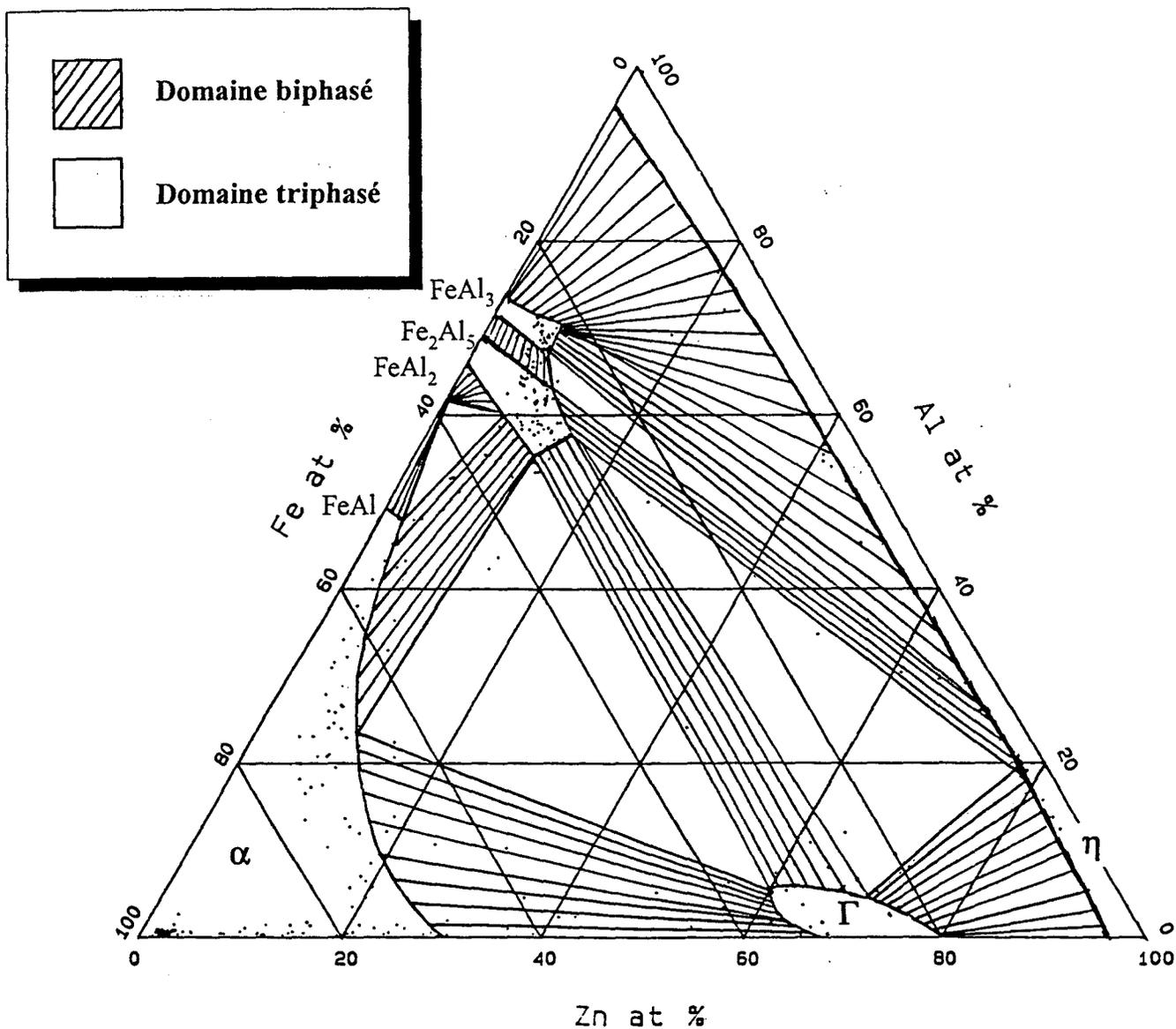


Fig. F4.2 : Proposition d'un diagramme ternaire Fe-Zn-Al à 700°C

Nous faisons remarquer que la forme du domaine Γ , de type "Chapeau de Schtroumpf", a été choisie pour respecter à la fois, le domaine d'existence de Γ dans le binaire, et les résultats de nos analyses.

IV.4 LE DIAGRAMME CALCULE

IV.4.1 Principes du calcul d'un diagramme

La condition d'équilibre d'un constituant i entre deux phases, par exemple Γ et L , s'obtient en écrivant l'égalité des potentiels chimiques :

$$\begin{aligned}\mu_i^\Gamma &= \mu_i^L \\ \mu_i^{\circ,\Gamma} + RT \ln a_i^\Gamma &= \mu_i^{\circ,L} + RT \ln a_i^L\end{aligned}$$

Si nous décidons de prendre le même état standard pour i quelle que soit la phase (Γ ou L) nous avons :

$$\mu_i^{\circ,\Gamma} = \mu_i^{\circ,L}$$

Alors la condition d'équilibre devient :

$$a_i^\Gamma = a_i^L$$

Pour décrire le système Fe-Zn-Al nous avons toujours pris comme référence $Fe\alpha$, $Zn\alpha$ et $Al\alpha$.

Nous signalons qu'en fait seul le $Fe\alpha$ est stable. $Zn\alpha$ et $Al\alpha$ sont métastables.

Le problème est que nous n'avons aucune description des phases ternaires Fe_2Al_5 , $FeAl_3$, α , Γ_1 , L . Par contre, pour les binaires, nous avons tout ce que nous voulons. Donc nous allons faire l'hypothèse simplificatrice que les binaires pénètrent peu dans le ternaire. Si de plus nous supposons, ce que l'expérience confirme, qu'il n'y a pas de composés ternaires, il nous est possible de construire les lignes de conjugaison entre deux côtés du triangle en écrivant l'égalité des activités :

$$\begin{aligned}a_{Fe} &\text{ sur les côtés Fe-Al et Fe-Zn,} \\ a_{Zn} &\text{ sur les côtés Fe-Zn et Al-Zn,} \\ a_{Al} &\text{ sur les côtés Al-Fe et Al-Zn.}\end{aligned}$$

IV.4.2 Calcul du diagramme Fe-Zn-Al à 700°C

Une solution i (avec $i = \alpha, \gamma, \Gamma_1, L, Fe_2Al_5$ ou $FeAl_3$) est décrite dans un binaire A-B (avec A, B = Fe, Zn ou Al) par une relation du type :

$$G_i = x_A G_A^{o,i} + x_B G_B^{o,i} + RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{v=0}^{\infty} L^{(v),i} (x_A - x_B)^v$$

Référence

Terme idéal

Excès

Comme référence nous choisissons de prendre la phase α autrement dit, on pose:

$$G_{Al}^{o,\alpha} = G_{Fe}^{o,\alpha} = G_{Zn}^{o,\alpha} = 0$$

Une fois que nous avons posé cela il s'ensuit, par exemple :

$$\text{pour le Fe} \begin{cases} G_{Fe}^{o,\alpha} = 0 \\ G_{Fe}^{o,L} = \Delta_{\text{fus}} G^\circ (\text{Fe}) \\ G_{Fe}^{o,\gamma} = \Delta_{\text{tr}} G^\circ (\text{Fe}) \end{cases}$$

de même pour Zn et Al.

Pour avoir $G_i^{o,\Gamma}$ nous assimilons, faute de mieux, Γ_1 à α , ces deux phases étant cubiques centrées.

IV.4.2.1 Système Fe-Al

En posant $G_{Fe}^{o,\alpha} = G_{Al}^{o,\alpha} = 0$, il vient pour le Fe :

$$\begin{aligned} G_{Fe}^{o,\gamma} &= 2813,41 - 4,42458 T + 1,94556 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3 \\ G_{Fe}^{o,L} &= -8460,59 + 159,43734 T + 6,12056 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3 - 22,03 T \ln T \\ G_{Fe}^{o,\eta} &= 984,997 + 0,2616 T + 1,94556 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3 \end{aligned}$$

Pour Al, nous reprenons les données de [93CHE] :

$$\begin{aligned} G_{Al}^{o,L} - G_{Al}^{o,\gamma} &= 10711,04 - 11,4728 T \\ G_{Al}^{o,\gamma} - G_{Al}^{o,\alpha} &= -10083,44 + 4,8116 T \end{aligned}$$

$$\text{d'où } G_{Al}^{o,L} - G_{Al}^{o,\alpha} = +627,6 - 6,6612 T$$

$$G_{Al}^{o,\eta} = -4602,4 + 3,0116 T$$

$$G_{Fe_{0.33}Al_{0.67}}^o = -34060 + 6,418 T$$

$$G_{Fe_{0.286}Al_{0.714}}^o = -34594 + 7,359 T$$

$$G_{Fe_{0.25}Al_{0.75}}^o = -35146 + 8,355 T$$

Pour la solution solide α , nous avons : $\Delta G_{AlFe}^{xs,\alpha} = x_{Al} x_{Fe} \Sigma L^{(v)} (x_{Al} - x_{Fe})^v$

avec $L_{AlFe}^{(o)\alpha} = -117152 + 28,451 T$

$$L_{AlFe}^{(1)\alpha} = -58176 + 42,677 T$$

De même, pour le liquide nous avons : $\Delta G_{AlFe}^{oS} = x_{Al} x_{Fe} \Sigma L^{(v)} (x_{Al} - x_{Fe})^v$

avec $L_{AlFe}^{(o)L} = -79496 + 14,226 T$

$$L_{AlFe}^{(1)L} = -16736 + 18,828 T$$

Quelle que soit la solution (liquide de α), les activités sont données par :

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

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

Le tableau T4.6 donne les résultats de nos calculs.

x_{Al}	G	a_{Fe}	μ_{Fe}	a_{Al}	μ_{Al}
0	0	1	0	0	0
0,1	-9 483	0,85	-1 314	0,0000345	-83 005
0,2	-16 765	0,616	-3 919	0,0002196	-68 149
0,3	-22 332	0,361	-8 240	0,001087	-55 212
0,4	-26 118	0,162	-14 718	0,004875	-43 218
0,5	-27 975	0,0527	-23 812	0,01883	-32 137
0,6	-27 717	0,0116	-36 025	0,06448	-22 177

Tableau T4.6 : Valeurs des activités du système Fe-Al

Nous faisons l'application numérique avec $T = 973 \text{ K}$ (700°C), d'où

$$G(Fe_{0,333}Al_{0,667}) = -27815$$

$$G(Fe_{0,286}Al_{0,714}) = -27434$$

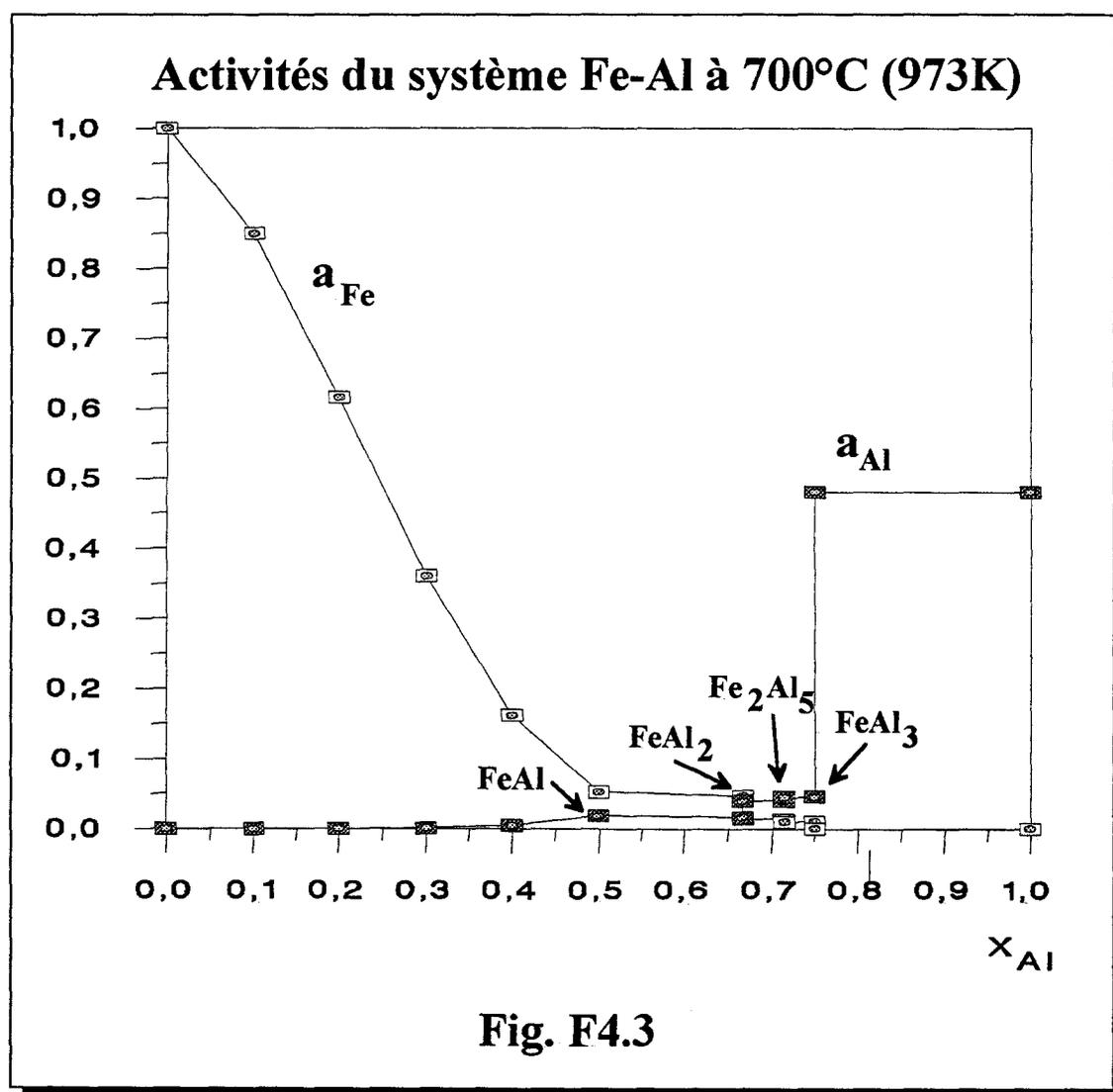
$$G(Fe_{0,25}Al_{0,75}) = -27017$$

Ce qui nous permet de compléter le tableau précédent par le tableau T4.7 :

x_{Al}	G	a_{Fe}	μ_{Fe}	a_{Al}	μ_{Al}
0,667	-27 815	0,04717	-24 693	0,01622	-33 325
0,714	-27 434	0,01408	-34 469	0,03994	-26 039
0,75	-27 017	0,01026	-37 028	0,04534	-25 013
1 (liquide)	-5 854	0,0002909	-65 838	0,48	-5 935

Tableau T4.7 : Valeurs des activités des composés Fe-Al

Nous pouvons donc tracer le graphe des activités du système Fe-Al à 700°C.



IV.4.2.2 Système Fe-Zn

Pour Fe et Zn à 700°C, seules existent les phases α , Γ_1 , η , L, nous utiliserons:

$$G_{\text{Fe}}^{\text{o},\alpha} = 0$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{o},\gamma} = 2813,41 - 4,42458 T + 1,94556 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{o},\eta} = 984,997 + 0,2616 T + 1,94556 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{o},L} = - 8460,59 + 159,43734 T + 6,12056 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3 \\ - 22,03 T \ln T$$

ainsi que :

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\alpha} = 0$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\eta} = - 2881 + 1,6934 T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\gamma} = 106 - 0,8166 T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} = - 50,9 + 62,8059 T - 10,6441 T \ln T + 6,2551 \cdot 10^{-3} T^2 + 41631 T^{-1}$$

Nous vérifions bien que $G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} - G_{\text{Zn}}^{\text{o},\eta} = 0$ pour $T = 693 \text{ K}$

Il est possible d'utiliser des expressions plus simples :

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\alpha} = 0$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\eta} = - 2881 + 1,6934 T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} = 4441 - 8,8764 T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\gamma} = 88,8 + 0,1235 T$$

L'expression calculée pour $G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} - G_{\text{Zn}}^{\text{o},\alpha}$ (= 4441 - 8,8764 T) est très peu différente du résultat accepté par [88TCH], soit :

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} - G_{\text{Zn}}^{\text{o},\alpha} = 4414 - 8,03 T$$

En résumé nous avons :

$$G_{\text{Fe}}^{\text{o},L} = - 8460,59 + 159,43734 T + 6,12056 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,18192 \cdot 10^{-6} T^3 \\ - 22,03 T \ln T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},L} = 4441 - 8,8764 T$$

Pour les paramètres d'interaction $L^{(v)}$ nous prenons des fonctions linéaires de T
 $L^{(v)} = A^{(v)} + B^{(v)} T$

$$\Delta G_{\text{ZnFe}}^{\text{xs,L}} = x_{\text{Fe}} x_{\text{Zn}} \sum L^{(v)} (x_{\text{Zn}} - x_{\text{Fe}})^v$$

avec $L_{\text{ZnFe}}^{(0),L} = 42631 - 15,3 T$

$$L_{\text{ZnFe}}^{(1),L} = -31486 + 20,8 T$$

$$L_{\text{ZnFe}}^{(2),L} = -30640 + 19,6 T$$

De même pour $\Delta G_{\text{ZnFe}}^{\text{xs},\gamma}$

avec $L_{\text{ZnFe}}^{(0),\gamma} = -15631 + 29,2 T$

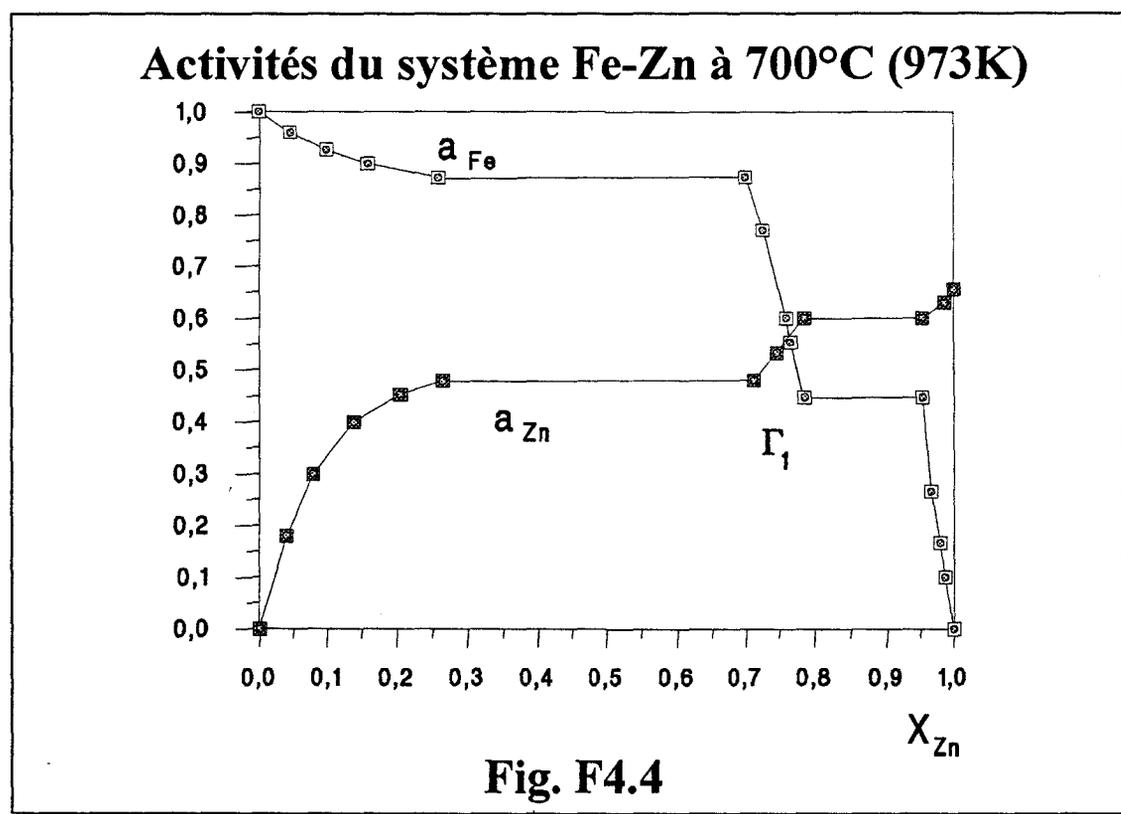
$$L_{\text{ZnFe}}^{(2),\gamma} = -56464 + 31 T$$

Et pour $\Delta G_{\text{ZnFe}}^{\text{xs},\alpha}$

avec $L_{\text{ZnFe}}^{(0),\alpha} = -1307 + 10,97 T$

$$L_{\text{ZnFe}}^{(1),\alpha} = -13868 + 8,975 T$$

Les courbes d'activité en fonction de la concentration ont été calculées par Urbin,
 pour une température de 700°C



IV.4.2.3 Système Al-Zn

Pour le système Al - Zn, tout est liquide à 700°C.

$$\text{Si } G_{\text{Al}}^{\text{o},\alpha} = G_{\text{Zn}}^{\text{o},\alpha} = 0$$

$$\text{alors } G_{\text{Al}}^{\text{o},\text{L}} = 627,6 - 6,6612 T$$

$$G_{\text{Zn}}^{\text{o},\text{L}} = 4456 - 8,0898 T$$

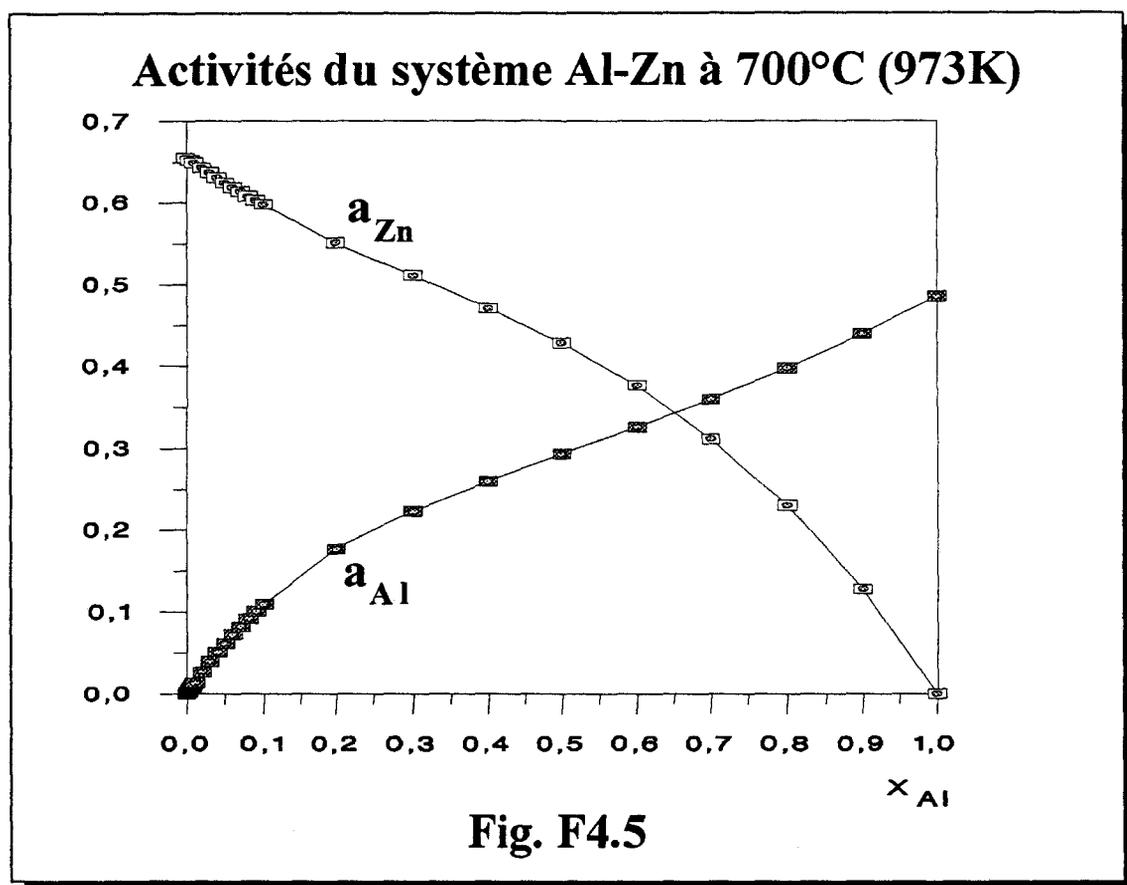
En utilisant la description de [93 CHE]

$$\Delta G_{\text{AlZn}}^{\text{xs,L}} = x_{\text{Al}} x_{\text{Zn}} \Sigma L^{(v)} (x_{\text{Al}} - x_{\text{Zn}})$$

$$L_{\text{AlZn}}^{(0),\text{L}} = 10288 - 3,035 T$$

$$L_{\text{AlZn}}^{(1),\text{L}} = - 810 - 0,471 T$$

Le tableau T4.8 rassemble les résultats de nos calculs d'activités, ce qui nous permet de tracer le graphe des activités du système Al-Zn à 700°C (fig. F4.5).



En regroupant les valeurs de l'activité de l'aluminium, nous pouvons maintenant proposer un diagramme ternaire stable Fe-Zn-Al à 700°C.

X_{Al}	G	a_{Zn}	a_{Al}	μ_{Zn}	μ_{Al}
0	-3 415	0,6556	0	-3 415	- l'infini
0,001			0,0014	-3 423	-53 157
0,002			0,00279		-47 571
0,003			0,00418		-44 313
0,004			0,00556		-42 008
0,005	-3 639	0,6523	0,00693	-3 456	-40 225
0,006			0,00829		-38 772
0,007			0,00965		-37 547
0,008			0,01099		-36 489
0,009			0,01234		-35 558
0,01	-3 808	0,6491	0,01367	-3 495	-34 727
0,02	-4 090	0,643	0,02661	-3 574	-29 337
0,03	-4 330	0,637	0,03888	-3 652	-26 270
0,035					-25 729
0,04	-4 545	0,631	0,05051	-3 728	-24 153
0,05	-4 741	0,625	0,06155	-3 803	-22 554
0,06	-4 921	0,619	0,07204	-3 877	-21 281
0,07	-5 089	0,614	0,082	-3 950	-20 233
0,08	-5 247	0,608	0,09147	-4 021	-19 349
0,09	-5 396	0,603	0,1005	-4 092	-18 588
0,1	-5 538	0,598	0,1091	-4 161	-17 924
0,2	-6 656	0,551	0,177	-4 816	-14 017
0,3	-7 442	0,511	0,223	-5 435	-12 124
0,4	-8 014	0,471	0,26	-6 090	-10 900
0,5	-8 408	0,428	0,293	-6 872	-9 945
0,6	-8 624	0,376	0,325	-7 914	-9 097
0,7	-8 630	0,311	0,359	-9 437	-8 285
0,8	-8 362	0,23	0,397	-11 904	-7 477
0,9	-7 671	0,127	0,439	-16 718	-6 666
1	-5 854	0	0,485	- l'infini	-5 854

Tableau T4.8 : Valeurs des activité du système Al-Zn à 700°C

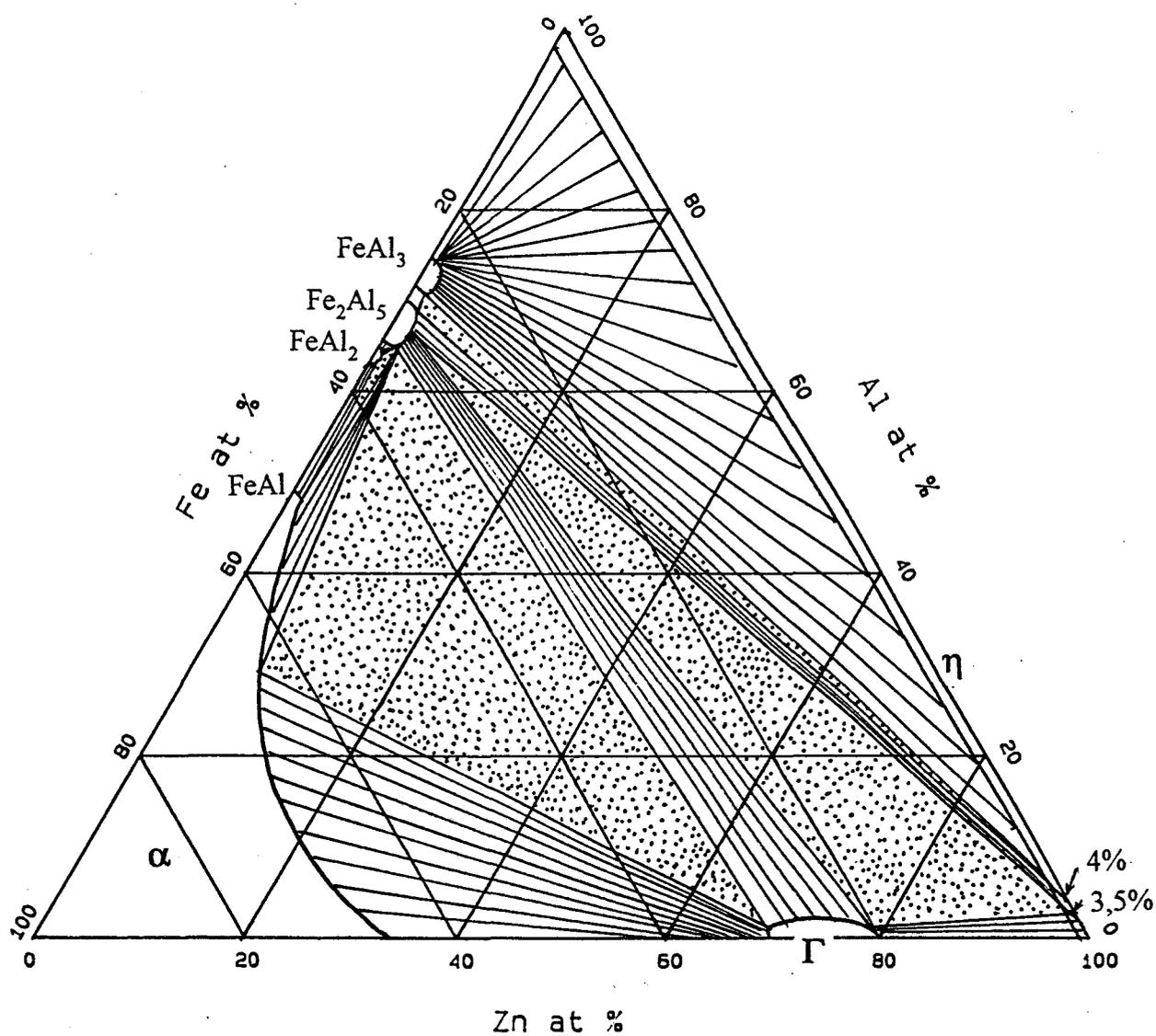
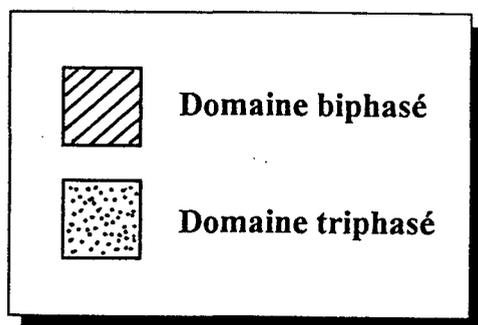


Fig. F4.6 : Diagramme Fe-Zn-Al calculé à 700°C

IV.5.2 Essais à 600°C

Nous trouvons peu d'information sur le diagramme Fe-Zn-Al à haute température. Nous pouvons cependant citer la proposition de KOSTER et GODECKE qui ont utilisé la micrographie optique, l'analyse thermique et la diffraction de rayons X pour étudier les équilibres de phases dans le système en question à des températures de 700, 575, 500 et 400°C [70KOS].

Dernièrement une étude du même système à 600°C a été réalisée au laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille [91FIO], dans le cadre d'essais sur la récupération du zinc dans les mattes de galvanisation, qui intéressent le secteur du zinc de seconde fusion.

Nous reprenons ici les éléments essentiels de cette étude.

Des mélanges de poudre de Fe et d'Al, homogénéisés mécaniquement, comprimés puis traités thermiquement (12 h à 600°C sous H₂ + fusion par induction sous Ar + recuit 24 h à 1200°C), ont permis la réalisation d'alliages Fe-Al à des teneurs atomiques en Al de 5, 8, 10, 29, 38, 50 et 71%.

Ces alliages ont ensuite été galvanisés dans un bain de Zn additionné d'Al à 0,16% massique, à 600°C pendant 30 minutes.

Les revêtements résultants ont pu être séparés en quatre catégories :

- 1/ 5, 8, et 10 % at d'Al,
- 2/ 29 et 38 % at d'Al,
- 3/ 50 % at d'Al,
- 4/ 71 % at d'Al.

Ces résultats ont été complétés par l'analyse :

- de mattes de fond obtenues dans un bain de Zn Al_{0,16% masse} à 600°C,
- de mattes de surface industrielles,
- des résidus d'évaporation sous vide à 600°C et 700°C de mattes de fond, de mattes de surface et d'un mélange de ces deux composants.

Il n'a été trouvé aucune différence de morphologie pour les revêtements obtenus par galvanisation des alliages de teneur inférieure ou égale à 50% at d'aluminium. De manière générale, nous pouvons même dire que les seuls éléments en présence dans les quatre catégories susnommées sont : δ_1 enrichi en Al, FeAl et η . Les travaux sur les mattes n'ajoutent que la présence de Fe₂Al₅.

Bien que la technique expérimentale soit différente et que la température utilisée soit inférieure à celle que nous avons choisie, il est intéressant de montrer le diagramme ternaire qui découle de cette étude (Fig. F4.8).

 **Domaine biphasé**

 **Domaine triphasé**

 **Transition du 2nd ordre dans la solution solide α**

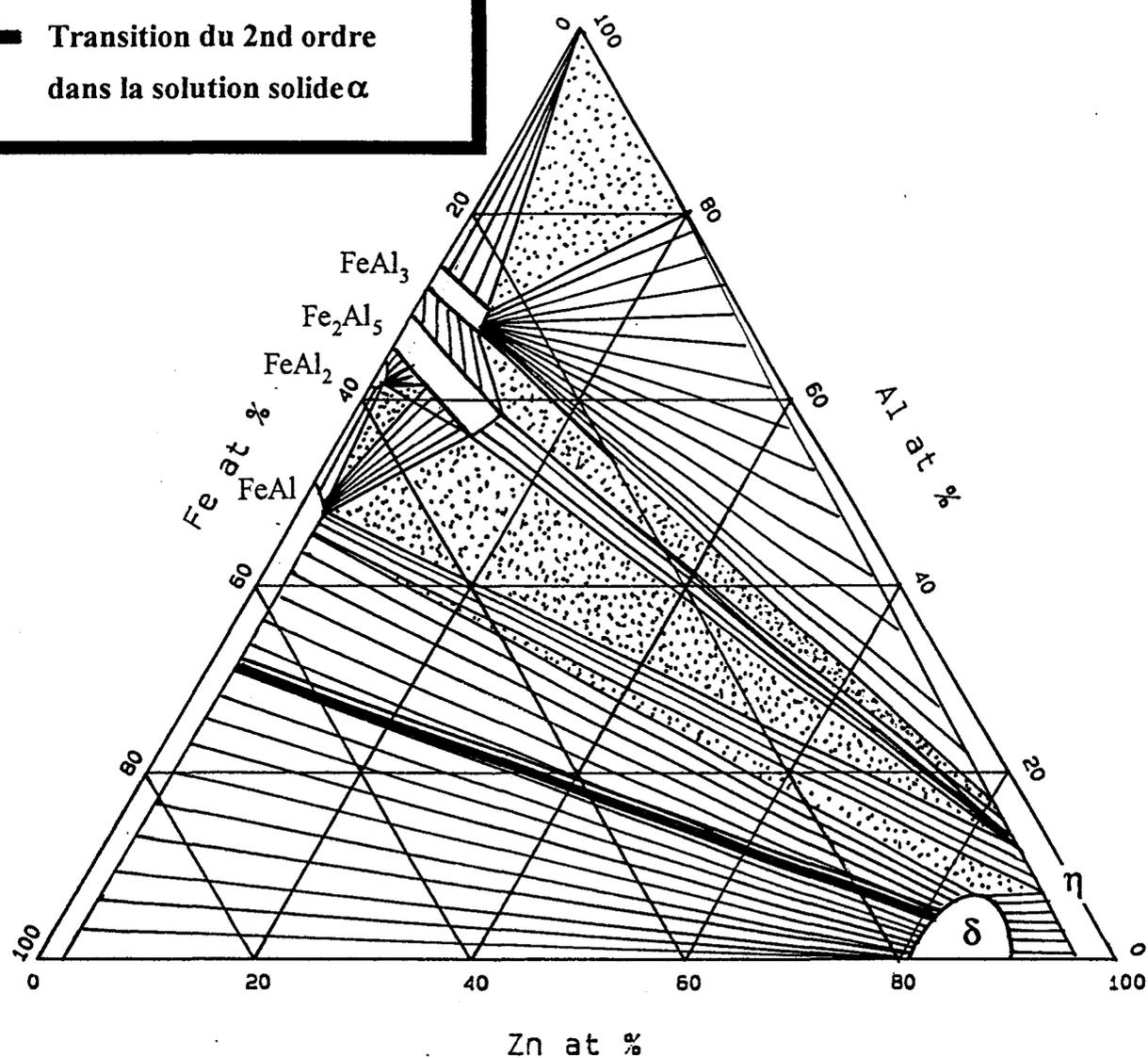


Fig. F4.8 : Allure du diagramme Fe-Zn-Al à 600°C

IV.6 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Contrairement aux résultats trouvés par [91FIO] à 600°C, nous n'avons pas détecté à 700°C de domaine biphasé FeAl- η . Nous sommes par contre en accord avec les observations de [91TIS] à 450°C.

Les principales différences vis-à-vis du diagramme de J.C. TISSIER découlent de la température utilisée.

Si nous regardons le diagramme binaire Fe-Zn, les phases ζ et δ disparaissent respectivement à 530 et 665°C. Nous confirmons, bien heureusement, ces résultats en ne trouvant que Γ_1 .

Notre étude nous a permis de mettre en évidence un grand domaine α , qui n'apparaît pas aux faibles températures.

Nous faisons remarquer que le diagramme mesuré diffère de celui calculé par le fait que la limite riche en zinc de Γ_1 se trouve en équilibre avec une phase liquide contenant 20% d'aluminium. Le calcul ne confirme pas ce résultat, car il ne tient pas compte de l'extension des solutions dans le ternaire..

**CONCLUSION
GENERALE**

La nécessité de protéger l'acier de la corrosion a conduit au développement des traitements de surface variés en terme de procédés et de produits.

La variété des besoins amènent les producteurs d'acier revêtus à rechercher de nouveaux procédés permettant la réalisation de revêtements divers sur une même ligne de production.

Au regard de l'évolution importante, durant ces dernières années, de la métallurgie des poudres, nous avons examiné un procédé de dépôts à base de poudres métalliques, sur des feuillards d'acier.

La mise au point d'un tel système nécessite une étude de faisabilité en laboratoire, et c'est là l'objet de notre travail. Il a été volontairement restreint aux dépôts à base de Zinc et d'Aluminium.

Nous avons, dans un premier temps, fait le point sur les traitements par immersion dans un bain de métal liquide, et sur la métallurgie des poudres appliquée à notre problème.

Ensuite différentes expérimentations nous ont permis de déterminer le processus régissant les interactions à l'interface substrat-poudre.

Nous sommes maintenant en mesure de dire que la nature de la poudre et l'état de surface du substrat ne sont pas les seuls paramètres entrant en jeu. La cinétique du traitement thermique, le moyen de chauffage, ainsi que la dimension finie du revêtement jouent en effet un rôle primordial.

La réalisation de traitements de courtes durées (inférieures à deux minutes), répondant aux besoins industriels, est contrebalancée par des températures à atteindre supérieures aux températures de fusion des métaux à déposer, ce qui respecte l'équivalence temps-température.

Mais cela implique surtout que nous nous trouvons devant un processus anisotherme et métastable, rendant difficiles les interprétations.

Quelle que soit la nature chimique de la poudre, le passage par l'état liquide, de tout ou partie du revêtement, est un passage obligé. Dans le cas d'un chauffage classique par rayonnement-conduction, c'est l'ensemble du revêtement qui passe à l'état liquide avant de réagir avec le substrat. Par contre, si nous utilisons un chauffage par induction, la fusion commence à l'interface, et reste localisée pour des temps courts, de l'ordre de quelques secondes.

Si nous regardons de plus près le revêtement, nous constatons que chaque grain est en fait entouré d'une couche d'oxyde qui ralentit les réactions intergranulaires ainsi que les réactions à l'interface substrat-poudre. Des essais de destruction chimique de cette pellicule d'oxyde n'ont malheureusement pas donné les résultats escomptés. Il ne reste plus dans ces conditions, pour parvenir à ce résultat, que des moyens mécaniques directs ou indirects.

Le passage à l'état liquide peut être considéré comme un moyen mécanique indirect d'élimination de cette couche d'oxyde. En effet, l'expansion volumique du métal devenu liquide, à l'intérieur de chaque grain, déchire la peau d'oxyde, ce qui permet au liquide de se répandre. Il réagit alors avec le substrat, dissout du fer jusqu'à saturation, et forme des intermétalliques. La dimension finie du revêtement, en confinant les échanges poudre-substrat, accélère les phénomènes réactionnels.

Les mécanismes de réaction étant assimilés, nous nous sommes surtout intéressés à l'identification des phases en présence, à leurs cinétiques de croissance et aux propriétés anticorrosives de nos revêtements.

Les dépôts de zinc aboutissent à des structures multicouches linéaires composées de Γ côté fer et de δ côté zinc. En faisant varier le cycle thermique, nous sommes donc en mesure de réaliser différents revêtements, dont certains sont similaires à un galvannealing obtenu au trempé de façon industrielle.

Les dépôts d'aluminium, quant à eux, donnent des structures digitées composées principalement de Fe_2Al_5 côté fer et de FeAl_3 côté aluminium, tout à fait identiques aux aluminiés au trempé industriels.

Les dépôts d'alliages laissent apparaître des structures hétérogènes différentes de celles produites industriellement, conséquence de la composition chimique non homogène des poudres alliées utilisées. Nous avons identifié les différentes phases présentes comme étant du Γ avec une teneur en aluminium pouvant atteindre 6% at. d'Al, du Fe_2Al_5 et du FeAl_3 avec des teneurs maximales atomiques en zinc respectivement de 16 et 8 %.

Dans le cas du zinc, des mesures de cinétique de croissance nous ont permis de déterminer les énergies d'activation, respectivement de l'ordre de 35 et 40 kJ.mol^{-1} , pour les phases δ et Γ .

Du fait de l'importante vitesse de réaction entre l'aluminium et le fer, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'étude cinétique pour les composés Fe-Al. Nous avons alors regardé l'influence d'éléments d'addition, tels que le silicium et le chrome, sur la cinétique de croissance, la morphologie et la composition des intermétalliques.

Les propriétés anticorrosives n'ont été contrôlées qu'au niveau des dépôts de corps purs, l'hétérogénéité des revêtements alliés ne permettant pas de tirer de conclusions satisfaisantes.

Les tests de corrosion à froid sur des revêtements de zinc ont montré l'importance de la porosité résiduelle située dans la couche libre du revêtement, si celui-ci n'a pas été entièrement fondu. Plus la porosité est importante, plus les propriétés anticorrosives sont mauvaises. De tels revêtements donnent des résultats médiocres au brouillard salin, avec transformation complète du revêtement en rouille rouge après 70 heures, alors qu'un galvanisé au trempé ne présente que de la rouille blanche.

Des essais de corrosion sur des dépôts d'aluminium, présentant eux aussi une porosité résiduelle, ont révélé une tenue supérieure à des aluminés au trempé de type II. Des tests complémentaires d'oxydation à chaud ont finalement permis de situer les propriétés de nos revêtements d'aluminium entre celles de l'aluminé de type I et celles de l'aluminé de type II.

Nous avons testé trois méthodes expérimentales pour réduire, voire éliminer cette porosité. La première méthode consiste à jouer sur la répartition granulométrique des poudres, la seconde à faire fondre totalement le revêtement, et enfin la troisième à réaliser un compactage mécanique.

Nous avons donc commencé une étude sur l'optimisation de la répartition granulométrique des poudres qui nous amène à pressentir une amélioration possible mais limitée. Une distribution bimodale des poudres sera à l'avenir préférable à une distribution monomodale. Un mélange à 50% de poudre à $7\mu\text{m}$, et 50% de poudre à $25\mu\text{m}$, a donné de bons résultats au niveau de la compacité finale du revêtement.

La fusion totale du revêtement élimine complètement la porosité; en revanche, elle conduit, pour le zinc, à une croissance difficilement contrôlable des intermétalliques, ce qui, de part leur fragilité, diminue les qualités de résistance à la déformation recherchées pour l'acier revêtu. Par contre pour l'aluminium cette fusion ne semble pas être gênante.

L'utilisation d'un compactage mécanique, qui rapproche notre procédé des techniques habituelles de la métallurgie des poudres, a trois conséquences.

Deux conséquences bénéfiques, d'une part l'effet de trempe qui stoppe la croissance des intermétalliques, d'autre part la destruction de la couche d'oxyde de la poudre par un effet mécanique direct; une conséquence néfaste due à la nécessité d'appliquer des pressions importantes allant jusqu'à l'écroutissage de l'ensemble substrat-revêtement.

Cet écroutissage réduit les possibilités de transformation ultérieure de l'acier ainsi revêtu, et est irréversible. Un recuit de restauration aboutirait, en effet, à une croissance non tolérable des intermétalliques.

C'est donc là que semble se trouver la limitation du procédé dans le cas du traitement d'une bande d'acier destinée à être déformée.

La fusion totale du revêtement, une fois maîtrisée, pourrait être la solution, mais il faudrait alors faire une étude comparative au niveau des coûts produits-process. Cela est une autre histoire...

Nous avons donc montré la faisabilité partielle du procédé. Partielle car, bien que nous soyons en mesure de réaliser des revêtements de natures diverses avec un même procédé et une même installation, nous ne sommes pas parvenus à concilier pour chacun d'eux la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques finales. Les dépôts d'aluminium font exception, à condition que le traitement thermique choisi soit tel que tout le revêtement passe à l'état liquide.

Il serait cependant intéressant d'appliquer ce même procédé sur des produits semi-finis, ne nécessitant plus de déformations mécaniques post-traitement de surface. Nous rejoindrions dans ce cas le domaine de la galvanisation et de l'aluminisation à façon.

Une retombée intéressante de cette étude a été la détermination du diagramme Fe-Zn-Al à 700°C, à partir des dépôts d'alliages Zn-Al, chose qui n'avait jamais été réalisée. Ce diagramme présente un grand domaine pour le Fe- α . Il diffère peu de celui à 450°C pour les domaines d'existence de Fe₂Al₅ et FeAl₃. Par contre la phase Γ , seule phase présente côté Zn, couvre un domaine allant jusqu'à une teneur atomique en Al de 6%. Le Γ est en équilibre avec le Fe₂Al₅, mais également avec le Zn- η pour des teneurs en Al pouvant atteindre 20%at..

Pour conclure, nous dirons qu'un procédé de revêtement à base de poudres métalliques peut être industriellement une alternative intéressante, avec certaines restriction d'application, et peut constituer une base expérimentale d'étude des diagrammes binaires, ternaires ou plus complexes encore, dans des conditions de stabilité ou de métastabilité thermodynamique.

BIBLIOGRAPHIE

- [25COU] M.J. Cournot
Résumé des recherches de E.D. Martin, relatives au recouvrement des alliages
ferreux par l'aluminium, suivi de quelques remarques à leur sujet.
Revue de Metallurgie, 22, p. 139-155 (1925)
- [30AGE] N.W. Ageew, O.I. Vher
The diffusion of Aluminium into Iron.
Journal of the Institute of Metals, 44, p. 83-89 (1930)
- [33SCH] J. Schramm
Z. Metallkd., 24, p. 203 (1933)
- [34ROH] H. Röhrig
Z. Metallkd., 25, p. 87 (1934)
- [36HAN] M. Hansen
Der Aufbau von Zweistofflegieren
Berlin, Springer Verlag, p. 763-775 (1936)
- [36SCH] J. Schramm
Z. Metallkd., 27, p. 222 (1936)
- [36TRU] E.C. Truesdale, R.L. Wilcox, J.L. Rodda
Trans. A.I.M.E., 122, p. 192 (1936)
- [38PRI] G.H.S. Price, C.J. Smithells, S.V. Williams
Sintered alloys, Part. I : Copper-Nickel-Tungstène alloys sintered with a liquid
phase present.
J. Inst. Metals, 62, p. 239-264 (1938)
- [38SCH] J. Schramm
Z. Metallkd., 29, p. 122, p. 131, p. 327 (1938)
- [38SEN] Sendzimir
US Patent 2,110,893 (15 mars 1938)
- [43MOL] Möller S.A.
US Patent 2,315,725 (6 Avril 1943)
- [50STR] P.T. Stroup, G.A. Purdy
Aluminium coating of steel - A comparison of various processes.
Metal Progress, p. 59-63 + p. 129-130 (January 1950)
- [51GIT] D.O. Gittings, D.H. Rowland, J.O. Mack
Effects of bath composition on aluminium coatings on steel.
Transactions of the A.S.M., 43, p. 587-595 (1951)
- [53GEB] S. Gebhardt, W. Obrowski
Z. Metallkd., 44, p. 154 (1953)

- [53HNI] D.K. Hnink, A.L. Boegehold
Coating steel by the Aldip process.
SAE Transactions, 61, p. 349-354 (1953)
- [53HUG] M.L.Hughes, D.P. Moses
Hot-Dip Aluminising.
Metallurgia, p. 105-122 (September 1953)
- [53SHU] K. Shubert, U. Rösler, K. Anderko, L. Härle
Naturwiss, 40, p. 437-444 (1953)
- [54NAC] J.F. Nachman, W.J. Buehler
16 Percent Aluminium-Iron alloy cold rolled
in the order-disorder temperature range.
Journal of Applied Physics, 25, 3,p. 307-313 (1954)
- [56HIG] W.F. Higgins
Strayed Aluminium coatings.
Corrosion Prevention and control, 3, 7, p. 28-35 (1956)
- [56HUG] M.L. Hughes
Hot-dip aluminized steel. Its preparation, properties and uses.
Sheet Metal Industries, p. 87-97 (February 1956)
- [56HUN] M.S. Hunter, P. Fowle
Natural and thermally formed oxide films on aluminum.
Journal of the Electrochemical Society, 103, 9, p. 482-485 (Sept. 1956)
- [57JOY] R.F. Joy
Aluminium dip coated on steel parts.
Steel, 4 February, p. 105-106 (1957)
- [58HAN] M. Hansen, K. Anderko
Constitution of binary Alloys.
Mc Graw Hill Book Company (1958)
- [59ANO] Anonyme
Les aciers aluminés, fabrication et utilisation.
La Technique Moderne, p.259-261 (Mai 1959)
- [59COB] K.G. Coburn
Aluminized steel : its properties and uses
Metallurgia, p. 17 (July 1959)
- [59HEU] V.T. Heumann, S. Dittrich
Über die Kinetik der Reaktion von Festen und Flüssigen Aluminium mit Eisen.
Z. Metallkd, 50, p.10 (1959)
- [59KIN] W.D. Kingery
Densification during sintering in the presence of a liquid phase : "I : Theory".
J. Appl. Phys., 30, 3, p. 301-306 (1959)

- [60AND] D.R. Andrews
The protection of iron and steel by Aluminium coatings.
Metallurgia, p. 153-158 (October 1960)
- [60JAN] K. Janecky
Metallizinc steel wire by immersion in molten Aluminium.
Metal Finishing Journal, p. 309-319 (August 1960)
- [60NIC] J.H. Nicholls
Hot-Dipped metallic coatings.
Corrosion Technology, p. 107 (April 1960)
- [61SPR] J.D. Sprowl
The production and uses of Aluminized steel.
Iron and Steel Engineer, p.96-103 (October 1961)
- [62BRO] P.J. Brown
Acta Cryst., 15, p. 608 (1962)
- [62DIG] M.J. Digman
Oxide films on aluminum. II : Kinetics of formation in oxygen.
Journal of the Electrochemical Society, 109, 3, p. 192-198 (March 1962)
- [62NIC] J.H. Nicholls
The production and properties of aluminium coating.
Product Finishing, 15, 10, p. 61-68 (October 1962)
- [63COB] R.L. Coble, J.E. Burke
Sintering in ceramics.
Prog. Ceram. Sci., p. 197-251 (1963)
- [63DOV] D.M. Dovey, A. Waluski
Continuous dip aluminising of steel.
Metallurgia, p. 211 (Mai 1963)
- [63-64GOL] G.R. Goldak, J.G. Parr
A high-temperature X-Ray-Diffractometer study of the Zinc-Aluminium system in the region 40-75 wt.-% Zinc.
Journal of the Institute of Metals, 92, p. 230-233 (1963-1964)
- [63PHI] J. Philibert
IIIrd Int. Symp. of X-Rays optics and X-Rays microanalysis, Stanford 1962
Ed. Academic Press, N-Y, p. 379-392 (1963)
- [64COB] K.G. Coburn
Aluminum : Coated steel sheets
Metals Engineering Quarterly, A.S.M., p. 55 (Fev. 1964)
- [64PHI] J. Philibert
Publication IRSID N°51, Série B
Métaux Corrosion Industrie, 40, N°465, 466 et 469 (1964)

- [65ELL] R.P. Elliot
Constitution of binary alloys.
First Supplement, Mc Graw Hill Book Company (1965)
- [66DIG] M.J. Digman
The kinetics and mechanism of oxidation of superpurity Aluminum
in dry Oxygen.
Journal of the Electrochemical Society, 113, 7, p. 663-671 (July 1966)
- [67LAR] L.E. Larsson
Pre-precipitation and precipitation phenomena in the Al-Zn system.
Acta Metallurgica, 15, p. 35-44 (Janv. 1967)
- [67NIC] J.H. Nicholls
Zinc and Aluminium diffusion coatings.
Metallurgia, p.57-66 (February 1967)
- [68CIZ] G. Cizeron
Le frittage sous son aspect physico-chimique
Ind. Ceram., 611, p1-17 (1968)
- [68KOM] N. Komatzu, M.Nakamura, H. Fujita
Effect of Silicon on reaction between iron and liquid aluminium. Reactions of
iron with liquid aluminium.
J. Jpn. Industry Light Metal, 18, 9, p. 474-482 (1968)
- [69DRE] R. Drewett
A review of some aspects concerning the formation of metallic diffusion
coating on ferrous metals.
Corrosion Science, 9, p. 823-847 (1969)
- [69SHU] F.A. Shunk
Constitution of binary alloys
2nd Suppl., Mc Graw Hill Book Compan (1969)
- [70BUH] H.E. Buhler, G. Jackel, L. Meyer, S. Baurngartl
Microchim. Acta - Suppl. IV, 75 (1970)
- [70DAV] C. Davies, N.J. Hanford
Metallic coatings for the protection of mild steel from corrosion at ambient
temperatures.
Anti Corrosion, p.17-22 (Sept. 1970)
- [70HOR] D. Horstmann, F.K. Peters
The reaction between iron and zinc.
Intergalva, Stahl und Eisen, Düsseldorf, 20, 1106, et 21, 1161 (1970)
- [70KOS] W. Koster, T. Godecke
Das Dreistoffsystem Eisen Aluminium-Zink
Z. Metallkd., 61, p. 649-658 (1970)

- [70UHL] H.H. Uhlig (traduction: J. Voeltzel)
Corrosion et protection.
Ed. Dunod, Paris (1970)
- [71MUR] J.A. Murphy
Surface preparation and finishes for metals.
Mac Graw Hill Book Company (1971)
- [71NIP] Nippon Kokan Kabushiki Kaisha
Brevet d'Invention N°71 30 213 (1971)
- [72GAB] D.R. Gabe
The structure of intermediate layers in diffusion coatings
Reviex on High-Temperature Materials, 1, 2, p. 157 (1972)
- [72GHO] M.A. Ghoniem, K. Lohberg
Metall., 10, p.1026 (1972)
- [72GUT] S.S. Gutin, A.A. Panov, M.I. Khlopin
Effect of oxide films in the sintering of aluminum powders.
Translated from Poroshkovaya Metallurgiya, 4, 112, p. 32-35 (April 1972)
- [73GES] G.H. Gessinger
Powder Metallurgy, 16, p. 119-127 (1973)
- [73HAU] H.H. Hausner
Handbook of powder metallurgy
Chemical Publishing Co. Inc., New York (1973)
- [73HUL] R. Hultgren, P.D; Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley
Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys.
A.S.M. (1973)
- [73MER] G. Mercer
New developments in the coatind of steel.
Australasian Corrosion Engineering, p.7-13 (Dec. 1973)
- [73VIT] A.I. Vitkin, G.A. Kokorin, A.G. Grishko, P.A. Tyukanov
Effect of Aluminum in Zinc baths on the formation of the diffusion coating in
hot-dip galvanizing of steel.
Metal Science and Heat Treatment, p. 332-334 (1973)
- [74ARO] S.M. Arora
Aluminising of steel sheet and strip.
Transactions of SAEST, 9 (1974)
- [74BAS] G.F. Bastin, F.J.J. Van der Loo, G. Rieck
Z. Metallkd, 65, p. 656 (1974)

- [74CHA] B.N. Chapman, J.C. Anderson
Science and Technology of surface coating.
Academic Press, London-New York (1974)
- [74FLE] M.C. Flemings
Solidification Processing.
Materials Science and Engineering, Mac Graw Hill (1974)
- [75DEN] S.G. Denner, R.D. Jones, R.J. Thomas
Hot-Dip aluminising of steel strip.
Iron and Steel International, p. 241-252 (June 1975)
- [75TRE] D. Treheux, D. Duc, D. Marchive, P. Guiraldenq
Les traitements de surface par slurry coating.
Journées de printemps du GAMI, Lyon (12-13 juin 1975)
- [75UEH] K. Uehara
Characteristics of aluminized steel and its uses in Japan.
Chemical Economy & Engineering Review, 7, 4 (83), p. 42-51 (April 1975)
- [76BAS] G.F. Bastin, F.J.J. Van der Loo, G. Rieck
Z. Metallkd, 67, p. 694-698 (1976)
- [76RUS] J. Ruste
Thèse, Université de Nancy I (1976)
- [76WIE] G.E. Wieland, E.M. Rudzki
A slurry process for making thin-gage sheet from metal powder.
Int. J. of Powder Metallurgy and Powder Technology, 12, 2, p. 103-113 (1976)
- [77DEN] S.G. Denner, R.D. Jones
Kinetics interactions between aluminium (liquid) and iron/steel (solid) for
conditions applicable to hot-dip aluminizing.
Metals Technology, p. 167 (Mars 1977)
- [77RUS] J. Ruste, C. Zeller
C.R. Hebd. Séan. à l'Académie des Sciences de Paris, 284, Série B, p.507(1977)
- [78DEN] S.G. Denner
A study of the interfacial reactions occurring during the hot-dip aluminising of
iron and steel.
Thèse, Wales (1978)
- [78FER1] A. Ferrier
Etude de la formation des composés Fer-Zinc lors de la galvanisation à chaud.
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, p.307-326(Mai 1978)
- [78FER2] A. Ferrier
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, 76, p. 777-780(1978)



- [78GAB] D.R. Gabe
Principes of metal surface treatment and protection.
Pergamon Press, 2nd Ed. (1978)
- [78HOR] D. Horstmann
Reaction between iron and molten zinc
Published by Zinc Development Association (1978)
- [78JON] R.D. Jones
Hot-Dip coating processes.
Institution of Metallurgist, 3, 10, London (1978)
- [78KIE] Kiessel et Coll
US Patent 19,11,4,111,154,45 (5 Sept. 1978)
- [78UED] Y. Ueda, M. Niinomi
On the alloy layers formed by the reaction between ferrous alloys and molten aluminium.
J. Iron Industry Metal, 42, 6, p. 543-549 (1978)
- [79GEL] P.J. Gellings, E.W. Debree, G. Gierman
Z. Metallkd, 70 (1979)
- [79YAM] H. Yamaguchi, Y. Hisamatsu
Reactions mechanism of the sheet galvanising.
Trans ISIJ, 19, 11, p. 649 (1979)
- [80COH] M. Cohen, B.H. Kear, R. Mehrabian
Rapid solidification processing : Principles and Technologies II.
Ed. R. Mehrabian et Al., Baton Rouge (Mars 1980)
- [80JON] H. Jones
Rapid solidification of metals and alloys.
The Institution of Metallurgists, Chameleon Press (1980)
- [81JON] R.D. Jones, R.J. Thomas
Production of Hot-Dip aluminized steel strip"
The Metals Society, London, Book 274, p.55-63 (Mai 1981)
- [81RIV] V.G. Rivlin, G.V. Raynor
Phase equilibria in iron ternary alloys :
4 : Critical evaluation of constitution of aluminium-iron-silicon system.
International Metals reviews, 3, p. 133-152 (1981)
- [82KUB] O. Kubaschewski
Iron Based binary diagrams, Springer Verlag Ed., Berlin (1982)

- [82SEG] D. Seguin, J.C. Colson, M. Lambertin
Etude comparative de la corrosion en atmosphère sulfurante (H₂S) d'un acier au carbone, d'un alliage à base Nickel et d'un acier au carbone cémenté à l'Aluminium.
Ann. Chim. Fr., 7, p. 309-318 (1982)
- [83FEL] D. Fellmann, Y. Bienvenu, M. Foucault
Corrosion à haute température sous atmosphère de soufre vapeur contenant de l'oxygène de revêtements riches en aluminium.
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, p. 37-47 (Janv. 1983)
- [83KAW] H.Kawase, M. Makimoto, K. Takagi, Y. Ishida, T. Tanaka
Development of aluminum-clad steel sheet by roll-bonding.
Transactions ISIJ (Iron and Steel Institute of Japan), 23, 7, p. 628-632 (1983)
- [83PEL] J. Pélerin
Contribution à l'étude de la réaction Fe-Zn dans le cas de la galvanisation d'aciers effervescents, semi-calmés et calmés au silicium dans des bains de zinc avec et sans ajout d'aluminium.
Thèse, Lille (1983)
- [84TOM] P. Tomaczewicz, G.R. Wallwork
The oxidation of Fe-Al alloys containing Chromium, Nickel or Manganese.
Corrosion, 40, 4, p.152-157 (1984)
- [85QUA] D. Quantin
Le mécanisme de décapage.
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, p.537-558(Oct. 1985)
- [86CHA] A. Chacrone
Etude métallographique et cinétique de la formation de la couche d'alliage lors des revêtements d'aciers par l'aluminium et l'aluminium-silicium.
Thèse, Metz (1986)
- [86HIG] S. Higuchi, K. Asakawa, T. Ohmori, M. Fujinaga, F. Yamamoto, A. Maruta
Materials for automotive exhaust systems (Development of high-performance Hot-Dip Aluminized steel sheet for automotive exhaust system).
Nippon Steel technical Report, 30, p. 8-19 (1986)
- [86YAM] T. Yamada, H.Kawase
Toles aluminées résistantes à haute température.
Traduit de Tetsu To Hogane, 72, 8, p.1021-1028 (1986)
- [87ABD] O. Abdesslem
Etude structurale des phases stables et métastables du système fer-zinc élaborée par diffusion ou par électrodéposition.
Thèse, Lille (1987)
- [87DAU] J.Y. Dauphin, P. Perrot, U.G. Tchissambot
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de Métallurgie, 84, p.329-336 (1987)

- [87MOS] W.C. Moshier, J.S. Ahearn, D.C. Cooke
Interaction of Al-Si, Al-Ge, and Zn-Al eutectic alloys with SiC/Al discontinuously reinforced metal matrix composites.
Journal of Materials Science, 22, p. 115-122 (1987)
- [87SHI] I.A. Shibli, D.E. Davies
Effect of oxydation on sintering characteristics of al powder and effect of some minor metallic additions.
Powder Metallurgy, 30, 2, p. 97-101 (1987)
- [87STE] V. Stefaniay, A; Griger, T. Turmezey
Intermetallic phase in the Al-side corner of the Al-Fe-Si alloy system
J. Mater. Sci., 22, 2, p. 539-546 (1987)
- [87TRE] D. Tréheux
Chap. 9, §5, p. 355-371 (Traitements superficiels par dépôt de poudres en suspension et diffusion) tiré de
"Traitements de surface et protection contre la corrosion"
Ecole d'été, Aussois 1987, Les Editions de Physique (paru en 1989)
- [87YAN] M.F. Yan
Effects of physical, chemical and kinetic factors on ceramic sintering.
Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics, 21, p. 635-669 (1987)
- [88SEQ] C.A.C. Sequeira, A.M.G. Pacheco, C.M.G.S. Nunes
Formation of diffusion coatings on iron and steel : 3/ Aluminium, Chromium and Zinc coatings.
Surface Engineering, 4, 1, p. 65-81 (1988)
- [88TCH] U.G. Tchissambot
Description thermodynamique du système fer-zinc.
Thèse, Lille (1988)
- [89CHO] K. Chohata, M. Saito, Y. Hirose, A. Morita
Effect of surface activation conditions in continuous annealing process on adhesion of vapor zinc coated steel sheets.
Proceedings of Galvatech, ISIJ, p. 37-44 (1989)
- [89COL] D.S. Coleman, J.N. Foba
Production and mechanical properties of powders coated by electrolysis and other processes.
Powder Metallurgy, 32, 1, p. 35-40 (1989)
- [89GUI] P. Guiraldenq
La diffusion dans les métaux : mécanismes de formation des composés et des dépôts.
Journée ATTT/CETIM, Senlis (18 Oct. 1989)

- [89GUI2] J.-C. Guillaud, C. Leroux, P. Daures
Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface.
Ed. Dopee 85 (1989)
- [89HOC] M.G. Hocking, V. Vasantasree, P.S. Sidky
Metallic and Ceramic Coatings : Production, High Temperature Properties and Applications.
Ed. Longman Scientific & Technical, N-Y (1989)
- [89KAW] H. Kawase, T. Yamada
A high-strength and heat-resistant aluminium coated steel for elevated temperature applications.
Int. J. of Vehicle Design, IAVD Congress on Vehicle Design and Components, p. 235-250 (1989)
- [89SHA] N.J. Shaw
Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics : a review of the models :
"I : Densification" Powder Met. Int., 21, 3, p. 16-21 (1989)
"II : Grain growth" Powder Met. Int., 21, 5, p. 31-35 (1989)
"III : Coarsening" Powder Met. Int., 21, 6, p. 25-29 (1989)
- [89SHI] I.A. Shibli, D.E. Davies
Formability and electrochemical characteristics of aluminium dry powder coatings.
Materials Science and Technology, 5, p. 605-608 (June 1989)
- [90ARO] S.M. Arora
Hot-Dip aluminising of ferrous materials.
NML Technical Journal, 32, p. 29-39 (Feb.-Nov. 1990)
- [90JOR] E. Jorge
Maitrise et compréhension du coulage en bande de suspensions de titanate de Baryum, d'Alumine et de supraconducteur "YBaCuO".
Thèse, Limoge (1990)
- [90JOU] C.A. Jouenne
Traité de céramiques et matériaux minéraux.
Ed. Septima, Paris (1990)
- [90KLE] J.-P. Kleingarn
Décapage à l'acide chlorhydrique.
Galvano-Organo-Traitements de surface, 605, p. 325-331 (Avril 1990)
- [91ALD] A. Alderisio, B. Brevaglieri, S. Natali, A. Dang, G.A. Capuano
Diffusion processes of Aluminium coatings for the protection of austenitic stainless steels.
Metallurgical Science and Technology, 9, 1, p. 27-32 (1991)

- [91ARI] L. Aries, J. Roy, B. Naboulsi, T. Bouissou, R. Sempere
Effect of aluminium in thermal oxidation of Fe-Cr-Al conversion coating for catalysis.
Materials Science and Technology, 7, p. 757-760 (August 1991)
- [91BIN] C. Binant, S. Lecourt
Mécanisme d'action des inhibiteurs de décapage.
Mémoires et Etudes Scientifiques. Revue de métallurgie, p. 555 (Sept. 1991)
- [91BUS] E. Buscarlet, C. Brun, D. Quantin, M. Mantel, P. De Veyrac, B. Baroux
Demande de brevet européen, EP 0, 467, 749, A1 (1991)
- [91FIO] J. Fiorese
Etude du système Fe-Zn-Al à 600°C. Application à la récupération du zinc dans les mattes de galvanisation
DEA, Lille (1991)
- [91KIL] F.M. Kilbane et Al
U.S. Patent 5,066,549 (19 Nov. 1991)
- [91MUR] M. Murakami, R. Kanazawa, A. Yanagitani, Y. Tanaka
Characteristics of Fe-9.6Si-5.4Al alloy produced by metal injection moulding with gas atomised powder.
J. Jpn. Soc. Powder Metall., 38, 6, p. 820-823 (1991).
- [91TIS] J.C. Tissier
Equilibres stables et métastables dans le système Fe-Zn-Al en relation avec les processus de galvanisation à 450°C.
Thèse, Lille (1991)
- [91VAN] M. Vangheluwe
Dépôt de zinc sur acier par interaction d'un plasma froid post-décharge et de diéthylzinc
DEA, Lille (1991)
- [92ARM] S. Armyanov, G. Sotirova-Chakarova
Internal stress in electrodeposited Cobalt, Nickel and their alloys : Part I.
Metal Finishing, p. 61-71 (Nov. 1992)
- [92BLO] M. Bloemacher, D. Weinand
Metamold - BASF's new powder injection moulding system.
Metal Powder Report, 47, 5, p. 43-49 (1992)
- [92BOU] J.P. Bouillette
Protection de la surface de l'acier contre la corrosion. Tome 2.
Doc. OTUA (1992)
- [92CHE] Z.W. Chen, J.T. Gregory, R.M. Sharp
Intermetallic phases formed during hot dipping of low carbon steel in a Zn-5 Pct Al melt at 450°C.
Metallurgical Transactions A, 23A, p. 2393-2400 (Sept. 1992)

- [92CHO] V. Cholet, D. Spehner
Les aciers aluminés pour émaillage.
Galvano-Organo-Traitements de surface, 628, p. 723-728 (Sept. 1992)
- [92GRU] Grumman Aerospace
Collage par diffusion des alliages d'aluminium.
Technologies, p. 21 (Janv. 1992)
- [92MUR] M. Murphy
Technical Developpements in 1991 : Inorganic Metallic Finishes, Processes
and Equipements.
Métal Finishing , p. 33-53 (February 1992)
- [93BER] G Béranger
"Corrosion des matériaux" Pratique des matériaux industriels.
Les référentiels DUNOD, Partie 2, §2.1 (Nov. 93)
- [93BUS] E. Buscarlet
Galvanisation et aluminage en continu.
Techniques de l'ingénieur, M1525, p.1-13 (1993)
- [93CHE] S.L. Chen
Calphad, 17, 113 (1993)
- [93FAI] G.H. Fair, J.V. Wood
Mechanical alloying of iron-aluminium intermetallics
Powder Metallurgy, 36, 2, p. 123-128 (1993)
- [93GAB] D.R. Gabe, G.D. Wilcox, A. Jamani, B.R. Pearson
Zinc-Manganese alloy Electrodeposition.
Metal Finishing, p. 34-36 (August 1993)
- [93GRE] A. Greasley, H.Y. Shi
Microstructural development during hot working of powderer aluminium
alloy
Powder Metallurgy, 36, 4, p. 288-291 (1993)
- [93JAM] J.D James, W.P. Lewis, B. Wilshire
Control of reflective properties of flake metal products.
Powder Metallurgy, 36, 1, p. 42-46 (1993)
- [93MOR] A. Moran, C. Madden, R. Rebis
US Navy research and development programmes for spray forming of large
superalloy components.
Powder Metallurgy, 36, 4, p.252-254 (1993)
- [93SAN] H. Sano, N. Tokizane, Y. Ohkubo, K. Sibue
Spray formed aluminium alloy components for automotive applications.
Powder Metallurgy, 36, 4, p.250-251 (1993)

- [94BER] G. Béranger, G. Henry, G. Sanz
Le Livre de l'Acier. (Chapitre 61).
Ed. Tec et Doc, p. 1357-1388 (1994)
- [94ELA] M.E.A. El-Azim, K.E. Mohamed, H.M. Soliman, F.H. Hammad
Pack diffusion aluminizing of carbon steel.
Metallurgical Science and Technology, 12, 1, p. 3-10 (1994)
- [94FOC] J. Foct, G. Reumont, A. Iost
Jusqu'à quel point optimiser la microstructure des revêtements de surface ?
Matériaux & Techniques, N°6-7, p. 3-8 (1994)
- [94GAS] A. Gast Bray
Relations entre les mattes flottantes et la qualité du revêtement
en galvanisation continue.
Thèse, Lille (1994)
- [94GOT] H.Gotoh, M. Iwahashi, K. Toyofuku, S. Miki, A. Yamauchi
The outline of N°2 continuous galvanising line at Kashima works
La Revue de Métallurgie, p.575-580 (Avril 1994)
- [94HEU] J. Heurtaux
Le traitement de surface thermochimique au Zinc par le procédé de
shérardisation
Galvano-Organo-Traitements de surface, 650, p.855-858 (Nov. 94)
- [94HUT] K.F. Hüttebräucker, H. Litzke, W. Rudolph, R. Schönenberg, K. Steck
The new hot dip galvanising plant of Krupp Hoesch Stahl AG in Bochum.
Metallurgical Plant and Technology International, 3, p.158-169 (1994)
- [94IHN] T.H. Ihn, S.W. Lee, S.K. Joo
Effect of transition metal addition on liquid phase sintering of W-Cu.
Powder Metallurgy, 37, 4, p. 283-288 (1994)
- [94MAR] L. Marcy
La galvanisation des fontes
Mémoire d'Ingénieur CNAM (1994)
- [94MOE] E. Moens, M.Lamberigts
Metallurgy of Fe-Zn intermetallic reactions during galvannealing.
Rapports du CRM de Liège (14 Avril 1994)
- [94NIU] X. Niu
Traitement et caractérisation d'aluminium allié par voie mécanique, pour des
applications à haute température et à grande résistance à l'usure.
Eurotechart, 9, p. 8 (Juin 1994)
- [94PEY] J.P. Peyre, D. Duchateau
Evolution des dépôts PVD-CVD.
Congrès International de l'AITT et de l'ATT du 26-28 septembre 1994, Nice

- [94SAV] F. Savatier
Des revêtements à gradients de fonction pour les outils.
Usine Nouvelle, N° 2483, p. 39 (1994)
- [94STA] A. Stadlbauer, K. Zeman, E. Fuhrmann, J. Faderl
Galvannealing process controller.
La Revue de Métallurgie, Journées ATS, p. 170-171 (1994)
- [95KIE] G.-A. Kieffer
Le Nickel a franchi les 10.000 dollars la tonne.
La Tribune (20-01-1995)

**LISTE DES
ILLUSTRATIONS**

FIGURES

Chapitre I

- F1.1 : Relation entre la viscosité et la température pour des alliages Zinc-Aluminium (projection selon le liquidus)
- F1.2 : Diagramme Fe-Al-Si d'après Rivlin et Raynor
- F1.3 : Processus type d'une ligne de galvanisation à chaud
- F1.4 : Diagramme Al-Zn selon J.L. Murray
- F1.5 : Schéma de principe d'une ligne de revêtement en continu, au trempé
- F1.6 : Ligne mixte de galvanisation et d'aluminiage en continu
- F1.7 : Principe des revêtements monoface
- F1.8 : Filières d'élaboration des tôles revêtues

Chapitre II

- F2.1 : Courbe de retrait isotherme durant l'étape de frittage
- F2.2 : Protocole d'étude du frittage en phase solide
- F2.3 : Principe de l'atomisation des poudres métalliques
- F2.4 : Elaboration des alliages frittés
- F2.5 : Diagramme Zn-Al évolutif
- F2.6 : Morphologie de solidification en fonction du gradient de température et de la vitesse de solidification
- F2.7 : Empilement des grains de poudre
- F2.8 : Exploitation du tableau T2.5
- F2.9 : Evolution de la densité
- F2.10 : Topographie d'un revêtement ayant subi un traitement thermique
- F2.11 : Topographie d'un revêtement ayant subi un traitement thermique et un traitement mécanique
- F2.12 : Analyse de deux profils sur un dépôt traité thermiquement et mécaniquement
- F2.13 : Montage couplant température et pression
- F2.14 : Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la pression appliquée
- F2.15 : Montées en température et intermétalliques
- F2.16 : Proposition des phénomènes ayant lieu entre de la poudre d'aluminium et un substrat en acier bas carbone

Chapitre III

- F3.1 : Diagramme Fe-Zn selon Kubaschewski
- F3.2 : Diagramme Fe-Al selon Kubaschewski
- F3.3 : Exemples de courbes de montée en température
- F3.4 : Evolution structurale pour un revêtement de Zinc

- F3.5 : Variation schématique de l'épaisseur des intermétalliques Fe-Zn lors de la montée en température
- F3.6 : Evolution du potentiel chimique du Zinc en fonction de la température
- F3.7 : Croissance parabolique de Γ et δ
- F3.8a : Détermination de $-Q/R$ pour Γ et δ avec $n=0.5$ dans le cas pseudo-anisotherme
- F3.8b : Détermination de $-Q/R$ pour Γ et δ avec $n=0.5$ dans le cas isotherme
- F3.9a : Comparaison entre l'expérimentation et la théorie pour la croissance de Γ
- F3.9b : Comparaison entre l'expérimentation et la théorie pour la croissance de δ
- F3.10 : Influence de la teneur en Si dans le bain d'aluminage, sur l'épaisseur de la couche d'alliage, à la température de 700°C
- F3.11 : Effet de la température du traitement sur l'épaisseur de la couche d'intermétalliques lors d'un aluminage au trempé
- F3.12 : Evolution d'un revêtement d'aluminium sur acier lors de la montée en température de 20°C à 700°C
- F3.13 : Dureté des différents intermétalliques Fe-Al
- F3.14 : Comparaison de la résistance à la corrosion d'un acier galvanisé et d'un aluminé de type I
- F3.15 : Diagramme d'équilibre de phases de composants partiellement solubles
- F3.16 : Formation de zones de contact entre particules, et profils de concentration au moment de la fusion
- F3.17 : Diagramme Sn-Zn selon Moser
- F3.18 : Diagramme Fe-Sn selon Kubaschewski
- F3.19 : Influence de l'addition du Si, du Cu ou du Be dans le bain d'aluminage
- F3.20 : Influence de différents éléments d'addition dans le bain d'aluminage
- F3.21 : Diagramme Fe-Si d'après Kubaschewski
- F3.22 : Diagramme Al-Si d'après Murray
- F3.23 : Diagramme Fe-Al-Si en pourcentage atomique d'après [81RIV]
- F3.24 : Coupe à 600°C du diagramme Fe-Al-Si d'après [87STE] (proposition)
- F3.25 : Proposition d'un diagramme Fe-Al-Si à 680°C
- F3.26 : Comparatif des structures obtenues par métallisation à base de poudre d'Al sur acier bas carbone et acier inox de type 409
- F3.27 : Structure type d'une couche aluminée sur acier inoxydable austénitique

Chapitre IV

- F4.1 : Représentation des points d'analyses et des différents chemins de diffusion obtenus à partir des dépôts de poudres alliées Zn-Al pour des teneurs massiques de 5, 10, 15, 20 et 25% en Al
- F4.2 : Proposition d'un diagramme ternaire Fe-Zn-Al à 700°C
- F4.3 : Activités du système Fe-Al à 700°C (973K)
- F4.4 : Activités du système Fe-Zn à 700°C (973K)
- F4.5 : Activités du système Al-Zn à 700°C (973K)
- F4.6 : Diagramme Fe-Zn-Al calculé à 700°C
- F4.7 : Diagramme métastable Fe-Zn-Al à 450°C
- F4.8 : Allure du diagramme Fe-Zn-Al à 600°C

PHOTOGRAPHIES

Chapitre I

- P1.1 : Dépôt d'aluminium sur acier bas carbone (Type II)
- P1.2 : Dépôt d'Al-Si sur acier bas carbone (Type I)
- P1.3 : Acier galvanisé au trempé

Chapitre II

- P2.1 : Coupe d'un aggloméré de poudre (20%)
- P2.2 : Zoom de la P2.1 (20%)
- P2.3 : Morphologie d'un grain (20%)
- P2.4 : Coupe d'un aggloméré de poudre (25%)
- P2.5 : Zoom (25%)
- P2.6 : Vue de dessus d'un revêtement à base de cette poudre (25%)
- P2.7 : Vue de dessus d'un revêtement Zn-Silice, la silice est répartie autour des grains
- P2.8 : Vue de dessus d'un revêtement traité thermiquement (a) avant traitement mécanique
(b) après traitement mécanique
- P2.9 : Revêtement d'aluminium après 2 heures à 630°C
- P2.10 : Revêtement d'aluminium après 15 heures à 600°C
- P2.11 : Réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier / Phase 1
- P2.12 : Réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier / Phase 2
- P2.13 : Réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier / Phase 3
- P2.14 : Réaction entre une poudre d'aluminium et un substrat en acier / Phase 4

Chapitre III

- P3.1 : Intermétalliques dans le cas d'un galvanisé à façon
- P3.2 : Intermétalliques dans le cas d'un galvanisé au trempé
- P3.3 : Intermétalliques dans le cas d'un revêtement à base de poudre de zinc
- P3.4 : Revêtement type galvannealing
- P3.5 : Disparition du delta
- P3.6 : Décohésion d'un revêtement de Zn au niveau d'un pli
- P3.7 : Revêtement ayant subi un traitement thermique à l'aide d'un four à induction
- P3.8 : Revêtement ayant subi un traitement thermique à l'aide d'un four classique
- P3.9 à P3.14 : Photos correspondant à la figure F3.12 (Etapas de A à F)
- P3.15 : Fissuration d'un dépôt d'Al suite à un pliage
- P3.16 : Décohésion d'un dépôt d'Al lors d'un laminage
- P3.17 : Phénomène de flambage d'un acier aluminé sur une face lors d'un essai de traction
- P3.18 : Revêtement aluminium à base de poudre après 1 heure à 540°C
- P3.19 : Déformation d'un échantillon aluminé sur une face lors d'un traitement thermique de longue durée (750°C, 30 mn)

- P3.20 : Phénomène de décarburation dans le cas d'un revêtement d'aluminium
P3.21 : Revêtement allié Zn-Sn
P3.22 : Revêtement Al-Si par poudre (25% massique de Si)
P3.23 : Dépôt d'Al par poudre sur acier inoxydable ferritique (409) 680°C - 30 sec.
P3.24 : Dépôt d'Al sur acier inoxydable (316) 780°C - 60 sec.
P3.25 : Microstructure d'un acier à bas carbone *galvanisé* à 450°C
P3.26 : Acier *galvanisé* à partir d'une poudre alliée Zn-Al à 5% massique d'Al, 700°C-30 sec.
P3.27 : Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution de zincate
P3.28 : Coupe d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution de zincate
P3.29 : Image X d'un dépôt de Zn-Cu sur poudre d'Al
P3.30 : Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution de zincate sans cuivre
P3.31 : Coupe d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution de zincate sans cuivre
P3.32 : Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution électrolytique de Zn sans tension
P3.33 : Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution électrolytique de Zn avec tension
P3.34 : Vue en volume d'une poudre d'Al revêtue à l'aide d'une solution électrolytique de Zn avec tension

Chapitre IV

- P4.1 : Revêtement type pour une teneur en Al de 25% massique
P4.2 : Revêtement type pour des teneurs en Al inférieures à 25% massique
P4.3 : Revêtement à 5% massique d'Al
P4.4 : Revêtement à 10% massique d'Al
P4.5 : Revêtement à 15% massique d'Al
P4.6 : Revêtement à 20% massique d'Al
P4.7 : Revêtement à 25% massique d'Al
P4.8 : Revêtement à 10% d'Al et profils d'analyse correspondants

TABLEAUX

Chapitre I

- T1.1 : Revêtements à base de Zn-Al
- T1.2 : Compositions et épaisseurs de différents revêtements industriels

Chapitre II

- T2.1 : Elaboration des poudres métalliques
- T2.2 : Propriétés pouvant caractériser une poudre
- T2.3 : Relevé d'analyses sur les poudres alliées Zn-Al
- T2.4 : Caractéristiques physico-chimiques des différentes poudres utilisées
- T2.5 : Exemple de résultats tirés de la modélisation de Furnas (f_T calculé avec $m=0.33$)
- T2.6 : Résultats de porosimétrie

Chapitre III

- T3.1 : Compilation des valeurs de n de la littérature
- T3.2 : Influence de la composition chimique et de la taille des grains du substrat
- T3.3 : Composition de l'acier doux et du fer Armco (teneurs maximales en millièmes)
- T3.4 : Caractéristiques des phases Fe-Zn à 450°C
- T3.5 : Caractéristiques des phases Fe-Al
- T3.6 : Relevé des épaisseurs des intermétalliques Fe-Zn
- T3.7a : Valeurs des pentes K (cf. $x=Kt^n$) pour Γ et δ , pour différents " n ", à différentes températures, dans le cas pseudo-anisotherme, et dans le cas isotherme
- T3.7b : Valeurs de Q correspondant aux différents cas
- T3.8 : Dureté des intermétalliques Fe-Zn
- T3.9 : Résultats d'analyses
- T3.10 : Analyses des constituants d'un dépôt d'Al par poudres sur acier inox de type 316
- T3.11 : Analyse du dépôt

Chapitre IV

- T4.1 à T4.5 : Résultats d'analyse
- T4.6 : Valeurs des activités du système Fe-Al
- T4.7 : Valeurs des activités des composés Fe-Al
- T4.8 : Valeurs des activités du système Al-Zn à 700°C

DOCTORAT en SCIENCES DES MATERIAUX**Marc VANGHELUWE****LILLE - 1995**

**REVETEMENTS METALLIQUES A BASE DE POUDRES SUR ACIER A BAS CARBONE :
APPLICATION A DES DEPOTS DE ZINC, D'ALUMINIUM,
ET D'ALLIAGES ZINC-ALUMINIUM**

Le but du travail présenté est l'étude des interactions entre un substrat à base de fer et des poudres à base de zinc et d'aluminium, dans l'espoir d'obtenir un recouvrement protecteur en court-circuitant les étapes d'une galvanisation au trempé. Les différents paramètres ont été analysés, et les résultats obtenus se sont révélés prometteurs dans le cas de poudres pures. Une retombée de ce travail a été la détermination des équilibres de phases dans le système Fe-Zn-Al à 700°C.

**METALLIC COATINGS FROM POWDERS ON LOW CARBON STEEL :
APPLICATION TO ZINC, ALUMINIUM AND ZINC-ALUMINIUM ALLOYS LAYERS**

The aim of this investigation had been the study of interactions between a substrate based on iron and powders based on zinc and aluminium, with the hope of getting protective layers without using hot dip galvanizing. Various parameters have been analyzed, and results obtained were hopeful mainly with pure metals powders. An indirect consequence of our work has been the determination of phase equilibria in the Fe-Zn-Al system at 700°C.

Mots Clés

Dépôt - Poudre - Diffusion - Réaction Fer-Zinc - Réaction Fer-Aluminium
Système Fer-Zinc-Aluminium - Thermodynamique - Diagramme métastable

