

gen 2010 4508

50376
1995
261

Projet de **THÈSE**

présenté à
L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement
UFR de Physique

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Thierry GLORANT

**INFLUENCE DU TITANE SUR LES MECANISMES
DE GALVANISATION D'ACIERS :
LES SYSTEMES TERNAIRE Fe-Zn-Ti ET
QUATERNAIRE Fe-Zn-Ti-Ni A 450°C**

Soutenance prévue le 10 novembre 1995 devant la Commission d'Examen

- | | |
|-----------------------------|--|
| J. FOCT | Université de Lille I, Président du jury |
| Mme M. DURAND-CHARRE | Université de Grenoble, Rapporteur |
| J. WEGRIA | Union Minière France, Rapporteur |
| J. C. BOIVIN | Université de Lille I, Examineur |
| P. PERROT | Université de Lille I, Directeur du travail |
| G. REUMONT | Université de Lille I, Co-Directeur du travail |

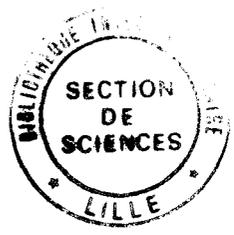


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
Chapitre I: MECANISMES DE REACTION DE LA GALVANISATION D'ACIERS INDUSTRIELS	11
Introduction	13
I.1) Présentation du système Fer- Zinc	15
I.2) Galvanisation d'aciers au silicium	17
I.2.1) Positionnement du problème "Sandelin"	17
I.2.2) Procédure expérimentale	17
I.2.3) Morphologie et cinétique de croissance des revêtements de galvanisation à 450°C	19
I.2.4) Interprétation du rôle du silicium	22
I.3) Les dépôts de zinc en phase vapeur	29
I.3.1) Principe	29
I.3.2) Méthode expérimentale	30
I.3.3) Dépôts en phase vapeur sur les aciers aux silicium à 500°C	31
I.3.4) Dépôts en phase vapeur pour des temps courts à 500°C	33
I.3.5) Comparaison entre le dépôt en phase vapeur et la galvanisation	34
I.4) Solutions pour éliminer le pic de Sandelin	37
I.4.1) Bains additionnés d'aluminium: le système Fe-Zn-Al à 450°C	37
I.4.2) Bains additionnés de nickel: le système Fe-Zn-Ni à 450°C	40
I.4.3) Bains additionnés de manganèse: le système Fe-Zn-Mn à 450°C	42
Conclusions	45
Références bibliographiques du chapitre I	47
Chapitre II: LA GALVANISATION D'ACIERS EN BAIN DE ZINC ALLIE AU TITANE	49
Introduction	51
II.1) Présentation du diagramme binaire Zn-Ti	53

II.2) Galvanisation d'aciers au silicium en bain Zn-Ti	57
II.2.1) Généralités	57
II.2.2) Galvanisation de l'acier hypo-Sandelin A	57
II.2.3) Galvanisation des aciers aux silicium (B, C, D et E)	62
II.2.4) Discussion	65
II.3) Les mattes de galvanisation en bain Zn-Ti	67
II.3.1) Généralités	67
II.3.2) Examen des fonds de bains de galvanisation	68
II.3.3) Technique de séparation des mattes	70
II.3.4) Discussion	72
II.4) Influence du mode de saturation en fer et en titane du bain de zinc liquide	75
II.4.1) Généralités	75
II.4.2) Morphologie et analyse des revêtements et des différents bains	76
II.4.3) Discussion	79
Conclusions	85
Références bibliographiques du chapitre II	89
Chapitre III: LE SYSTEME TERNAIRE Fe-Zn-Ti A 450°C	91
Introduction	93
III.1) Présentation du système Fe-Ti	95
III.2) Techniques expérimentales	97
III.2.1) Elaboration d'alliages Fe-Ti	97
III.2.2) Expériences de diffusion réalisées et méthodes d'analyses	97
III.3) Résultats expérimentaux	99
III.3.1) Revêtements obtenus sur les alliages contenant de 0 à 27 % en masse de titane	99
III.3.2) Revêtements obtenus sur les alliages contenant de 40 à 100 % en masse de titane	105
III.3.3) Couple de diffusion et chemins de diffusion	112
III.4) Discussion	117
III.4.1) Les phases du système binaire Zn-Ti	117
III.4.2) Le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Ti à 450°C	118
III.4.3) Le diagramme ternaire expérimental Fe-Zn-Ti à 450°C.....	120
Conclusions	123
Références bibliographiques du chapitre III	125

Chapitre IV: APPROCHE DU SYSTEME QUATERNAIRE	
Fe-Zn-Ti-Ni A 450°C	127
Introduction	129
IV.1) Les phases des systèmes binaires Ti-Ni, Fe-Ni, Zn-Ni et du système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C	131
IV.1.1) Système Ti-Ni	131
IV.1.2) Système Fe-Ni	132
IV.1.3) Système Zn-Ni	132
IV.1.4) Système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C	133
IV.2) Revêtements obtenus par galvanisation d'alliages Fe-Ti, Fe-Ni et Ti-Ni	135
IV.2.1) Protocole expérimental	135
IV.2.2) Alliages Fe-Ni	135
IV.2.3) Alliages Fe-Ti	137
IV.2.4) Examens des fonds de bain de galvanisation	138
IV.2.5) Alliages Ti-Ni	140
IV.3) Représentation du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C	147
Conclusions	151
Références bibliographiques du chapitre IV	153
CONCLUSIONS GENERALES	155
ANNEXES	161
A.1) Technique d'analyse	163
A.2) Diffraction des rayons X	163
RESUME-ABSTRACT	173

INTRODUCTION GENERALE

La galvanisation est un procédé qui consiste à recouvrir l'acier d'une couche de zinc afin de le prémunir de la corrosion. Pour revêtir des articles manufacturés, la technique employée est la galvanisation "à façon" par immersion des pièces, après préparation, dans un bain de zinc liquide.

La très grande diversité des classes d'acier industriel, toujours croissante, rend de plus en plus difficile les procédés de galvanisation.

En effet, suivant leurs compositions, les aciers n'ont pas la même réactivité avec le zinc liquide. Par exemple, suivant le teneur en silicium dans l'acier, le revêtement de galvanisation peut présenter des surépaisseurs qui altèrent les propriétés d'adhérence.

L'industrie de la galvanisation doit donc, sans cesse, s'adapter à l'évolution des aciers et proposer de nouveaux procédés en vue d'améliorer la qualité et les propriétés des revêtements.

C'est dans cette optique que sont menées toutes les activités de recherche sur la galvanisation au Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille. Ainsi, l'influence d'élément comme l'aluminium, le nickel ou le manganèse additionné au bain de zinc liquide a fait l'objet de plusieurs études. La détermination de diagrammes ternaires Fe-Zn-X à 450°C (X pouvant être l'Al, le Ni ou le Mn) montre que la présence de ces éléments, même en très petite quantité, dans le zinc liquide supprime les surépaisseurs visibles en galvanisation d'aciers au silicium dans un bain de zinc pur. De même, les problèmes de la formation des "mattes" dans les bains, souvent gênantes pour les galvanisateurs, ont pu être abordés d'un point de vue thermodynamique et structural.

Le travail exposé ici se situe donc dans la continuité de ces travaux et un nouvel élément d'alliage au bain de zinc liquide est envisagé: le titane.

Cet élément est en effet omniprésent dans l'industrie du zinc pour son action d'affinage du grain. De plus, le titane est souvent présent dans les aciers qui leur confèrent de meilleures caractéristiques mécaniques.

Pour comprendre l'intérêt d'ajouter un élément d'alliage au bain de zinc liquide, les mécanismes de réaction de la galvanisation sont analysés dans le premier chapitre.

Dans la deuxième partie, la galvanisation d'aciers au silicium est réalisée en bain de zinc allié au titane.

Pour expliquer l'influence du titane sur la galvanisation (surépaisseurs, mattes), nous présentons dans le chapitre III le système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C, déterminé à partir d'expériences de diffusion.

Enfin, dans la dernière partie, nous présentons une approche du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C en relation avec la formation des mattes en bain de zinc additionné de nickel ou de titane.

CHAPITRE I

**MECANISMES DE REACTION DE LA
GALVANISATION D'ACIERS INDUSTRIELS**

INTRODUCTION

La galvanisation à façon est basée sur l'immersion de produits finis dans un bain de zinc à une température voisine de 450°C en vue d'obtenir un revêtement constitué de différents composés intermétalliques du système Fe-Zn. L'épaisseur des différentes couches dépend essentiellement de la durée d'immersion. En galvanisation industrielle à façon, ce temps varie de 3 à 15 mn ce qui conduit à des revêtements de 50 à 150 micromètres.

Plusieurs auteurs se sont attachés à comprendre l'influence de tel ou tel paramètre sur la réaction de galvanisation. Les études cinétiques montrent que la croissance du revêtement obéit à une loi de la forme: $e=c.t^n$. La valeur n caractérise le type d'attaque, soit parabolique ($n=1/2$), soit linéaire ($n=1$); e représente l'épaisseur du revêtement, la prise en masse en zinc ou la perte en masse de fer; c est une constante qui dépend de la température, de la nature de l'acier et de la composition du bain [1-3]. C'est en 1940 que Sandelin met en évidence l'influence du silicium dans le processus de galvanisation. En effet, au voisinage de 0,07% de silicium dans l'acier, le revêtement présente une surépaisseur connue sous le nom de "pic de Sandelin"[4]. Aujourd'hui encore, ce problème incontournable reste le plus épineux et il devient indispensable de chercher à comprendre le phénomène pour tenter d'optimiser le processus de galvanisation d'aciers industriels.

Dans ce chapitre, nous analyserons le phénomène Sandelin en réalisant des galvanisations d'aciers industriels, tout en nous appuyant sur le mécanisme de réaction proposé par Foct et al [5]. Après un rappel du diagramme binaire Fe-Zn, une interprétation du rôle du silicium dans le processus de galvanisation est proposé. Ce phénomène s'explique à partir d'études cinétique, morphologique et thermodynamique par le fait que la galvanisation est une réaction solide/liquide. Pour confirmer l'hypothèse de cette réactivité du substrat avec le zinc liquide, responsable des surépaisseurs, une étude comparative avec la réaction solide/vapeur sera effectuée par la technique du dépôt de zinc en phase vapeur.

La dernière partie de ce chapitre concerne l'influence d'un élément d'alliage au bain de zinc liquide sur la morphologie des revêtements. Les systèmes ternaires Fe-Zn-X à 450°C (X pouvant être Al, Ni ou Mn) sont présentés pour comprendre et expliquer les phénomènes observés dans l'intérêt de la galvanisation en bains de zinc allié.

I.1) PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Zn

Le diagramme actuellement admis, présenté sur la figure I.1, a été proposé par Kubaschewski [6] après analyse critique des travaux antérieurs. Ce diagramme présente 4 composés intermétalliques : Γ_1 , Γ_2 , δ_1 et ζ . Les principales caractéristiques des phases stables sont rassemblées dans le tableau I.A.

La phase Γ_1 disparaît par transformation péritectique au dessus de 782°C, alors que Γ_2 se décompose au dessus de 550°C par transformation péritectoïde en $\Gamma_1 + \delta_1$.

La phase δ_1 dont la composition s'étend de 86,6 à 92,14 at% Zn disparaît par transformation péritectique au delà de 665°C.

La phase ζ située entre 92,5 et 94 at% Zn disparaît également par transformation péritectique au dessus de 530°C. Cette phase est quasi stoechiométrique de composition Fe_7Zn_{93} ou $FeZn_{13}$ selon les auteurs.

A 450°C, température habituelle de galvanisation, tous ces composés intermétalliques doivent être présents d'après ce diagramme.

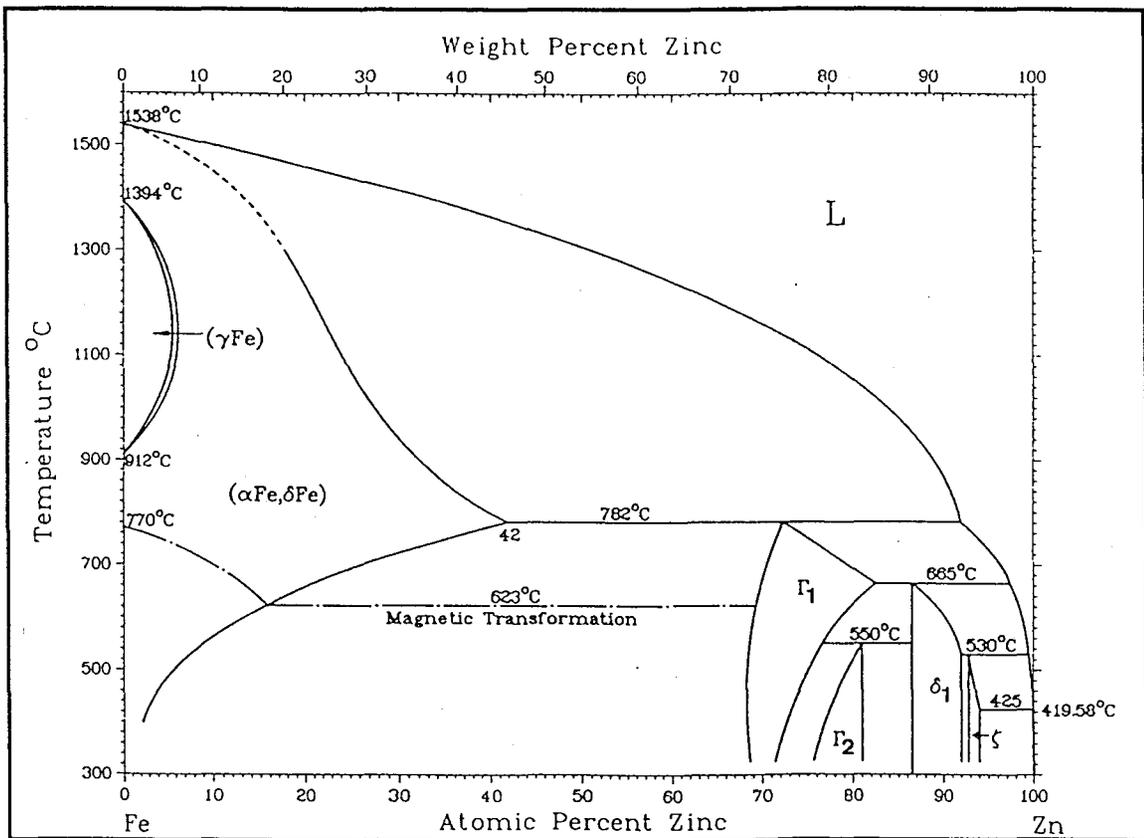


Fig. I.1 : Diagramme de phase binaire Fe-Zn.[6]

Fig. I.1 : Binary phase diagram Fe-Zn.[6]

Tableau I.A : Caractéristiques des phases du système Fe-Zn.[6]

Table I.A : Phases characteristics of Fe-Zn system. [6]

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

La micrographie de la figure I.2 réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) montre un revêtement de galvanisation obtenu par immersion de fer pendant 64 minutes dans un bain de zinc saturé en fer, le zinc liquide pouvant accepter 0,035 at% de fer à 450°C. Les couches δ_1 et ζ y sont clairement observées ainsi qu'une couche de zinc qui s'est solidifiée lors du refroidissement, tandis que les composés Γ_1 et Γ_2 sont d'épaisseur très réduite.

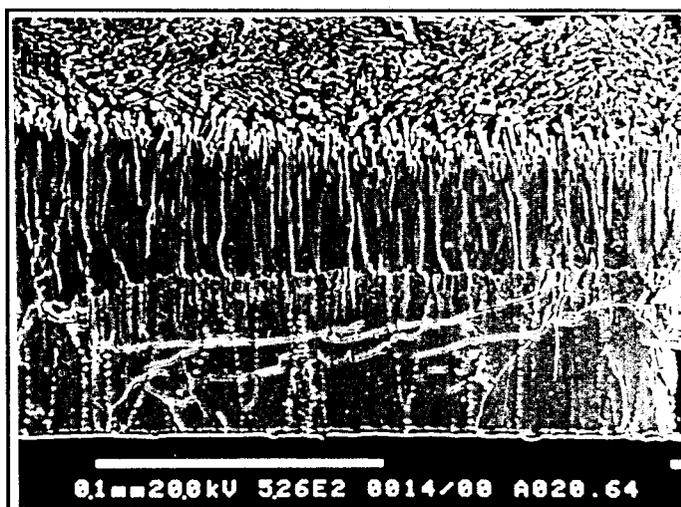


Fig. I.2: Revêtement de galvanisation (64 min à 450°C).

Fig. I.2: Galvanizing coating (64 min at 450°C).

I.2) GALVANISATION D'ACIERS AU SILICIUM

I.2.1) Positionnement du problème "Sandelin"

Dans le cas de la galvanisation de fer pur, la croissance des couches est en racine carrée du temps d'immersion, comportement caractéristique d'une diffusion à l'état solide. Cette situation idéale est complètement bouleversée à partir du moment où du silicium est présent dans l'acier: le phénomène "Sandelin" est alors observé. Ce phénomène se traduit par l'apparition de surépaisseurs qui altèrent les propriétés de corrosion et d'adhérence du revêtement ainsi que son aspect extérieur.

Des études microscopiques qui ont déjà été menées sur ce problème du silicium ont donné les résultats suivants :

- La réactivité des aciers dépend de la teneur en silicium. Au voisinage de 0,07% Si dans l'acier, des surépaisseurs sont observées [4].
- la cinétique de croissance des revêtements change avec la teneur en silicium, le régime pouvant passer de parabolique à linéaire [7].
- La morphologie des revêtements est caractérisée par une réduction de l'épaisseur de la phase δ_1 quand la teneur en Si augmente, et l'apparition d'une couche biphasée $\delta_1 + \text{FeSi}$ est alors observée. Cette couche biphasée, responsable de l'épaisseur du revêtement, a été appelée " Δ diffus" [8].

Jusqu'à maintenant, aucune interprétation claire du pic de Sandelin n'a été proposée. Cependant, il a été suggéré que ce comportement est due à un degré de liberté supplémentaire correspondant à l'introduction de l'élément d'alliage et que la détermination de chemins de diffusion peut conduire à une interprétation correcte de ce phénomène. Il est donc indispensable de s'appuyer sur le diagramme ternaire Fe-Zn-Si recalculé par Perrot et al. entre 450°C et 900°C pour connaître les modifications des équilibres entre phases engendrées par la présence du silicium [9].

L'élément frappant pour l'explication du phénomène Sandelin a été confirmé par l'identification en microscopie électronique en transmission par Pèlerin et al. de particules polyédriques FeSi dans le revêtement de galvanisation [10].

I.2.2) Procédure expérimentale

Cinq aciers industriels (repérés de A à E) dont la teneur en silicium varie de 0,04 à 0,4 masse % sont étudiés (tableau I.B). L'acier A qui contient moins de 0,07 masse % Si est un acier "hypo-Sandelin". Les aciers B et C qui contiennent à peu

près 0,07 masse % Si sont de types "Sandelin" tandis que les aciers D et E sont "hyper-Sandelin".

Tableau I.B : Analyses chimique des aciers (masse %).

Table I.B : Chemical analysis of steels (mass %).

Steel	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Zn
A	.04	.04	.19	.02	.02	.03	.03	-	.01	.02	-
B	.077	.056	.31	.017	.02	.014	.067	.004	.048	.043	.013
C	.083	.108	.320	.026	.027	.023	.027	.003	.045	.072	.023
D	.080	.167	.503	.018	.031	.024	.031	.004	.010	.004	.009
E	.196	.367	1.42	.017	.026	.085	.024	.007	.297	.085	.027

La galvanisation à façon nécessite une préparation de surface des différents aciers à immerger: le dégraissage, le décapage, le fluxage et le séchage. Le dégraissage est destiné à débarasser les pièces de toute trace d'huile ou de graisses et s'effectue dans une solution alcaline; le décapage quant à lui s'effectue dans une solution acide de type HCl ou H₂SO₄ concentrée additionnée d'un inhibiteur de corrosion; le flux utilisé est généralement à base de chlorure de zinc ZnCl₂ et permet la protection de la surface décapée contre l'oxydation pendant l'immersion. Il favorise également l'attaque de l'acier par le zinc fondu dans les premiers instants de l'immersion. Après avoir saturé le bain de zinc en fer pour éviter l'attaque violente du substrat (le zinc liquide pouvant contenir 0,035% Fe à 450°C), les échantillons sont plongés dans le zinc liquide à 450°C. A la sortie des pièces, celles-ci sont refroidies par trempe à l'eau.

Pour observer les couches de galvanisation, les échantillons sont coupés puis enrobés dans une résine conductrice au cuivre pour être polis jusqu'au grade 1 µm. Les interfaces sont alors révélées dans une solution de Nital 4% pendant quelques secondes pour être observables par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'analyse de la composition des différentes couches est réalisée par microanalyse à dispersion d'énergie couplée au MEB et leur nature cristallographique déterminée par diffraction des rayons X.

I.2.3) Morphologie et cinétique de croissance des revêtements de Galvanisation à 450°C

Les micrographies réalisées par microscopie électronique et les épaisseurs obtenues par galvanisation durant 4 minutes des différents aciers sont présentées sur la figure I.3 et traduisent bien les différentes réactivités des aciers avec le zinc liquide.

Pour l'acier hypo-Sandelin qui ne contient que très peu de silicium, la morphologie des couches ne diffère pas beaucoup du cas du fer pur et toutes les phases existantes à cette température d'après le diagramme Fe-Zn devraient apparaître dans le revêtement. Cependant, les composés Γ_1 et Γ_2 ne sont pas visibles ou d'épaisseur très réduite. Par contre, les phases plus riches en zinc comme δ_1 et ζ sont aisément observables ainsi qu'une couche périphérique de zinc η qui s'est solidifiée lors du refroidissement par trempe à l'eau. La couche δ_1 présente deux morphologies: δ_{1k} et δ_{1p} dites compacte et pallissade, identiques d'un point de vue structurale. La phase ζ qui se développe sous forme de cristaux est très découpée au niveau de l'interface avec le zinc liquide.

Quand la teneur en silicium dans l'acier est proche de 0,07 masse %, la concentration des cristaux de ζ dans le revêtement augmente dramatiquement pour former une épaisse couche biphasée $\zeta+\eta$ recouverte de zinc η entraîné lors du retrait de la pièce du bain, et solidifié lors du refroidissement. Cette valeur de 0,07 masse % Si correspond au pic de Sandelin et l'épaisseur du revêtement dans ce cas est d'environ 500 μm , soit à peu près dix fois celle obtenue avec le fer pur.

Pour les aciers hyper-Sandelin, qui présentent des teneurs en silicium supérieures à 0,1 masse % (aciers D et E), la morphologie est plutôt caractérisée par une épaisse couche de cristaux de ζ et par une fine précipitation du composé FeSi à l'intérieur de la phase δ_1 . De plus, les cristaux ζ sont de formes polyédriques bien développés, comme le sont les fines particules FeSi, déjà mentionnées [10].

Pour l'acier hypo-Sandelin, la réaction obéit plutôt bien à une cinétique en racine du temps d'immersion, tandis que pour les aciers Sandelin et hyper-Sandelin, ces réactions présentent initialement une cinétique linéaire en fonction du temps d'immersion.

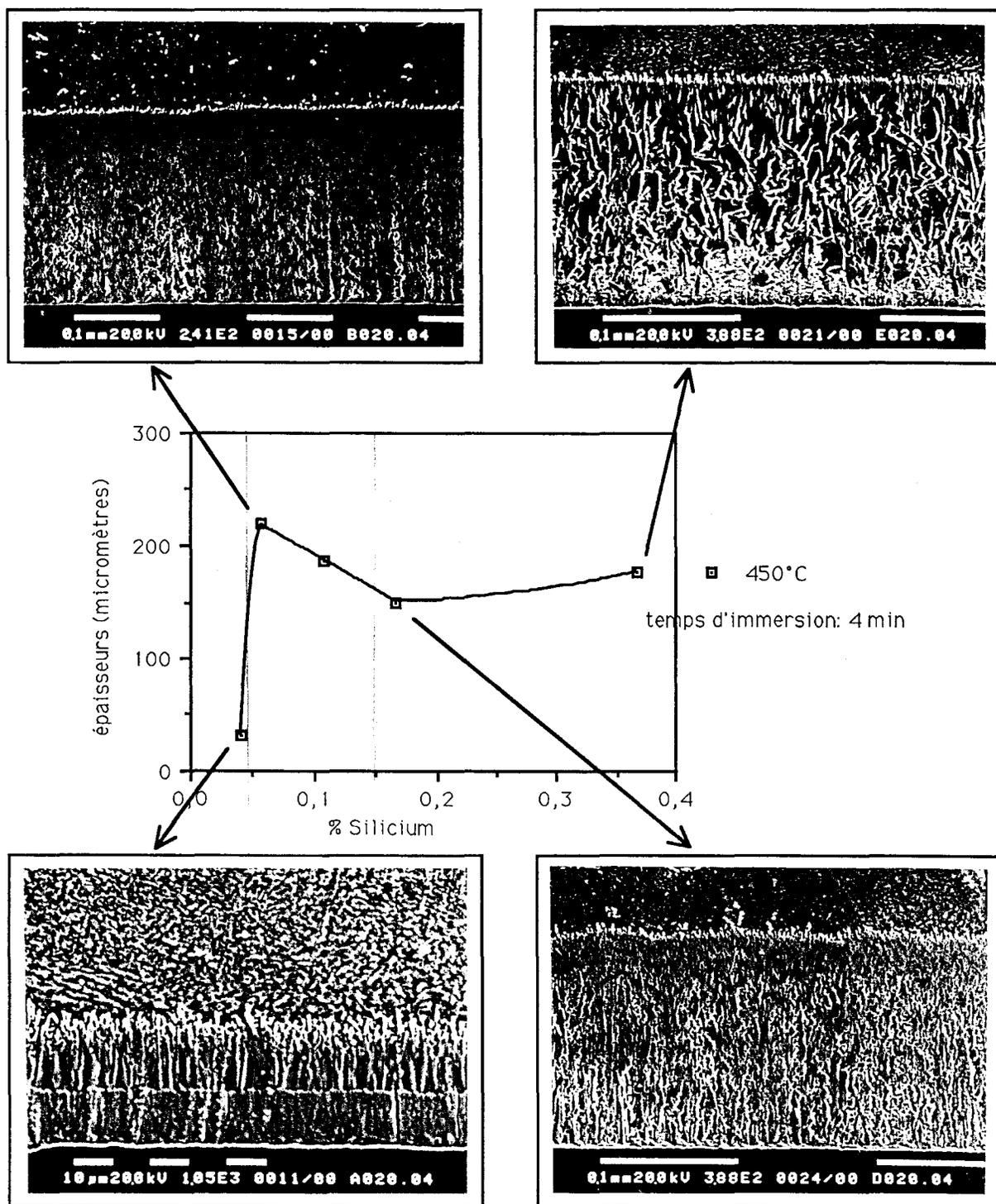


Fig. I.3 : Epaisseurs des revêtements et influence du Si sur les morphologies.
 Fig. I.3 : Thicknesses of the coating and typical morphologies depending on Si content.

L'aspect de la courbe de Sandelin est conservé même sur des immersions de courtes durées (fig. I.4). Les épaisseurs obtenues sur des immersions inférieures à une minute (figures I.4 à I.7) montrent clairement que les cinétiques de

croissance obéissent à une loi de diffusion linéaire pour les aciers Sandelin (figure I.6) et hyper-Sandelin (figure I.7) d'une part, et à une loi en racine du temps d'immersion pour l'acier hypo-Sandelin (figure I.5) d'autre part. Pour ces galvanisations de courtes durées, les épaisseurs totales des revêtements sont surtout caractérisées par la croissance de la phase ζ , la phase δ_1 restant très étroite ou n'existant pas pour des temps inférieurs à dix secondes.

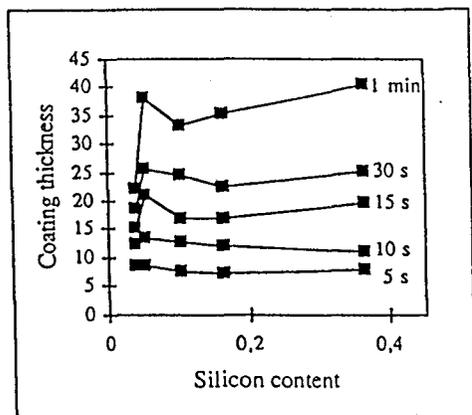


Fig. I.4 : Courbes de Sandelin pour des galvanisations de courtes durées.

Fig. I.4 : Sandelin curves for short galvanizing times.

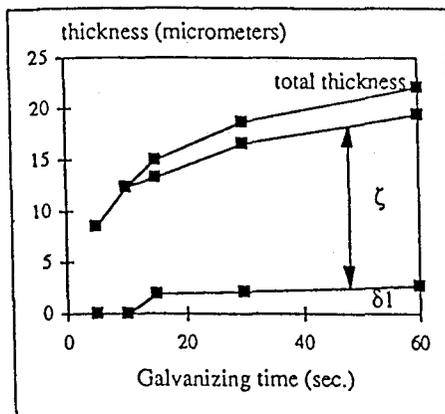


Fig. I.5 : Cinétique de croissance pour l'acier A (0,04%Si)

Fig. I.5 : Kinetics of growth with A steel (0,04% Si)

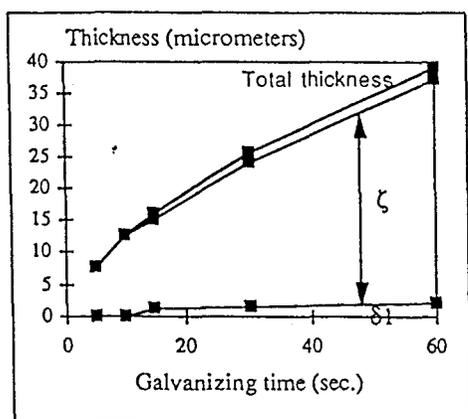


Fig. I.6 : Cinétique de croissance pour l'acier B (0,056%Si)

Fig. I.6 : Kinetics of growth with B steel (0,056% Si)

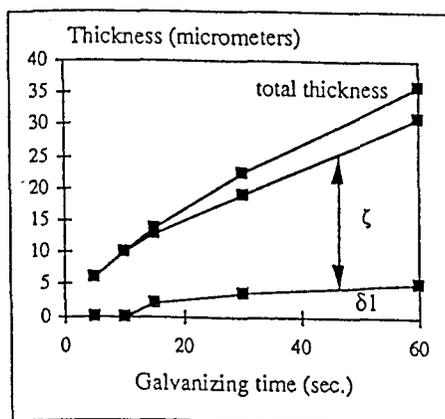


Fig. I.7 : Cinétique de croissance pour l'acier D (0,167%Si)

Fig. I.7 : Kinetics of growth with D steel (0,167% Si)

I.2.4) Interprétation du rôle du silicium

Ce mécanisme proposé par Foct et al. est basé sur le fait que le premier composé qui se forme lors de la réaction de galvanisation est ζ , ce qui est généralement accepté. Le premier argument est que le bain de zinc, souvent décrit comme saturé en fer, présente également de nombreux cristaux de ζ . Il faut donc prendre en considération cette force motrice qui engendre la précipitation de ζ par l'augmentation de la concentration en fer dans le liquide lors de la galvanisation. Un autre argument en faveur de la germination et croissance de ζ concerne sa structure cristallographique, qui avec ses 28 atomes par maille est plus simple que celle de δ_1 . De plus les liaisons atomiques de la phase ζ sont à caractère plus métalliques que celles de δ_1 comme le montre Foct en mesurant les duretés respectives: $Hv_{\delta_1}=340$ et $Hv_{\zeta}=112$ sous 50g [11].

Dauphin et al. [12] expliquent le déroulement de la réaction de galvanisation dans les premiers instants d'immersion en supposant un équilibre entre le liquide et le fer pur, la diffusion du zinc dans le fer étant de toutes façons faible. Cette hypothèse est justifiée par l'observation d'une sursaturation très nette du zinc en contact avec le substrat.

Le tableau I.C donne les expressions des paramètres d'interaction utilisés dans la description du mélange liquide Fe-Zn.

Tableau I.C: Paramètres d'interaction de la solution liquide du système Fe-Zn. [12]

Table I.C: Interaction parameters of the liquid phase in the Fe-Zn system. [12]

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

Lorsque l'on cherche le point de tangence (figure I.8.) de la courbe de l'enthalpie libre du liquide avec une droite issue du point fer, on obtient un point de contact qui correspond à l'équilibre fer pur-zinc liquide saturé en fer.

L'abscisse de ce point (environ 93 at% Zn) correspond approximativement à la composition de la phase ζ -FeZn₁₃.

Ceci confirme donc l'hypothèse que la germination de cristaux de ζ proche du substrat est favorisée dans les premiers instants de l'immersion. Des observations cristallographiques effectuées par Guttman [13] montrent que cette nucléation de ζ sur le fer est épitaxiale et par conséquent hétérogène.

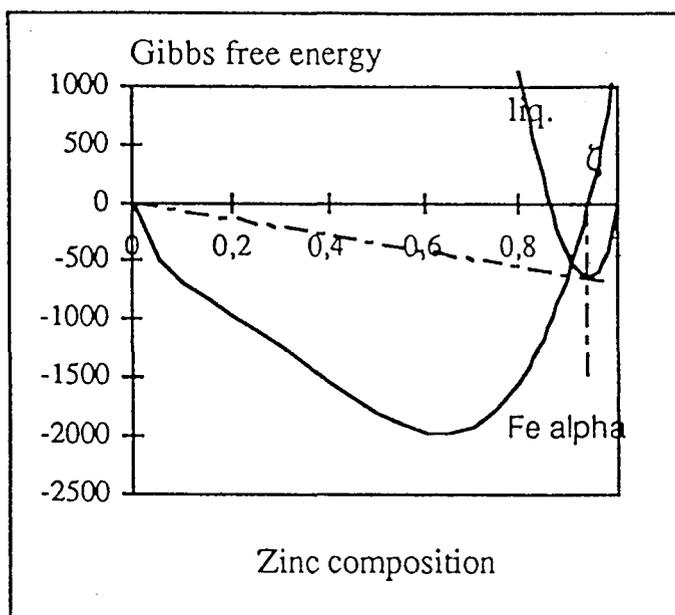


Fig. I.8 : Enthalpie libre des solutions solides α et liquides.[12]

Fig. I.8 : Gibbs energy of liquid and α . solid solutions [12]

Pour interpréter le rôle du silicium sur la réaction de galvanisation, la connaissance du diagramme ternaire Fe-Zn-Si à 450°C devient nécessaire.

La figure I.9 présente ce diagramme ternaire calculé par Perrot et al. [9]. La solubilité du silicium dans les phases intermédiaires du système Fe-Zn est très faible. Ainsi, la phase δ_1 dissout 1% de silicium du côté zinc et 0,2% du côté fer; les phases Γ et ζ n'en dissolvent pas plus de 0,1%. Le liquide, quant à lui, est capable de dissoudre 0,035 at% Fe et 0,058 at% Si mais pratiquement 0% du composé FeSi. De plus, ce liquide peut se trouver en équilibre avec ζ , δ_1 ou FeSi, ce qui interdit la coexistence de ζ et FeSi.

La figure I.9 représente l'importance du rôle du silicium sur la croissance des revêtements des aciers hypo-Sandelin, Sandelin et hyper-Sandelin, en s'appuyant sur le ternaire Fe-Zn-Si [9], et la figure I.10 schématise le modèle des mécanismes de croissance des revêtements [5].

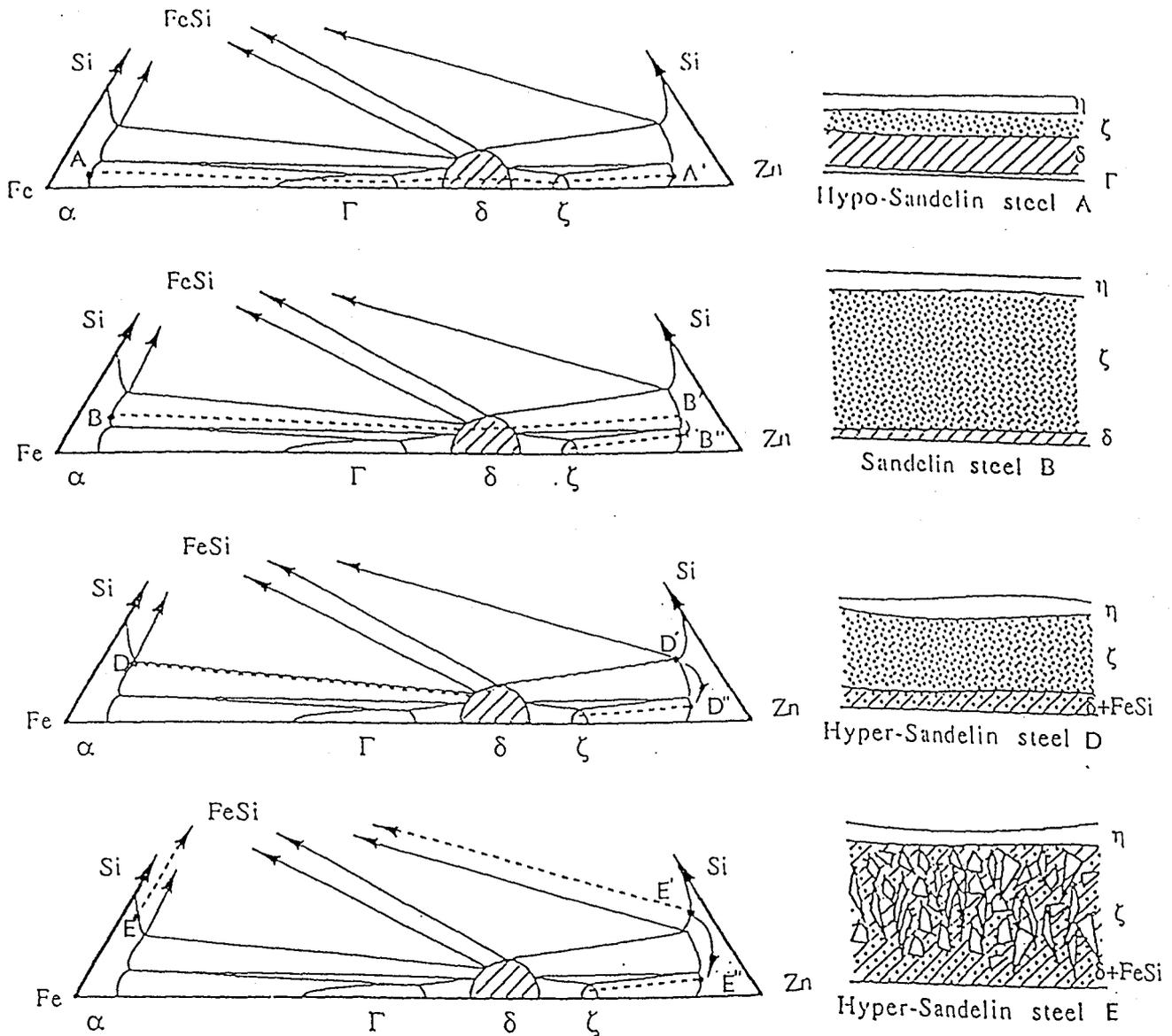


Fig. I.9 : Interprétation du rôle du silicium pendant le processus de galvanisation basée sur le système schématique Fe-Zn-Si à 450°C.[9]

Fig. I.9 ; Interpretation of the role of silicon during the galvanizing process based on the schematic Fe-Zn-Si system at 450°C.[9]

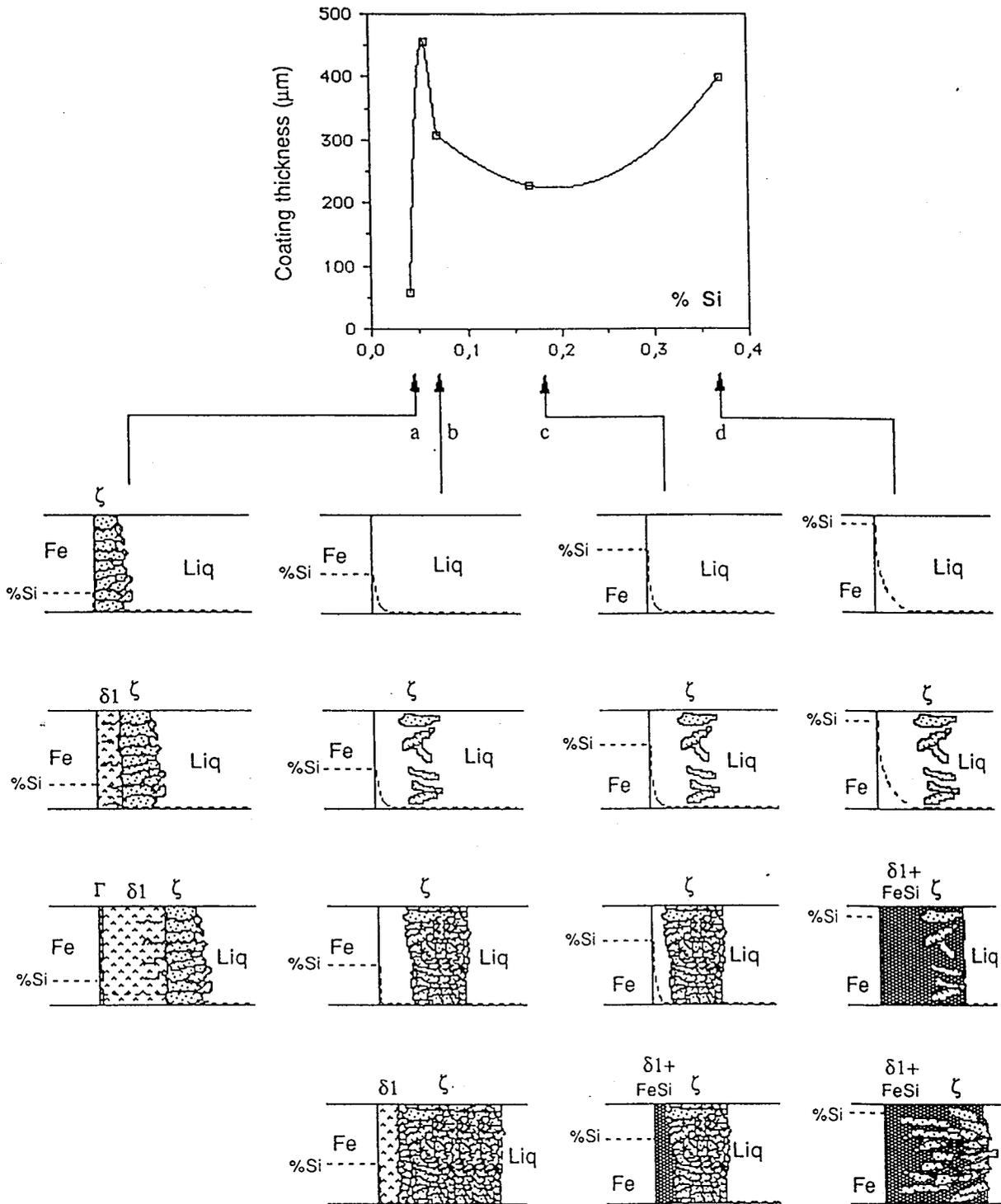


Fig. I.10 : Modèle de l'influence du silicium sur la réaction de galvanisation
 (a: acier hypo-Sandelin, b: acier Sandelin, c et d: aciers hyper-Sandelin)

Fig. I.10 : Model of the influence of silicon on the galvanizing reaction
 (a: hypo-Sandelin steel, b: Sandelin steel, c and d: hyper-Sandelin steels)

La faible concentration en silicium (point A) d'un acier hypo-Sandelin (acier A) ne change pas les équilibres du binaire Fe-Zn car le zinc liquide proche du substrat ne contient que très peu de silicium (point A'). Aux premiers instants de la galvanisation, la phase ζ peut donc croître sur le substrat par nucléation hétérogène. Quand la concentration en fer dans la phase ζ augmente, les conditions de formation de δ_1 sont alors remplies. Plus tard, une fine couche de Γ entre le fer α et δ_1 est observée, mais cette croissance est limitée par le fait que sa vitesse de formation côté fer est annulée par sa destruction côté δ_1 . Ces mécanismes sont régis par une diffusion à l'état solide et obéissent à une loi cinétique en racine carrée du temps d'immersion.

Avec les aciers Sandelin (B ou C), la concentration en silicium dans le zinc liquide proche du substrat (point B') n'autorise plus l'équilibre entre le liquide et la phase ζ . Cependant, la formation des cristaux de ζ est observée dans le liquide à une certaine distance du substrat, là où les conditions de germination sont favorables car la composition en Si y est négligeable (point B''). Le transport de fer se fait donc plus rapidement à travers cette couche de liquide sursaturée et la croissance, pendant cette période, obéit à une fonction cinétique linéaire du temps. Quand la couche de ζ , formée par nucléation hétérogène, est compacte, δ_1 en équilibre avec le liquide peut se former entre le substrat et la couche ζ . La cinétique de réaction se ralentit alors, et l'excès de silicium se dissout dans la phase δ_1 qui d'après le diagramme peut en contenir une quantité non négligeable.

La morphologie du revêtement observée sur un acier hyper-Sandelin (acier D), est clairement différente de celle obtenue avec les aciers Sandelin. Pourtant, la première étape du processus de réaction est très similaire, mais la sursaturation en silicium dans la bande de zinc liquide confinée entre le substrat et la couche continue de ζ autorise les conditions de germination du composé FeSi. Le liquide peut alors se solidifier en un mélange biphasé $\delta_1 + \text{FeSi}$. La période en cinétique de croissance linéaire devient donc plus courte, la cinétique globale est donc plus lente et le revêtement moins épais.

Avec l'acier hyper-Sandelin (acier E), la concentration en silicium continue d'augmenter (point E'). La nucléation de ζ se fait donc plus loin dans le liquide ce qui semble permettre une croissance plus facile perpendiculairement à l'interface acier-Zn liquide (figure I.10). Par conséquent, cette croissance amène un retard pour la soudure des cristaux de ζ . La raison de cette croissance préférentielle est probablement due à l'existence de canaux s'étirant vers l'intérieur du zinc liquide et qui contiennent davantage de silicium. Ces canaux perpendiculaires à l'interface

interdisent donc la croissance des cristaux de ζ vers ces endroits empêchant ainsi leur soudure. L'épaisseur est donc plus importante que dans le cas de l'acier D. De plus, le mélange biphasé $\delta_1 + \text{FeSi}$, appelé " Δ diffus", limite d'un côté la croissance de ζ parallèlement à l'interface, et de l'autre, est en contact avec le zinc liquide conduisant à un important gradient de concentration, ce qui explique que le revêtement devienne aussi épais.

Cette interprétation montre le rôle crucial de la phase ζ : en effet, en présence du zinc liquide, c'est cette phase qui se forme le plus facilement.

De plus, la présence d'une couche de zinc liquide sursaturée en silicium au voisinage du substrat explique les différentes morphologies des revêtements conduisant aux surépaisseurs.

C'est donc bien le liquide qui semble jouer un rôle très important dans le mécanisme galvanisation.

Pour confirmer ce rôle du liquide, une autre technique qui permet d'obtenir des revêtements de zinc est exploitée: le dépôt de zinc en phase vapeur. Cette méthode à l'avantage de s'affranchir de la présence de la phase liquide.

I.3) LES DEPOTS DE ZINC EN PHASE VAPEUR

I.3.1) Principe

Le transport en phase vapeur de zinc s'effectue d'une source froide vers un substrat placé dans une zone plus chaude.

L'expérience est réalisée en ampoule sous vide qui est placée dans un four à gradient thermique entre les deux températures choisies. Le zinc liquide dans la partie froide impose sa tension de vapeur dans toute l'ampoule, et par voie de conséquence, l'activité en zinc à la surface du substrat. Si T et $T-\Delta T$ sont les températures chaude et froide, l'activité est donnée directement par application de la relation de définition:

$$a_{Zn} = P(T-\Delta T)/P(T)$$

L'état standard du zinc étant choisi comme le zinc liquide pur en équilibre avec sa propre vapeur, la pression de vapeur $P(T)$ est donné par Dauphin [12]:

$$RT \ln P(T) = -126,739 - 10,435T \ln T + 276,938T$$

avec: $P(T)$ en pascals, T en kelvins.

L'activité du zinc en fonction de la composition à 500°C proposée par Bretez [14], est présentée sur la figure I.11.

Les paliers horizontaux correspondent à des domaines biphasés, là où les potentiels chimiques des deux phases en équilibre sont égaux. A 450°C ou 500°C, les composés intermétalliques du système Fe-Zn sont stables et l'activité du zinc croît naturellement avec la composition.

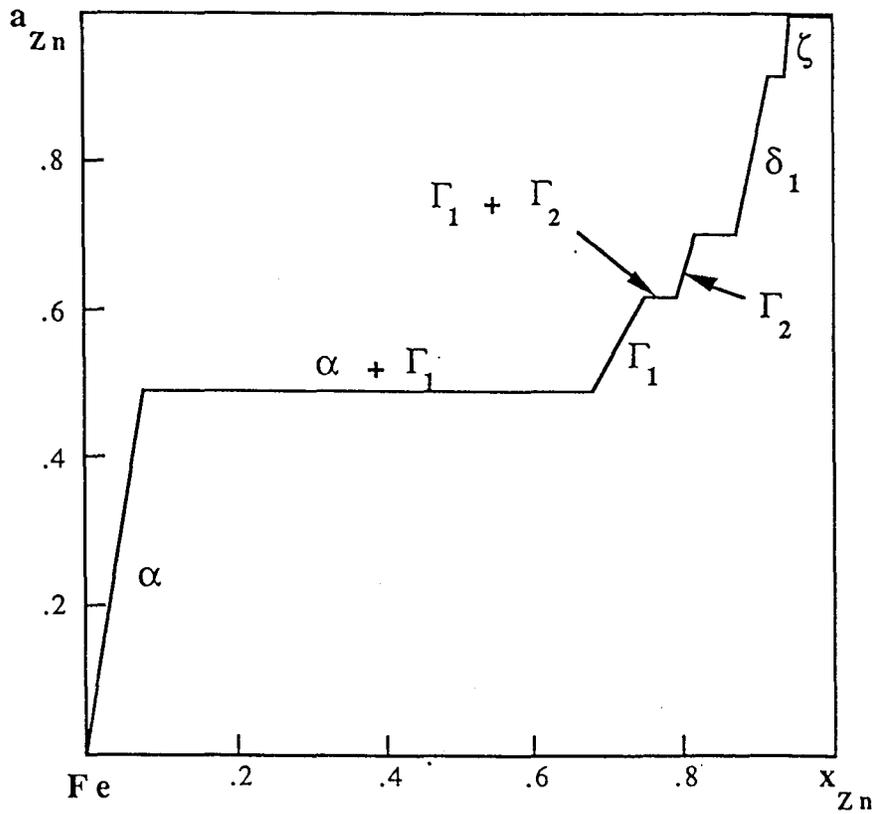


Fig. I.11: Activités du zinc dans les alliages Fe-Zn à 500°C (réf: zinc pur liquide). [14]

Fig I.11: Zinc activities in the Fe-Zn alloys at 500°C (with reference to pure liquid zinc). [14]

I.3.2) Méthode expérimentale

Les expériences ont été réalisées sur des aciers hypo-Sandelin, Sandelin et hyper-Sandelin, préalablement polis au grade 400, à 500°C sans gradient de température ($\Delta T=0$) ou avec un ΔT de 6°C, ce qui revient à imposer une activité de 0,86 et à interdire la formation de ζ (figure I.12). La pression dans l'ampoule avant expérimentation est fixée à 10^{-2} Pa, suffisamment basse pour ne pas perturber le déplacement des atomes de zinc de la source froide vers la source chaude. A l'équilibre, la vapeur de zinc est donc au contact du composé intermétallique dont l'activité en zinc correspond au gradient de température choisi. Avec cet objectif, chaque manipulation nécessite environ 1 semaine de traitement pour obtenir une épaisseur de dépôt mesurable.

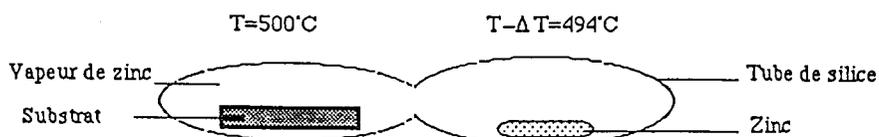


Fig. I.12: Dispositif expérimental utilisé pour les dépôts en phase vapeur.

Fig. I.12: Experimental set-up used for vapour deposition.

Les couches de composés intermétalliques sont caractérisées par microscopie électronique à balayage couplée à une microanalyse par dispersion d'énergie. Le contrôle de la dernière couche formée s'effectue par diffraction des rayons X.

Des expériences de dépôt en phase vapeur ont également été effectuées à 450°C, température habituelle de galvanisation. Cependant, compte tenu de la cinétique extrêmement lente à cette température, les revêtements obtenus étaient beaucoup trop minces pour être examinés après des temps de manipulation acceptables, d'où le choix de la température de 500°C.

I.3.3) Dépôts en phase vapeur sur les aciers au silicium à 500°C

Trois aciers sont choisis pour subir ces expériences de dépôt en phase vapeur: un acier hypo-Sandelin, un Sandelin et un hyper-Sandelin (repérés A, B et E dans le tableau I.B).

Quel que soit le substrat considéré, les dépôts obtenus sont tous identiques. Les figures I.13 et I.14 sont des micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage, et représentant la morphologie des revêtements sur les aciers hypo-Sandelin (acier A) et Sandelin (acier B).



Fig. I.13: Morphologie sur l'acier A.

Fig. I.13: Morphology on A steel

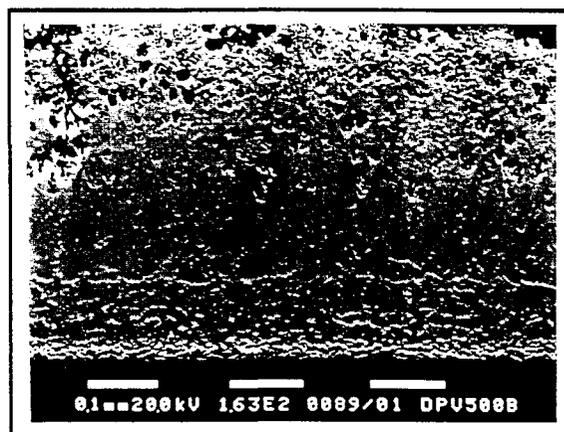


Fig. I.14: Morphologie sur l'acier B.

Fig. I.14: Morphology on B steel.

Ces morphologies présentent 3 couches schématisées sur la figure I.15. Les concentrations en zinc obtenues par microanalyse X sur chacune de ces couches sont regroupées dans le tableau I.D. Leurs natures cristallographiques ont été identifiées aux composés Γ_1 , Γ_2 et δ_1 du système Fe-Zn.

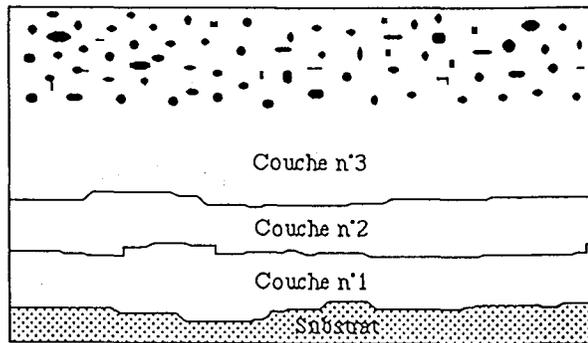


Fig. I.15: Aspect schématique des couches en dépôt phase vapeur sur les 3 aciers.
 Fig. I.15: schematical aspect of layers by zinc vapour deposition on the 3 steels.

Tableau I.D: Composition en zinc (at%) et nature des différentes couches.
 Table I.D: Zinc composition (at%) and nature of various layers.

numéro de la couche	Acier hypo-Sandelin	Acier Sandelin	Acier hyper-Sandelin	nature de la couche
1	70,76	70,15	71,70	Γ_1
2	79,45	78,92	79,22	Γ_2
3	87,55	87,67	87,56	δ_1

Malgré la réactivité différente des aciers dans un bain de zinc liquide, le silicium n'a pas d'influence sur la réaction solide-vapeur. Conformément à la théorie exposée, le composé ζ n'est pas présent dans le revêtement. La morphologie et l'épaisseur (de l'ordre de 100 μm) de la couche sont toujours identiques. Lors de ces expériences, le zinc liquide n'a jamais été en contact avec le substrat ferreux et ces résultats confortent donc l'hypothèse que le liquide joue un rôle primordial sur l'existence du phénomène Sandelin visible en galvanisation classique

I.3.4) Dépôts en phase vapeur pour des temps courts à 500°C

En galvanisation, le composé ζ apparaît le premier grâce à la présence du liquide. Il est donc intéressant de réaliser des dépôts en phase vapeur pour des temps courts pour déterminer la première phase qui apparaît lorsque ce liquide est éliminé.

Lorsque $T=500^{\circ}\text{C}$ et $\Delta T=0$, l'activité en zinc est égale à 1 et tous les composés intermétalliques du système Fe-Zn peuvent exister. Aucun liquide ne vient perturber la réaction zinc vapeur-acier par l'intermédiaire de sursaturation locale en silicium.

Après plusieurs essais de dépôts pour des temps différents, une durée de 6 heures permet d'obtenir une couche unique qui se forme sur une grande partie de la surface de l'acier. La figure I.16 réalisée par microscopie électronique montre cette couche ainsi que des flots d'acier non recouvert par le zinc. La nature de cette couche a été identifiée au composé Γ_1 du système Fe-Zn par diffraction des rayons X et par microanalyse.

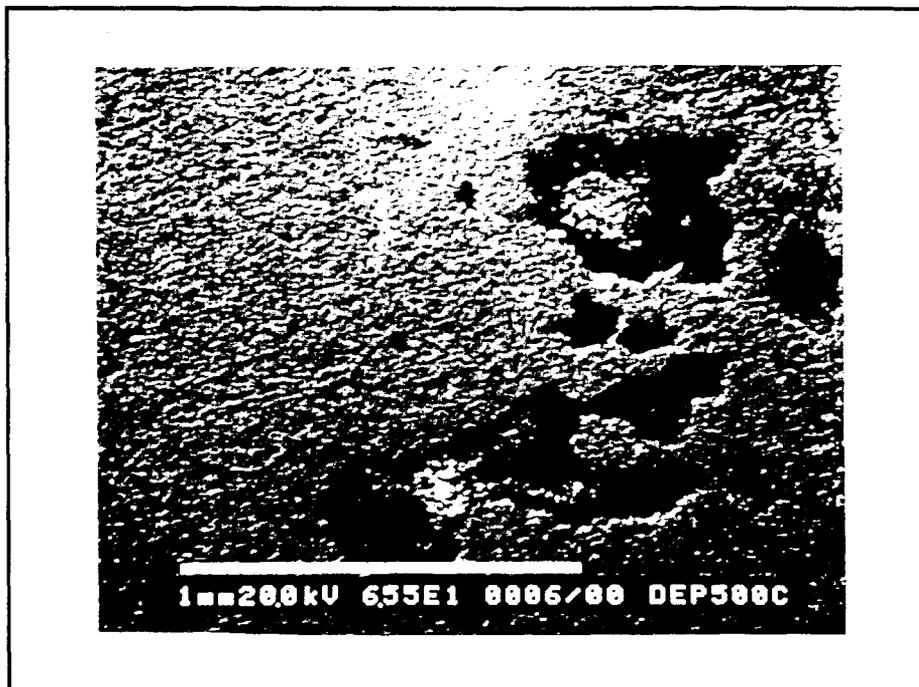


Fig. I.16: Dépôt de zinc sur un acier hypo-Sandelin en phase vapeur à 500°C pendant 6 h. Des îlots d'acier non recouvert sont visibles (zones sombres).

*Fig. I.16: Zinc deposit on a hypo-Sandelin steel by vapour deposition at 500°C for 6 h.
Non-covered steel islands are visible (dark zones).*

I.3.5) Comparaison entre le dépôt en phase vapeur et la galvanisation

Contrairement à la réaction en phase liquide, on observe que ce n'est pas le composé ζ qui se développe le premier: le zinc qui se dépose s'allie au fer pour former les composés intermétalliques les plus riches en fer. En effet, avec la technique du dépôt en phase vapeur, les conditions de germination du composé Γ_1 sont favorisées car la cinétique du dépôt des atomes de zinc est relativement lente devant la diffusion du fer venant du substrat.

De précédentes observations ont montré que les solubilités du silicium dans les intermétalliques du système Fe-Zn sont très faibles, spécialement dans le composé ζ . Cependant, cette solubilité du silicium est plus importante dans le composé Γ_1 (environ 3 %) que dans ζ .

Pour les aciers au silicium, qui ne contiennent au maximum que 0,2 %Si, la phase Γ_1 peut absorber tout le silicium contenu dans l'acier dès les premiers instants du dépôt. Plus tard, et avec la diffusion du fer, les autres composés intermétalliques peuvent se développer si l'activité du zinc à l'interface solide-vapeur est suffisante. Ainsi, avec cette méthode, le pic de Sandelin disparaît car quelle que soit la réactivité de l'acier considéré (composition en silicium), la réaction solide-vapeur est toujours la même.

En conclusion, les dépôts en phase vapeur permettent de montrer le rôle essentiel du liquide lors de la réaction de galvanisation et ainsi de confirmer l'interprétation du phénomène Sandelin [5, 15].

La figure I.17 présente les épaisseurs des revêtements obtenus en galvanisation classique (réaction solide-liquide) des aciers au silicium comparées à celles des revêtements obtenus en dépôt de zinc par phase vapeur (réaction solide-vapeur). L'élimination du pic de Sandelin peut donc présenter un intérêt industriel par l'utilisation de ces méthodes de dépôts lorsque les aciers contenant beaucoup de silicium sont à recouvrir d'un revêtement de protection contre la corrosion.

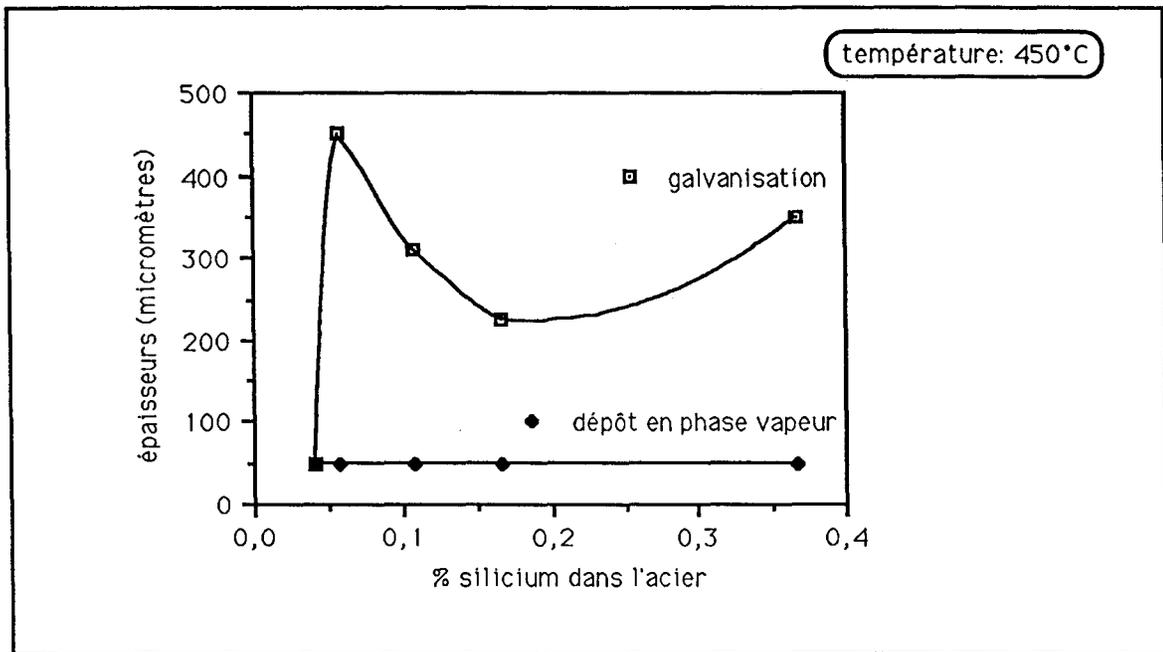


Fig. I.17: Comparaison entre la galvanisation et le dépôt de zinc en phase vapeur.

Fig. I.17; Comparison between the galvanizing process and the zinc vapour deposition.

I.4) SOLUTIONS POUR ELIMINER LE PIC DE SANDELIN

Le problème des surépaisseurs restant entier lors de la galvanisation d'aciers au silicium, des techniques cherchent à palier cet inconvénient en modifiant la composition des bains de zinc liquide. Les solutions industrielles consistent surtout à additionner de l'aluminium ou du nickel en proportion relativement faible (moins de 1%) au bain de zinc. Cette addition modifie la morphologie des couches du revêtement et limite les épaisseurs visibles pour des teneurs en silicium voisines de 0,07% dans l'acier. Cependant, cet ajout provoque irrémédiablement un phénomène de précipitation dans les bains. Ces précipités, communément dénommés "mattes", sont à l'origine de défauts visibles à la surface des pièces galvanisées. L'existence et les conditions de formation de ces mattes sont régies par la thermodynamique et plus particulièrement par les diagrammes de phases basés sur le système binaire Fe-Zn.

Pour comprendre l'influence de l'addition d'un élément d'alliage au bain de zinc, plusieurs systèmes ternaires ont fait l'objet d'investigations en particulier les systèmes Fe-Zn-Al, Fe-Zn-Ni et Fe-Zn-Mn.

I.4.1) Bains additionnés d'aluminium: le système Fe-Zn-Al à 450°C

Le diagramme ternaire a fait l'objet d'une étude approfondie de la part de Tissier [16-17] qui l'a déterminé à partir de nombreuses galvanisations d'alliages Fe-Al en différents bains Zn-Al à la température de 450°C. Deux diagrammes ont été proposés: l'un métastable correspondant aux immersions de courtes durées et qui intéresse donc directement les processus de galvanisation, l'autre stable correspondant à des immersions de longues durées et qui s'applique par exemple aux revêtements se développant sur les parois des cuves de galvanisation. Ces deux diagrammes sont présentés sur les figures I.18 et I.19, ainsi que la représentation du liquidus obtenue à partir de calculs thermodynamiques.

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

En fait, l'aluminium en galvanisation provoque la précipitation à la surface de l'acier d'un composé intermétallique du système Fe-Al qui aurait un effet inhibiteur sur la croissance des composés intermétalliques Fe-Zn. En général, c'est le composé Fe_2Al_5 qui est le plus fréquemment observé, même lorsque la

thermodynamique prévoit la précipitation de $FeAl_3$. Cette forte tendance de Fe_2Al_5 à se former, même dans des conditions où il est instable, peut s'expliquer à la lumière de considérations théoriques développées récemment [13] [18] qui prévoient la croissance préférentielle d'une phase instable si la diffusion des constituants y est plus rapide que dans les autres phases concurrentes plus stables, ce qui est le cas pour Fe_2Al_5 . D'autres auteurs comme Harvey et al. [19] expliquent la formation préférentielle de Fe_2Al_5 métastable par l'existence de relations d'épitaxies entre ce composé et la ferrite.

L'expérience montre toutefois que l'inhibition de la réaction Fe-Zn n'est que transitoire, même dans les domaines de stabilité de Fe_2Al_5 . En effet, la formation de ce composé qui consomme beaucoup d'aluminium s'accompagne d'un appauvrissement local de la concentration en aluminium dans le bain de zinc, ce qui favoriserait un revêtement plus classique. Un modèle de rupture de cette inhibition a été proposé par Guttman [13] s'appuyant sur des expériences qui mettent en évidence la rapide diffusion intergranulaire du zinc à travers cette couche de Fe_2Al_5 .

L'utilisation de l'aluminium dans la pratique industrielle est motivée par son intérêt pour la galvanisation d'aciers au silicium. La teneur des bains industriels Polygalva (0,05 %Al environ) représente un compromis entre les trois types d'aciers (hypo, Sandelin et hyper) permettant de traiter la gamme des aciers courants, les épaisseurs obtenues restant satisfaisantes.

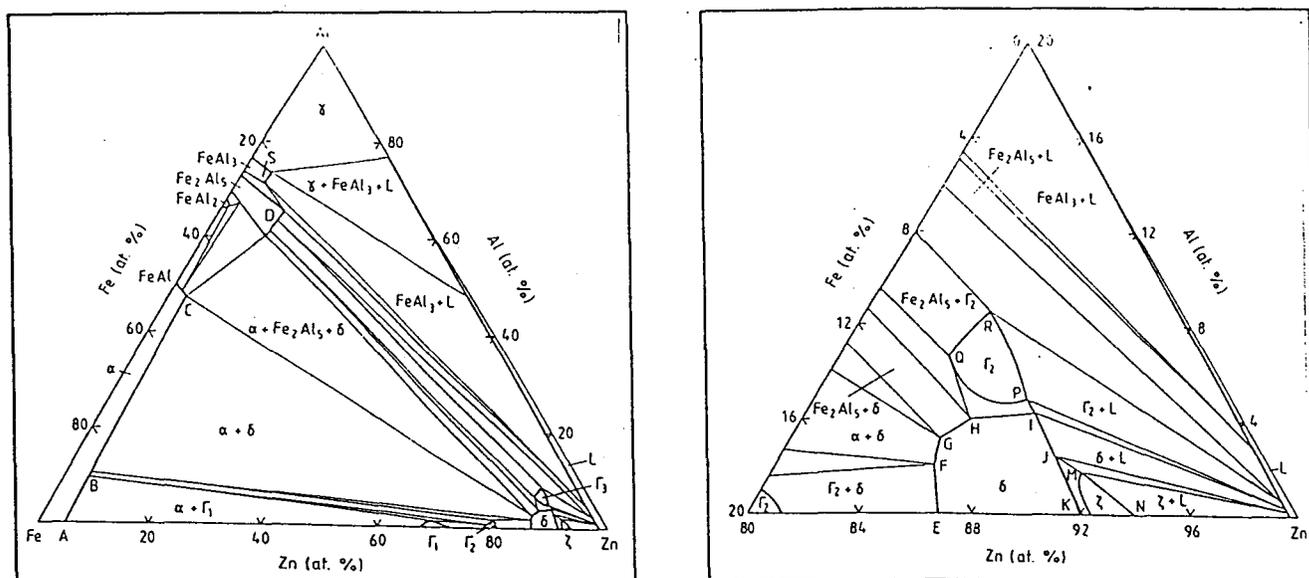


Fig. I.18: Diagramme Fe-Zn-Al stable à 450°C (diagramme et coin riche en zinc). [17]

Fig. I.18: Diagram Fe-Zn-Al stable at 450°C (diagram and zinc rich corner). [17]

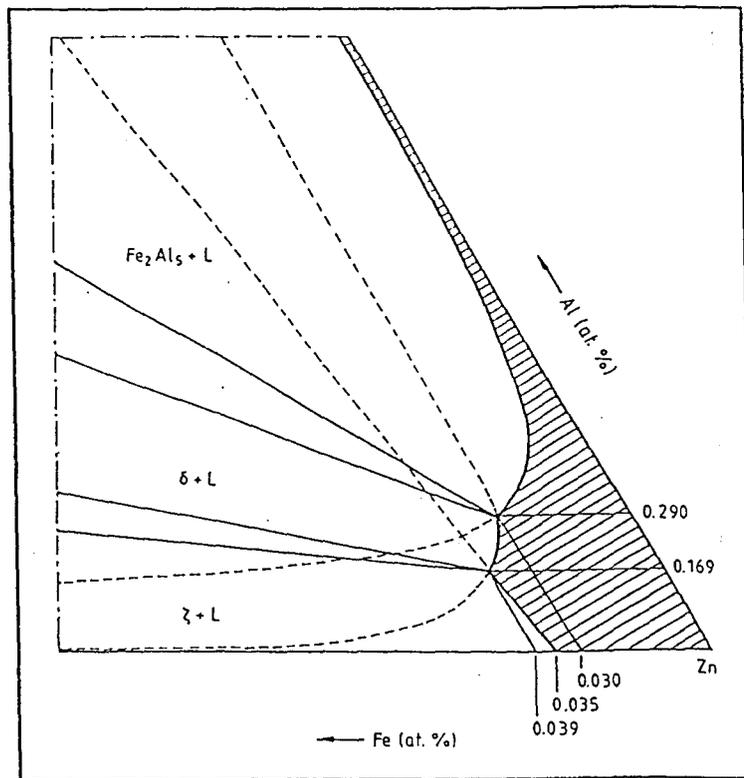
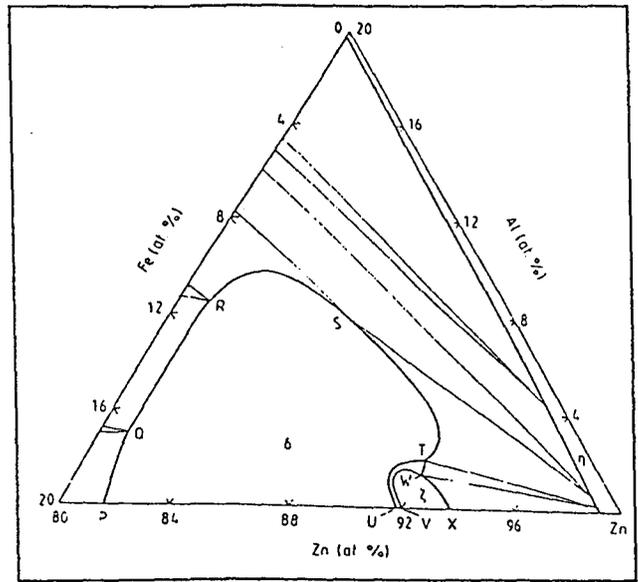
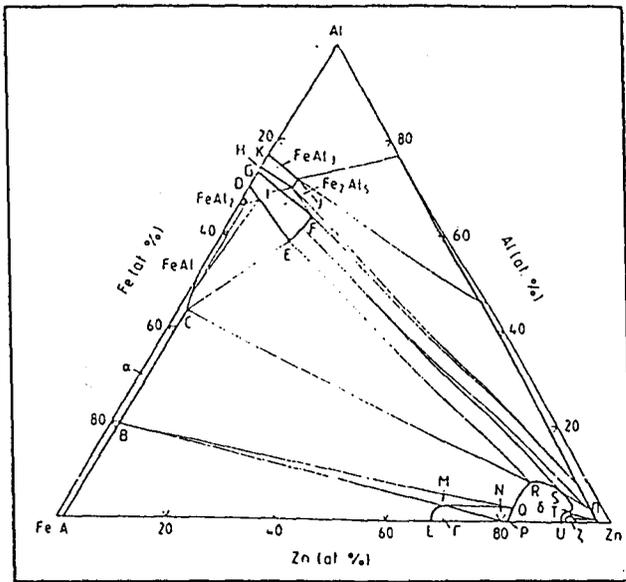


Fig. I.19: Diagramme Fe-Zn-Al métastable à 450°C (diagramme, coin riche en zinc et domaine liquide). [17]

Fig. I.19: Diagram Fe-Zn-Al metastable at 450°C (diagram, zinc rich corner and liquid domain). [17]

I.4.2) Bains additionnés de nickel: le système Fe-Zn-Ni à 450°C

Le coin riche en zinc de ce diagramme ($X_{Zn} > 0,80$) suffit à la description des galvanisations en bains additionnés de nickel. Il a été établi par Perrot et al [20] qui déterminent les natures et les domaines d'existence des phases en équilibre avec le liquide à la température de 450°C.

Ces phases sont au nombre de trois: ζ du système Fe-Zn, δ_2 du système Ni-Zn et un important domaine Γ_2 qui est la principale caractéristique de ce diagramme (figure I.20).

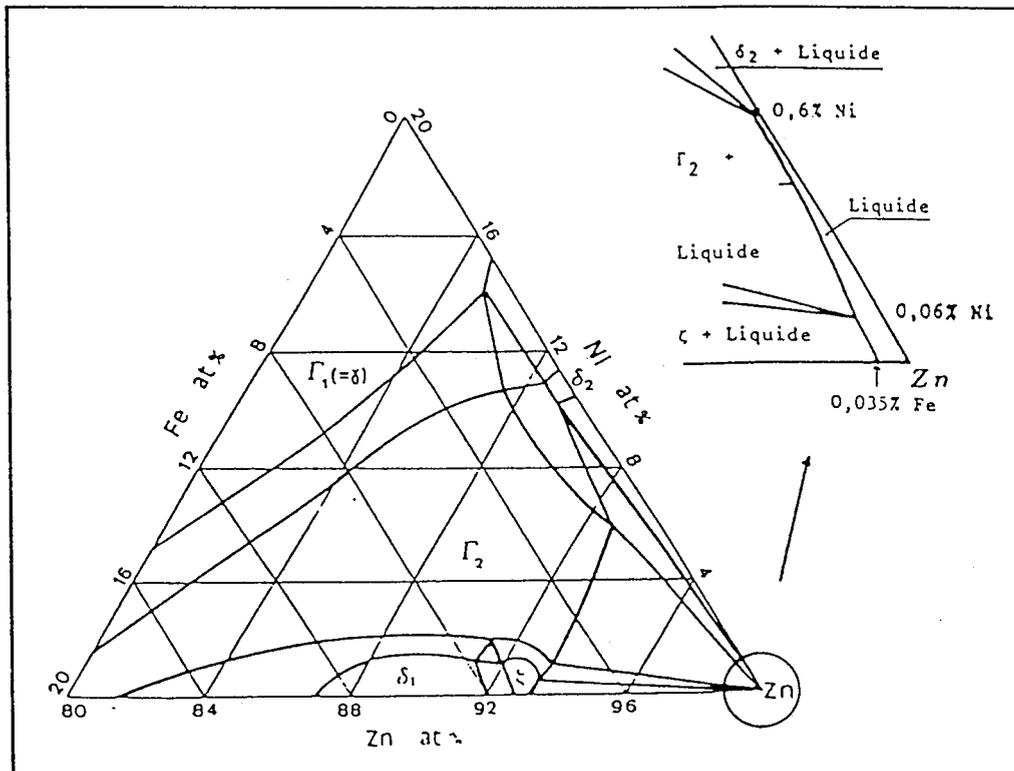


Fig. I.20: Diagramme Fe-Zn-Ni à 450°C (coin riche en zinc et domaine liquide).[20]

Fig. I.20: Diagram Fe-Zn-Ni at 450°C (zinc rich corner and liquid domain).[20]

Reumont [21] observe lors de galvanisation du fer en bain additionné de 0,1% de nickel l'apparition, à partir d'une durée d'immersion de 15 minutes, d'une couche quasi continue de mattes à l'interface ζ -liquide.

Il constate que ces mattes sont attribuables à la phase Γ_2 du système Fe-Zn, ce qui est en bon accord avec le ternaire qui présente l'équilibre entre Γ_2 et le liquide pour cette teneur en nickel dans le bain de zinc liquide. Il montre également qu'en augmentant la température à 480°C, et avec la même teneur en nickel, les mattes disparaissent [22].

En effet, le liquide n'est plus assez riche pour permettre leur apparition, cela résulte de la modification du liquidus (et des équilibres) en fonction de la température. La figure I.21 présente une vue du domaine liquide à 480°C qui illustre cette modification de la partie du liquidus avec le domaine Γ_2 .

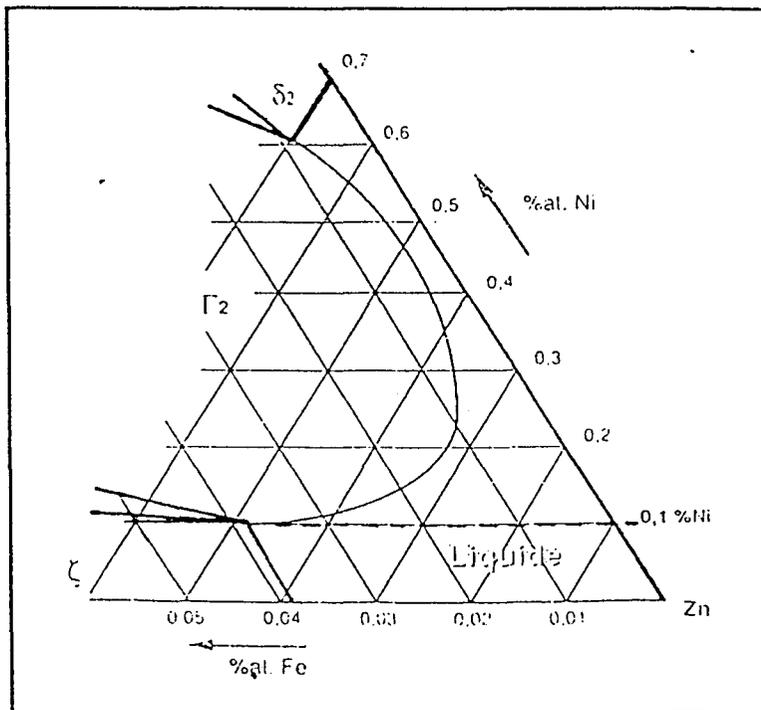


Fig. I.21: Le système Fe-Zn-Ni: domaine liquide à 480°C. [22]

Fig. I.21: The Fe-Zn-Ni system: liquid domain at 480°C. [22]

De plus, des études menées sur la galvanisation d'aciers au silicium en bains de zinc liquide additionnés de nickel montrent que pour des teneurs en silicium inférieures à 0,20% l'épaisseur des revêtements ne varie pas.

Le procédé industriel Technigalva propose l'utilisation d'un bain de zinc additionné de 0,1% de nickel.

I.4.3) Bains additionnés de manganèse: le système Fe-Zn-Mn à 450°C

Le diagramme Fe-Zn-Mn à 450°C a fait l'objet d'études menées par Reumont et al [23-24], le manganèse pouvant être un nouvel élément d'alliage au bain de zinc industriel. Le coin riche en zinc de ce diagramme proposé par Dupont [25] est présenté sur la figure I.22.

Les principales caractéristiques de ce diagramme sont les remarquables extensions des domaines δ_1 et ζ du système Fe-Zn qui acceptent respectivement jusqu'à 12 et 6 at%Mn, ainsi que l'existence d'un équilibre δ_1 -liquide.

Tout comme avec l'aluminium et le nickel, le manganèse allié au bain de zinc contribue également à la disparition du pic de Sandelin lors de galvanisation d'aciers au silicium [26].

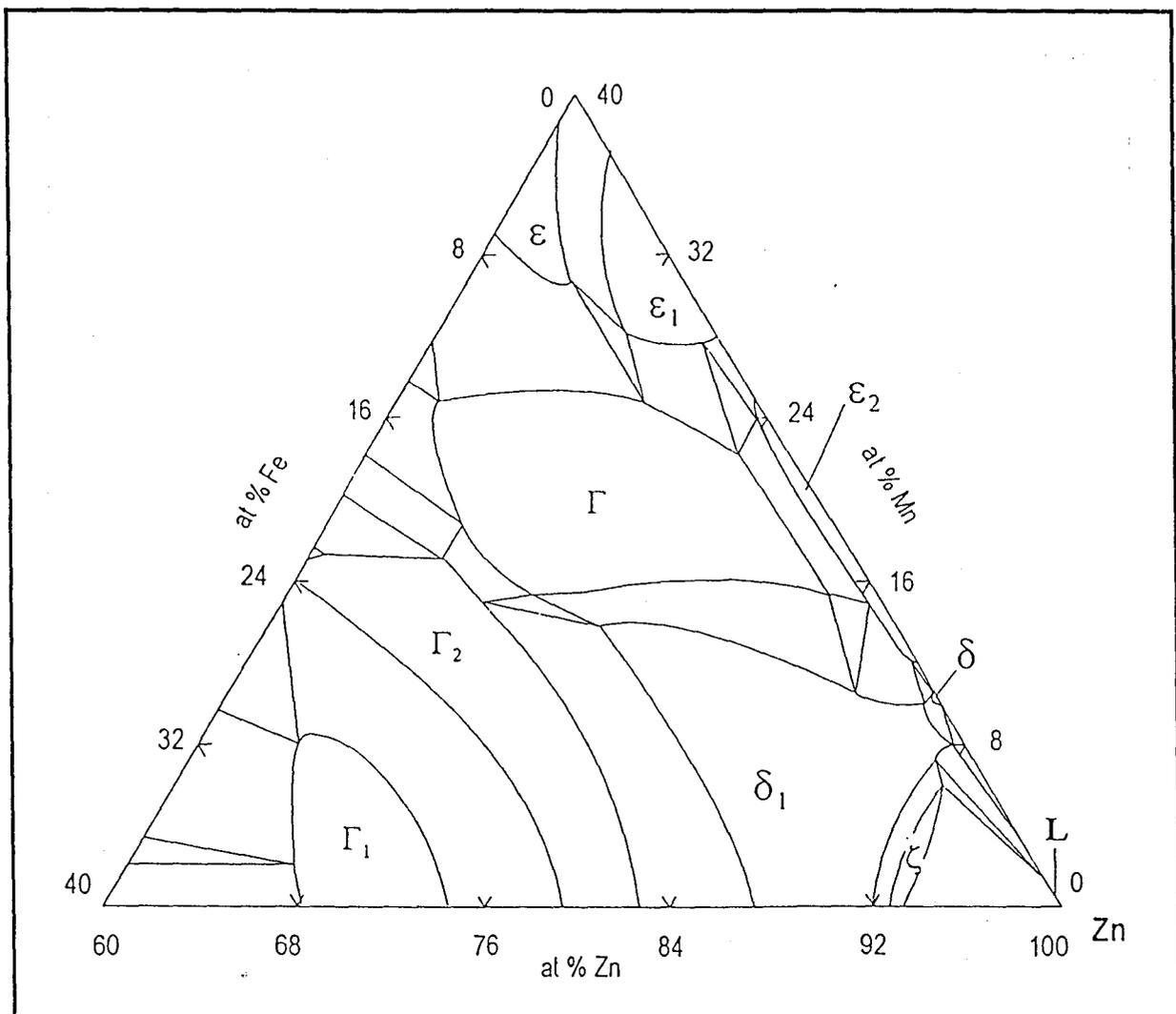


Fig. I.22: Diagramme Fe-Zn-Mn à 450°C (coin riche en zinc). [24]

Fig. I.22: Diagram Fe-Zn-Mn at 450°C (zinc rich corner). [24]

La description des différents diagrammes ternaires Fe-Zn-X où X représente l'aluminium, le nickel ou le manganèse permet de mieux comprendre les réactions zinc-acier lorsque le bain de galvanisation contient une certaine quantité d'élément d'alliage. La figure I.23 montre l'influence de ces éléments sur le pic de Sandelin.

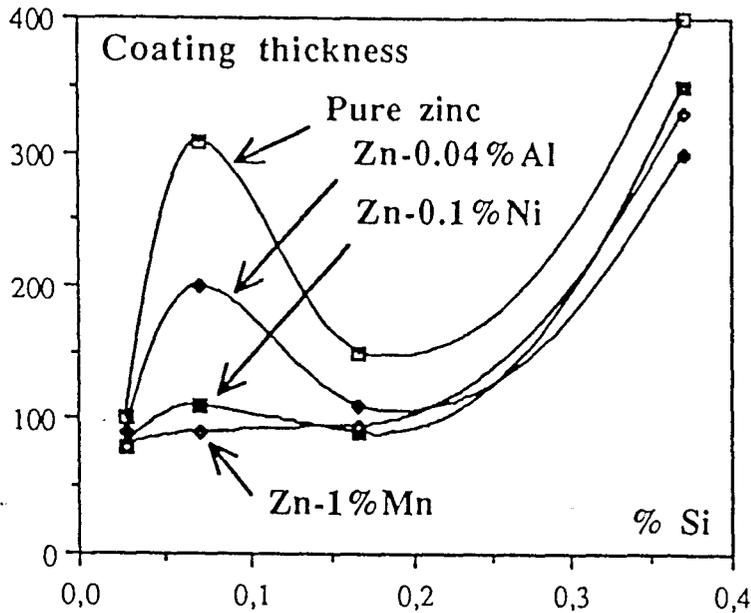


Fig. I.23: Influence des bains alliés sur l'épaisseur des revêtements. [27]

Fig. I.23: Influence of alloyed bath on the thickness of the coating. [27]

Lors de la galvanisation d'aciers au silicium, l'apparition de surépaisseurs est toujours due à une croissance anarchique des cristaux de ζ dans le liquide. L'addition d'aluminium, de nickel ou de manganèse contribue à restreindre cette croissance si toutefois les teneurs ajoutées sont supérieures à celle du liquide en équilibre à la fois avec ζ et un composé voisin (δ_1 ou Fe_2Al_5 avec l'aluminium, Γ_2 avec le nickel et δ_1 avec le manganèse). Cependant, l'apparition de précipités, appelés "mattes", au sein du bain de zinc ou collés aux revêtements galvaniques comme dans le cas du nickel par exemple, est un inconvénient majeur et peut nuire à la qualité du produit fini.

L'addition d'un élément d'alliage au bain de zinc est donc un compromis industriel entre la suppression du pic de Sandelin et la formation de mattes de galvanisation.

CONCLUSIONS

L'objectif des études antérieures présentées dans ce chapitre est de montrer que le silicium, souvent présent dans les aciers industriels, joue un rôle primordial sur les mécanismes de galvanisation.

Lors de cette réaction entre le substrat ferreux et le zinc liquide, la première phase qui se forme est le composé intermétallique ζ (le plus riche en zinc) du système fer-zinc. Le diagramme Fe-Zn-Si à 450°C montre que cette phase n'accepte que très peu de silicium, ce qui interdit la germination des cristaux de ζ directement sur le substrat lorsque la teneur en silicium dans l'acier est trop élevée. Dans ce cas, ces cristaux apparaissent à une certaine distance de l'acier, dans le liquide, là où la teneur en silicium est assez faible. Entre les cristaux de ζ et l'acier existe alors une bande de zinc liquide sursaturée en silicium qui est directement responsable des surépaisseurs (pic de Sandelin). En effet, les atomes de fer diffusent très rapidement dans cette couche liquide avec une cinétique fonction linéaire du temps. Par la suite, les autres composés intermétalliques du système fer-zinc (Γ_1 , Γ_2 et δ_1) se forment par diffusion dans le revêtement.

Pour valider les observations précédentes, et souligner le rôle du liquide conduisant aux surépaisseurs en galvanisation, des expériences différentes ont été réalisées: les dépôts de zinc en phase vapeur. En effet, cette méthode d'obtention de revêtements zingués permet de s'affranchir de la présence du liquide. Les expériences réalisées montrent que contrairement à la galvanisation, la première phase qui se forme dans ce cas est le composé intermétallique Γ_1 (le moins riche en zinc) du système fer-zinc. Ce composé Γ_1 a la particularité de pouvoir dissoudre beaucoup plus de silicium que ζ , en tout cas suffisamment pour épuiser en surface les aciers industriels. Le silicium présent dans l'acier n'a donc pas d'influence sur la réaction entre le substrat ferreux et le zinc; les surépaisseurs des revêtements n'existent donc plus, ce qui peut représenter un enjeu intéressant pour l'industrie de la galvanisation.

Pour éliminer le pic de Sandelin, il suffit le plus souvent d'ajouter un autre élément au bain de zinc. Des éléments comme l'aluminium, le nickel et le manganèse ont déjà été étudiés. Le but de ces ajouts est de déplacer l'équilibre entre le zinc liquide et le composé ζ responsable des surépaisseurs. En effet, pour des teneurs suffisantes en élément d'alliage dans le bain, le liquide peut se trouver en équilibre

avec d'autres composés. Par exemple, dans le cas du nickel, le composé intermétallique Γ_2 du système fer-zinc peut se trouver en équilibre avec le liquide, et dans ce cas, le pic de Sandelin est totalement inhibé. Le seul problème avec l'utilisation du nickel est la formation de mattes qui peuvent être gênantes.

Un nouvel élément ajouté au bain de zinc liquide est donc envisagé: le titane. Le chapitre II est donc consacré à l'étude de la galvanisation des aciers industriels en bain de zinc allié au titane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] M. Bretez, Thèse, Lille, 1986
- [2] D. Horstmann, Intergalva., Madrid, 1976, pp 19-26
- [3] J. Pelerin, J. Hoffmann, V. Leroy, Metall., 35 (9), 1981, p 870
- [4] R. W. Sandelin, Wire and wire products, 11, 1940, pp 655-676
- [5] J. Foct, P. Perrot, G. Reumont, Scripta Met. Mat., 28 (10), 1993, pp 1195-1200
- [6] O. Kubaschewski, Springer Verlag, New-York, 1982
- [7] D. Horstmann, International Galvanizing Conference Proceedings, Intergalva' 76, Madrid, 1976, pp 19-26
- [8] H. Guttman, P. Niessen, Proceedings CRM-ILZRO, Liège, 1975, pp 198-218
- [9] P. Perrot, J. Y. Dauphin, Calphad, 12 (1), 1988, pp 33-40
- [10] J. Pelerin, D. Coustouradis, J. Foct, Mém. Sci. Rev. Mét., 82 (4), 1985, pp 191-198
- [11] J. Foct, Scripta Met. Mat., 28 (1), 1993, pp 127-132
- [12] J. Y. Dauphin, P. Perrot, U. G. Tchissambot, Mém. Sci. Rev. Mét., 84 (6), 1987, pp 329-336
- [13] M. Guttman, "Diffuse phase transformations in hot-dip galvanizing" (Report n°RE 93-314), IRSID, 1993
- [14] M. Bretez, J. Y. Dauphin, P. Perrot, Z. Metallkunde, 78, 1987, pp 137-140
- [15] G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot, J. Foct, C. R. Acad. Sci., 319 (série II), 1994, pp 1299-1305
- [16] J. C. Tissier, Thèse, Lille, 1990
- [17] P. Perrot, J. C. Tissier, J. Y. Dauphin, Z. Metallkunde, 83 (11), 1992, pp 786-790
- [18] A. M. Gusak, A. V. Nazarov, J. Phys. Condensed Mat., 4, 1992, pp 47-53
- [19] C. J. Harvey, D. D. Mercer, Met. Trans., 4, 1973, p 619
- [20] P. Perrot, C. In-Wha, G. Reumont, J. Y. Dauphin, C. R. Acad. Sci., 308, 1989, pp 1413-1417

- [21] G. Reumont, Thèse, Lille, 1990
- [22] P. Perrot, G. Reumont, *J. of Phase Equilibria*, 15 (5), 1994, pp 479-482
- [23] G. Reumont, G. Dupont, P. Perrot, *C. R. Acad. Sci.*, 316 (série II), 1993, pp 599-604
- [24] G. Reumont, G. Dupont, P. Perrot, *Z. Metallkde.*, à paraître
- [25] G. Dupont, Thèse, Lille, 1993
- [26] G. Reumont, G. Dupont, J. Foct, P. Perrot, *Rev. Métall.-CIT*, 90 (12), 1993, pp 1681-1690
- [27] J. Foct, G. Reumont, G. Dupont, P. Perrot, *Journal de physique IV*, colloque C7, 3 (11), 1993, pp 961-966

CHAPITRE II

**LA GALVANISATION D'ACIERS EN
BAIN DE ZINC ALLIE AU TITANE**

INTRODUCTION

Le titane est un élément d'alliage classique en fonderie du zinc utilisé lors de l'affinage du grain de zinc [1]. De plus, l'addition de titane dans les aciers (en faible quantité) permet le piègeage de l'azote (sous forme de TiN) et le contrôle de la taille du grain ferritique ce qui améliore les caractéristiques mécaniques des aciers.

Cependant, peu d'études ont été entreprises sur l'influence du titane sur les processus de galvanisation.

Fuguzuka et al. [2] ont étudié l'influence du titane contenu dans l'acier sur la réaction de galvanisation en bain de zinc additionné d'aluminium. Les résultats ont montré que le titane a tendance à neutraliser l'effet inhibiteur de l'aluminium sur la formation des composés fer-zinc.

D'autres auteurs [3] ont montré qu'en additionnant 0,003 à 0,05 % de titane dans le bain de zinc liquide, la résistance à la corrosion des revêtements est augmentée.

Reumont [4] s'est intéressé à l'addition du titane dans un bain de zinc contenant 0,1% de nickel. L'objectif de cette addition était de réduire le nombre de mattes présentes lors de la galvanisation en bain zinc-nickel. En fait, il a constaté un enrichissement en Ti des mattes Γ_2 déjà observées. De plus, cet ajout a provoqué l'apparition de nouvelles mattes assimilables à un composé du système Zn-Ti enrichi en nickel.

L'objet de ce chapitre est donc d'étudier les modifications de la réaction de galvanisation engendrées par un bain de zinc liquide additionné de titane.

Dans un premier temps, le diagramme binaire Zn-Ti sera présenté et discuté.

Des galvanisations d'aciers aux silicium seront ensuite réalisées en bain de zinc saturé en titane. Ces expériences nous permettront de déterminer d'une part la partie riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C et d'examiner d'autre part l'influence du titane sur les morphologies des revêtements de galvanisation.

Comme dans le cas du nickel, les bains de zinc additionnés de titane favorisent l'apparition de mattes, au sein du bain de zinc ou collées sur les revêtements de galvanisation. La troisième partie sera donc consacrée à une étude morphologique et structurale de ces mattes de galvanisation.

Les différentes morphologies observées sont évidemment influencées par la composition du bain, mais aussi par la procédure de préparation de ce bain de zinc liquide saturé à la fois en fer et en titane. En effet, le mode de saturation de ce bain semble jouer un rôle important qui sera développé dans la dernière partie de ce chapitre.

II.1) PRESENTATION DU DIAGRAMME BINAIRE Zn-Ti

Dans ce diagramme, seule la partie riche en zinc a été étudiée car l'addition de titane au zinc agit comme affineur du grain [1], et favorise la bonne tenue du métal au laminage.

Le diagramme présenté figure II.1 est celui proposé par Murray [5] en 1984, après critiques des travaux antérieurs comme ceux de Rennhack [6] ou ceux de Heine et al [7].

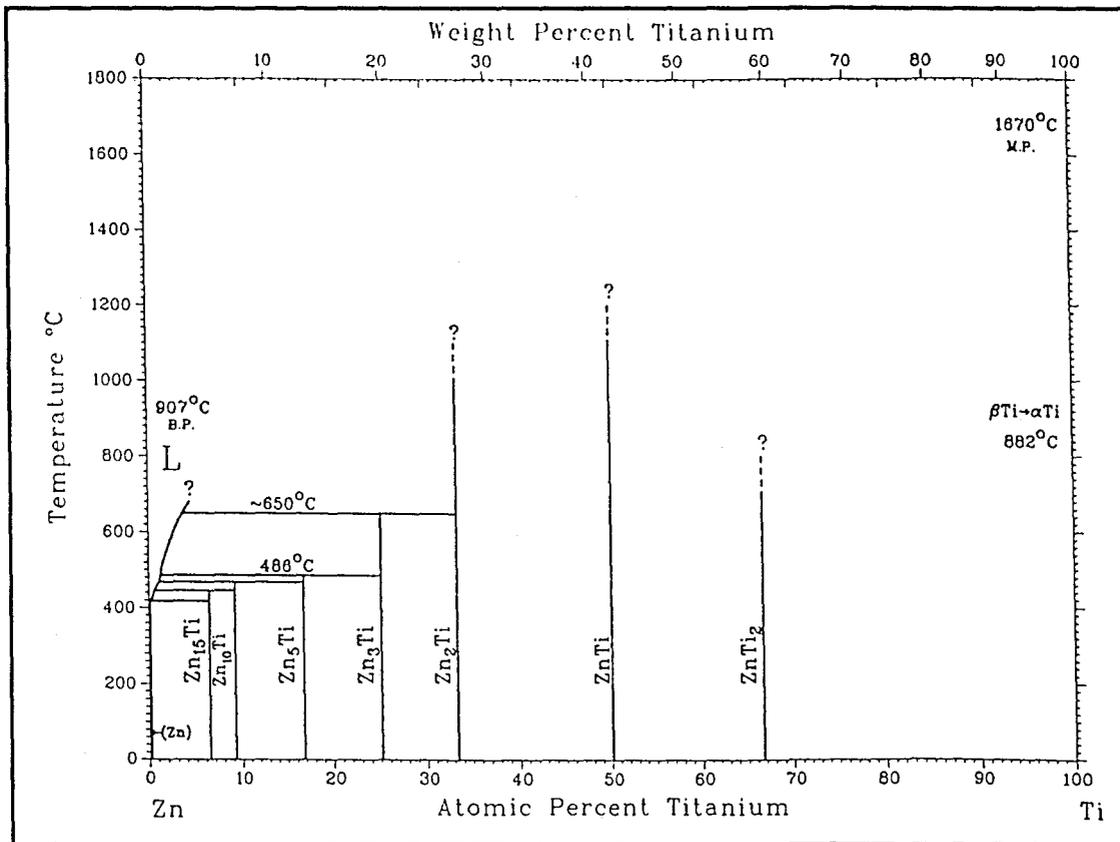


Fig. II.1 : Système binaire Zn-Ti. [5]

Fig. II.1 : Zn-Ti binary system. [5]

Plusieurs composés intermétalliques ont été décrits, mais il n'existe aucune description thermodynamique sur ce diagramme. De plus, l'effet du zinc sur la transformation $\beta\text{Ti}-\alpha\text{Ti}$ est entièrement inconnu.

Les composés intermétalliques qui ont été proposés sont TiZn_{15} , TiZn_{10} , TiZn_5 , TiZn_3 , TiZn_2 , TiZn et Ti_2Zn . Toutes les études effectuées sur ce diagramme sont en accord pour accepter TiZn_{15} comme le composé le plus riche en zinc.

Saillard et al [8] ont trouvé que la structure de TiZn_{15} s'apparente à celle de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ du système Fe-Zn.

Pietrokowsky [9] et Heine et al [7] ont déterminé les structures cristallographiques des composés TiZn_2 et TiZn_3 .

Enfin entre TiZn_{15} et TiZn_3 , une nouvelle phase a été observée. Elle a été identifiée, non seulement comme TiZn_{10} [10], mais aussi comme TiZn_5 . En effet, Heine et al [7] ont proposé la stoechiométrie TiZn_5 par l'observation de deux phases TiZn_{15} et TiZn_5 dans un alliage contenant 11,9 at%Ti. Piotrowski [10] a proposé la stoechiométrie TiZn_{10} en se basant sur des analyses chimiques des phases présentes dans un couple de diffusion et sur des analyses en diffraction des rayons X. Cependant, les structures cristallographiques de ces deux composés restent inconnues.

Les structures cristallographiques des phases du diagramme sont présentées dans le tableau II.A.

Tableau II.A : Données cristallographiques du système Zn-Ti. [5]

Table II.A : Zn-Ti crystal structure data. [5]

Zn-Ti Crystal Structure Data					
Phase	Composition, at.% Ti	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Zn)	0 to 0.0006	<i>hP2</i>	<i>P63/mmc</i>	A3	Mg
Zn_{15}Ti	6.3	<i>oC68</i>	<i>Cmcm</i>	...	TiZn_{15}
Zn_{10}Ti	9.1	(a)
Zn_5Ti	16.7	(b)
Zn_3Ti	25	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	L12	AuCu ₃
Zn_2Ti (c)	33.3	<i>hP12</i>	<i>P63/mmc</i>	C14	MgZn ₂
ZnTi	50	<i>cP2</i>	<i>Pm3m</i>	B2	CsCl
ZnTi_2	66.7	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>	C11b	MoSi ₂
(αTi)	? to 100	<i>hP2</i>	<i>P63/mmc</i>	A3	Mg
(βTi)	? to 100	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W

(a) Distorted γ brass. (b) Unknown. (c) C14 was suggested as a possible structure by [54Piel], but was rejected by [62Hei].

Le diagramme proposé par Murray [5] présente un eutectique à 0,21 at%Ti ainsi qu'une cascade de péritectiques dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.B.

Tableau II.B : Caractéristiques des réactions du système Zn-Ti. [5]

Table II.B : Reactions characteristics of Zn-Ti system. [5]

Special Points of the Zn-Ti System					
Reaction	Composition, at.% Ti			Temperature, °C	Reaction type
L ↔ (Zn) + Zn ₁₅ Ti.....	0.21	-0.0006	6.3 ± 0.4	418.6 ± 0.1	Eutectic
L + Zn ₁₀ Ti(?) ↔ Zn ₁₅ Ti.....	-0.45	9.1	6.3	445	Peritectic
L + Zn ₅ Ti(?) ↔ Zn ₁₀ Ti(?)	-1	16.7	9.1	468	Peritectic
L + Zn ₃ Ti(?) ↔ Zn ₅ Ti(?).....	-1	25	16.7	486	Peritectic
L + Zn ₂ Ti(?) ↔ Zn ₃ Ti(?).....	-3.5	33.3	25	650	Peritectic
L ↔ Zn		0		419.58	Melting
G ↔ L.....		0		907	Boiling
L ↔ βTi		100		1670	Melting
βTi ↔ αTi		100		882	Allotropic

Dans son estimation du diagramme Zn-Ti, Murray s'est directement inspiré des travaux de Rennhack [6] qui a obtenu le liquidus par analyse thermique. Cependant, Heine et al [7], qui ont utilisé la même technique n'ont pas obtenu les mêmes résultats, ce qui a été confirmé par Dobrev et al [11].

La forme du liquidus proposé par Rennhack [6] présentée sur la figure II.2 , et celle proposé par Heine et al [7] présentée sur la figure II.3 montrent bien les contradictions qui existent encore sur ce diagramme.

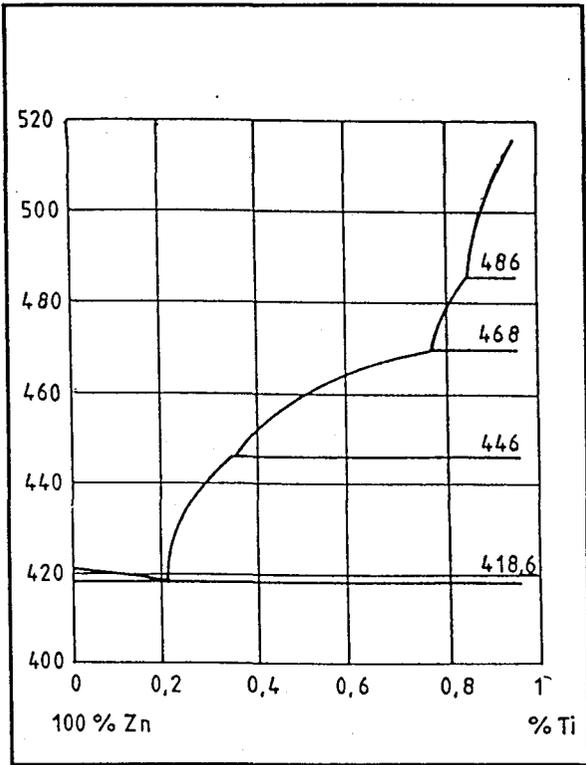


Fig. II.2: Diagramme Zn-Ti d'après Rennhack [6].

Fig. II.2: Zn-Ti diagram from Rennack [6].

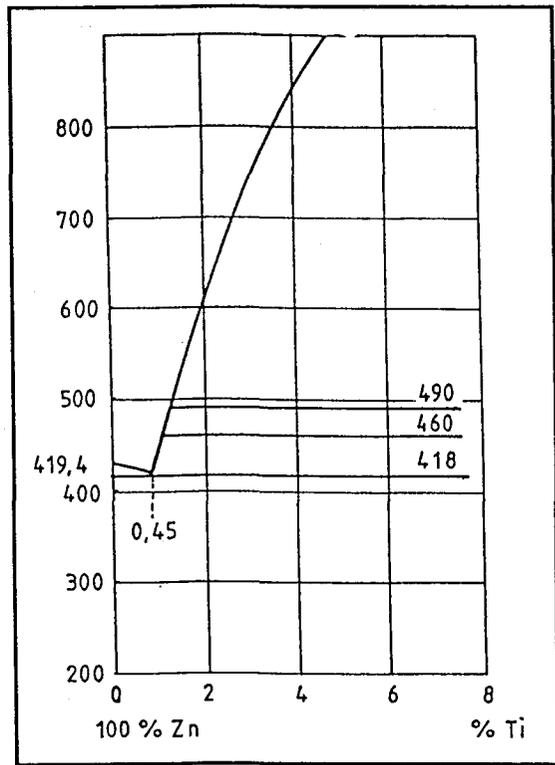


Fig. II.3: Diagramme Zn-Ti d'après Heine et al. [7].

Fig. II.3: Zn-Ti diagram from Heine et al [7]

II.2) GALVANISATION D'ACIERS AU SILICIUM EN BAIN Zn-Ti

II.2.1) Généralités

Les aciers au silicium dont les compositions ont été présentées dans le tableau I.B du premier chapitre ont été galvanisés dans un bain de zinc liquide saturé en titane, le zinc liquide pouvant accepter environ 0,5 at% de titane à 450°C d'après le diagramme binaire Zn-Ti.

Pour préparer ce bain saturé à la fois en fer et en titane, la procédure utilisée est la saturation en titane du bain de zinc pur dans un premier temps en y plongeant un morceau de titane pendant 24 heures, puis la saturation en fer, effectuée par immersion de 24 heures également.

Les aciers au silicium repérés de A à E sont galvanisés dans ce bain, après préparations classiques (décapage, fluxage), pendant des temps de 4, 9, 16 et 64 minutes.

Après découpe et enrobages dans une résine conductrice, polissage jusqu'au grade 1 μm et attaque chimique au nital, les échantillons galvanisés sont examinés par microscopie électronique à balayage (MEB), analysés en composition par la microanalyse EDS couplée au MEB et les épaisseurs des revêtements sont mesurées à l'aide d'un micromètre optique.

Dans un premier temps, l'aspect morphologique et structural des revêtements obtenus lors de galvanisation à 450°C de l'acier hypo-Sandelin A (cet acier ne contenant que très peu de silicium a en effet la même réactivité que le fer pur) dans un bain de zinc liquide uniquement saturé en fer sera comparé à celui des revêtements obtenus dans un bain de zinc liquide saturé à la fois en fer et en titane.

Ensuite, une étude sera entreprise pour connaître l'influence du titane sur les morphologies et sur l'évolution des épaisseurs des couches intermétalliques par galvanisation des aciers plus riches en silicium en bain de zinc saturé en titane.

II.2.2) Galvanisation de l'acier hypo-Sandelin A

Les micrographies des revêtements obtenus par galvanisation en bain de zinc uniquement saturé en fer pendant 9 minutes et 64 minutes sont présentées figures II.4 et II.5, tandis que celles des revêtements obtenus pour les mêmes temps d'immersions (9 et 64 minutes) lors de galvanisation en bain de zinc saturé en fer et en titane sont présentées figures II.6 et II.7.

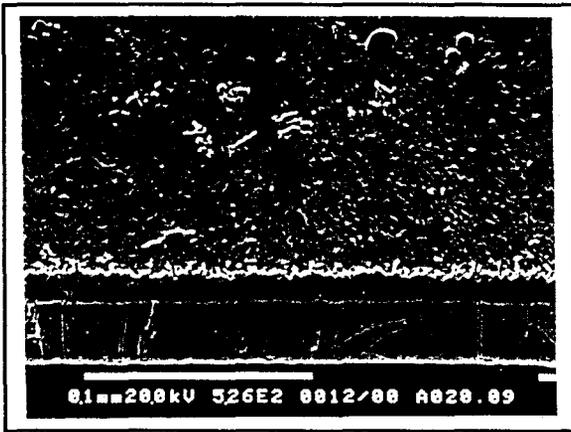


Fig II.4 : Acier A galvanisé dans un bain de zinc saturé en fer (9 min).

Fig II.4 : A Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (9 min).

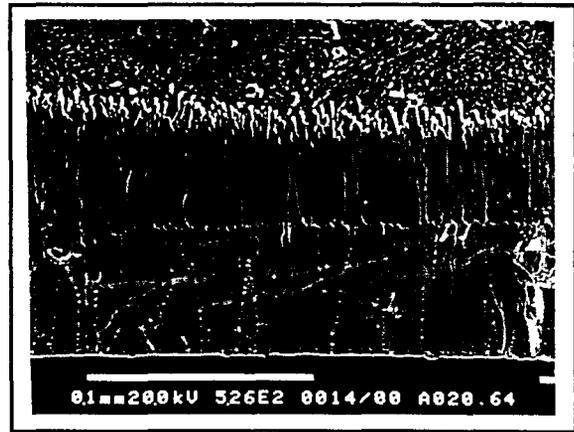


Fig II.5 : Acier A galvanisé dans un bain de zinc saturé en fer (64 min).

Fig II.5 : A Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (64 min).

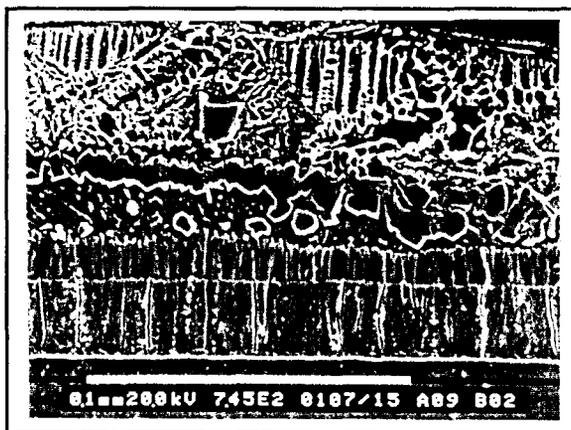


Fig II.6 : Acier A galvanisé dans un bain de zinc saturé en fer et titane (9 min).

Fig II.6 : A Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (9 min).



Fig II.7 : Acier A galvanisé dans un bain de zinc saturé en fer et titane (64 min).

Fig II.7 : A Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (64 min).

La morphologie obtenue lors de la galvanisation de 9 minutes dans un bain de zinc contenant du titane (fig. II.6) ne présente pas de grandes différences avec la morphologie obtenue en bain de zinc uniquement saturé en fer (fig. II.4).

Cette comparaison entre ces deux micrographies montre que les composés intermétalliques δ_1 et ζ du système Fe-Zn sont bien visibles, clairement identifiés en microanalyse et d'épaisseur similaire. Pour cette durée d'immersion, le titane ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie et sur la cinétique de croissance du revêtement de galvanisation.

Cependant, la différence notable est une précipitation à l'interface ζ -liquide d'une barrière quasi-continue de grosses mattes dont la composition en titane, déterminée par microanalyse, est proche de 4,5 at%Ti.

Ce phénomène de précipitation de mattes dans le zinc liquide est analogue à celui rencontré par Reumont [4] lors des études menées en galvanisation en bain de zinc additionné de nickel.

Pour des temps d'immersion plus importants, les mattes sont plus grosses (fig. II.7) et semblent influencer la croissance du composé intermétallique ζ qui est beaucoup plus étroit que dans le cas de la galvanisation en bain de zinc ne contenant pas de titane (fig. II.5).

Les figures II.8 et II.9 présentent les cinétiques de croissance des composés intermétalliques δ_1 et ζ , déterminées à partir des différents temps d'immersion (4, 9, 16 et 64 minutes), dans un bain de zinc uniquement saturé en fer et dans un bain de zinc saturé à la fois en fer et en titane.

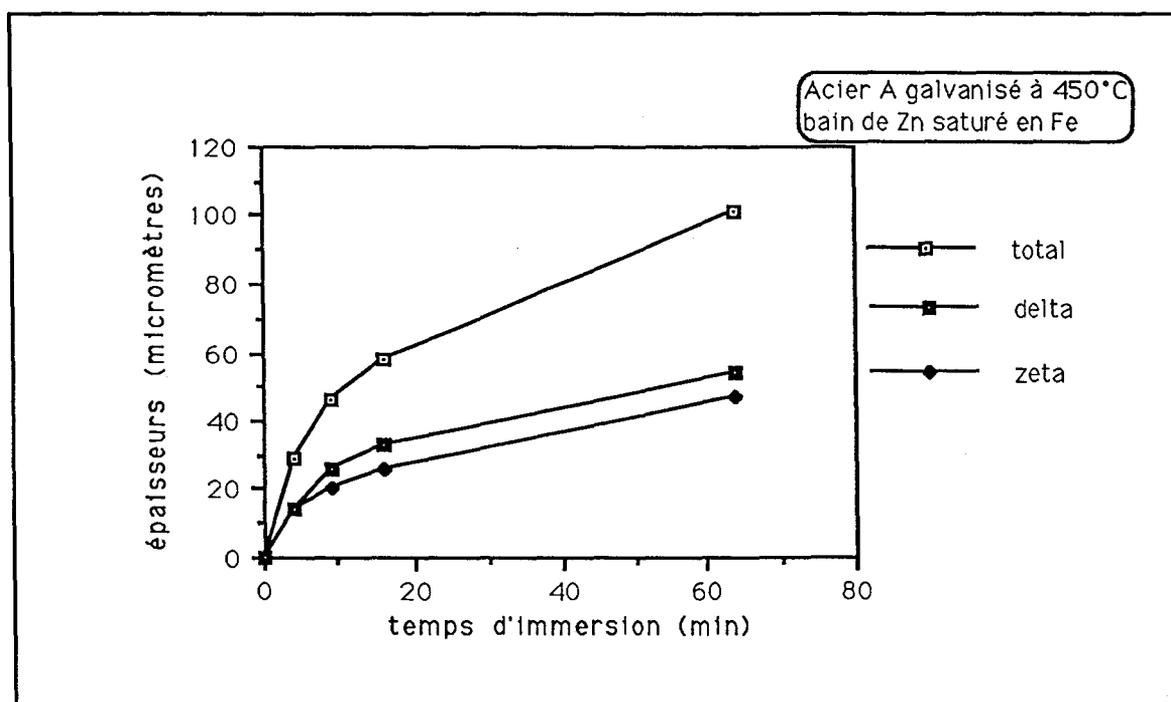


Fig. II.8 : Cinétique de croissance (galvanisation en bain de zinc saturé en fer).

Fig. II.8 : Kinetics of growth (galvanizing in a zinc bath saturated with iron).

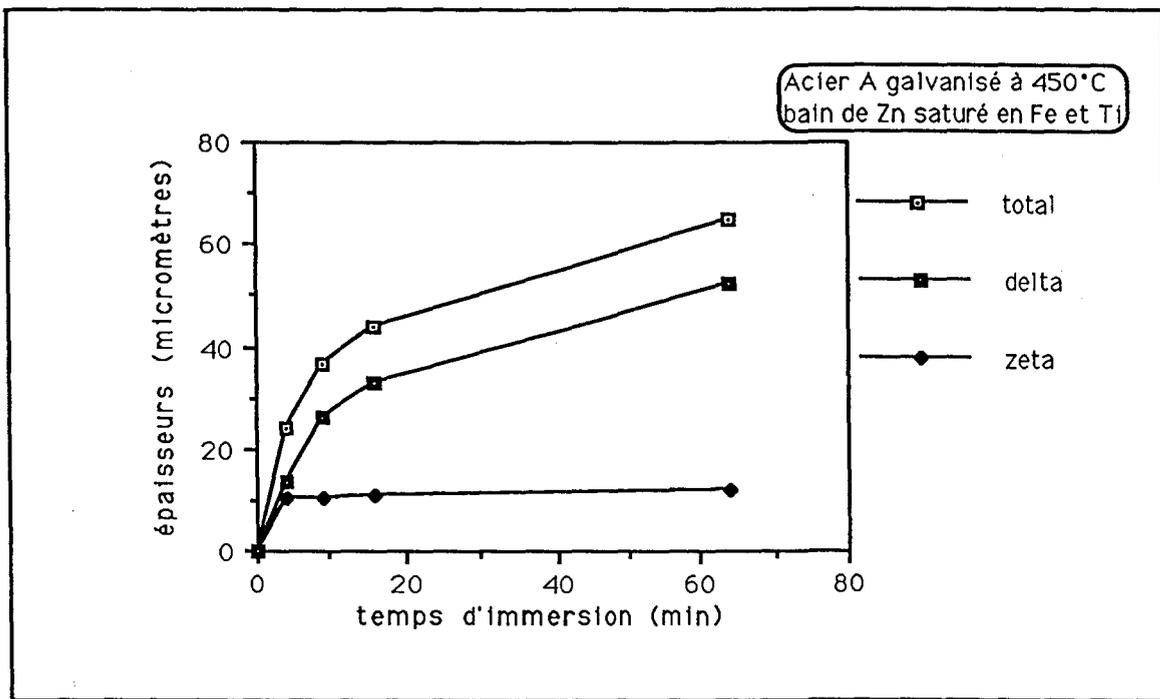


Fig. II.9 : Cinétiques de croissance (bain de zinc saturé en fer et en titane).

Fig. II.9 : Kinetics of growth (zinc bath saturated with iron and titanium).

Quel que soit le temps d'immersion, le titane ne semble pas avoir d'influence sur la croissance de δ_1 , tandis que le composé ζ , qui joue un rôle primordial dans la réaction fer-zinc (voir chapitre I), semble avoir des difficultés à se former en raison de la présence de ces mattes de galvanisation. La loi en racine du temps d'immersion, caractéristique d'une diffusion solide-solide, justifie la croissance de δ_1 et de ζ au détriment du substrat et l'addition du titane au bain de zinc a pour effet de diminuer sensiblement l'épaisseur du revêtement, ce qui traduit une cinétique de croissance plus lente.

Pour connaître les solubilités du titane dans les composés intermétalliques du système Fe-Zn, un chemin de diffusion a été réalisé sur le revêtement obtenu par galvanisation pendant 64 minutes de l'acier hypo-Sandelin A dans un bain de zinc saturé en titane.

Ce chemin de diffusion est présenté sur la micrographie de la figure II.10, et les compositions atomiques en fer, en zinc et en titane, obtenues par microanalyse couplée au MEB, le long de ce chemin de diffusion sont également présentées sur cette figure II.10.

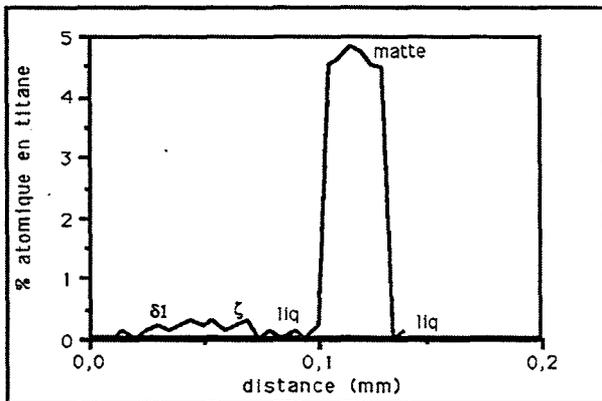
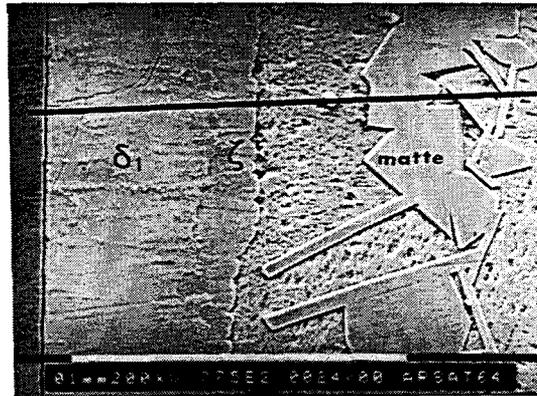
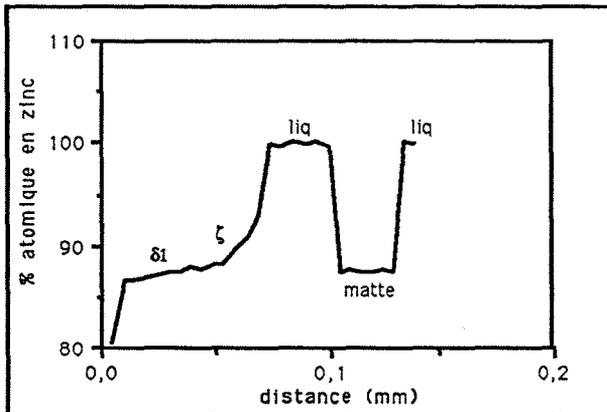
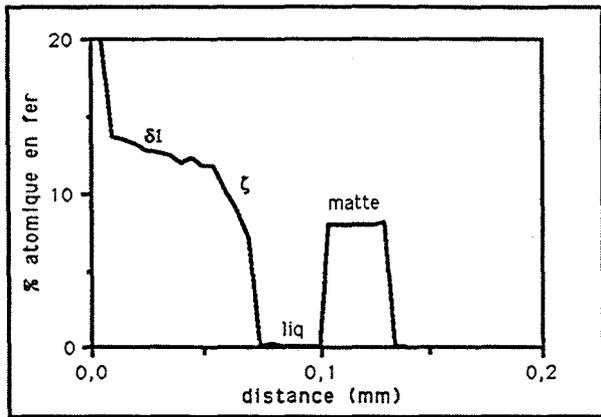


Fig. II.10: Acier A galvanisé (trajet d'analyse).

Fig. II.10: A steel galvanised (analysis path).

Les analyses chimiques, réalisées sur l'ensemble des échantillons donnent une teneur importante en titane dans les mattes (environ 4,5 at%Ti), tandis que la solubilité du titane dans les phases δ_1 et ζ n'excède pas 0,4 at%Ti.

Par la présence de ces mattes, dont une étude sera effectuée au paragraphe II.3, le titane semble bien modifier le processus de réaction de galvanisation et l'immersion d'aciers au silicium dans un bain de zinc saturé en titane est envisagée.

II.2.3) Galvanisation des aciers au silicium (B, C, D et E)

Les aciers au silicium, repérés B, C, D et E dans le tableau I.B du chapitre I, sont donc galvanisés à 450°C dans un bain de zinc saturé en fer et en titane pendant des temps de 4, 9, 16 et 64 minutes.

Les modifications de la morphologie des couches de galvanisation apportées par la présence du titane sont clairement observées sur les figures II.11 à II.18 qui représentent les revêtements obtenus par immersion de 9 minutes des aciers au silicium dans un bain de zinc saturé en titane comparées à ceux obtenus dans un bain de zinc sans titane.

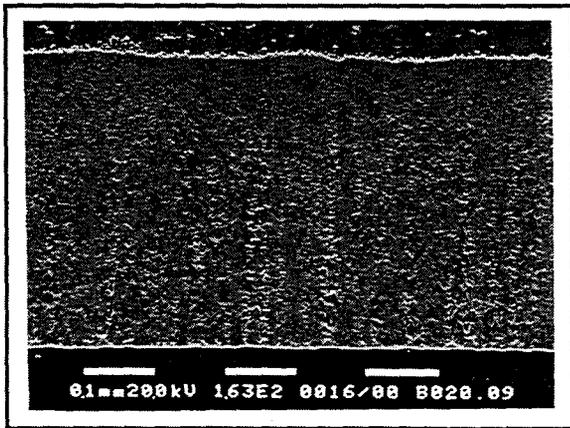


Fig. II.11 : Acier B galvanisé en bain de zinc saturé en fer (9 min).

Fig. II.11 : B Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (9 min).

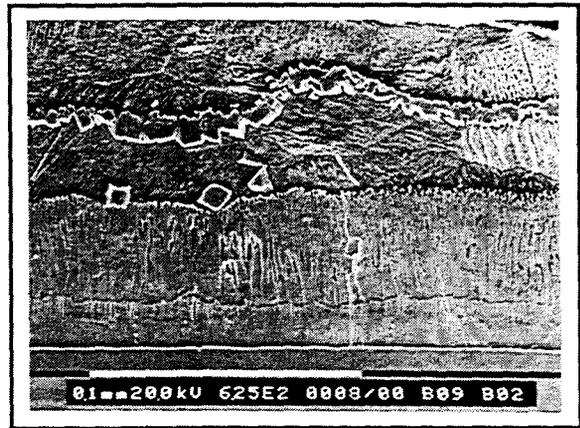


Fig. II.12 : Acier B galvanisé en bain de zinc saturé en fer et en titane (9 min).

Fig. II.12 : B Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (9 min).

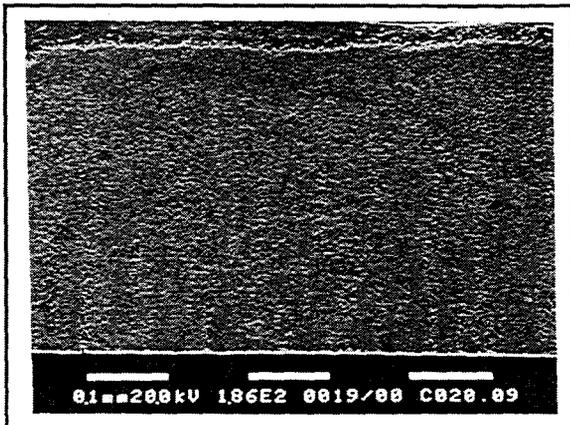


Fig. II.13 : Acier C galvanisé en bain de zinc saturé en fer (9 min).

Fig. II.13 : C Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (9 min).

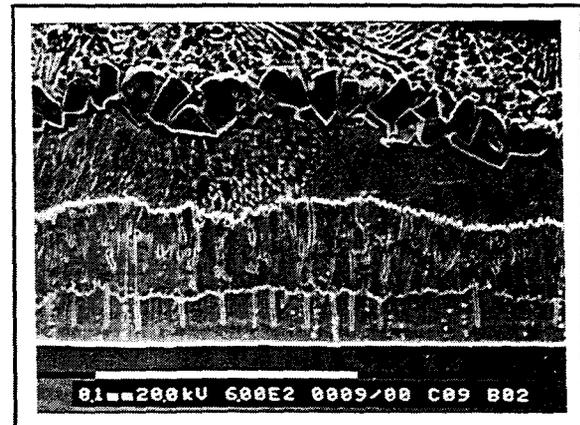


Fig. II.14 : Acier C galvanisé en bain de zinc saturé en fer et en titane (9 min).

Fig. II.14 : C Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (9 min).

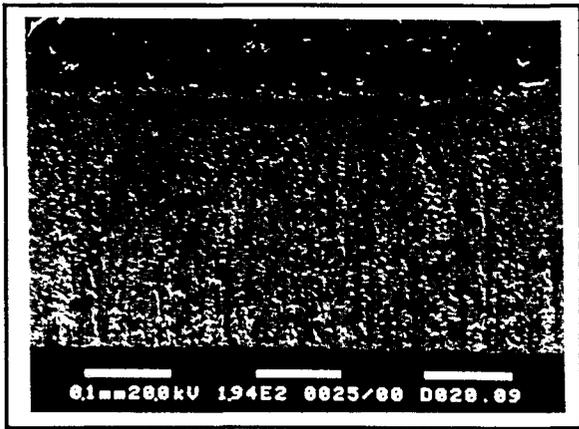


Fig. II.15 : Acier D galvanisé en bain de zinc saturé en fer (9 min).

Fig. II.15 : D Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (9 min).



Fig. II.16 : Acier D galvanisé en bain de zinc saturé en fer et en titane (9 min).

Fig. II.16 : D Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (9 min).

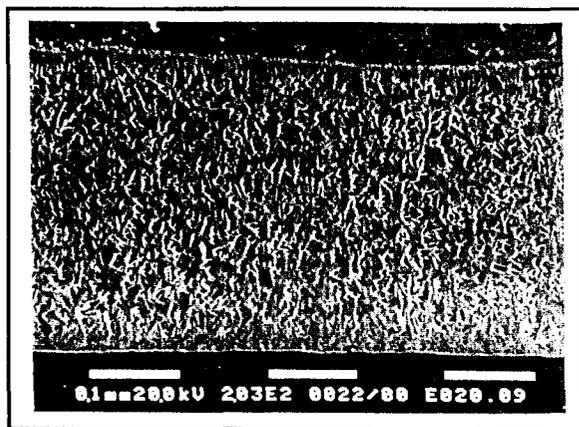


Fig. II.17 : Acier E galvanisé en bain de zinc saturé en fer (9 min).

Fig. II.17 : E Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron (9 min).

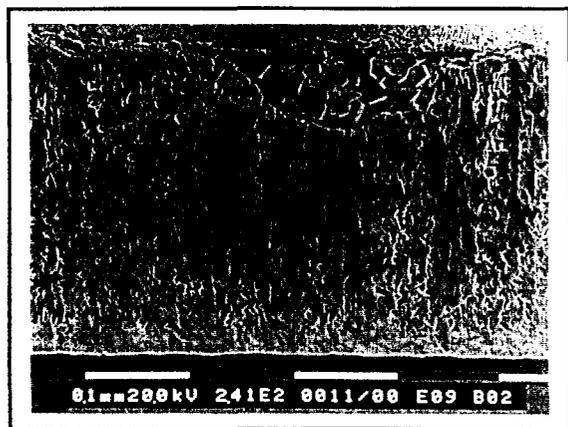


Fig. II.18 : Acier E galvanisé en bain de zinc saturé en fer et en titane (9 min).

Fig. II.18 : E Steel galvanised in a zinc bath saturated with iron and titanium (9 min).

Sur ces micrographies, les revêtements des aciers Sandelin B et C et de l'acier hyper-Sandelin D montrent que la réaction de galvanisation est complètement bouleversée et présentent une morphologie analogue à celui de l'acier hypo-Sandelin A. Ces couches sont en effet constituées des composés intermétalliques δ_1 et ζ du système Fe-Zn surmontées de zinc solidifié. De plus, les épaisseurs mesurées sont comparables et traduisent une cinétique de croissance en racine du temps d'immersion.

L'acier hyper-Sandelin E, quant à lui, ne voit pas sa réactivité changer lors de sa galvanisation en bain de zinc saturé en titane (fig. II.18) et la morphologie du revêtement reste identique à celle obtenue en bain de zinc uniquement saturé en fer (fig. II.17).

La figure II.19 donne l'épaisseur totale des composés intermétalliques ($\delta_1 + \zeta$) se développant sur l'acier B en fonction du temps d'immersion. Dans le cas de la galvanisation en bain de zinc sans ajout de titane, la cinétique de croissance est extrêmement rapide puisqu'il s'agit d'une fonction linéaire du temps d'immersion traduisant une diffusion d'un solide dans un liquide. Lorsque le bain de zinc est saturé en titane, la cinétique de croissance est très nettement ralentie et l'épaisseur du revêtement croît en fonction de la racine carré du temps d'immersion et rejoint donc les observations faites sur l'acier hypo-Sandelin A.

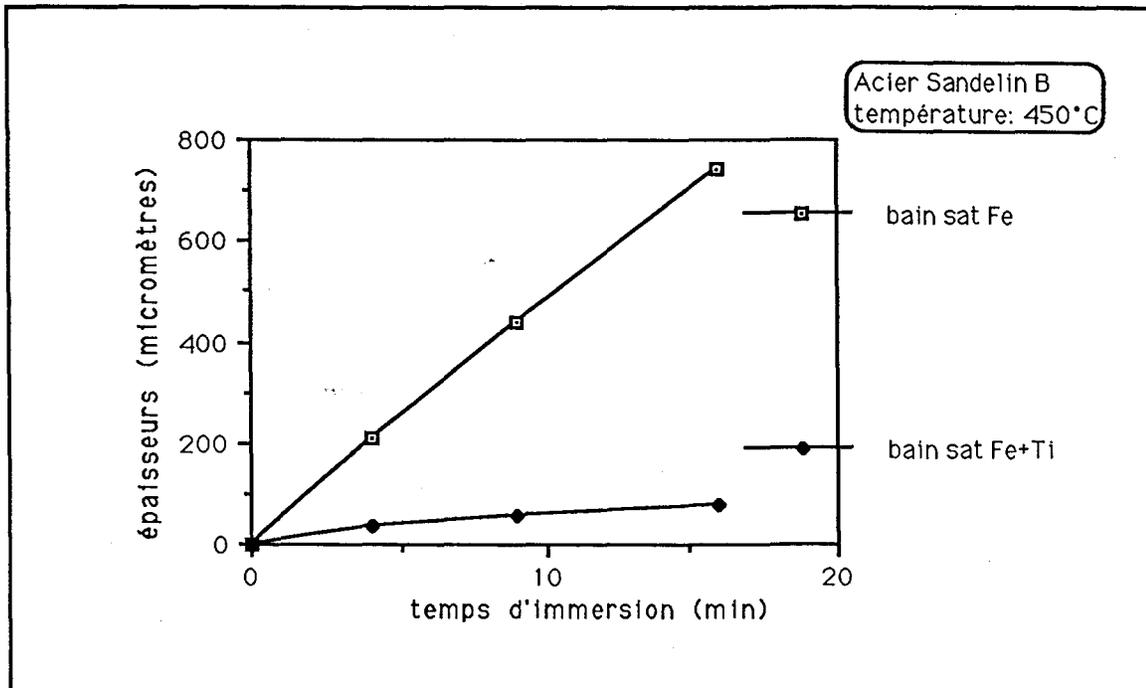


Fig. II.19 : Acier B: cinétiques de croissance (avec ou sans titane dans le bain de zinc).

Fig. II.19: B Steel: kinetics of growth (with or without titanium in the zinc bath).

La figure II.20 met en évidence l'action du titane sur les épaisseurs des revêtements obtenus après immersion à 450°C pendant 9 minutes des cinq aciers dans chaque bain.

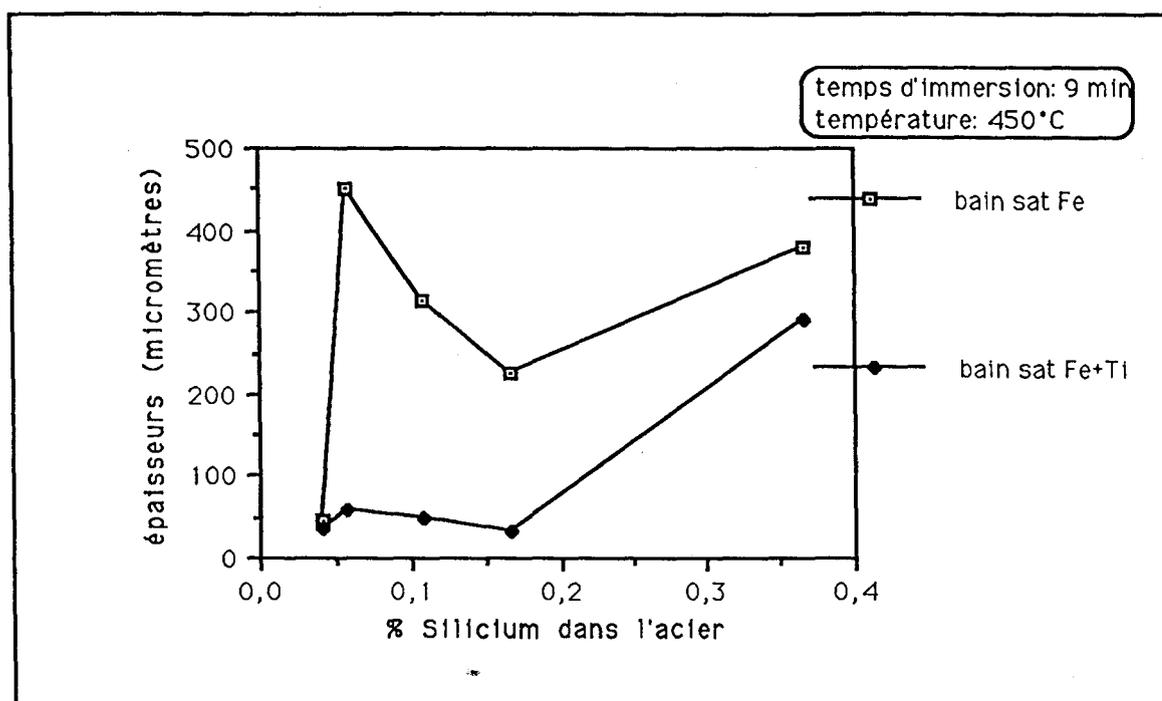


Fig. II.20 : Influence du titane sur l'épaisseur des revêtements des aciers au silicium.

Fig. II.20 : Influence of titanium on the thickness of the coating of silicon steels.

Le rôle joué par le titane est clairement mis en évidence par la disparition des surépaisseurs. Ainsi, les morphologies demeurent de type hypo-Sandelin sur une fourchette de teneurs en silicium dans l'acier beaucoup plus large, ce qui permet d'envisager un excellent moyen pour faire disparaître le pic de Sandelin.

II.2.4) Discussion

Pour expliquer l'influence du titane lors de la galvanisation des aciers au silicium, la précipitation d'autres composés du binaire Ti-Si ou même du ternaire Fe-Ti-Si peut être envisagée. Il existe en effet de nombreux composés intermétalliques tels que Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ ou $TiSi_2$, d'après le diagramme binaire proposé par Murray [12]. De tels composés peuvent jouer un rôle extrêmement important dans le processus de galvanisation en bain de zinc saturé en titane comme l'est le composé $FeSi$ lors de la réaction de galvanisation en bain de zinc classique développée au chapitre I.

En effet, si ces composés (binaires ou ternaires) sont plus stables que le composé $FeSi$ en présence du zinc liquide à $450^\circ C$, l'addition du titane au bain va provoquer leur précipitation. La formation de ces composés nécessite, dans ce cas, que tout le silicium du substrat ferreux prenne part à la réaction. Le silicium est donc

consommé dans cette réaction de formation, et ne forme plus au voisinage du substrat une couche de liquide sursaturée en silicium qui d'après les considérations qui ont été développées au chapitre I, est responsable des surépaisseurs en empêchant la germination de ζ sur le substrat. Avec l'ajout de titane, le composé ζ germe "normalement" au contact du substrat, n'étant plus gêné par le silicium en solution. En conséquence, les revêtements obtenus pour les aciers Sandelin sont analogues à ceux obtenus avec des aciers exempts de silicium.

Lorsque la teneur en silicium dans l'acier est trop importante comme dans le cas de l'acier hyper-Sandelin E, la diffusion du silicium dans le bain n'est certainement pas assez rapide pour que tout le silicium soit consommé dans les composés autres que FeSi. Il peut donc exister une couche de zinc liquide sursaturée en silicium au voisinage du substrat qui favorise un revêtement épais visible sur cet acier galvanisé en bain de zinc saturé en titane.

Malheureusement, l'addition de titane au bain de zinc qui apporte une modification bénéfique sur les morphologies des couches, s'accompagne d'une précipitation de mattes de galvanisation visible à l'interface ζ - liquide sur tous les échantillons d'aciers galvanisés.

II.3) LES MATTES DE GALVANISATION EN BAIN Zn-Ti

II.3.1) Généralités

L'immersion de fer ou d'acier dans un bain de zinc fondu additionné ou non d'éléments d'alliage s'accompagne toujours de la formation de précipités au sein du liquide. Cette précipitation pose un gros problème aux galvanisateurs qui retrouvent ces particules de taille et de forme assez variable un peu partout dans leurs cuves et bien souvent collées aux revêtements de galvanisation, ces mattes étant susceptibles d'être entraînées par capillarité dans la mince couche de zinc liquide de surface et de rester collées aux revêtements. A cause de l'importance des problèmes industriels et économiques que posent les mattes des bains de galvanisation, plusieurs auteurs ont étudié leur formation. Cette précipitation est due à une réaction entre le zinc liquide et le fer soluble qui se combinent pour donner des mattes.

D'après Sjoukes [13] et Bousquet [14], le fer des mattes est introduit dans le procédé de galvanisation à partir du flux, des réactions entre le zinc liquide et l'acier, de l'attaque des cuves de galvanisation par le zinc et des impuretés présentes dans les lingots de zinc.

Notowidjojo et al [15] supposent que les mattes sont des cristaux de ζ qui, plus lourds que le zinc liquide coulent au fond des cuves et précise que la formation des mattes est en étroite relation avec le diagramme de phase binaire Fe-Zn. Ils confirment que pour des concentrations en fer supérieures à 0,05% dans le zinc liquide à 460°C (limite de solubilité), des cristaux de ζ précipitent et forment des mattes, et en s'intéressant au bain de zinc additionné de 0,1% de nickel, ils identifient également des mattes au composé ζ riche en nickel [16].

En s'intéressant à la galvanisation d'aciers au silicium, Nimen [17] explique l'influence du prétraitement de l'acier sur la formation des mattes. Sur le même sujet, Cook [18] et Schmidt et al. [19] préconisent l'utilisation d'un flux aux chlorures $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$.

Enfin, dans le cadre des processus de galvanisation en bain de zinc additionné de nickel ou de manganèse, Perrot et al. [20] et Reumont [21] proposent une interprétation thermodynamique et structurale liée à la formation des mattes dans ces systèmes. Reumont [4] identifie des mattes de structure Γ_2 s'étendant dans un large domaine monophasé dans le système Fe-Zn-Ni à 450°C.

Avec la présence de titane dans le zinc liquide, la formation de ces précipités n'échappe pas à la règle; le but du paragraphe suivant est donc d'étudier les mattes présentes dans un bain de zinc saturé à la fois en fer et en titane.

II.3.2) Examen des fonds de bains de galvanisation

Pour caractériser la structure et la morphologie des mattes existantes lors du processus de galvanisation en bain de zinc saturé en titane, un creuset contenant environ 200 gr de zinc allié est solidifié pour être examiné. Le fond de ce bain est découpé puis poli jusqu'au grade 1 μm pour observer l'aspect morphologique des mattes flottantes dans le zinc liquide.

La micrographie de la figure II.21, réalisée en microscopie électronique à balayage, présente deux sortes de mattes dont nous avons analysées.

Les premières, moins nombreuses, sont très anguleuses et présentent des interfaces très découpées. La morphologie et la composition chimique de ces mattes sont similaires à celles existantes à l'interface ζ -liquide des revêtements de galvanisation.

Les secondes sont plus nombreuses dans le bain et présentent une morphologie plus arrondie. Les analyses de ces mattes montrent qu'elles n'acceptent pas de fer et contiennent environ 6 at% de titane et 94 at% de zinc ce qui correspond au composé intermétallique TiZn_{15} du système Zn-Ti.

La procédure expérimentale utilisée afin d'obtenir ce bain de zinc à la fois saturé en fer et en titane, est de saturer le bain de zinc pur en titane dans un premier temps, puis de le saturer en fer dans un deuxième temps. Ce protocole expérimental est très important, puisque le résultat observé est fonction de l'ordre des opérations. En effet, si le mode de saturation se fait inversement, c'est à dire en fer, puis en titane, la densité des deux sortes de mattes existantes dans le bain de zinc liquide est cette fois à peu près la même (figure II.22), avec la présence de quelques mattes ζ du système Fe-Zn qui se seraient formées lors de la première saturation. De ce fait, le mode de saturation pourrait influencer les morphologies des revêtements lors de la galvanisation des aciers au silicium.

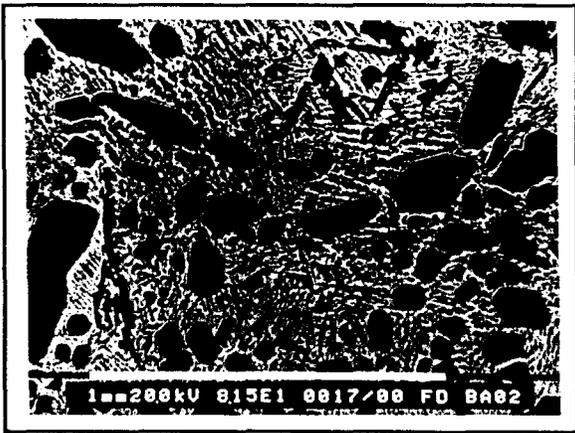


Fig. II.21 : Mattes de fond du bain de zinc saturé en titane puis en fer.

Fig. II.22 : Mattes de fond du bain de zinc saturé en fer puis en titane.

Fig. II.21 : Bottom dross of zinc bath saturated first with titanium, then with iron.

Fig. II.22 : Bottom dross of zinc bath saturated first with iron, then with titanium.

Pour déterminer la structure de ces mattes, ce fond de bain est examiné par diffraction des rayons X. La figure II.23 présente le profil de l'intensité des pics de diffraction obtenus.

La position de ces pics de diffraction est comparée avec ceux du zinc liquide η et avec ceux des structures cristallographiques des composés intermétalliques des différents systèmes binaires.

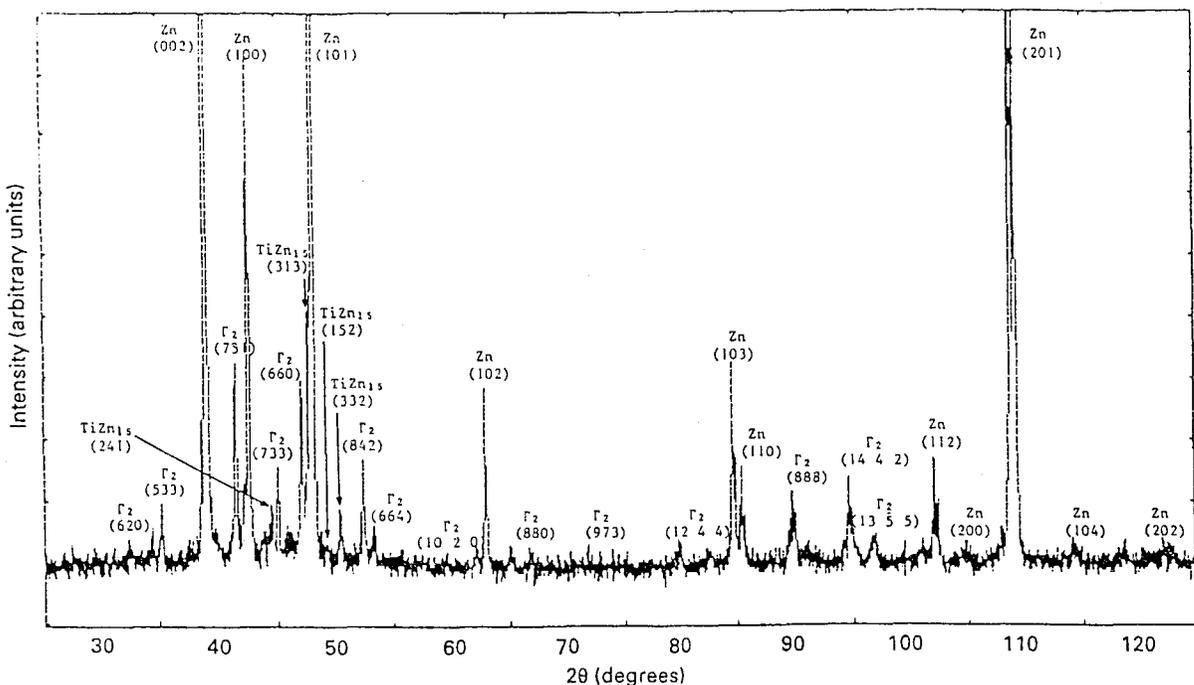


Fig. II.23 : Spectre de diffraction des RX des mattes de fond.

Fig. II.23: XRD pattern of bottom dross

Outre les pics du zinc liquide, ceux du composé $TiZn_{15}$ sont clairement identifiés ainsi que ceux du composé intermétallique Γ_2 . Les mattes présentes à l'interface ζ -liquide qui ont été observées seraient donc des composés ternaires isotopes du composé Γ_2 . Pour confirmer ce résultat, une technique de séparation des mattes du zinc solidifié est réalisée: l'évaporation de zinc sous vide.

II.3.3) Technique de séparation des mattes

Cette technique, basée sur une évaporation sous vide d'un lingot issu du bain de zinc solidifié contenant une forte proportion de mattes, permet d'enlever totalement le zinc tout en ne conservant que la phase intermétallique intéressante. Reumont [4] a utilisé cette technique avec succès lors de d'études sur les mattes au nickel.

Le montage réalisé est schématisé sur la figure II.24. Un tube de silice est relié à une pompe à vide. La partie inférieure de ce tube où se trouve l'échantillon, est portée à $450^\circ C$ à l'aide d'un four vertical. Au niveau de la partie supérieure du tube, un piège à zinc est installé afin d'éviter toute remontée du zinc dans la pompe. Ce doigt froid, constitué d'un tube de cuivre dans lequel circule de l'eau, permet le dépôt du zinc sur sa surface du fait de sa basse température.

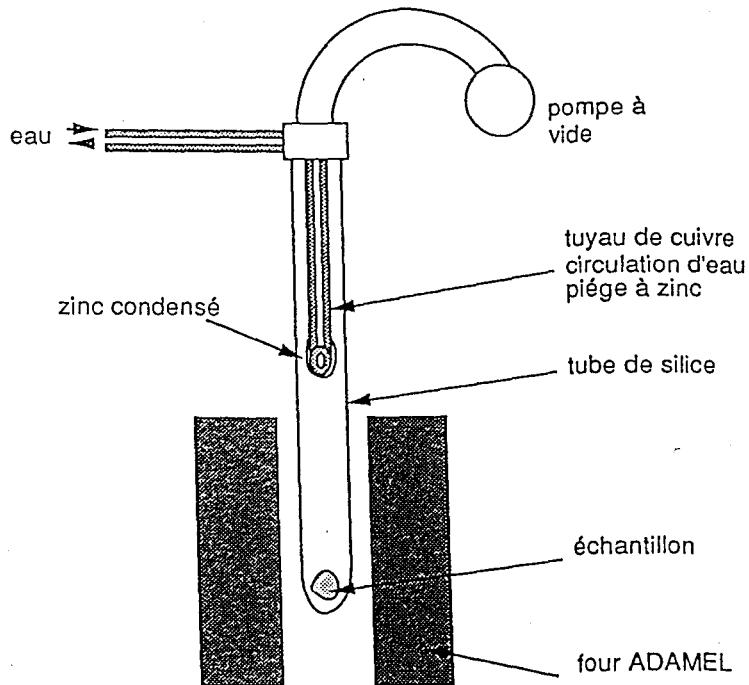


Fig. II.24 : Montage réalisé pour la manipulation d'évaporation sous vide.

Fig. II.24: Experimental set-up for zinc evaporation.

Le but de ce dispositif est d'évaporer sélectivement le zinc et de recueillir au fond du tube de silice des mattes pures, débarrassées du zinc qui les entoure grâce à la différence de volatilité entre le zinc pur et le zinc combiné avec un autre métal.

Plusieurs expériences sont réalisées sur différents bains saturés en fer et en titane. Après une heure de traitement sous vide à 450°C, les produits obtenus gardent les formes initiales des morceaux introduits, mais sont constitués d'agglomérats de très fines particules qui les rendent très friables.

Les résultats de microscopie électronique à balayage sont assez spectaculaires et des empilements compacts de monocristaux polyédriques et très symétriques sont observés. Les micrographies des figures II.25 et II.26 montrent ces monocristaux polyédriques qui ont pu être séparés d'un des agglomérats de fines particules.

Pour pouvoir effectuer un spectre de rayons X, ces agglomérats ont été broyés dans un mortier afin d'obtenir une poudre homogène. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure II.27 et la structure cristallographique est identifiée à celle du composé intermétallique Γ_2 du système Fe-Zn.

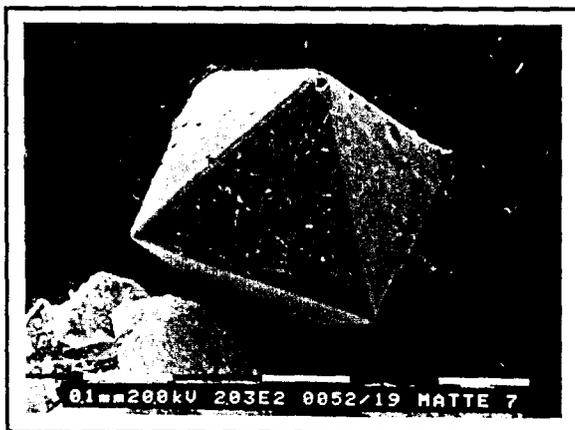


Fig. II.25 : Morphologie de matte après évaporation du zinc.

Fig. II.25 : Dross morphology after zinc evaporation.

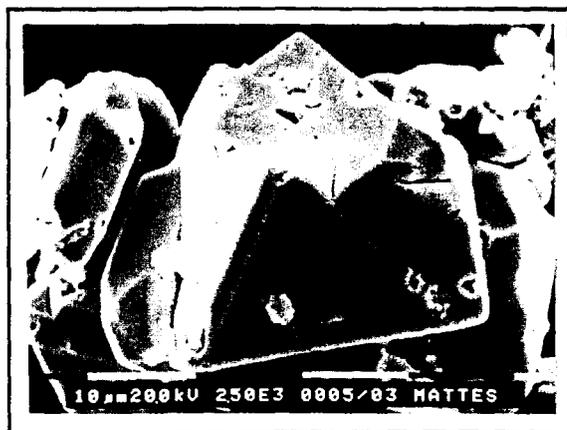


Fig. II.26 : Morphologie de matte après évaporation du zinc.

Fig. II.26 : Dross morphology after zinc evaporation.

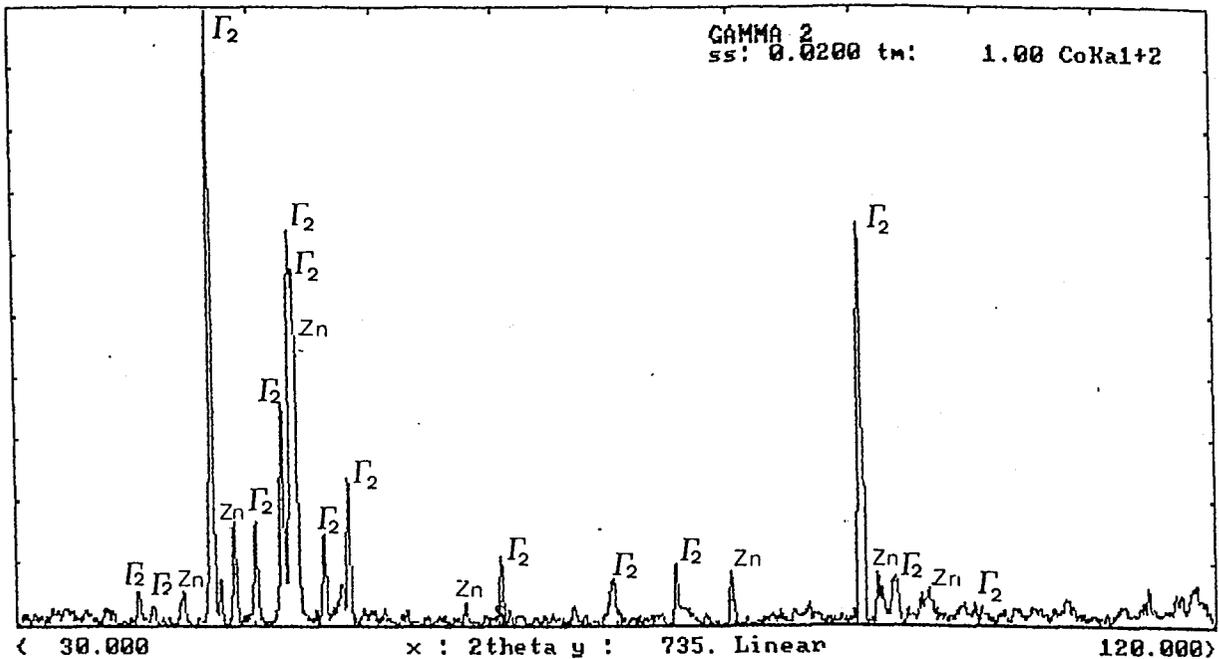


Fig. II.27 : Spectre XRD des mattes après évaporation du zinc.

Fig. II.27 : XRD pattern of dross after zinc evaporation.

Par cette technique, seules les mattes de structure cristallographique Γ_2 ont pu être obtenues. En effet, des manipulations identiques sur des lingots contenant une forte proportion de mattes TiZn_{15} ou de mattes ζ se sont révélées infructueuses, ne laissant au fond du tube de silice que des poussières de fer ou de titane. Il est donc à noter que ce dispositif se révèle "trop" efficace en ce sens que le zinc des composés intermétalliques ζ et TiZn_{15} peut s'évaporer.

II.3.4) Discussion

Sur la figure II.28 ont été reportées toutes les analyses chimiques effectuées à l'aide de la microanalyse EDS couplée au MEB des différents types de mattes observées qui se situent dans la partie riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

Trois domaines monophasés en équilibre avec le liquide sont donc observés, traduisant l'existence des trois types de mattes (ζ , Γ_2 et TiZn_{15}) dont les compositions chimiques sont présentées dans le tableau II.C.

Les mattes ζ et TiZn_{15} sont uniquement visibles dans les fonds de bain de zinc liquide, tandis que les mattes Γ_2 , de composition moyenne $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$, peuvent aussi bien exister dans les bains qu'à l'interface entre le composé ζ et le liquide dans les revêtements obtenus lors de galvanisation d'aciers.

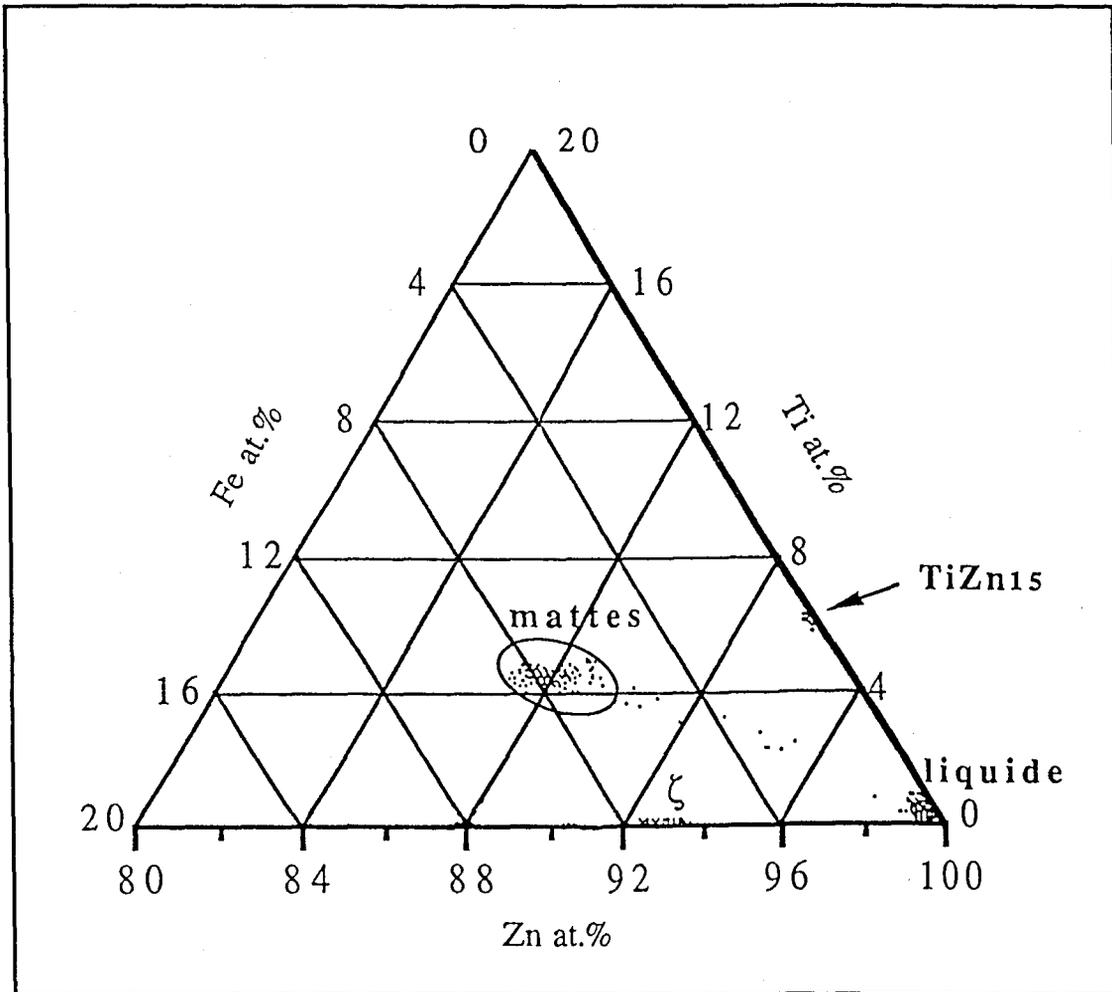


Fig. II.28: Analyse des mattes dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Ti à 450°C

Fig. II.28: Dross analysis in the zinc-rich corner of the Fe-Zn-Ti system at 450°C

Tableau II.C : Composition chimique des mattes.

Table II.C : Chemical composition of dross.

Fer (en % atomique)	Zinc (en % atomique)	Titane (en % atomique)	attribution
7,9	87,9	4,2	matte Γ_2 ($TiFe_2Zn_{22}$)
0	93,8	6,2	matte $TiZn_{15}$
7	93	0	matte ζ ($FeZn_{13}$)

La formation des mattes observées peut s'analyser grace à l'étude du liquidus du système Fe-Zn-Ti à 450°C.

Le liquide peut être en équilibre avec le composé ζ du système Fe-Zn, avec un composé ternaire de structure cristallographique Γ_2 ou avec le composé intermétallique TiZn_{15} du système Zn-Ti. Le liquidus comporte donc deux rebroussements, le premier correspondant à un sommet du domaine triphasé ζ - Γ_2 -liquide et le second à un sommet du domaine triphasé TiZn_{15} - Γ_2 -liquide.

Cette étude a été présentée par ailleurs [22].

Suivant le mode de saturation en fer et en titane du bain de zinc pur, des différences sur la nature et le nombre des mattes formées ont été observées. Il est bien clair que la nature des phases présentes à l'équilibre (Γ_2 +liquide) ne doit pas dépendre du mode de saturation, mais les chemins permettant d'atteindre l'équilibre en dépendent fortement.

Il est donc important de connaître l'influence du mode de saturation en fer et en titane sur la formation des mattes dans le liquide, mais également sur les morphologies des revêtements obtenus lors de galvanisation d'aciers au silicium.

II.4) INFLUENCE DU MODE DE SATURATION EN FER ET TITANE DU BAIN DE ZINC LIQUIDE

II.4.1) Généralités

La morphologie des revêtements de galvanisation d'aciers dépend de la composition du bain de zinc. Lorsque ce bain est uniquement saturé en fer, le liquide est en équilibre avec le composé ζ , ce qui peut conduire à des surépaisseurs des revêtements.

En additionnant du titane au bain de zinc liquide, la modification de la composition du liquide entraîne d'autres équilibres dans le diagramme ternaire qui sont à l'origine de la formation des mattes (Γ_2 ou $TiZn_{15}$), mais aussi du changement de morphologie des couches de galvanisation.

Quand des éléments comme le fer ou le titane sont dissous dans du zinc liquide à 450°C, le bain de zinc additionné de ces éléments devrait atteindre une composition stable. Cependant lors des expériences de galvanisation des aciers au silicium, des différences de réactivité entre les substrats d'un même acier et des bains de zinc liquide différemment élaborés ont été observées. Ces différences de réactivité sont clairement dues au choix du mode de saturation en fer et en titane du bain de zinc liquide.

Cinq types de bains saturés à la fois en fer et en titane à 450°C, mais élaborés de manières différentes ont été préparés. Les méthodes de saturation du zinc liquide de chaque bain sont présentés dans le tableau II.D et sont repérés par les lettres *a*, *b*, *c* et *d*.

Tableau II.D : Bains expérimentaux et mode de saturation.

Table II.D : Experimental baths and saturation mode.

Bain	Mode de saturation
<i>a</i>	saturation en Fe (24 heures) puis en Fe+Ti (24 heures)
<i>b</i>	saturation en Fe (24 heures) puis en Ti (24 heures)
<i>c</i>	saturation en Ti (24 heures) puis en Fe (24 heures)
<i>d</i>	saturation simultanée en Fe et en Ti (24 heures)

Les cinq aciers industriels (repérés A, B, C, D et E) ont été galvanisés après préparation classique (décapage, fluxage) dans chaque type de bain pendant 9 minutes.

II.4.2) Morphologie et analyse des revêtements et des différents bains

Les épaisseurs mesurées après 9 minutes d'immersion de chaque acier dans chaque bain de zinc liquide additionné en fer et en titane sont comparées sur la figure II.29 avec celles obtenues dans un bain de zinc uniquement saturé en fer.

Cette figure montre clairement l'importance du rôle du mode de saturation en fer et en titane du bain de zinc. Le pic de Sandelin disparaît quand les bains *b*, *c* et *d* sont utilisés; par contre, lors des galvanisations dans le bain *a*, il n'y a pas de modifications du pic de Sandelin et les surépaisseurs sont du même ordre que celles obtenues en bain de zinc liquide uniquement saturé en fer.

Les études micrographiques réalisées en microscopie électronique à balayage sur les couches intermétalliques développées sur ces aciers confirment ces résultats et les figures II.30 et II.31 présentent deux exemples de revêtements obtenus par galvanisation dans le bain *b*.

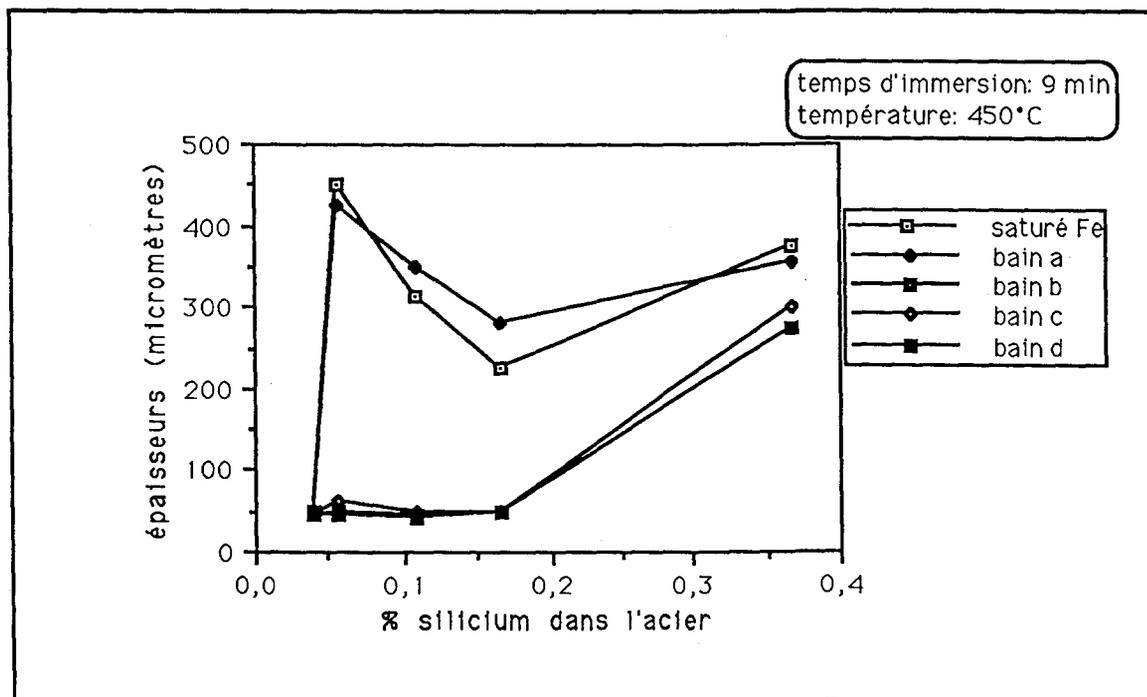


Fig. II.29 : Influence de la préparation des bains sur le phénomène Sandelin.

Fig. II.29: Influence of the bath preparation on the Sandelin phenomenon.

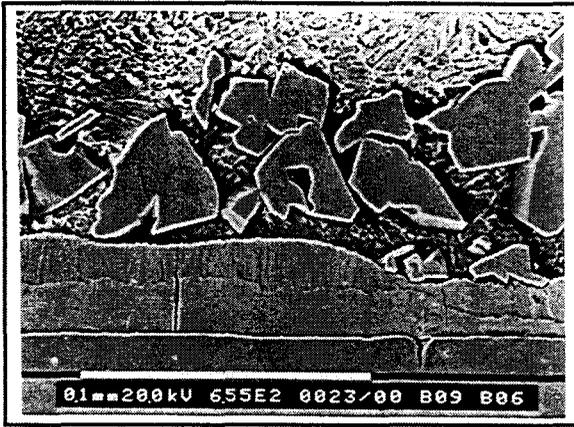


Fig. II.30 : Acier Sandelin B galvanisé dans le bain *b* à 450°C (9 min).

Fig. II.30 : B Sandelin steel galvanised in b bath at 450°C (9 min).

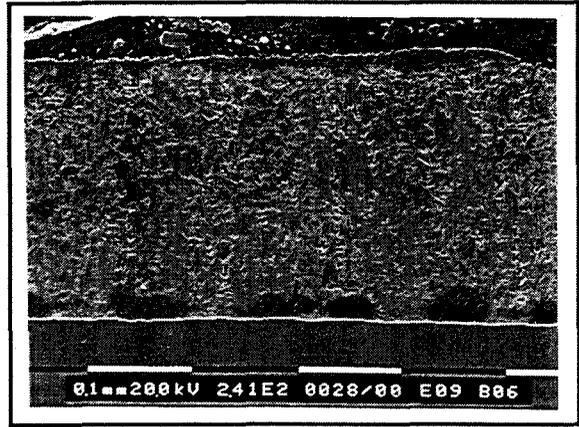


Fig. II.31 : Acier hyper-Sandelin E galvanisé dans le bain *b* à 450°C (9 min).

Fig. II.31 : E hyper-Sandelin steel galvanised in b bath at 450°C (9 min).

Quand les bains *b*, *c*, et *d* sont utilisés, les revêtements obtenus sur les aciers Sandelin B et C, et sur l'acier hyper-Sandelin D sont similaires à ceux obtenus sur l'acier hypo-Sandelin A. Cependant, quel que soit le mode de saturation utilisé, les morphologies et les épaisseurs des revêtements développés sur l'acier hyper-Sandelin E ne sont pas perturbées (fig. II.31).

Une étude spécifique sur la morphologie des revêtements développés sur l'acier hypo-Sandelin A montre que la nature des mattes précipitées dépend fortement du mode de saturation. Après 9 minutes de galvanisation, la succession classique des composés intermétalliques δ_1 et ζ est observée, mais la précipitation de mattes à l'interface ζ -liquide est plutôt visible dans les revêtements issus de galvanisation avec les bains *b*, *c*, et *d*. La micrographie de la figure II.32 montre cette précipitation de mattes lors de la galvanisation de l'acier A dans le bain *b*.

Des analyses réalisées à l'aide de la microanalyse EDS couplée au MEB donnent une composition d'environ 8 at%Fe, 4,5 at%Ti et 87,5 at%Zn qui correspond aux mattes de structure cristallographique Γ_2 et de composition moyenne $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$, déjà identifiées.

Quand cet acier hypo-Sandelin A est galvanisé dans le bain *a*, la morphologie du revêtement est toujours la même (δ_1 et ζ), mais les mattes Γ_2 sont bien moins nombreuses (figure II.33).

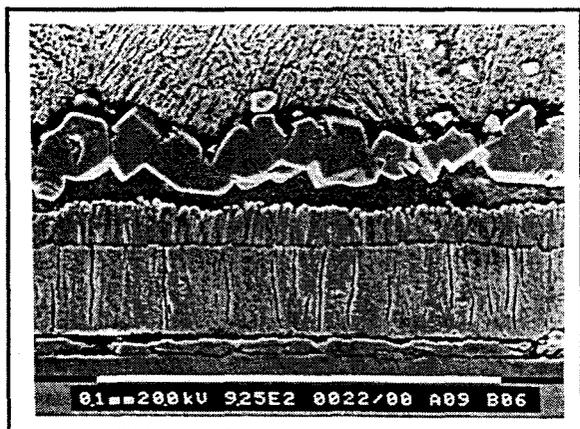


Fig. II.32 : Acier A galvanisé dans le bain *b* (saturé en fer puis en titane).

Fig. II.32 : A steel galvanised in b bath (saturated first in iron, then in titanium).

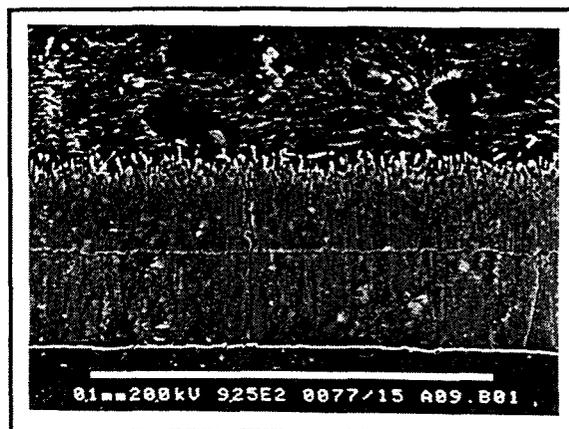


Fig. II.33 : Acier A galvanisé dans le bain *a* (saturé en Fe puis en Fe+Ti).

Fig. II.33 : A steel galvanised in a bath (saturated first in Fe, then in Fe+Ti)

Tous les fonds de bains utilisés (*a, b, c* et *d*) ont été analysés et observés après les expériences de galvanisation. Dans le tableau II.E, et pour chaque bain, sont reportés les différents types de mattes présentes, leur nombre relatif ainsi que la composition du zinc liquide obtenue par spectroscopie à étincelles.

Tableau II.E : Nature des mattes et analyses des différents bains de zinc.

Table II.E : Nature of dross and analysis of zinc baths.

Bain	types de mattes observées dans le fond des bains	Teneur en Fe du Zn liquide (at%)	Teneur en Ti du Zn liquide (at%)
<i>a</i>	ζ et Γ_2 en même quantité	0,15	0,034
<i>b</i>	Γ_2 et $TiZn_{15}$ en même quantité ζ moins nombreuses	0,021	0,37
<i>c</i>	$TiZn_{15}$ Γ_2 moins nombreuses	0,0042	0,33
<i>d</i>	Γ_2 et $TiZn_{15}$ en même quantité	0,0069	0,34

Les figures II.34 et II.35 présentent les aspects morphologiques des mattes existantes dans les deux fonds de bains *a* et *b*.

Dans le fond de bain *a* sont visibles de grosses mattes Γ_2 très découpées qui semblent être érodées par le zinc liquide, ainsi que de très nombreuses mattes de types ζ plus petites que les précédentes.

Dans le fond de bain *b*, les mattes Γ_2 et TiZn_{15} sont très nettement identifiées. Elles sont de même taille, en nombre à peu près équivalent, mais les mattes TiZn_{15} (plus sombres sur la micrographie) présentent des contours beaucoup moins découpés.



Fig. II.34 : Aspect morphologique des mattes dans le bain *a*.

Fig. II.34 : Morphological aspect of dross in the a bath.



Fig. II.35 : Aspect morphologique des mattes dans le bain *b*.

Fig. II.35: Morphological aspect of dross in the b bath.

II.4.3) Discussion

Pour comprendre les processus de précipitation des différentes mattes en relation avec le mode de saturation en fer et en titane du zinc liquide, il est important de connaître les limites du domaine liquide dans le système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C. La figure II.36 présente l'aspect schématique du liquidus.

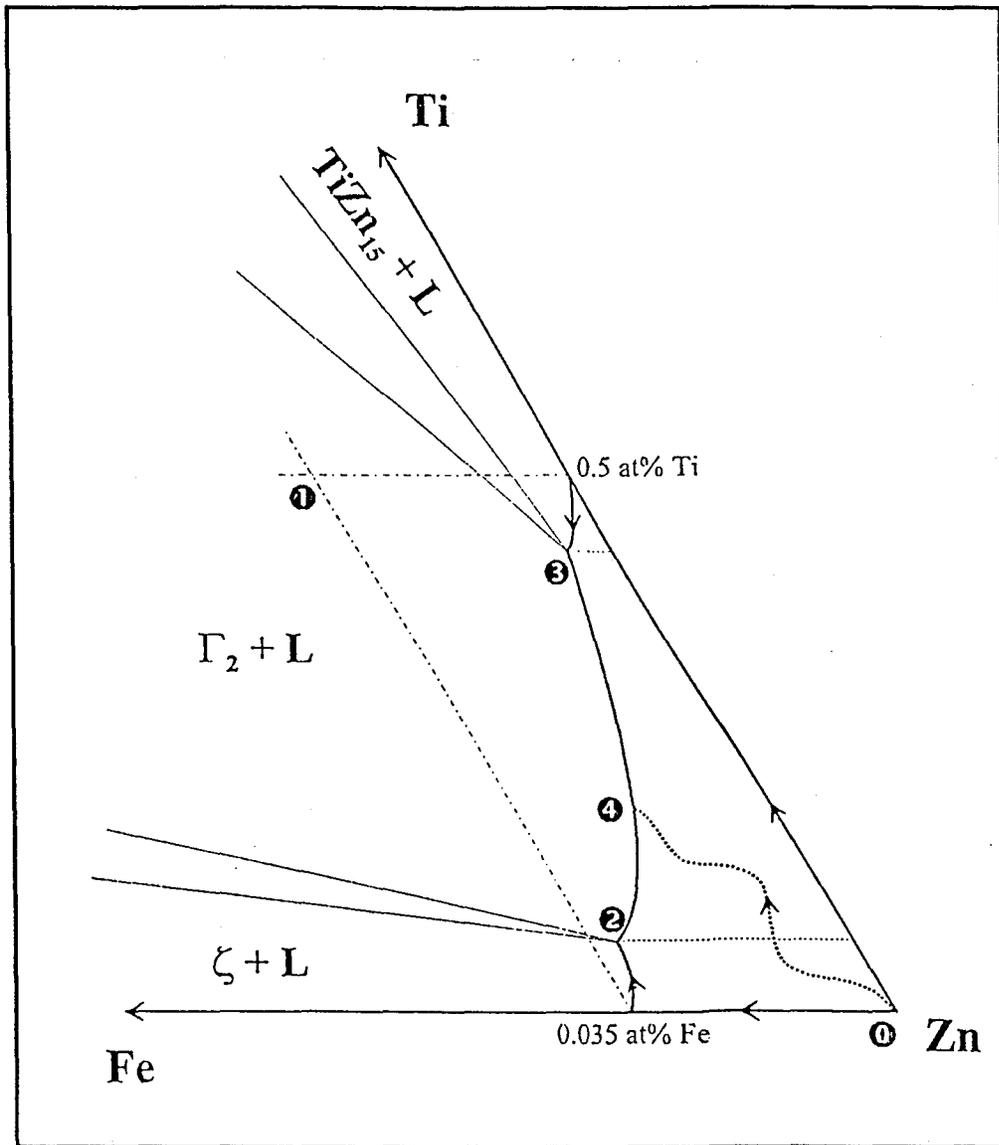


Fig. II.36 : Aspect schématique du liquidus dans le système Fe-Zn-Ti à 450°C.

Fig. II.36 : Schematic aspect of the liquidus in the Fe-Zn-Ti system at 450°C.

En théorie, lorsque le bain de zinc est saturé à la fois en fer et en titane, l'évolution de la composition du bain part du point "0" pour atteindre l'équilibre thermodynamique au point "1", ceci quel que soit le mode de saturation. Ainsi, la composition moyenne d'un tel bain devrait être d'environ 0,035 at% en fer et 0,5 at% en titane. Le point "1" se situe exactement dans le domaine biphasé Γ_2 +liquide, ce qui devrait donner une précipitation de mottes Γ_2 de composition $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$ à l'intérieur du bain de zinc liquide. Dans ce cas, la thermodynamique des équilibres entre phases considère le bain en équilibre avec le composé Γ_2 et la composition du liquide est donnée par le point sur la courbe du liquidus défini par la ligne de conjugaison

passant par le point "1" et issue de la composition $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$ des mattes dans le domaine monophasé Γ_2 . Cependant, les compositions chimiques mesurées dans le liquide et les mattes observées (tableau II.E) sont en contradictions avec ces conditions théoriques exposées.

Quand le bain de zinc pur est saturé en fer dans un premier temps, la phase liquide a une composition de 0,035 at% de fer en accord avec le diagramme binaire Fe-Zn à 450°C. Si du titane est additionné au bain, la composition du liquide progresse jusqu'au point "2", et jusqu'à cette limite, la précipitation de mattes de types ζ dans le liquide est favorisée. Pour atteindre la saturation en titane de ce bain, la composition de la phase liquide évolue vers le point "3". Dans ce cas, qui correspond au bain de type *b*, la composition du liquide est celle du point "3", et les mattes observées sont en grande partie constituées du mélange $\Gamma_2 + \text{TiZn}_{15}$ avec un petit nombre de mattes ζ . Avec cette manière d'additionner le fer et le titane au bain de zinc liquide, le rôle du titane comme élément d'alliage au bain est optimal, et la réactivité entre les aciers au silicium et le liquide se traduit par la disparition du pic de Sandelin.

Dans le cas où, après la saturation en fer, le titane et le fer sont ajoutés simultanément au bain de zinc liquide (bain *a*), le fond de ce bain présente des mattes ζ (dues à la première saturation) ainsi que de grosses mattes de type Γ_2 . De plus la composition chimique du liquide reste au point "2". En fait, les dissolutions simultanées du fer et du titane dans le liquide favorisent la précipitation de mattes Γ_2 . Le titane se dissout dans un premier temps dans le liquide qui atteint alors la position "2". A partir de ce point, le liquide est en équilibre avec Γ_2 et donc, l'excès de titane se combine avec le fer dans le liquide pour former des mattes de ce type jusqu'à épuisement du titane. Ainsi, la composition du liquide ne quitte pas le point "2", ce qui a pour conséquence de ne pas modifier la réactivité entre ce liquide et les substrats lors de la galvanisation des aciers au silicium. En effet, tout le titane se retrouve dans les mattes Γ_2 ; il ne reste donc pas assez de titane dans le liquide pour empêcher les surépaisseurs des revêtements.

Avec le bain *c*, le zinc pur est d'abord saturé en titane. Le liquide, qui peut accepter environ 0,5 at%Ti, est en équilibre avec le composé TiZn_{15} , ce qui explique le grand nombre de ces mattes visibles dans ce type de bain. En additionnant du fer à ce bain, la composition chimique du liquide évolue jusqu'au point "3". A partir de cette composition, le liquide entre en équilibre avec le composé Γ_2 , et comme avec le titane dans le cas précédent, l'excès de fer sert à la formation de Γ_2 sans que la composition du liquide ne change. La composition finale du liquide se situe donc en "3" sur le liquidus qui ne présente pas d'équilibre avec la phase ζ , d'où la disparition du phénomène Sandelin.

Dans le cas du bain de type *d*, la saturation simultanée en fer et en titane d'un bain de zinc pur est plus difficile à expliquer. En effet, l'évolution de la composition chimique lors de la saturation du bain issu du point "0" pour atteindre une composition finale "4" ne peut être qu'hypothétique car il faudrait connaître les capacités de dissolution de chaque élément dans le zinc liquide. Cependant, les observations et les mesures effectuées montrent que le point "4" n'est pas très loin du point "3". Avec l'utilisation de ce bain, le phénomène Sandelin n'existe plus, et les mattes observées sont de types Γ_2 et TiZn_{15} .

Dans le tableau II.E sont reportées les compositions des bains après chaque expérience de saturation. Les teneurs en fer et en titane dans les différents bains indiquent les positions des points "2" et "3", qui sont respectivement les compositions de la phase liquide en équilibre avec les composés ζ et Γ_2 d'une part, et avec les composés Γ_2 et TiZn_{15} d'autre part.

La figure II.37 propose un tracé du liquidus dans le système Fe-Zn-Ti à 450°C, montrant ainsi la composition des différents bains expérimentaux. Pour le bain de type *b*, par exemple, la composition du liquide est bien à l'intérieur du domaine biphasé liquide+ TiZn_{15} , montrant l'importante évolution du bain lors de la saturation qui s'accompagne de la précipitation de mattes. Pour résumer les différents résultats expérimentaux, la composition des points triphasés de sur le liquidus sont:

point "2"	0,035 at%Fe	et	0,034at%Ti
point "3"	0,005 at%Fe	et	0,34 at%Ti

La teneur en fer du point "2" est estimée à une valeur plus basse que celle obtenue avec le bain *a* car la présence de mattes ζ peut conduire à une surestimation en fer dans ce bain. Ce résultat est conforme à ceux obtenus avec les systèmes Fe-Zn-Ni et Fe-Zn-Al à 450°C. En effet, les calculs thermodynamiques effectués dans le système Fe-Zn-Ni montrent qu'avec un tel liquidus, le paramètre d'interaction ternaire peut être négligé ($\Delta G^{\text{xs}}_{(\text{FeZnNi})} = A \cdot x_{\text{Fe}} \cdot x_{\text{Zn}} \cdot x_{\text{Ni}} = 0$) dans l'expression de l'énergie de formation de Gibbs de la phase liquide. Des calculs identiques pourraient être menés dans le système Fe-Zn-Ti à 450°C

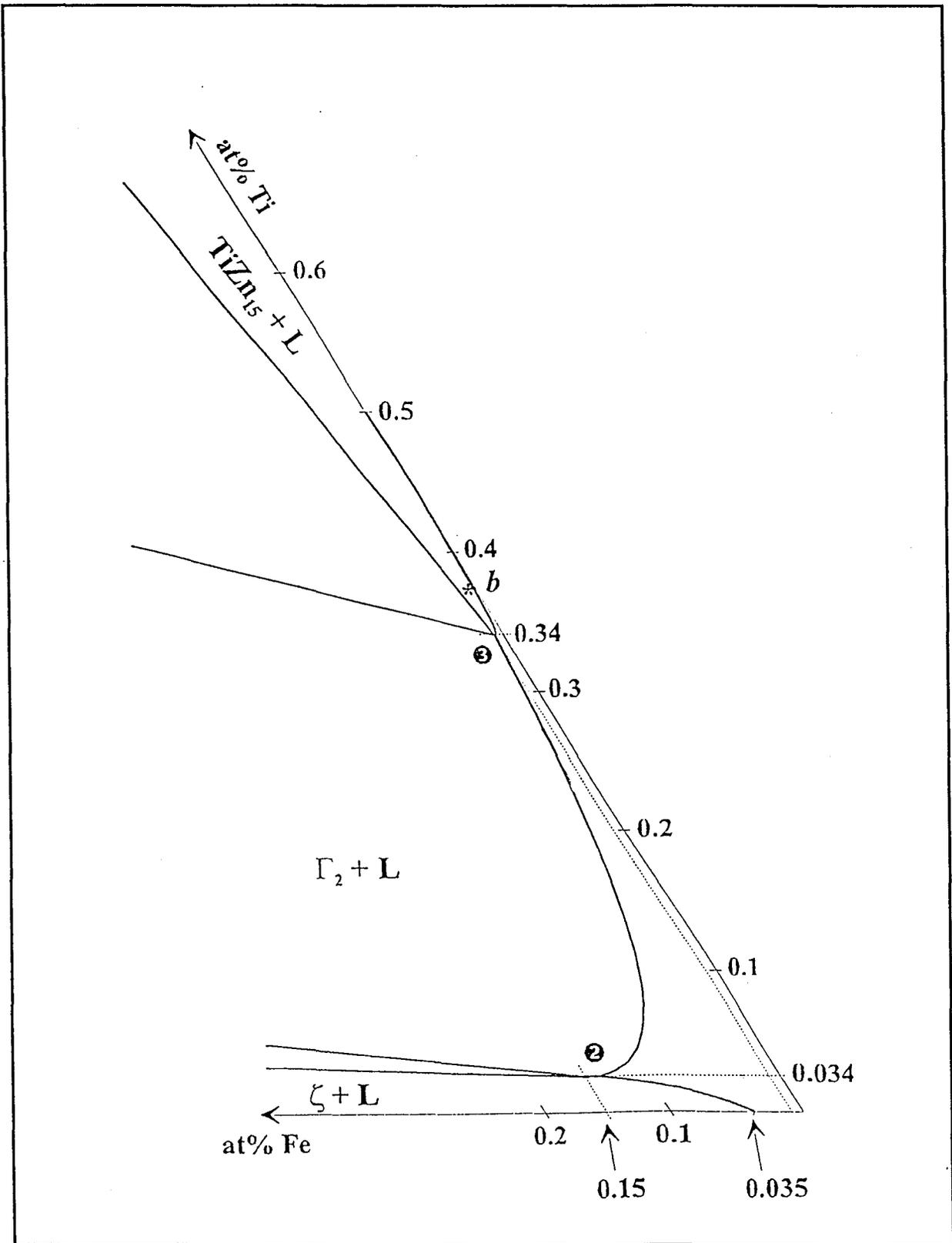


Fig. II.37 : Liquidus dans le système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C, montrant la composition des différents bains.

Fig. II.37: Liquidus in the ternary Fe-Zn-Ti system at 450°C, showing the composition of the different baths.

L'aspect du liquidus, spécialement du côté Fe-Zn, indique qu'une petite addition de titane (<0,034 at%) ne perturbe pas la réaction entre les aciers et le liquide. Par contre, l'ajout d'une quantité de titane supérieure à 0,034 at% modifie radicalement cette réaction. D'autre part, la saturation du bain par addition d'une plus grande quantité de titane stabilise les équilibres entre la phase liquide et les composés Γ_2 ou $TiZn_{15}$, qui sont responsables de la disparition du phénomène Sandelin. [23].

CONCLUSIONS

Lors de la galvanisation des aciers aux silicium, les morphologies des revêtements obtenus sont complètement bouleversées lorsque le bain de zinc liquide est saturé en titane. En effet, le revêtement obtenu sur l'acier Sandelin B par exemple, présente une morphologie identique à celle observée sur l'acier hypo-Sandelin A: le revêtement est ainsi essentiellement constitué des composés intermétalliques δ_1 et ζ du système fer-zinc. De plus, les études cinétiques montrent que la croissance de la couche est beaucoup plus lente puisqu'elle obéit à une loi en racine carrée du temps d'immersion. La conséquence immédiate de cette observation est la disparition du phénomène Sandelin.

Le titane s'ajoute donc aux éléments tels que Al, Ni ou Mn ayant un effet inhibiteur du pic de Sandelin.

De nombreuses mattes ont cependant été observées au sein des bains de zinc liquide ou collées sur les revêtements de galvanisation. L'effet bénéfique du titane doit donc être relativisé en raison de la formation de ces précipités qui peuvent être gênants.

Trois types de mattes ont été observés et caractérisés: elles ont été identifiées aux composés ζ du système Fe-Zn, TiZn_{15} du système Zn-Ti et Γ_2 du système Fe-Zn.

Les mattes de types ζ - FeZn_{13} ne contiennent pratiquement pas de titane, ainsi que la couche ζ présente dans les revêtements.

De même, le composé TiZn_{15} ne dissout pratiquement pas de fer.

Comme dans le cas du nickel, le système ternaire est caractérisé par une large extension du domaine monophasé Γ_2 à l'intérieur du triangle. En effet, ces mattes acceptent environ 4,5 at% de titane et ont une composition moyenne $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$.

Le compromis entre la suppression du pic de Sandelin et la formation de mattes a été mis en évidence par une description du liquidus dans le système Fe-Zn-Ti à 450°C.

Ainsi, le mode de saturation en fer et en titane du bain de zinc liquide joue un rôle très important sur la composition finale du bain. Le phénomène Sandelin dépend directement de cette composition finale ainsi que le nombre et la nature des mattes présentes.

Toutes les analyses chimiques réalisées sur les différents composés (revêtements, mattes, liquide) conduisent à représenter les domaines d'équilibres

entre les phases dans le coin riche en zinc du système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C. Ce système est présenté sur la figure II.38 avec un agrandissement du liquidus.

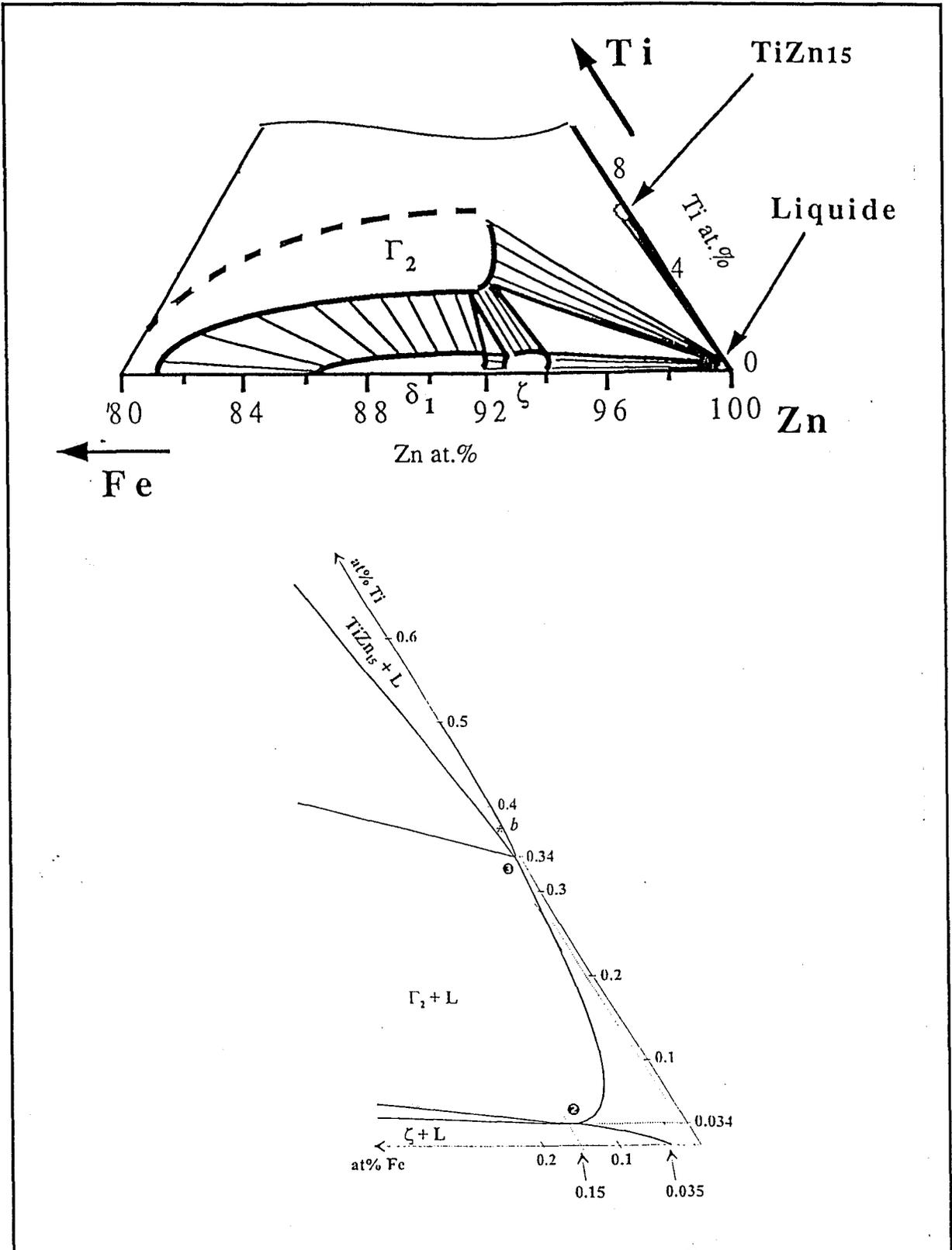


Fig. II.38: Diagramme Fe-Zn-Ti à 450°C (coin riche en zinc et domaine liquide).

Fig. II.38: Fe-Zn-Ti diagram at 450°C (zinc rich corner and liquid domain).

Le liquide peut donc se trouver en équilibre successivement avec les phases ζ , Γ_2 ou TiZn_{15} . Par addition suffisante de titane dans le bain de zinc liquide, l'équilibre entre la phase ζ et le liquide est rompu ce qui se traduit par la suppression du pic de Sandelin. Cependant, le nouvel équilibre qui s'installe entre le composé Γ_2 présentant une extension importante dans le ternaire et le liquide est à l'origine de la formation des mattes.

Certains points restent cependant à éclaircir:

- L' équilibre entre le composé Γ_2 et la phase δ_1 du système Fe-Zn est mal défini, notamment lorsque Γ_2 a une teneur en titane proche de 4,5 at% Ti (mattes).

- L'existence du composé TiZn_{15} sous forme de mattes est plutôt une surprise. En effet, d'après le diagramme binaire Zn-Ti proposé par Murray [5], ce composé intermétallique disparaît par transformation péritectique au dessus de 446°C. De plus, ce composé ne présente qu'un seul équilibre avec le liquide.

- En raison du rôle essentiel joué par le composé Γ_2 lors du processus de galvanisation en bain de zinc additionné en titane, les limites de son domaine d'existence dans le système ternaire doivent être clairement précisées. Les équilibres avec d'autres composés restent à déterminer.

Le chapitre III aura donc pour but la détermination du diagramme Fe-Zn-Ti à 450°C dans sa totalité. L'intérêt double sera d'une part la réponse aux problèmes soulevés par la galvanisation en bain zinc-titane, et d'autre part la détermination d'un diagramme ternaire qui présente un intérêt fondamental en soi.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] G. L. Leone, P. Niessen, H. W. Kerr, *Met. Trans. B*, **6**, 1975, p 503
- [2] Fukuzuka, Toshio, Urai, Masaaki, Wahayama, Kenji, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (6), 1980, B-227
- [3] Otkrytiya, Izobret, Prom, Obraztsy, Torarnye Znaki, **30**, 1980, pp 157-158
- [4] G. Reumont, Thèse, Lille, 1990
- [5] J. L. Murray, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**, 1984, p 2140
- [6] E. H. Rennhack, *Trans. AIME*, **236**, 1966, p 941
- [7] W. Heine, U. Zwicker, *Z. Metallkd*, **53**, 1962, pp 380-385
- [8] M. Saillard, G. Develey, C. Beclé, *Acta. Crystallogra.*, **B37**, 1981, pp 224-226
- [9] P. Pietrokowsky, *Trans. AIME*, **200**, 1954, pp 219-226
- [10] W. Piotrowski, *Zeszyty Nauk. Politech. Lodz Mech.*, **10**, pp 1963, 33-41
- [11] R. Dobrev, V. Dimova, I. Georgiev, *Materialozn. Teknol.*, **5**, 1977, pp 40-44
- [12] J. L. Murray, *Binary Alloy Phase Diagrams*, **3**, 1987, pp 3367-3371
- [13] F. Sjoukes, *Electroplating Met. Finishing*, **27**, 1974, pp 17-21
- [14] A. Bousquet, European General Galvanizing Association, Dublin, 1987
- [15] B. Notowidjojo, A. L. Wingrove, N. F. Kennon, *Materials Forum*, **13**, 1989, pp 69-72
- [16] B. Notowidjojo, A. L. Wingrove, N. F. Kennon, *SEAIISI*, **18** (2), 1989, pp 64-70
- [17] F. Nimen, *Metall.*, **35** (9), 1981, pp 857-864
- [18] T. H. Cook, *Met. Finish.*, **77** (7), 1979, pp 47-49
- [19] G. H. Schmidt, W. D. Schulz, *Metall. (Berlin)*, **42** (9), 1988, pp 885-888
- [20] P. Perrot, G. Reumont, *J. of Phase Equilibria*, **15** (5), 1994, pp 479-482
- [21] G. Reumont, G. Dupont, P. Perrot, *Z. Metallkde*, à paraître
- [22] G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot, *J. of Mat. Sci. Letters*, **14**, 1995, pp 752-754
- [23] G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot, *J. of Mat. Sci.*, à paraître

CHAPITRE III

LE SYSTEME TERNAIRE

Fe-Zn-Ti A 450°C

INTRODUCTION

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré tout l'intérêt de disposer d'un diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

L'objet de ce chapitre est donc d'établir un diagramme expérimental en déterminant les limites d'extension de chaque domaine monophasé par la réalisation d'expériences de diffusion.

Dans une première partie, le diagramme binaire Fe-Ti est présenté et discuté. Plusieurs alliages de ce système sont alors élaborés à l'aide d'un four à induction.

Ces alliages Fe-Ti subissent trois types d'expériences de diffusion qui sont décrites dans la deuxième partie: la galvanisation, le dépôt de zinc en phase vapeur et le recuit après galvanisation.

Chaque revêtement obtenu est observé en microscopie électronique à balayage et analysé par microanalyse. Les résultats sont présentés dans la troisième partie.

Ces expériences de diffusion réalisées sur les alliages permettent alors de construire le diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C qui est présenté et discuté dans la dernière partie.

III.1) PRESENTATION DU SYSTEME Fe-Ti

Le diagramme binaire Fe-Ti présenté sur la figure III.1. est celui proposé par Murray [1] en 1981.

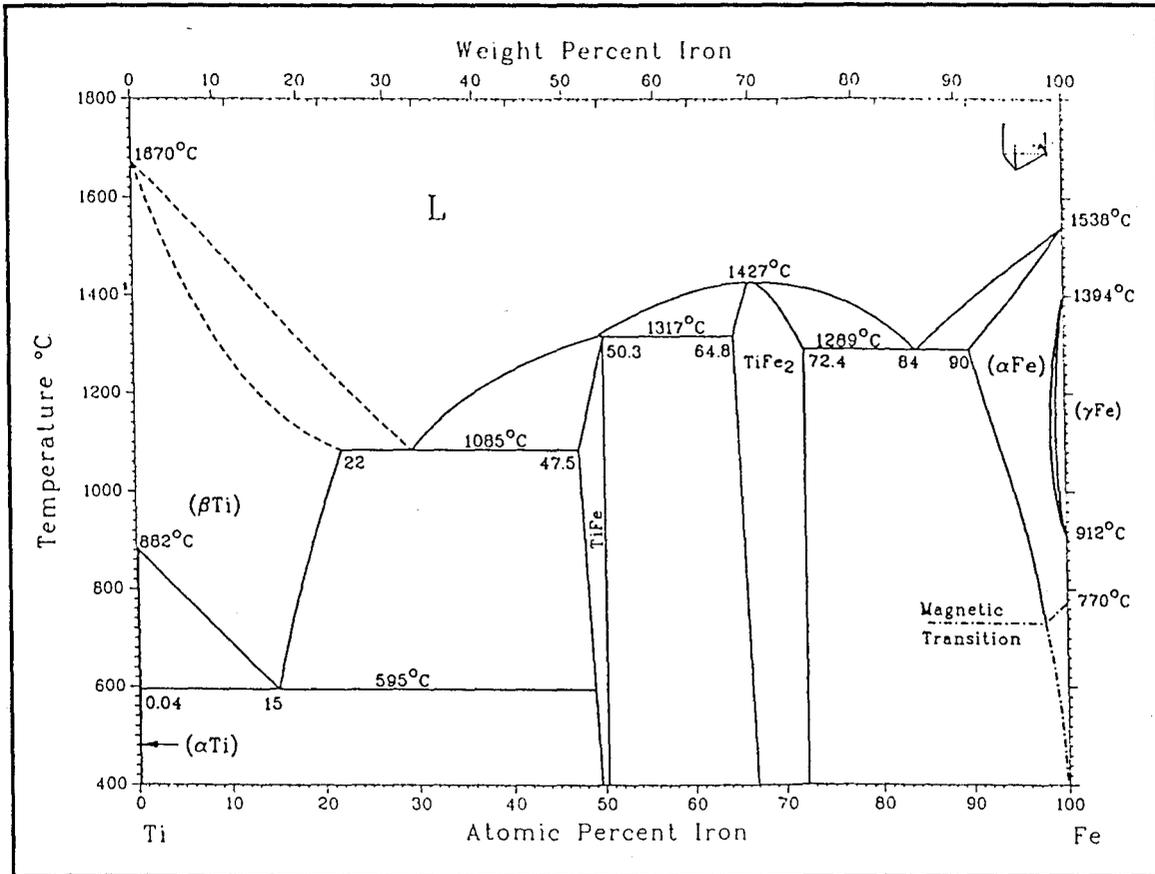


Fig. III.1 : Diagramme de phase binaire Fe-Ti. [1]

Fig. III.1 : Fe-Ti binary phase diagram. [1]

Le titane présente une solution solide hexagonale compact stable (α -Ti) en dessous de 882°C.

Les phases (β -Ti) et (α -Fe) sont des solutions solides pour lesquelles la structure cubique centrée est stable au dessus de 882°C pour le titane, en dessous de 912°C et au dessus de 1394°C pour le fer.

Le fer présente une structure cubique à faces centrées (γ -Fe) stable entre 912 et 1394°C.

Le composé TiFe, qui a une structure de type CsCl, se forme par réaction péritectique $L + \text{TiFe}_2 \rightarrow \text{TiFe}$ à 1317°C.

Le composé stoechiométrique TiFe₂, qui est une phase de Laves désignée C₁₄, présente une fusion congruente à 1427°C.

Dans le tableau III.A sont reportées les structures cristallographiques des différentes phases du diagramme et le tableau III.B présente les types de réaction entre les phases ainsi que leurs domaines stables.

Tableau III.A : Données cristallographiques du système Fe-Ti. [1]

Table III.A : Fe-Ti crystal structure data. [1]

Ti-Fe Crystal Structure Data					
Phase	Composition, at.% Fe	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(αTi)	0 to 0.04	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>	A3	Mg
(βTi)	0 to 22	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
TiFe	48 to 50.2	<i>cP2</i>	<i>Pm3m</i>	B2	CsCl
TiFe ₂	64.5 to 72.4	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	C14	MgZn ₂
(αFe)	90 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
(γFe)	99.4 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	A1	Cu
ω	(a)	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	...	ωMnTi

(a) Metastable phase.

Tableau III.B : Caractéristiques des réactions du système Fe-Ti. [1]

Table III.B : Characteristics of the reactions in the Fe-Ti system. [1]

Special Points of the Ti-Fe Phase Diagram					
Reaction	Composition, at.% Fe		Temperature, °C	Reaction type	
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti}) + \text{TiFe}$	29.5	21	47.5	1085	Eutectic
$(\beta\text{Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti}) + \text{TiFe}$	15	0.004	49	595	Eutectoid
$L + \text{TiFe}_2 \rightleftharpoons \text{TiFe}$	49.5	64.8	50.3	1317	Peritectic
$L \rightleftharpoons \text{TiFe}_2 + (\alpha\text{Fe})$	84	72.4	90	1289	Eutectic
$L \rightleftharpoons \text{TiFe}_2$		66.7		1427	Congruent
$(\beta\text{Ti}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Ti})$		0		882	Allotropic transformation
$L \rightleftharpoons (\beta\text{Ti})$		0		1670	Melting point
$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$		100		1536	Melting point
$(\alpha\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$		100		911	Allotropic transformation
$(\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$		100		1392	Allotropic transformation

III.2) TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.2.1) Elaboration d'alliages Fe-Ti

Les alliages Fe-Ti ont été obtenus à partir de titane électrolytique (99,7%) et de fer électrolytique. Après pesée des constituants, l'ensemble a été fondu dans un four à induction, sous un vide compensé par un léger flux d'argon. Les creusets utilisés pour ces opérations ont été choisis en alumine pour éviter leur attaque par le métal en fusion et la contamination des alliages en oxydes se produisant avec certains creusets.

La méthode consistant à homogénéiser l'alliage en ampoule de silice sous vide a été abandonnée en raison de la réaction se produisant entre l'alliage et l'ampoule qui contamine l'échantillon par un enrichissement en silicium. Cependant, la fusion des alliages par induction a tout de même conduit à une bonne homogénéité.

Les différents alliages ainsi réalisés contiennent 0, 1, 5, 15, 27, 40, 46, 75, 95, et 100 % en masse de titane correspondant aux domaines:

- monophasé α -Fe (0 masse% Ti),
- biphasé α -Fe+TiFe₂ (0-25 masse% Ti),
- monophasé TiFe₂ (25-30 masse% Ti),
- biphasé TiFe₂+TiFe (30-45,9 masse% Ti),
- monophasé TiFe (45,9-47 masse% Ti),
- biphasé α -Ti+TiFe (47-100 masse% Ti),
- monophasé α -Ti (100 masse% Ti), du système binaire Fe-Ti.

Avant de subir les expériences de diffusion, les échantillons sont découpés à la scie automatique en plaquettes d'environ 2 mm d'épaisseur sur 10 mm de large et 20 à 30 mm de long, lorsque les alliages le permettent. En effet, les alliages contenant 75 et 95 % en masse de titane correspondant au domaine biphasé α Ti+TiFe ont de très mauvaises qualités mécaniques ce qui a rendu impossible les opérations de découpe et de polissage du fait de leur friabilité; ces alliages n'ont donc pas pu être exploités.

III.2.2) Expériences de diffusion réalisées et méthodes d'analyses

Le but de ce chapitre étant d'établir le diagramme de phase ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C, des expériences de diffusion du zinc ont été réalisées sur les alliages

Fe-Ti. Trois types de couple de diffusion ont été utilisés: solide/vapeur à pression contrôlée, solide/liquide et solide/solide.

La diffusion solide/vapeur consiste à déposer le zinc en phase vapeur (DPV) sur les substrats Fe-Ti. Le principe est expliqué dans le premier chapitre (paragraphe I.3.1). Cette méthode a été appliquée à tous les alliages Fe-Ti à la température de 450°C. Constatant que la formation des dépôts était lente, des expériences de l'ordre de la semaine, voire du mois ont été nécessaires.

La réaction solide/liquide consiste à immerger pendant une heure chaque alliage Fe-Ti à la température de 450°C dans un bain de zinc liquide saturé à la fois en fer et en titane. La procédure expérimentale de la galvanisation est décrite dans le premier chapitre (paragraphe I.2.2).

La troisième expérience de diffusion est le recuit après galvanisation dans le but d'obtenir des revêtements moins riches en zinc à la surface des substrats Fe-Ti; l'élimination de l'apport continu de zinc rencontré en galvanisation est donc le moyen d'y parvenir. En effet, dans le cas de la galvanisation de fer par exemple, même de longue durée, les seules couches d'épaisseur notable sont δ_1 et ζ . Dans une première étape, les alliages sont donc galvanisés, puis placés dans des ampoules sous vide portées en température afin de faire diffuser le fer et le titane dans le revêtement. Ce traitement thermique est divisé en deux périodes: la première à 400°C pendant quelques jours et la seconde à 450°C d'une durée d'une semaine, la première étape permettant d'éviter la fusion du zinc en surface.

Après découpe et enrobage dans une résine au carbone, les revêtements obtenus ont été étudiés en microscopie optique, en microscopie électronique à balayage (MEB) et par la microanalyse EDS couplée au MEB. Les compositions ont été mesurées à partir de la radiation $K\alpha$ de chaque élément avec correction ZAF. La nature et la structure cristallographique de chaque phase ont été déterminées par diffraction des rayons X (XRD).

III.3) RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.3.1) Revêtements sur les alliages contenant de 0 à 27 % en masse de Ti

Ces alliages correspondent aux domaines α -Fe, α -Fe+TiFe₂ et TiFe₂. Pour bien observer les modifications des équilibres et pour déterminer les limites en composition de chaque domaine, les différents revêtements sont judicieusement choisis et sont présentés par teneurs croissantes en titane dans l'alliage.

La figure III.2 représente une micrographie du revêtement obtenu sur du fer pur par la méthode du dépôt de zinc en phase vapeur à 450°C avec un gradient $\Delta T=3^\circ\text{C}$. Les compositions atomiques en fer et en zinc de chaque couche, déterminées par la microanalyse, sont présentées dans le tableau III.C.

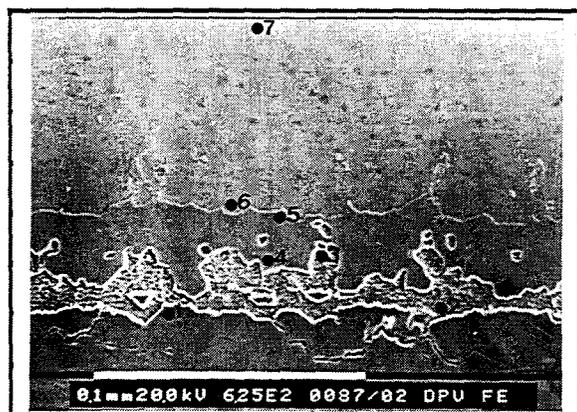


Fig. III.2: Revêtement obtenu par dépôt en phase vapeur sur du fer à 450°C.

Fig. III.2: Coating obtained by zinc vapour deposition on iron at 450°C.

	at % Fe	at % Zn	phase
1	94,80	5,20	α -Fe
2	32,20	67,80	Γ_1
3	26,80	73,20	Γ_1
4	22,50	77,50	Γ_2
5	17,90	82,10	Γ_2
6	12,90	87,10	δ_1
7	9,00	91,00	δ_1

Tableau III.C: Analyses chimiques (DPV sur fer pur à 450°C).

Table III.C: Chemical analysis (PVD on pure iron at 450°C).

Ce revêtement présente une succession de couches identifiées aux composés Γ_1 , Γ_2 et δ_1 du système Fe-Zn. Cette méthode de dépôt en phase vapeur a l'avantage, par rapport à la galvanisation, de permettre d'obtenir des épaisseurs plus importantes pour les composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 . Cependant, le composé ζ n'est jamais observé, même pour des gradients de température très faibles pour lesquels l'activité en zinc (proche de 1) autorise théoriquement son existence dans le revêtement (cf chapitre I). En fait, lors de l'expérience du dépôt en phase vapeur, la croissance des intermétalliques est gouvernée en grande partie par la diffusion. Lorsque les conditions de croissance de ζ sont favorables, ce composé apparaît mais

se transforme immédiatement en δ_1 , qui est un composé beaucoup plus stable que lui, par diffusion à l'état solide.

Le revêtement obtenu par galvanisation de l'alliage contenant 1 % en masse de titane présente essentiellement, comme dans le cas du fer pur, les composés intermétalliques δ_1 et ζ du système Fe-Zn. Cependant, les mattes de type Γ_2 à l'interface entre ζ -zinc liquide sont beaucoup plus nombreuses. La figure III.3 présente une micrographie de ces mattes situées à l'interface ζ -liquide. Les grosses mattes Γ_2 , déjà observées, sont bien visibles dans le liquide ainsi qu'un agglomérat continu de plus petites mattes Γ_2 en équilibre avec la phase ζ . Les analyses chimiques réalisées et présentées dans le tableau III.D montrent toutefois que la solubilité du titane dans les composés intermétalliques δ_1 et ζ reste très faible.

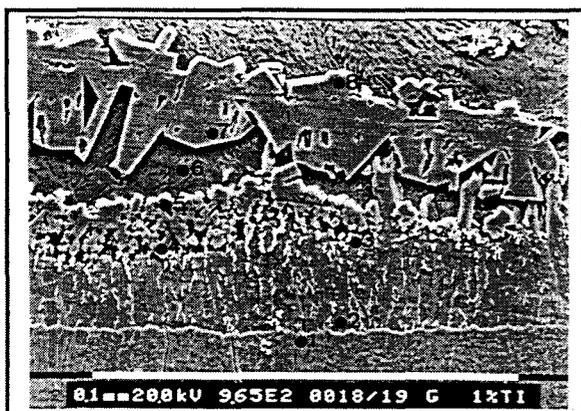


Fig. III.3: Alliage 1 % masse Ti galvanisé.
Fig. III.3: 1 mass% Ti alloy galvanised.

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	8,40	91,40	0,20	δ_1
2	7,10	92,80	0,10	ζ
3	7,00	92,60	0,40	ζ
4	5,90	90,00	4,10	Γ_2
5	7,20	88,10	4,70	Γ_2
6	0,00	99,90	0,10	liquide
7	7,60	87,90	4,50	Γ_2
8	7,30	88,20	4,50	Γ_2

Tableau III.D: Analyses chimiques.
Table III.D: Chemical analysis.

Pour connaître les solubilités du titane dans les composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 , nous avons effectué un dépôt de zinc en phase vapeur sur l'alliage contenant 1 % en masse de titane. La morphologie du revêtement obtenue (figure III.4) présente les composés intermétalliques Γ_1 , Γ_2 et δ_1 comme dans le cas du fer pur. Les microanalyses réalisées montrent que la phase Γ_1 peut accepter environ 0,80 at% Ti, et que la phase Γ_2 en accepte 0,50 at% Ti (tableau III.E). Il n'y a donc pas assez de titane dans l'alliage pour permettre l'observation de changements d'équilibre dans ce cas.



Fig III.4: Alliage 1 % masse Ti (DPV).
 Fig. III.4: 1 mass%Ti alloy (DVP).

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	98,40	0,50	1,10	α -Fe
2	31	68,20	0,80	Γ_1
3	27,00	72,50	0,50	Γ_1
4	22,10	77,40	0,50	Γ_2
5	18,25	81,40	0,35	Γ_2
6	12,55	87,35	0,10	δ_1
7	12,65	87,35	0	δ_1

Tableau III.E: Analyses chimiques.
 Table III.E: Chemical analysis.

L'alliage contenant 5 % en masse de titane a été galvanisé pendant une heure dans un bain de zinc saturé à la fois en fer et en titane. La morphologie du revêtement obtenu est présentée sur la micrographie de la figure III.5 réalisée au MEB. Les teneurs en fer, zinc et titane de quelques points de ce revêtement sont données dans le tableau III.F.

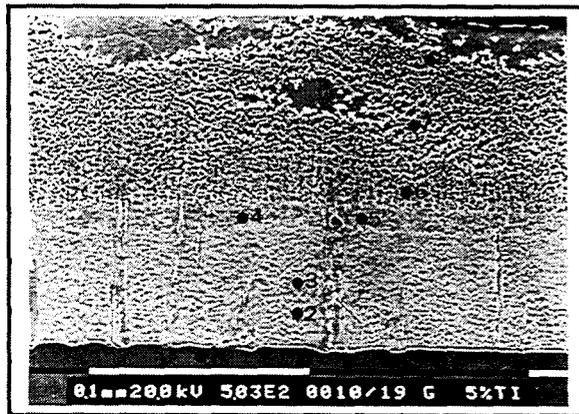


Fig. III.5: Alliage 5 % masse Ti galvanisé.
 Fig. III.5: 5 mass% Ti alloy galvanised.

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	93,10	1,50	5,40	α -Fe
2	18,58	78,40	2,75	Γ_2
3	9,15	90,40	0,45	δ_1
4	9,70	87,70	2,60	Γ_2
5	7,05	92,70	0,25	ζ
6	7,50	88,10	4,40	Γ_2
7	8,30	87	4,60	Γ_2
8	6,90	88,40	4,70	Γ_2

Tableau III.F: Analyses chimiques
 Table III.F: Chemical analysis.

Le revêtement obtenu sur cet alliage présente toujours un agglomérat de mattes de type Γ_2 , mais cette couche en équilibre avec le composé ζ et le liquide est beaucoup plus épaisse et plus dense que dans le cas du revêtement obtenu sur l'alliage contenant 1 % en masse de titane.

De plus, un changement fondamental de morphologie apparaît dans ce revêtement: en effet, des particules de structure Γ_2 sont détectées dans la couche δ_1 et

dans la couche ζ . Cette fois la teneur en titane dans l'alliage est suffisante pour permettre la diffusion de cet élément à l'intérieur des couches.

Cette diffusion a pour conséquence la formation de couches biphasés $\delta_1+\Gamma_2$ et $\zeta+\Gamma_2$ traduisant de nouveaux équilibres dans le coin riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Ti. Les solubilités en titane dans les composés intermétalliques δ_1 et ζ restent cependant très faibles comme le montrent les analyses présentées tableau III.F. Il existe donc une forte tendance à former le composé de structure Γ_2 lors de la diffusion du titane dans le revêtement.

Cette forte tendance à la formation d'un composé de structure Γ_2 par apport de titane est confirmée lorsque l'alliage contenant 15 % en masse de titane est galvanisé. Le revêtement obtenu est présenté sur la micrographie de la figure III.6 et des analyses correspondantes sont présentées dans le tableau III.G.

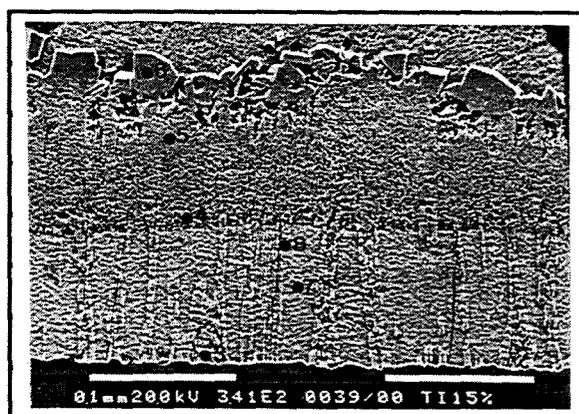


Fig. III.6: Alliage 15 % masse Ti galvanisé.
Fig. III.6: 15 mass% Ti galvanised.

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	91,60	1,50	6,90	α -Fe
2	70,10	1,30	28,60	TiFe ₂
3	10,80	85,55	3,65	Γ_2
4	7,65	88,85	3,50	Γ_2
5	7,85	87,50	4,65	Γ_2
6	7,05	88,65	4,30	Γ_2
7	8,45	91,05	0,50	δ_1
8	9,90	86,50	3,60	Γ_2

Tableau III.G: Analyses chimiques.
Table III.G: Chemical analysis.

La morphologie du revêtement observée sur la figure III.6 est typique de celle obtenue à partir d'un substrat biphasé. En effet, cet alliage contenant 15 % en masse de titane se situe dans le domaine biphasé α -Fe+TiFe₂ d'après le diagramme binaire Fe-Ti. Deux types de morphologies peuvent donc exister: l'une, issue des zones du substrat qui ne contiennent que 5 at% de titane correspondant au fer pur α , et l'autre présentant une structure en colonne s'étendant à partir du composé TiFe₂ du substrat jusqu'au liquide.

Les microanalyses réalisées sur ces colonnes montrent qu'il s'agit en fait du composé Γ_2 pouvant contenir cette fois une plus grande quantité de titane. Un nouvel équilibre semble donc s'établir entre TiFe₂ et Γ_2 . La couche biphasé $\delta_1+\Gamma_2$ existe toujours dans le revêtement; par contre, le composé intermétallique ζ du

système fer-zinc n'apparaît plus et est remplacé par une couche continue de structure cristallographique Γ_2 .

L'alliage contenant 15 % en masse de titane galvanisé a été recuit à 450°C pendant 1 semaine pour faire diffuser le fer et le titane à l'intérieur du revêtement. La micrographie de la figure III.7 présente le revêtement obtenu avec des analyses correspondantes dans le tableau III.H. La morphologie observée est à peu près la même que celle obtenue en galvanisation. Les colonnes de structure Γ_2 sont toutefois plus nombreuses dans ce cas et la solubilité du titane dans la phase Γ_1 est très importante.

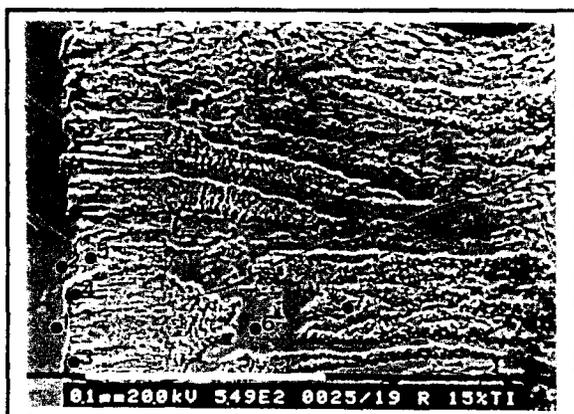


Fig. III.7: Alliage 15 % masse Ti (recuit).
Fig. III.7: 15 mass% Ti alloy (annealing).

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	91,90	1,10	7,00	α -Fe
2	70,60	1,10	28,30	TiFe ₂
3	47,80	41,00	11,20	Γ_1
4	35,20	60,30	4,50	Γ_1
5	13,20	80,60	6,20	Γ_2
6	11,60	83,40	5,00	Γ_2
7	8,50	91,00	0,50	δ_1

Tableau III.H: Analyses chimiques.
Table III.H: Chemical analysis.

L'équilibre entre TiFe₂ et le composé Γ_2 peut être mis en évidence lorsque l'alliage contenant 27 % en masse de titane subit un dépôt de zinc en phase vapeur. La morphologie du revêtement obtenu est présentée sur la figure III.8, et des points d'analyses sont donnés dans le tableau III.I.

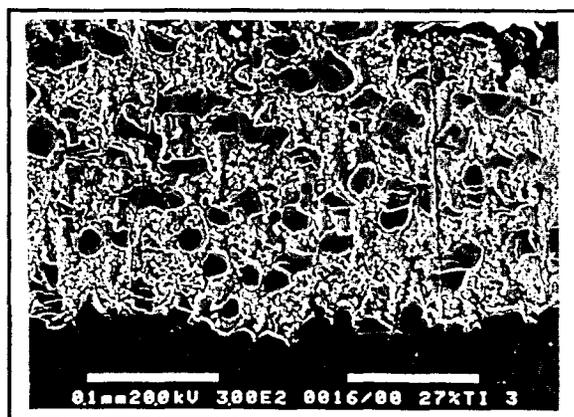


Fig. III.8: Alliage 27 % masse Ti (DVP).
Fig. III.8: 27 mass% Ti alloy (DVP).

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	66,90	0,60	32,50	TiFe ₂
2	94,00	0,70	5,30	α -Fe
3	20,70	68,50	10,80	Γ_2
4	66,80	2,20	31,00	TiFe ₂
5	14,15	78,70	7,15	Γ_2
6	10,00	89,80	0,20	δ_1
7	8,50	87,10	4,40	Γ_2

Tableau III.I: Analyses chimiques.
Table III.I: Chemical analysis.

Les teneurs en fer et en titane visées lors de l'élaboration de cet alliage (27 % en masse de titane) correspondent normalement au composé TiFe_2 d'après le système binaire Fe-Ti. En réalité, c'est un substrat biphasé $\alpha\text{-Fe} + \text{TiFe}_2$ qui a été obtenu avec cependant une plus grande proportion en composé TiFe_2 . Ceci explique la morphologie particulière du revêtement qui présente des "nodules" TiFe_2 détachés du substrat: la vitesse de dissolution du fer α étant plus importante que celle du composé TiFe_2 .

Les microanalyses réalisées montrent que TiFe_2 est en équilibre avec Γ_2 . En effet, bien que le composé TiFe_2 puisse être dans le substrat ou à l'intérieur du revêtement, une fine couche de structure Γ_2 est détectée autour de chaque nodule. Cette fois, la teneur en titane dans ce composé Γ_2 est beaucoup plus importante, notamment aux interfaces avec TiFe_2 où elle peut atteindre environ 10,80 at%.

Comme dans le cas de l'alliage biphasé contenant 15 % en masse de titane, la phase δ_1 du système Fe-Zn se trouve aussi en équilibre avec Γ_2 . En effet, cette phase δ_1 forme la "matrice" du revêtement où baignent les nodules TiFe_2 entourées de la fine couche Γ_2 ainsi que de plus petites particules identifiées également au composé Γ_2 .

L'extension du domaine monophasé Γ_2 à l'intérieur du ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C est donc confirmée. De plus, ce domaine est le siège de plusieurs nouveaux équilibres entre les différentes phases du système ternaire.

Cet alliage a également été galvanisé en bain de zinc saturé à en fer et en titane pour subir un recuit en ampoule scellée sous vide à 450°C pendant une semaine.

La morphologie du revêtement obtenu, présentée sur la figure III.9, est la même qu'en dépôt en phase vapeur: les nodules TiFe_2 entourés d'une couche Γ_2 sont toujours observés à l'intérieur du revêtement.

Un trajet d'analyses a été réalisé sur ce revêtement grâce à la microanalyse EDS couplée au MEB. La figure III.9 présente également les teneurs respectives en fer, zinc et titane le long de ce trajet d'analyses.

Les résultats confirment l'existence d'équilibres entre Γ_2 et la phase δ_1 du système Fe-Zn d'une part, entre Γ_2 et le composé intermétallique TiFe_2 appartenant au diagramme binaire Fe-Ti de l'autre.

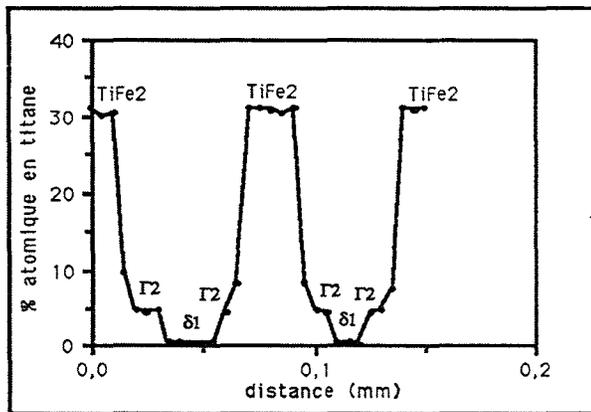
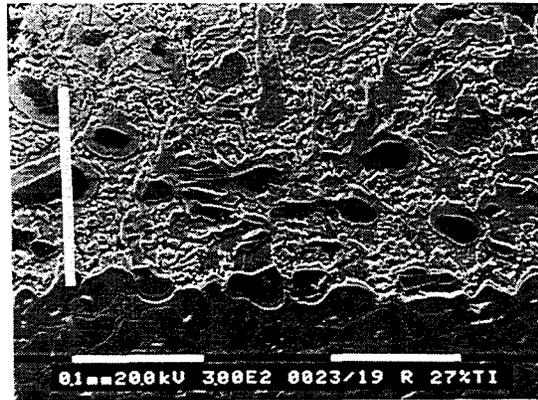
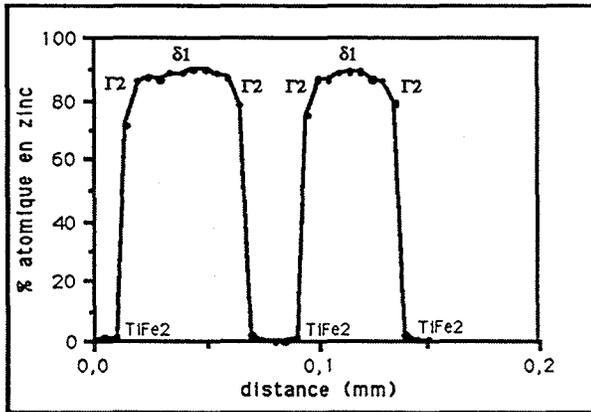
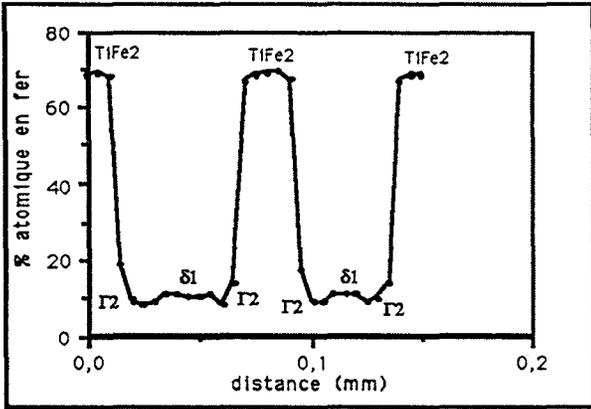


Fig. III.9: Alliage 27 % masse Ti recuit (trajet d'analyses).

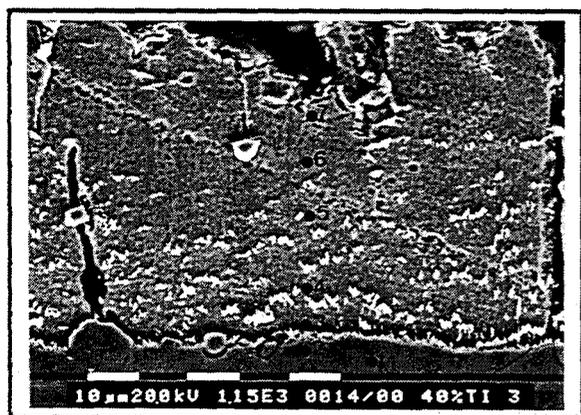
Fig. III.9: 27 mass% Ti alloy annealed (analysis path).

III.3.2) Revêtements sur les alliages contenant de 40 à 100 % en masse de Ti

Dans le paragraphe précédent, des équilibres entre les phases des systèmes binaires Fe-Zn (Γ_1 , Γ_2 , δ_1 et ζ) et Fe-Ti (TiFe_2) ont été mis en évidence lors des différentes expériences de diffusion.

Par contre, les phases du système Zn-Ti ne sont pas encore apparues dans les divers revêtements. En fait, les alliages utilisés jusqu'à présent ne contenaient pas assez de titane pour permettre leur formation.

L'alliage contenant 40 % en masse de titane a donc subi un dépôt de zinc en phase vapeur. La morphologie du revêtement obtenu est présentée sur la figure III.10, dont quelques points d'analyse sont reportés dans le tableau III.J.



	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	51,10	0,00	48,90	TiFe
2	66,20	1,10	32,70	TiFe ₂
3	10,20	83,00	6,80	Γ ₂
4	10,10	83,10	6,80	Γ ₂
5	9,20	84,35	6,45	Γ ₂
6	8,50	85,70	5,80	Γ ₂
7	8,15	86,70	5,15	Γ ₂

Fig. III.10: Alliage 40 % masse Ti (DPV).

Tableau III.J: Analyses chimiques.

Fig. III.10: 40 mass% Ti alloy (PVD).

Table III.J: Chemical analysis.

D'après le diagramme binaire Fe-Ti, la composition visée (40 % masse Ti) de cet alliage se situe entre les composés intermétalliques TiFe₂ et TiFe. En fait, les microanalyses effectuées dans le substrat montre qu'il est pratiquement monophasé et correspond au composé TiFe₂. Seules, quelques rares zones n'influençant pas la morphologie du revêtement ont pu être identifiées au composé TiFe.

Le revêtement est formé d'une unique couche compacte de structure Γ₂ en équilibre avec TiFe₂, ce qui confirme les résultats obtenus avec l'alliage contenant 27 % en masse de titane.

Cet alliage a cependant comme avantage d'éliminer le problème rencontré avec l'alliage contenant 27 % masse Ti qui présentait un revêtement particulier à cause de la dissolution préférentielle du fer α par rapport à TiFe₂. En effet, la couche obtenue est cette fois bien compacte et continue, ce qui a permis d'obtenir son spectre de diffraction des rayons X.

Tous les pics de diffraction relatifs au composé intermétallique Γ_2 du système fer-zinc sont présents sur le spectre obtenu qui est présenté sur la figure III.11.

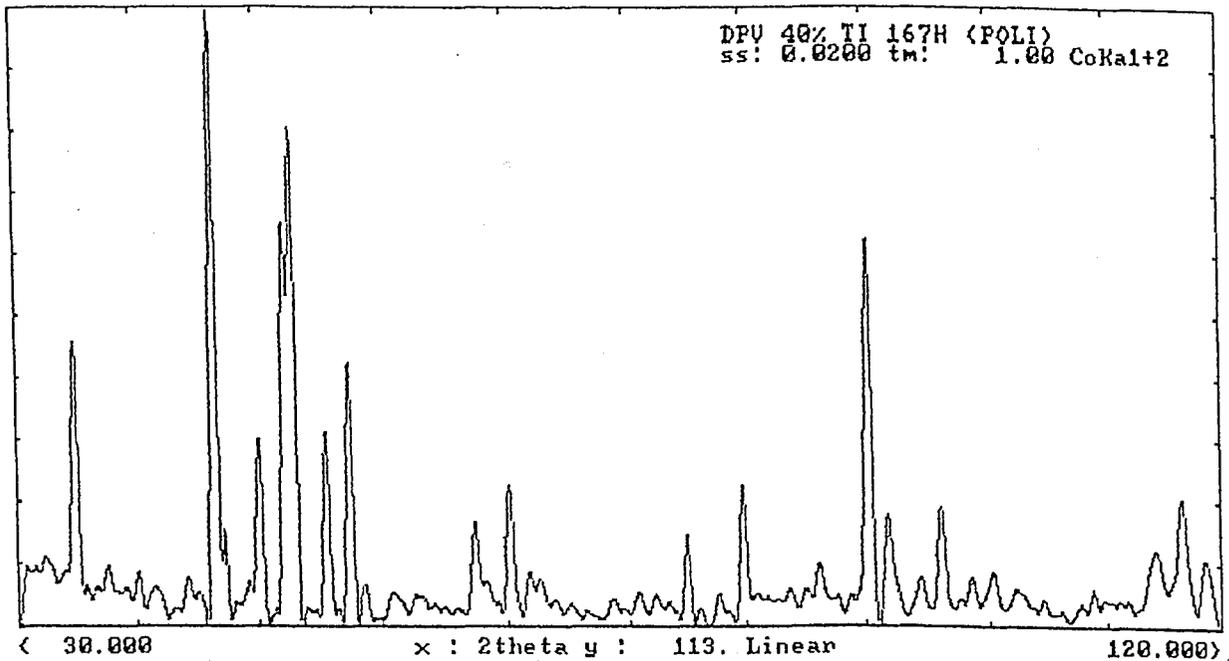


Fig. III.11: Spectre de diffraction des rayons X du composé Γ_2 .

Fig. III.11: X ray diffraction pattern of the Γ_2 compound.

Cette unique couche compacte Γ_2 est également présente lorsque cet alliage est galvanisé pendant une heure dans un bain de zinc liquide saturé en fer et en titane. La micrographie de la figure III.12 présente un chemin d'analyse à travers la couche Γ_2 . Les résultats montrent que Γ_2 peut accepter environ 11 at% de titane et 20 at% de fer, confirmant ainsi l'extension du domaine de cette phase dans le système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

Il est intéressant de noter que la couche Γ_2 peut également être en équilibre avec le zinc liquide. Cet équilibre a déjà été observé avec la formation de Γ_2 dans les bains de zinc liquide lors de la galvanisation des aciers, étudiée au chapitre II.

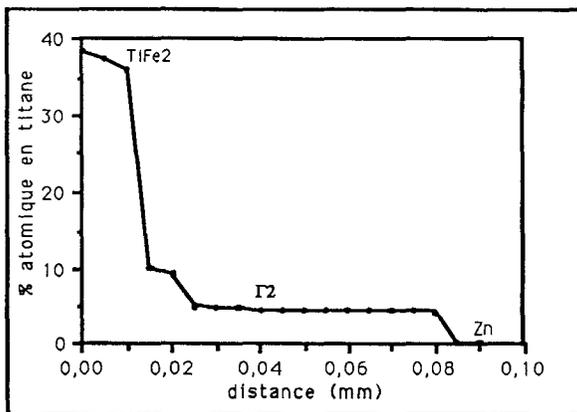
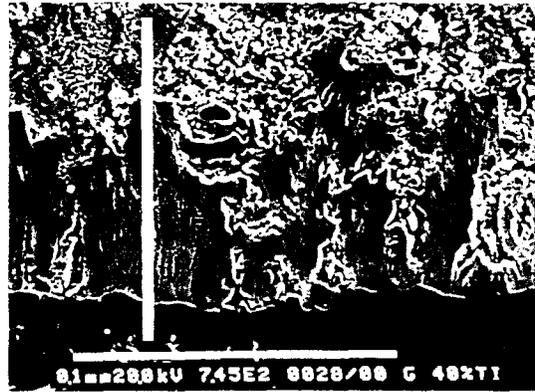
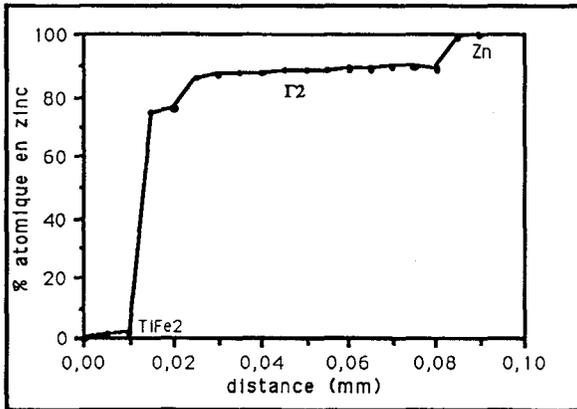
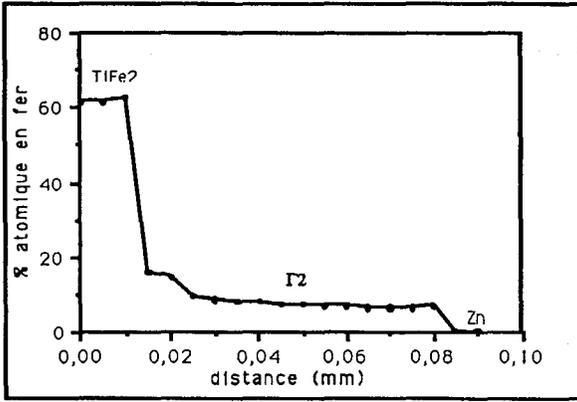


Fig. III.12: Alliage 40 % masse de titane galvanisé (trajet d'analyse).

Fig. III.12: 40 wt% alloy galvanised (analysis path).

L'alliage contenant 46 % en masse de titane correspondant au composé TiFe a été galvanisé pendant une heure, et le revêtement obtenu est présenté sur la micrographie de la figure III.13. Des microanalyses réalisées sur ce revêtement sont présentées dans le tableau III.K.



Fig. III.13: Alliage FeTi galvanisé.
 Fig. III.13: FeTi alloy galvanised.

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	48,00	2,10	49,90	TiFe
2	8,10	82,10	9,80	Γ_2
3	5,90	89,50	4,60	Γ_2
4	4,80	87,40	7,80	Γ_2
5	0,10	94,10	5,80	TiZn ₁₅
6	0,00	94,10	5,90	TiZn ₁₅
7	1,20	73,60	25,20	TiZn ₃ ?
8	4,00	78,00	18,00	TiZn ₃ ?

Tableau III.K: Analyses chimiques.
 Table III.K: Chemical analysis.

Cet alliage contient cette fois suffisamment de titane pour former des composés intermétalliques du système binaire Zn-Ti dans le revêtement. En effet, trois zones distinctes ont pu être identifiées.

La première est une couche biphasé proche du substrat FeTi constituée de la phase Γ_2 à l'intérieur de laquelle un composé intermétallique du système Zn-Ti a germé sous formes de petites particules blanchâtres. Ces particules semblent être assimilables au composé TiZn₃, mais à cause de leur petite taille, une conclusion hâtive serait hasardeuse.

Plus loin dans le revêtement, la phase Γ_2 a clairement été identifiée comme dans les cas des alliages contenant 27 et 40 % en masse de titane.

De plus, cette phase Γ_2 présente un équilibre avec TiZn₁₅. En effet, ce composé intermétallique a précipité sous forme de mattes dans le liquide, formant une couche quasi continue présentant par endroit des interfaces avec Γ_2 .

Cet alliage galvanisé a ensuite été recuit en ampoule scellée sous vide à 450°C pendant une semaine. Le but de cette expérience est de faire diffuser le titane du substrat à l'intérieur du revêtement pour tenter de caractériser les petites particules et de déterminer ainsi un nouvel équilibre avec Γ_2 .

Le revêtement obtenu est présenté sur la figure III.14 avec les analyses chimiques correspondantes dans le tableau III.L.



Fig. III.14: Alliage 46 % masse Ti (recuit).
 Fig. III.14: 46 mass% Ti alloy (annealing).

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	45,60	3,20	51,20	TiFe
2	11,00	81,30	7,70	Γ_2
3	8,85	83,85	7,30	Γ_2
4	8,70	85,60	5,70	Γ_2
5	8,30	86,80	4,90	Γ_2
6	1,20	73,65	25,15	TiZn ₃ ?
7	2,60	76,25	21,15	TiZn ₃ ?

Tableau III.L: Analyses chimiques.
 Table III.L: Chemical analysis.

La couche biphasée, proche du substrat est plus large après l'expérience du recuit sous vide. Malheureusement, les particules blanchâtres restent encore trop petites pour pouvoir être analysées correctement à la microanalyse EDS couplée au microscope électronique à balayage. Cependant, cette phase pourra être caractérisée lors de la fabrication d'un couple de diffusion qui sera réalisé au paragraphe III.3.3.

Pour retrouver les composés intermétalliques du système binaire Zn-Ti, le titane pur a été galvanisé pendant une heure à 450°C.

Le revêtement obtenu est présenté sur la micrographie de la figure III.15 réalisée en microscopie électronique à balayage. Les compositions en zinc et en titane le long d'un trajet d'analyse à travers les différentes couches du revêtement sont également présentées sur cette figure.

Le diagramme binaire Zn-Ti proposé par Murray [1] fait état des composés intermétalliques TiZn₁₅, TiZn₁₀, TiZn₅, TiZn₃, TiZn₂, TiZn et Ti₂Zn.

Cependant, le revêtement obtenu en galvanisation ne présente que trois couches:

La première, proche du substrat, contient 25 at% de titane ce qui correspond au composé intermétallique TiZn₃.

La composition chimique de la deuxième couche donne une teneur en titane d'environ 12,5 at% qui ne correspond, ni au composé TiZn₁₀, ni au composé TiZn₅, mais à un composé intermédiaire qui aurait pour formule TiZn₇.

La troisième couche, en équilibre avec le zinc liquide, qui contient environ 6 % atomique de titane, est identifiée au composé intermétallique TiZn₁₅

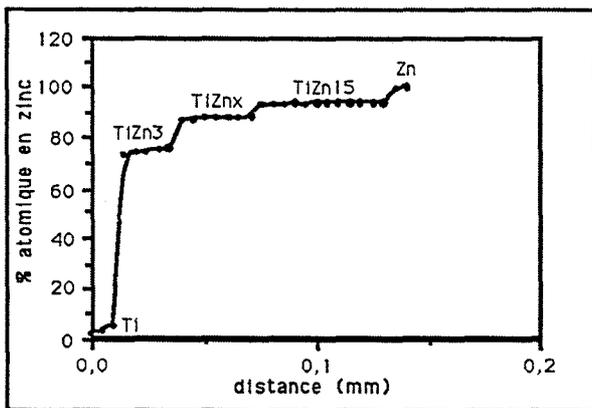
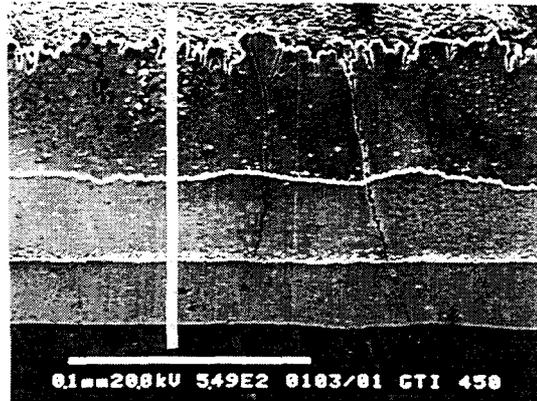
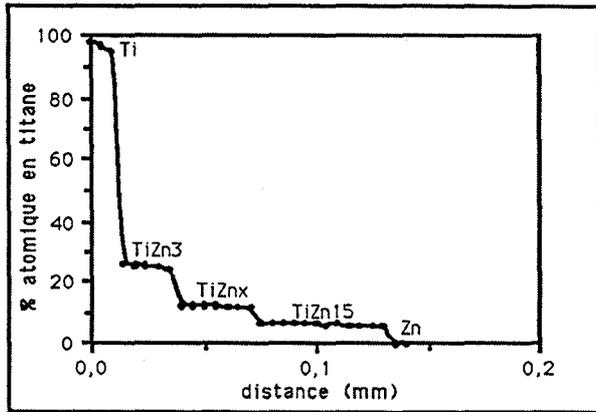


Fig. III.15: Titane galvanisé (trajet d'analyse).

Fig. III.15: Titanium galvanised (analysis path).

Dans le revêtement de galvanisation, seuls les composés intermétalliques du système Zn-Ti les plus riches en zinc apparaissent.

Pour tenter d'observer les autres composés, moins riches en zinc, le titane a été soumis au dépôt de zinc en phase vapeur. L'expérience a été réalisée en ampoule scellée sous vide pendant 20 jours afin d'obtenir un dépôt suffisant. Le revêtement obtenu est présenté sur la micrographie de la figure III.16.

Le revêtement n'est constitué que d'une seule couche qui a été identifiée au composé intermétallique TiZn_3 par microanalyse EDS, présentées dans le tableau III.M, et par un spectre de diffraction des rayons X (figure III.17) effectués du revêtement.

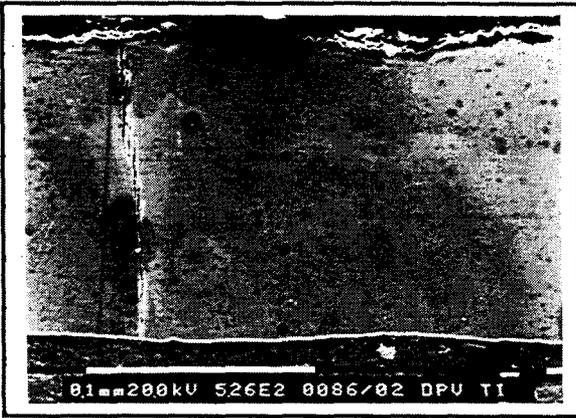


Fig. III.16: Titane (DPV).

Fig. III.16: Titanium (PVD).

	at% Fe	at% Zn	at% Ti	phase
1	0,00	1,20	98,80	Ti
2	0,00	8,70	91,30	Ti
3	0,00	73,30	26,70	TiZn ₃
4	0,00	74,10	25,90	TiZn ₃
5	0,00	74,70	25,30	TiZn ₃
6	0,00	75,30	24,70	TiZn ₃

Tableau III.M: Analyses chimiques.

Table III.M: Chemical analysis.

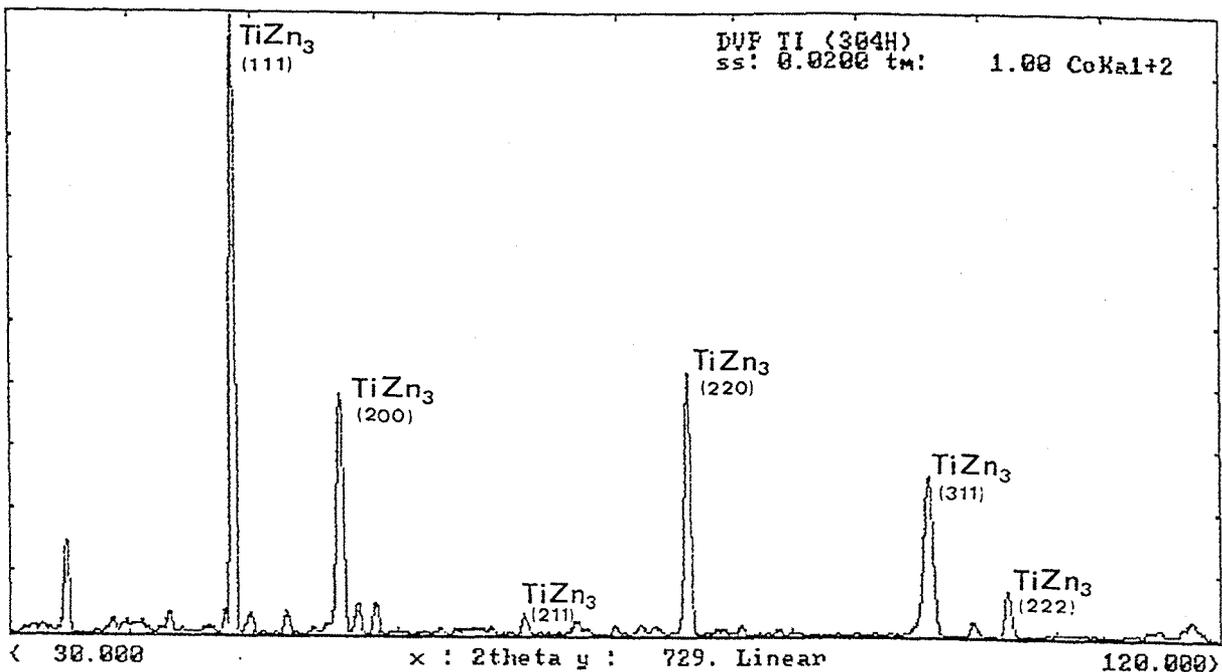


Fig. III.17: Spectre de diffraction des rayons X du composé TiZn₃.

Fig. III.17: X ray diffraction pattern of the TiZn₃ compound.

III.3.3) Couple de diffusion et chemins de diffusion

Le composé Γ_2 , qui occupe une position centrale à cause de son extension dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Ti, est le siège de plusieurs équilibres. Un couple de diffusion δ_1 -Ti est donc réalisé pour confirmer ces équilibres.

Le schéma de l'ensemble constituant le couple de diffusion δ_1 -Ti est présenté sur la figure III.18. Le composé δ_1 , obtenu par polissage d'un revêtement galvanisé épais, est directement mis au contact d'une plaque de titane pur.

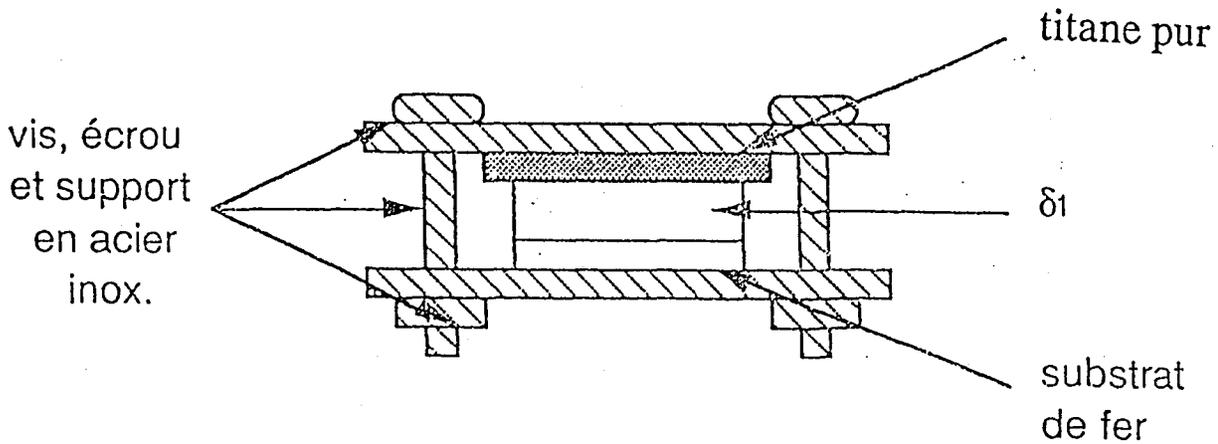


Fig. III.18: Montage du couple de diffusion δ_1 -Ti.

Fig. III.18: δ_1 -Ti diffusion couple set-up.

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

Après traitement, découpe, enrobage et polissage au grade 1 μ m, l'échantillon a été observé en microscopie électronique à balayage (MEB) et analysé à l'aide de la microanalyse EDS couplée au MEB.

Les couches de diffusion obtenues sont présentées sur la micrographie de la figure III.19. Les analyses du fer, du zinc et du titane le long d'un trajet symbolisé sur la micrographie sont également présentées sur cette figure III.19.

Le trajet d'analyse passe successivement par la couche δ_1 du système Fe-Zn, par le composé ternaire Γ_2 précédemment identifié et par le composé intermétallique TiZn_3 du système Zn-Ti.

Lors du traitement de diffusion, deux couches sont donc apparues: Γ_2 en équilibre avec δ_1 et TiZn_3 en contact avec le titane.

Le nouvel équilibre Γ_2 - TiZn_3 , qui a été suggéré avec l'alliage FeTi, a donc été mis en évidence lors de cette expérience de diffusion.

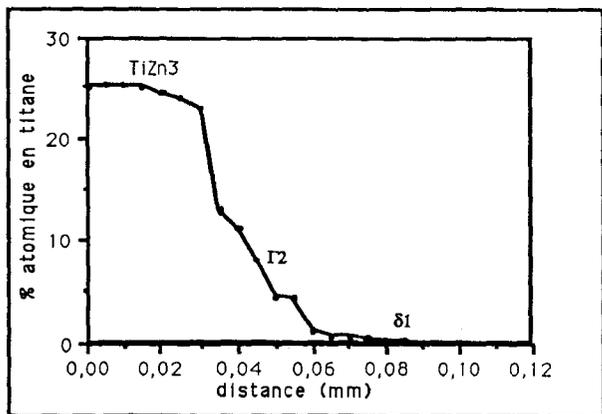
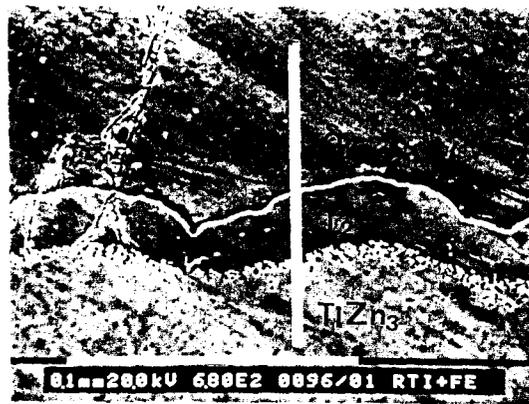
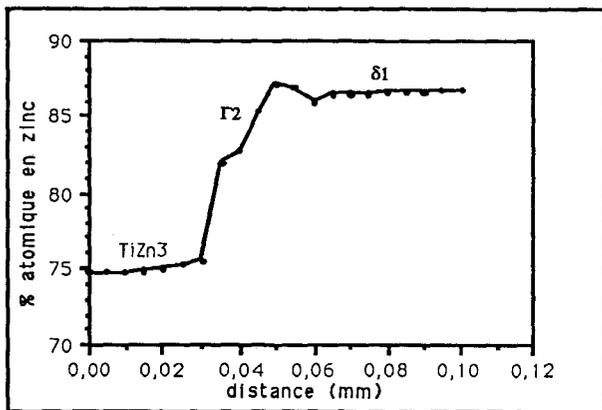
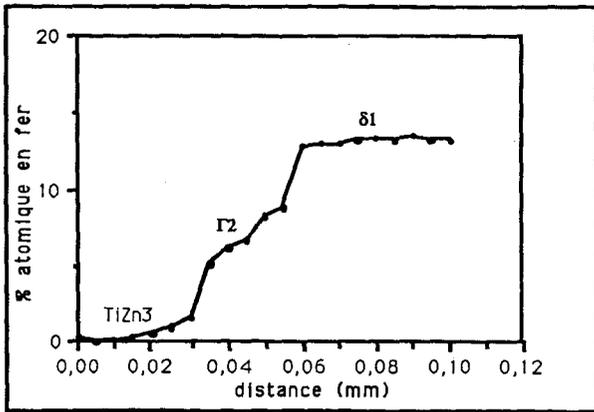


Fig. III.19: Couple de diffusion δ_1 -Ti (trajet d'analyse).

Fig. III.19: δ_1 -Ti diffusion couple (analysis path).

Pour résumer toutes les expériences de diffusion qui ont été présentées dans ce chapitre sur les différents alliages Fe-Ti ainsi que sur le couple de diffusion δ_1 -Ti, quelques chemins de diffusion, déterminés à partir des analyses des divers

revêtements étudiés précédemment, ont été reportés sur le triangle de Gibbs de la figure III.20 relatif au diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

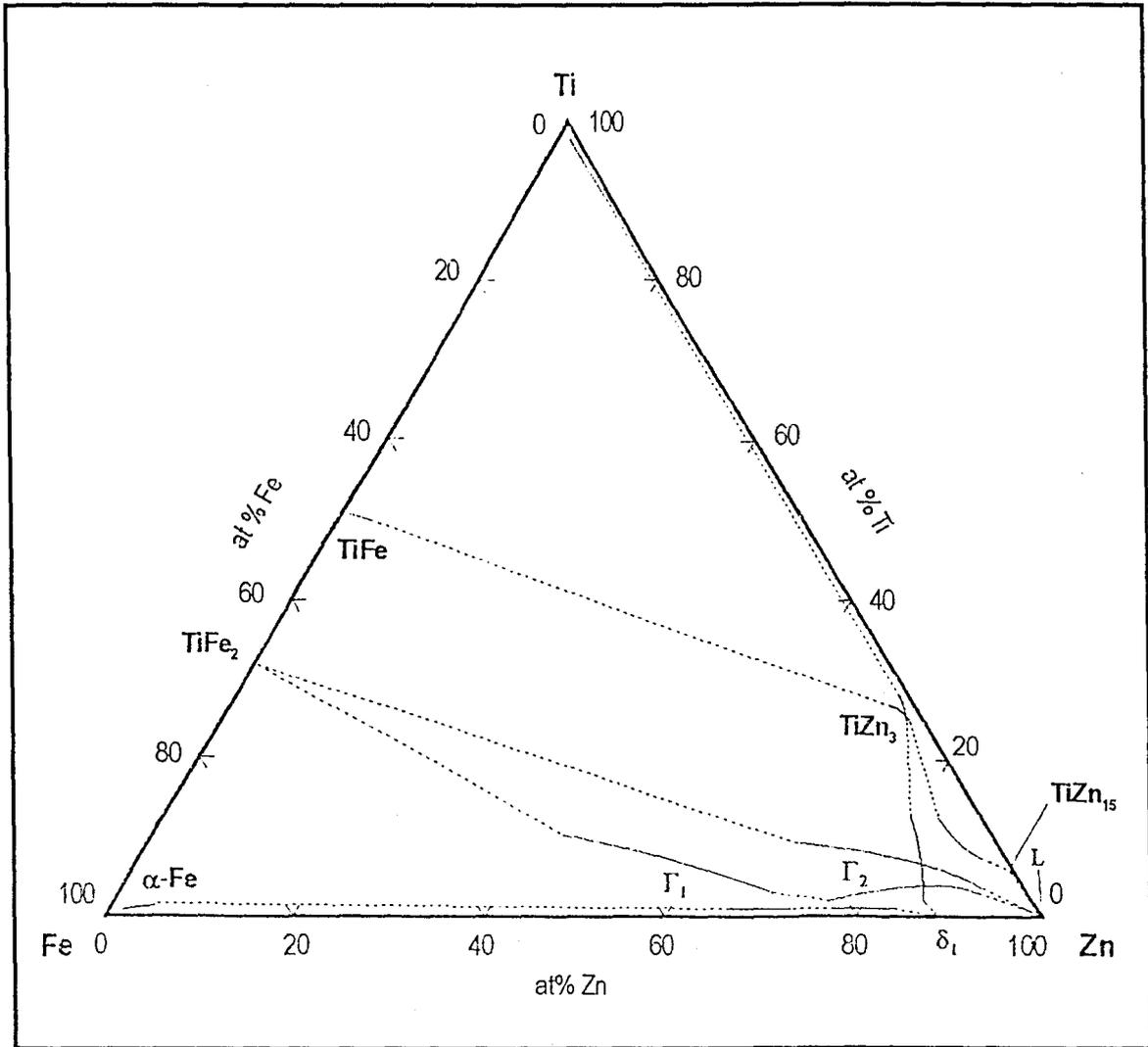


Fig. III.20: Chemins de diffusion dans le diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

Fig. III.20: Diffusion paths in the Fe-Zn-Ti ternary system at 450°C.

Sur cette figure, les traversées des domaines monophasés comme par exemple Γ_2 ou TiZn_3 sont représentées en traits pleins, tandis que les pointillés symbolisent les chemins à travers les domaines biphasés.

La lecture de ce diagramme met donc en évidence de nouveaux équilibres entre les différentes phases du système ternaire.

Tous les chemins de diffusion réalisés dans cette étude passent par le domaine du composé ternaire Γ_2 (sauf dans le cas du titane pur). Cette observation donne donc une information importante sur le diagramme Fe-Zn-Ti à 450°C.

III.4) DISCUSSION

III.4.1) Les phases du système binaire Zn-Ti

Le revêtement obtenu lors de la galvanisation de titane présente trois couches séparées par des interfaces bien planes.

Deux d'entre-elles ont été clairement identifiées aux composés intermétalliques TiZn_3 et TiZn_{15} du système binaire Zn-Ti.

La couche intermédiaire à la fois en équilibre avec TiZn_3 et TiZn_{15} à une composition chimique d'environ 12,5 at% en titane qui ne correspond ni au composé TiZn_5 , ni au composé TiZn_{10} du système Zn-Ti proposé par Murray [2], mais à un nouveau composé qui répondrait à la formule TiZn_7 .

Ce diagramme binaire proposé par Murray [2] et qui est présenté dans le paragraphe II.1. du chapitre II est en fait une synthèse d'études bibliographiques qui s'appuie essentiellement sur les système Zn-Ti de Rennhack [3] et de Heine et al. [4]. De plus, aucune structure cristallographique n'a été proposée pour les composés TiZn_{10} et TiZn_5 .

La couche contenant environ 12,5 at% de titane pourrait être un mélange biphasé $\text{TiZn}_{10}+\text{TiZn}_5$. Cependant, les lois de la diffusion dans un système binaire (galvanisation de titane pur dans un bain de zinc pur) interdisent l'existence d'une telle couche biphasée. Ainsi, la composition homogène de cette couche et les interfaces bien planes qu'elle présente avec les composés intermétalliques TiZn_3 et TiZn_{15} nous ont conduit à définir sans ambiguïté cette couche comme un composé stoéchiométrique TiZn_7 du système binaire Zn-Ti [5].

Lors des études réalisées sur la galvanisation des aciers présentées dans le chapitre II, de nombreuses mattes TiZn_{15} ont été observées dans les bains de zinc liquide. D'après le système binaire Zn-Ti proposé par Murray, ce composé TiZn_{15} disparaît par transformation péritectique au dessus de 445°C . Il était possible alors de supposer que ce type de mattes pouvaient se former lors du refroidissement du bain de zinc liquide.

Cependant, l'observation du revêtement de galvanisation révèle une large couche TiZn_{15} qui force à admettre que ce composé intermétallique existe bien à 450°C , résultat plus en accord avec ceux de Heine et al.[4].

Ces considérations, nous ont conduit [5] à présenter une nouvelle version du système binaire Zn-Ti qui est donnée sur la figure III.21.

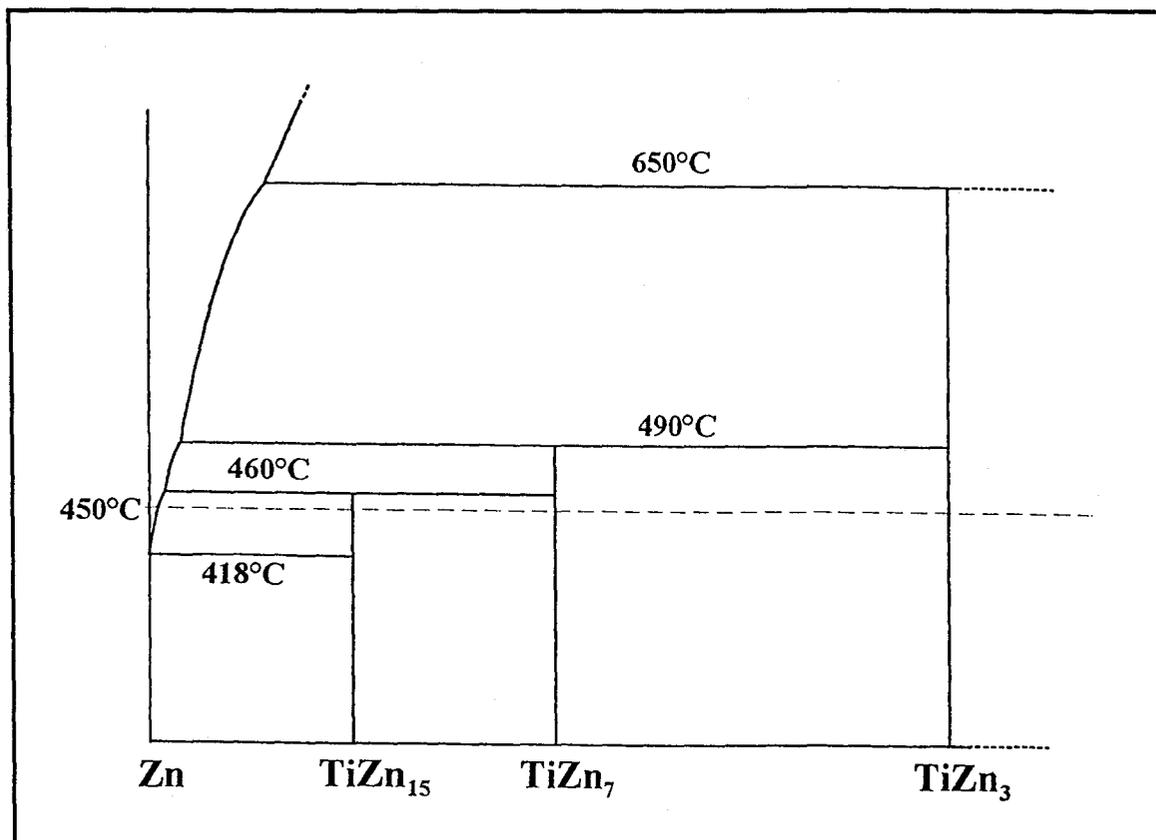


Fig. III.21: Système binaire Zn-Ti [5].

Fig. III.21: Zn-Ti binary system [5].

Lors des expériences de dépôt de zinc en phase vapeur sur du titane et de recuit après galvanisation, une seule couche a été obtenue sur le substrat: TiZn₃.

Comme dans le cas du fer pur, où la phase ζ (la plus riche en zinc) n'a jamais été obtenue par les mêmes expériences, les composés intermétalliques riches en zinc du système Zn-Ti (TiZn₇ et TiZn₁₅) n'apparaissent pas.

Ces expériences sont en fait contrôlées par la diffusion et les phases TiZn₇ et TiZn₁₅ se transforment très rapidement en TiZn₃ qui est vraisemblablement un composé très stable à 450°C.

III.4.2) Le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Ti à 450°C

Toutes les microanalyses effectuées sur les revêtements des différents alliages, dans les mattes de galvanisation et dans le liquide permettent de déterminer les limites de chaque domaine dans le coin riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C présenté sur la figure III.22.

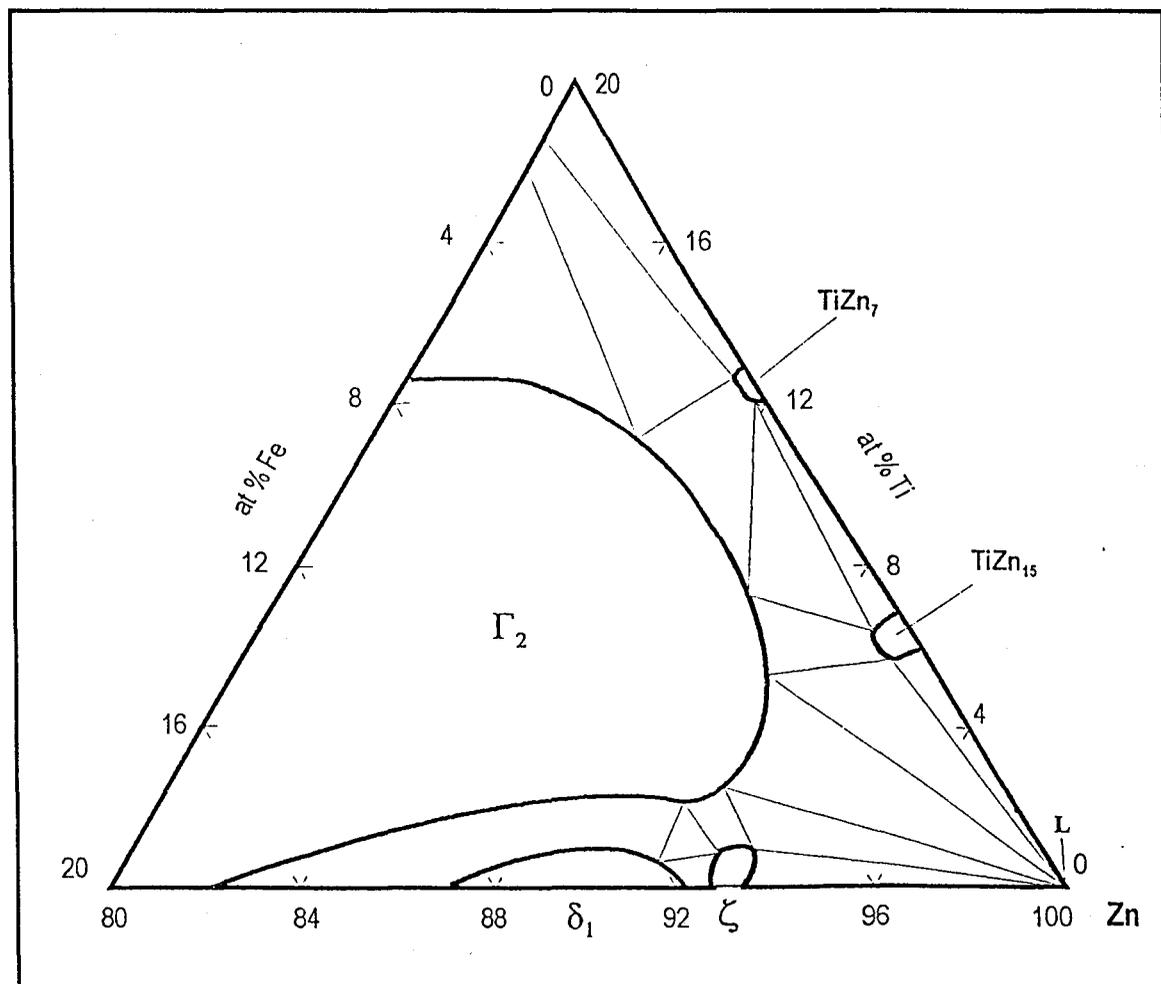


Fig. III.22: Le diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C (coin riche en zinc).

Fig. III.22: The Fe-Zn-Ti ternary diagram at 450°C (zinc rich corner).

Ce diagramme est caractérisé par un large domaine Γ_2 dans le ternaire. Ce composé Γ_2 présente à 450°C des équilibres avec ζ et δ_1 du système Fe-Zn, avec les intermétalliques TiZn_7 et TiZn_{15} du système Zn-Ti et avec le liquide.

Les solubilités du titane dans les phases δ_1 et ζ du système Fe-Zn restent cependant très faibles tandis que les composés intermétalliques TiZn_7 et TiZn_{15} du système Zn-Ti n'acceptent pas beaucoup de fer.

De plus, ce diagramme montre que le liquide ne peut se trouver en équilibre qu'avec trois composés, ce qui avait déjà été observé dans le chapitre II: la phase ζ du système Fe-Zn, le composé intermétallique TiZn_{15} du système Zn-Ti et le composé ternaire Γ_2 .

Ce résultat est confirmé par l'existence de ces trois types de mattes dans les bains de galvanisation lorsque du titane est ajouté dans le zinc liquide à 450°C.

De plus, si suffisamment de titane est ajouté dans le bain de galvanisation, le liquide n'est plus en équilibre avec la phase ζ . C'est cette rupture

d'équilibre qui explique alors la suppression des surépaisseurs des revêtements de galvanisation des aciers au silicium en bain de zinc allié au titane dont l'étude a été présentée dans le chapitre II.

III.4.3) Le diagramme ternaire expérimental Fe-Zn-Ti à 450°C

Le diagramme ternaire dans sa totalité est déterminé par l'analyse des différents revêtements obtenus par galvanisation, par dépôt de zinc en phase vapeur et par recuit après galvanisation des différents alliages du système Fe-Ti élaborés au four à induction.

Les domaines des différentes phases sont établis par diffraction des rayons X et microanalyse EDS couplée au microscope électronique à balayage.

Ce diagramme ternaire expérimental Fe-Zn-Ti à 450°C, qui a été communiqué par ailleurs [6], est présenté sur la figure III.23.

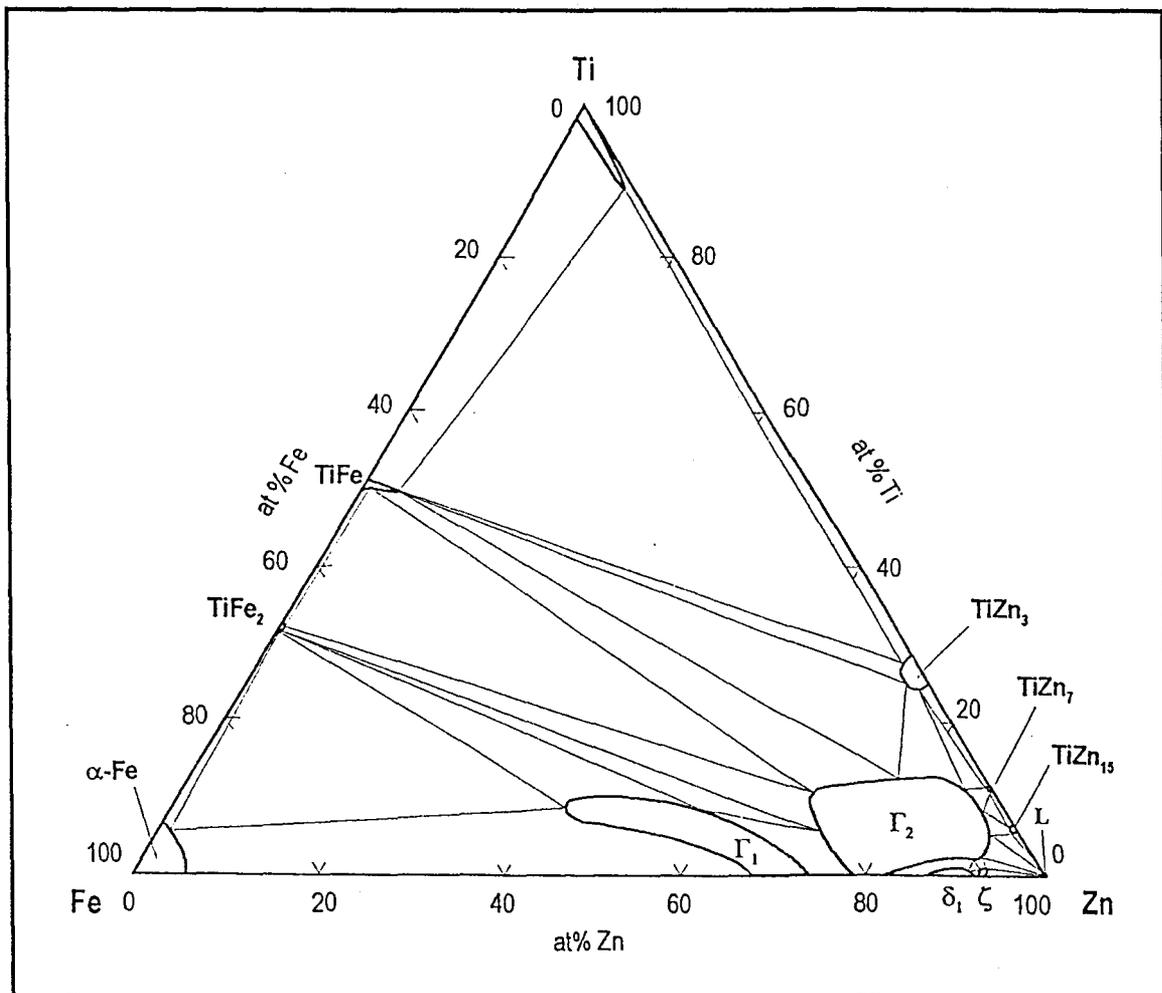


Fig. III.23: Diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

Fig. III.23: Fe-Zn-Ti ternary diagram at 450°C.

La phase Γ_1 en équilibre avec le composé intermétallique TiFe_2 peut accepter jusqu'à environ 12 at % de titane et 45 at% de fer.

La phase Γ_2 , qui présente de nouveaux équilibres avec les composés intermétalliques TiFe_2 et TiFe du système Fe-Ti et avec le composé TiZn_3 du système binaire Zn-Ti, continue d'imposer sa position privilégiée dans le ternaire.

Les comportements des phases Γ_1 et Γ_2 en présence de titane sont surprenantes par leurs différences. En effet, les mattes Γ_2 sont omniprésentes tandis que celles de Γ_1 sont inexistantes.

Une autre caractéristique remarquable réside dans le comportement de Γ_1 et de Γ_2 dans le ternaire. Dans Γ_1 , le titane a une très nette tendance à remplacer le zinc. Dans Γ_2 , le titane semble au contraire remplacer préférentiellement le fer. Le résultat est dans le triangle de Gibbs l'existence d'un domaine Γ ($=\Gamma_1+\Gamma_2$) en forme d'ailes de papillon.

Un équilibre entre TiFe et TiZn_3 a été mis en évidence lors des expériences réalisés. Cependant, les solubilités en Zn dans le composé TiFe et en Fe dans le composé TiZn_3 restent relativement faibles en ne dépassant pas les valeurs de 5 at%.

Ce diagramme ternaire ne fait pas apparaître pas les composés intermétalliques du système binaire Zn-Ti les plus riches en titane comme Ti_2Zn , TiZn ou TiZn_2 . En effet, ces phases ne sont jamais présentes sur les différents revêtements obtenus sur les alliages par les expériences de diffusion. C'est notamment le cas par exemple du revêtement obtenu en dépôt de zinc en phase vapeur sur du titane pur, où seul le composé intermétallique TiZn_3 est visible.

CONCLUSIONS

Des expériences de galvanisation, de dépôt de zinc en phase vapeur et de recuit après galvanisation sur différents alliages du système Fe-Ti ont permis de déterminer le diagramme ternaire expérimental Fe-Zn-Ti à 450°C, présenté sur la figure III.23.

L'analyse de chaque revêtement obtenu a conduit aux équilibres entre les phases dans ce système ternaire. La nature des phases a été identifiée par diffraction des rayons X et les limites des domaines ont été déterminées grâce à la microanalyse EDS couplée au microscope électronique à balayage (MEB).

La caractéristique principale de ce diagramme est une large extension des phases Γ_1 et Γ_2 du système fer-zinc à l'intérieur du ternaire.

Par contre, les autres composés présentent des compositions à peu près identiques à celles de chaque diagramme binaire. En effet, la solubilité en fer dans les composés intermétalliques du système Zn-Ti, ainsi que la solubilité en zinc dans les phases du système Fe-Ti restent faibles.

Lors des expériences de galvanisation du titane pur, trois couches ont été observées dans le revêtement. Les composés intermétalliques TiZn_3 et TiZn_{15} ont été clairement identifiés et la couche intermédiaire en équilibre avec TiZn_3 et TiZn_{15} a été définie de par sa composition comme un nouveau composé stoechiométrique TiZn_7 [5].

De plus, l'épaisse couche TiZn_{15} qui est observée dans le revêtement de galvanisation montre que ce composé intermétallique peut exister à la température de 450°C. D'ailleurs, des mattes de ce type avaient également été observées dans les fonds de bain de galvanisation étudiés au chapitre II.

Ces deux arguments nous ont donc amené à reconsidérer le système binaire Zn-Ti proposé par Murray [2], et à présenter une nouvelle version de ce diagramme sur la figure III.21.

Excepté dans le cas du titane pur, tous les revêtements analysés dans cette étude présentent la phase Γ_2 . Les nombreux équilibres qui s'établissent entre le domaine Γ_2 et les autres composés intermétalliques (FeTi , TiFe_2 , TiZn_3 , TiZn_{15} ,...) font de cette phase la "clef de voûte" du système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C.

C'est également cette phase Γ_2 , en équilibre avec le liquide, qui est à l'origine de la formation des mattes dans les bains de zinc liquide et de la disparition du pic de Sandelin dont l'étude a été effectuée au chapitre II.

Cette position privilégiée du domaine Γ_2 dans le ternaire montre beaucoup de similitude avec le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C [7] qui a été présenté dans le premier chapitre.

En effet, l'addition de nickel au bain de zinc liquide a pour conséquence d'entraîner la formation de nombreuses mattes de types Γ_2 dans le liquide [8]. Comme dans le cas du titane, le liquide enrichie en nickel présente donc un équilibre avec un domaine Γ_2 dans le système Fe-Zn-Ni à 450°C.

L'objet du chapitre suivant sera donc de caractériser ce domaine Γ_2 lorsque du titane et du nickel sont ajoutés simultanément dans un bain de zinc liquide à 450°C. Les résultats de galvanisation d'alliages du système Ti-Ni permettront d'obtenir une approche du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] J. L. Murray, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 1984, pp 52-56
- [2] J. L. Murray, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 1984, p 2140
- [3] E. H. Rennhack, Trans. AIME, 236, 1966, p 941
- [4] W. Heine, U. Zwicker, Z. Metallkd, 53, 1962, pp 380-385
- [5] P. Perrot, G. Reumont, T. Gloriant, Calphad XXIV, Kyoto, may 1995
- [6] T. Gloriant, G. Reumont, P. Perrot, XXIème J. E. E. P. , Rouen, april 1995
- [7] P. Perrot, G. Reumont, J. of Phase Equilibria, 15 (5), 1994, pp 479-482
- [8] G. Reumont, Thèse, Lille, 1990

CHAPITRE IV

**APPROCHE DU SYSTEME
QUATERNAIRE Fe-Zn-Ti-Ni A 450°C**

INTRODUCTION

L'addition de titane seul ou de nickel seul dans les bains de zinc liquide entraîne la formation de mattes identifiées au composé Γ_2 du système Fe-Zn, les mattes des bains de Zn-Ni acceptent environ 3,5 % at de nickel [1], tandis que celles des bains de Zn-Ti renferment typiquement 4,5 % at de titane [2].

L'objectif de ce quatrième chapitre est donc d'essayer de caractériser ces mattes de types Γ_2 lorsque du titane et du nickel sont ajoutés simultanément au bain de zinc liquide.

La galvanisation d'alliages Fe-Ti, Fe-Ni et Ti-Ni devrait conduire à une approche du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C, tout au moins dans sa partie riche en zinc, qui permettrait alors de caractériser les mattes qui apparaissent lors de la galvanisation en bains de zinc additionnés de nickel ou de titane.

Un diagramme quaternaire est constitué de six binaires. Les binaires Fe-Ti, Fe-Zn, et Zn-Ti ont été présentés plus haut. Les systèmes binaires Ti-Ni, Fe-Ni et Zn-Ni, ainsi que le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C seront donc présentés dans la première partie de ce chapitre.

Dans la deuxième partie, les différents alliages seront galvanisés dans un bain de zinc additionné de 0,1 % de titane et de 0,1% de nickel. Une description des revêtements obtenus ainsi qu'une analyse des mattes existantes dans les fonds de bain seront alors effectuées.

Ces expériences conduiront alors à une approche du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C, qui sera présenté et discuté dans la dernière partie, notamment en ce qui concerne l'extension du domaine Γ_2 par présence simultanée de titane et de nickel dans le bain de zinc liquide.

IV.1) LES PHASES DES SYSTEMES BINAIRES Ti-Ni, Fe-Ni, Zn-Ni ET DU SYSTEME TERNAIRE Fe-Zn-Ni A 450°C

IV.1.1) Système Ti-Ni

Le système Ti-Ni présenté sur la figure IV.1 est celui proposé par Murray [3] en 1991.

Il existe trois composés intermétalliques dans ce diagramme binaire:

Le composé Ti_2Ni qui disparaît par transformation péritectique à 984°C.

Le composé $TiNi$, qui a la même structure cristallographique que $FeTi$, présente une fusion congruente à 1310°C.

Le composé stoechiométrique $TiNi_3$ qui disparaît également par fusion congruente au dessus de 1380°C.

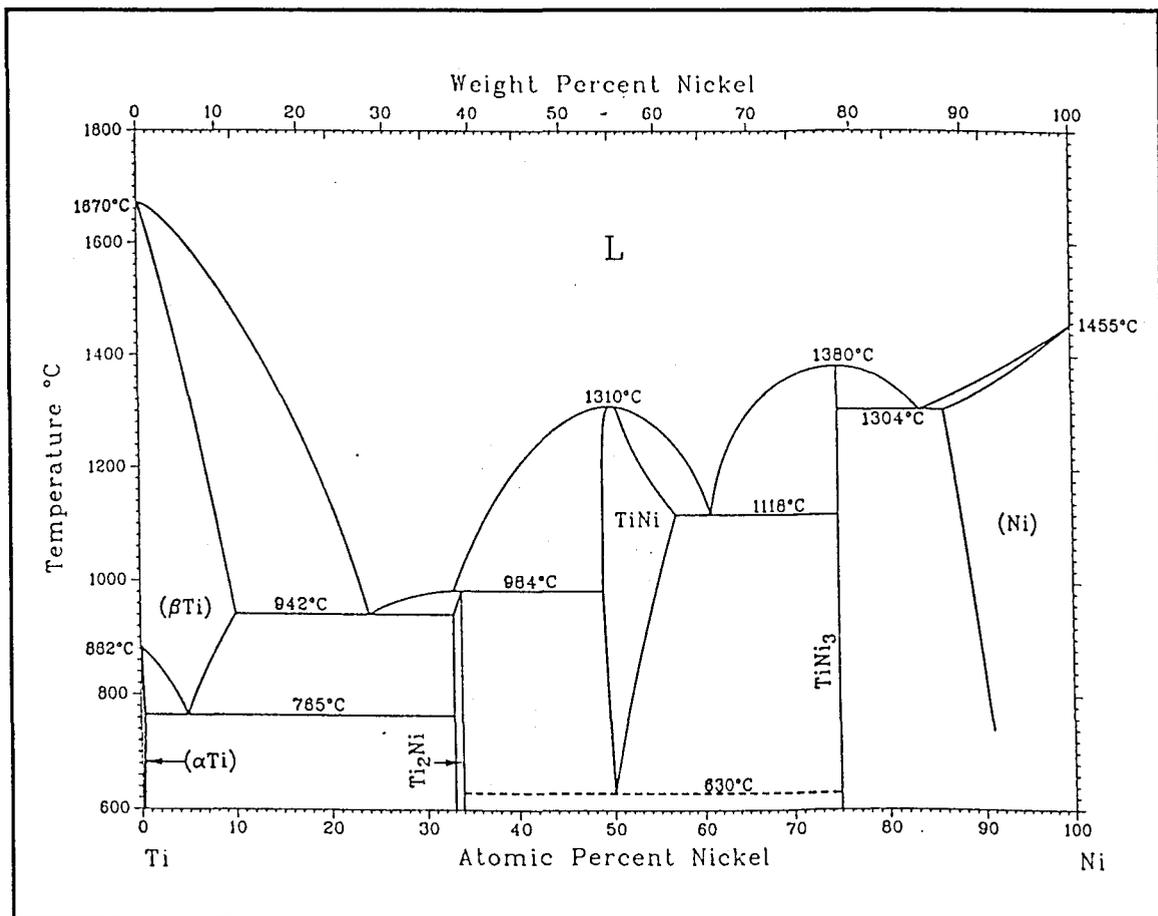


Fig. IV.1: Système binaire Ti-Ni [3].

Fig. IV.1: Ti-Ni binary system [3].

IV.1.2) Système Fe-Ni

Le diagramme Fe-Ni bien connu [4, 5] est présenté sur la figure IV.2.

Il se caractérise par l'existence d'une solution solide γ étendue et l'apparition d'un ordre autour des compositions Fe_3Ni , FeNi et de FeNi_3 .

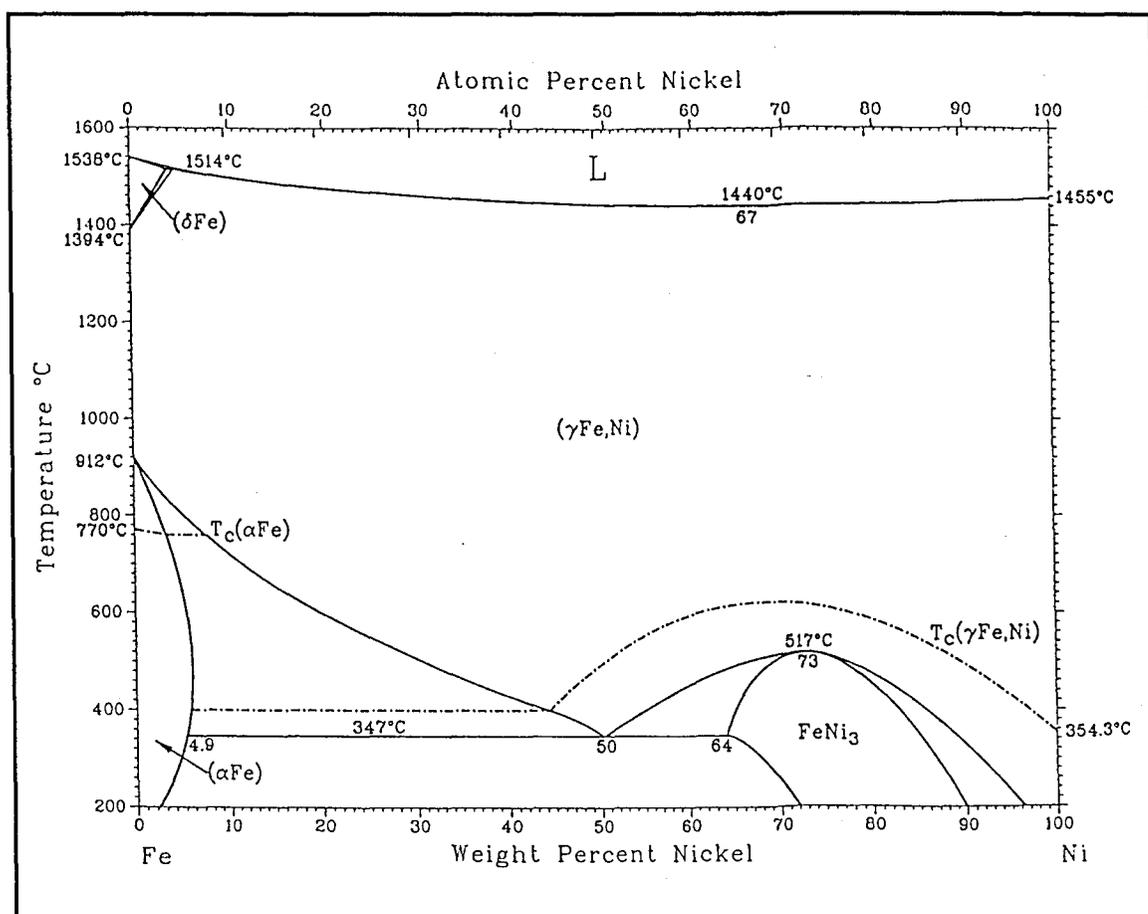


Fig. IV.2: Système binaire Fe-Ni [4].

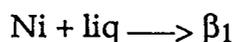
Fig. IV.2: Fe-Ni binary system [4].

IV.1.3) Système Zn-Ni

Le diagramme de phase Zn-Ni a fait l'objet de nombreuses études. Le diagramme présenté sur la figure IV.3. est celui proposé par Nash [6].

Il se caractérise par l'existence des composés intermétalliques δ_2 , β_1 , β_2 et γ .

La phase β_1 provient de la réaction péritectique à 1040°C :



A la température de 675°C, la phase β_1 se dissocie par transformation eutectoïde en β_2 et γ .

A la température de 810°C, la phase β_2 disparaît par transformation péritectoïde en Ni et β_1 .

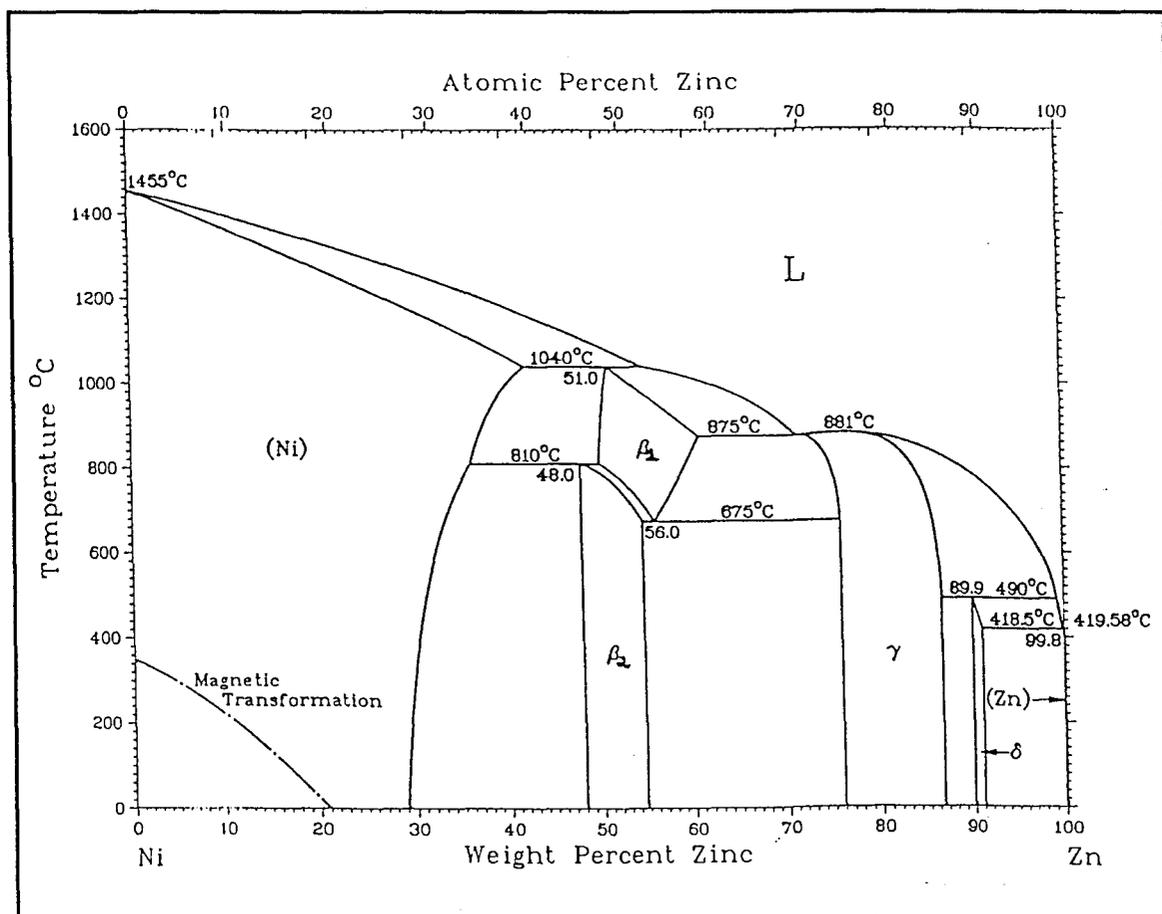


Fig. IV.3: Système binaire Zn-Ni [6].

Fig. IV.3: Zn-Ni binary system [6].

IV.1.4) Système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C

Le système Fe-Zn-Ni qui a été étudié par Perrot et al. [7] a déjà été présenté dans le chapitre I. La figure IV.4 est une représentation à 450°C du diagramme Fe-Zn-Ni dans le coin riche en zinc (c'est-à-dire $X_{\text{Zn}} > 0,8$) : cette partie du

diagramme suffit pour décrire les phénomènes liés à la galvanisation en bains de zinc additionnés de nickel.

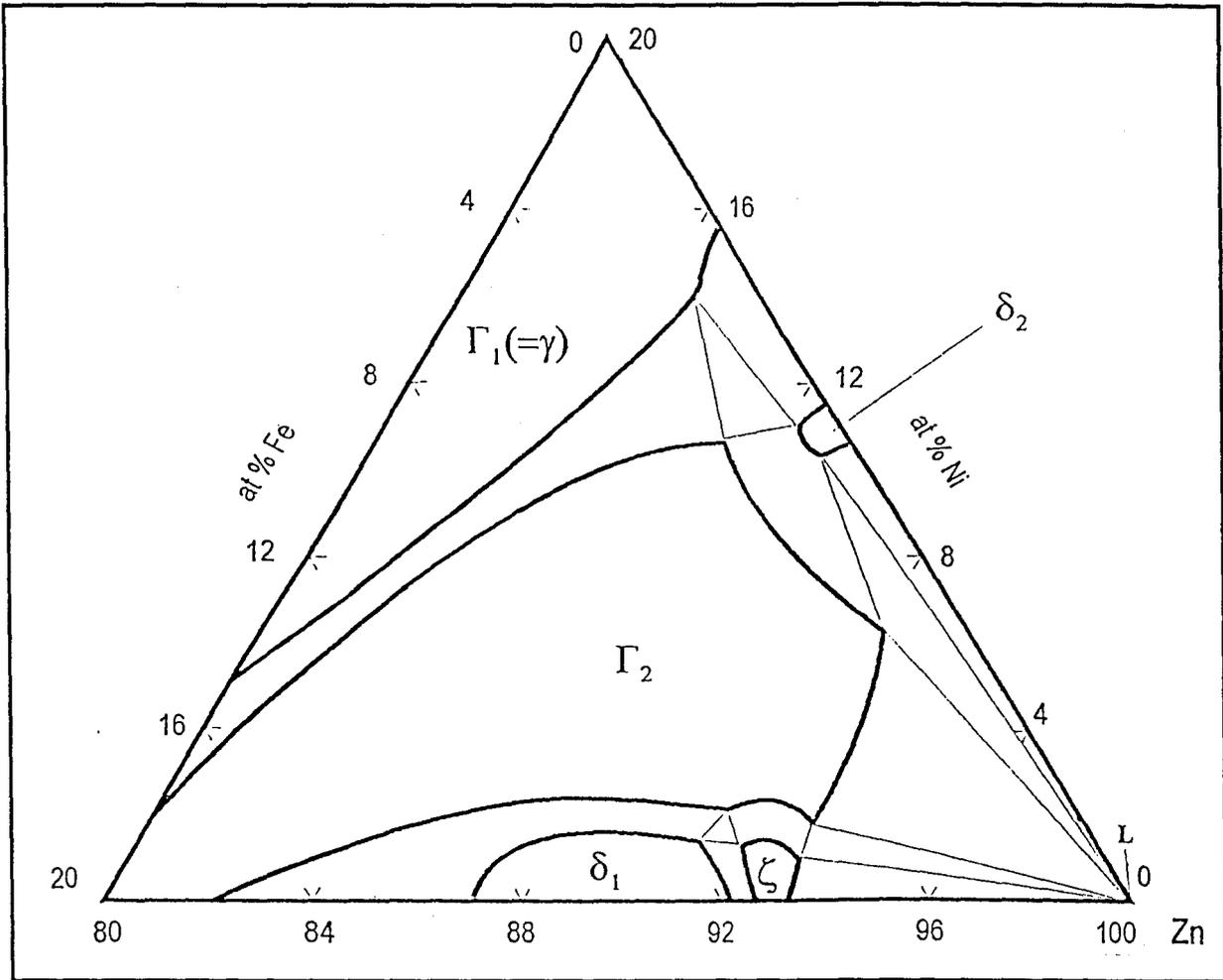


Fig. IV.4: Système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C (coin riche en zinc) [7].
 Fig. IV.4: Fe-Zn-Ni ternary system at 450°C (rich zinc corner) [7].

La principale caractéristique de ce diagramme ternaire est l'existence d'un important domaine Γ_2 , générateur de mattes qui est en équilibre avec le liquide à 450°C.

IV.2) REVETEMENTS OBTENUS PAR GALVANISATION D'ALLIAGES Fe-Ti, Fe-Ni ET Ti-Ni

IV.2.1) Protocole expérimental

Afin de construire une approche de ce diagramme quaternaire, il est nécessaire d'étudier les réactions entre des substrats d'alliages Fe-Ti, Fe-Ni et Ti-Ni et un bain de zinc liquide additionné en titane et en nickel à 450°C.

Seize alliages ont donc été préparés, soit:

- Huit alliages Fe-Ni, élaborés au laboratoire par fusion sous vide dans un four à induction contenant respectivement: 1, 5, 12, 25, 35, 50, 75, 95 % en masse de nickel.
- Six alliages Fe-Ti, élaborés par la même méthode et de compositions 1, 5, 15, 27, 40, 46 % en masse de titane.
- Deux alliages Ti-Ni, élaborés au four à arc, correspondant aux composés intermétalliques TiNi et Ti₂Ni.

Après découpe, décapage et fluxage, les différents échantillons ont été galvanisés durant une heure à 450°C dans des bains de zinc additionnés de 0,1%masse de nickel et 0,1%masse de titane. Enrobés, polis puis enfin attaqués au nital, les échantillons ainsi traités ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) et analysés à l'aide de la microanalyse EDS couplée au MEB.

IV.2.2) Alliages Fe-Ni

Les microanalyses effectuées sur les revêtements de galvanisation obtenues avec les alliages Fe-Ni indiquent que les différentes couches contiennent très peu de titane. Les observations morphologiques menées en microscopie électronique à balayage montrent qu'il n'existe en fait que trois catégories de revêtements:

Dans le cas d'alliages contenant peu de nickel, c'est-à-dire jusqu'à 12 % en masse de nickel, les revêtements sont identiques à ceux obtenus avec du fer pur: on y observe en effet la succession des couches Γ , δ_1 et ζ du système Fe-Zn. La micrographie de la figure IV.5 présente le revêtement obtenu sur l'alliage contenant 5% en masse de nickel.

Pour l'alliage dont la teneur atteint 95 % en masse de nickel, la morphologie est la même que celle obtenue en galvanisation de nickel pur puisqu'on y retrouve la succession des composés intermétalliques β_1 , Γ_1 ($=\gamma$) et δ_2 du système Zn-Ni. Le revêtement de galvanisation du nickel pur est présenté sur la micrographie de la figure IV.6.

Les alliages de composition intermédiaire donnent des couches de morphologie particulière: il se développe sur le substrat une importante couche Γ_1 surmontée d'un mélange biphasé constitué de zinc liquide et de la phase Γ_2 . La figure IV.7 présente cette morphologie qui a été obtenue par galvanisation de l'alliage contenant 25% en masse de nickel.

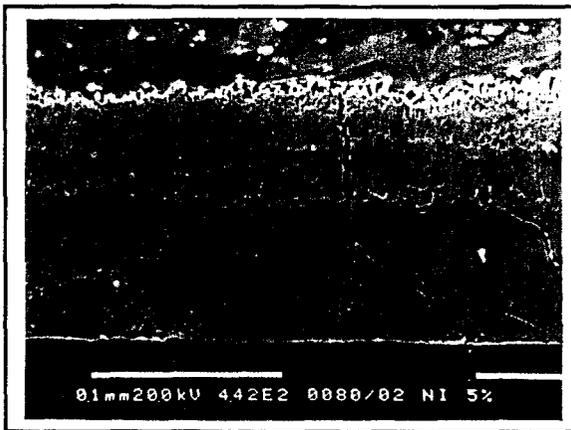


Fig. IV.5: Revêtement de galvanisation de l'alliage 5% en masse de nickel.

Fig. IV.5: Galvanizing coating of 5 wt% nickel alloy.

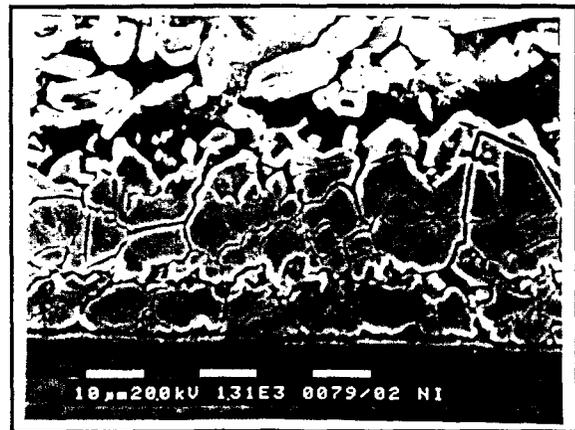


Fig. IV.6: Revêtement de galvanisation du nickel pur.

Fig. IV.6: Galvanizing coating of pure nickel



Fig. IV.7: Revêtement de galvanisation de l'alliage 25 % en masse de nickel.

Fig. IV.7: Galvanizing coating of 25 wt% nickel alloy.

En conclusion, la nature et la morphologie des revêtements de galvanisation obtenus sur ces alliages Fe-Ni ne sont pas influencées par la présence de titane dans le bain de zinc liquide. Ces revêtements sont en effet identiques à ceux qui ont été observés lors des nombreuses études menées sur le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C en relation avec les processus de galvanisation en bain de zinc additionné de nickel [1, 7].

IV.2.3) Alliages Fe-Ti

Les microanalyses effectuées sur les différents revêtements de galvanisation des alliages Fe-Ti indiquent que le nickel ne rentre quasiment pas dans les couches. Comme le titane dans le cas des alliages Fe-Ni, le nickel ne modifie donc pas par sa présence dans le bain de zinc liquide la nature et la morphologie des revêtements obtenus sur les alliages Fe-Ti.

Par exemple, la morphologie du revêtement obtenu sur l'alliage contenant 15 % en masse de titane présenté sur la figure IV.8 laisse toujours apparaître le caractère biphasé du substrat (Fe- α + TiFe₂) par la présence de colonnes de structure Γ_2 déjà observées dans le chapitre II.

De même, les analyses du revêtement de galvanisation du titane pur, présenté sur la figure IV.9, montre que les composés intermétalliques TiZn₃, TiZn₇ et TiZn₁₅ ne contiennent pas de nickel.

Le revêtement obtenu sur l'alliage contenant 40 % en masse de Ti, toujours constitué d'une unique couche Γ_2 en équilibre avec TiFe₂ est présenté sur la figure IV.10. Les microanalyses effectuées sur Γ_2 montrent une très légère dissolution du nickel dans cette couche puisqu'elle peut atteindre 0,7 % atomique en nickel.

Le titane comme le nickel ne rentrent pratiquement pas dans les couches des revêtements obtenus par galvanisation respective d'alliages Fe-Ni et d'alliages Fe-Ti.

Ces expériences de galvanisation n'apportent donc aucune information permettant la construction du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C.

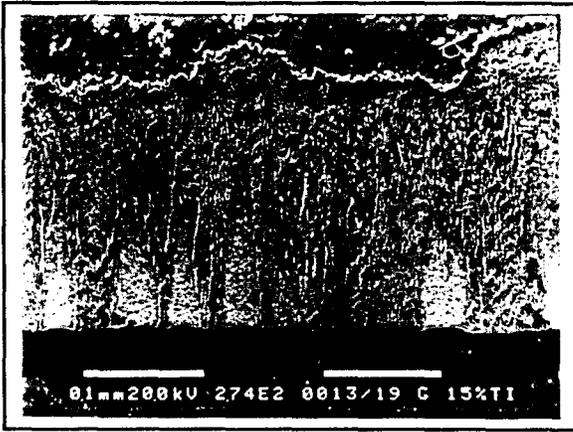


Fig. IV.8: Revêtement de galvanisation de l'alliage 15% en masse de titane.

Fig. IV.8: Galvanizing coating of 15 wt% titanium alloy.

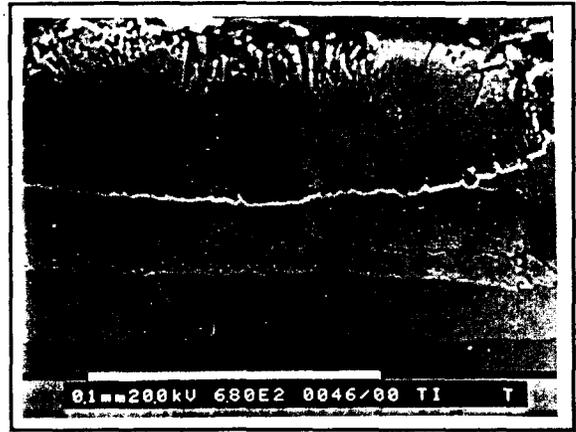


Fig. IV.9: Revêtement de galvanisation du titane pur.

Fig. IV.9: Galvanizing coating of pure titanium



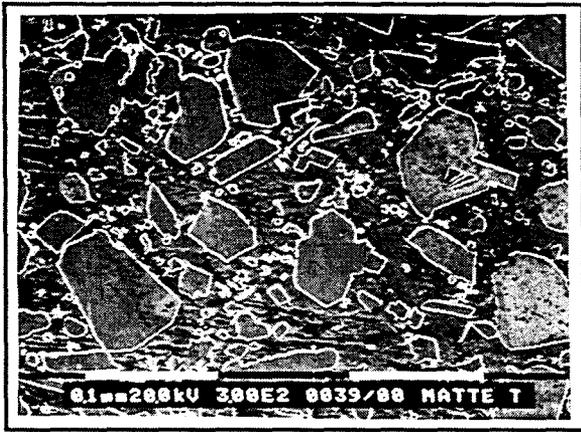
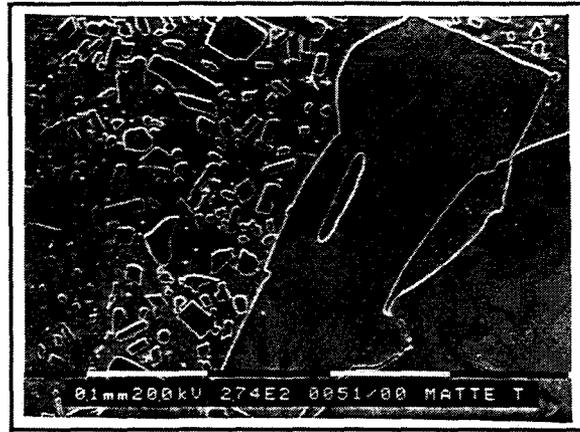
Fig. IV.10: Revêtement de galvanisation de l'alliage 40 % en masse de titane.

Fig. IV.10: Galvanizing coating of 40 wt% titanium alloy.

IV.2.4) Examens des fonds de bain de galvanisation

Les bains de zinc liquide utilisés pour la galvanisation des différents alliages, présentent, après découpage et polissage, à l'observation en microscopie électronique à balayage, de nombreuses mattes de galvanisation.

La grande majorité d'entre-elles sont identifiées au composé Γ_2 du système fer-zinc. les micrographies des figures IV.11 et IV.12 montrent quelques exemples de morphologie de ces mattes Γ_2 .

Fig. IV.11: Mattes de fond Γ_2 .Fig. IV.11: Bottom dross Γ_2 .Fig. IV.12: Mattes de fond Γ_2 .Fig. IV.12: Bottom dross Γ_2 .

Dans ces fonds de bain, quelques mattes de types TiZn_{15} du système ZnTi et ζ du système Fe-Zn ont également été observées, mais la solubilité du nickel dans ces mattes reste cependant très faible.

Plusieurs analyses chimiques ont été réalisées sur ces mattes à l'aide de la microanalyse EDS couplée au MEB. Dans le tableau IV.A sont reportés des valeurs moyennes de composition en fer, en zinc, en titane et en nickel des mattes présentes à partir d'un grand nombre d'analyses ponctuelles.

Tableau IV.A: Analyses chimiques des mattes de fond.

Table IV.A: Bottom dross chemical analysis.

	% at Fe	% at Zn	% at Ti	% at Ni	phase
1	7,00	87,55	4,50	0,95	Γ_2
2	5,30	87,30	4,50	2,90	Γ_2
3	3,75	86,95	4,90	4,40	Γ_2
4	2,65	87,60	4,50	5,25	Γ_2
5	1,00	87,40	4,60	7,00	Γ_2
6	6,50	89,30	0,20	0,40	ζ
7	0,10	93,45	5,45	1,00	TiZn_{15}

Il est intéressant de constater que les teneurs en zinc et en titane restent à peu près constantes dans les mattes de type Γ_2 (environ 87,50 % at Zn et 4,50 % at Ti).

Par contre les teneurs en fer et en nickel dans ces mattes subissent de grandes fluctuations: en effet, ces teneurs peuvent varier de 1 à 7 % atomique d'une matte à l'autre.

De plus, la somme de la teneur en fer et de la teneur en nickel vaut toujours à peu près 8 % atomique: il semble donc que le nickel a une forte tendance à se substituer au fer dans ces mattes de type Γ_2 .

IV.2.5) Alliages Ti-Ni

Les microanalyses effectuées sur les mattes des fonds de bain montrent qu'elles sont constituées de Γ_2 contenant assez peu de fer (1 % at Fe).

Pour savoir s'il existe des mattes Γ_2 de teneur en fer nulle, la galvanisation des deux composés intermétalliques TiNi et Ti_2Ni du système binaire Ti-Ni est envisagée.

La morphologie du revêtement obtenu par galvanisation durant une heure du composé intermétallique TiNi est présentée sur la micrographie de la figure IV.13. Les analyses chimiques, réalisées sur ce revêtement, sont présentées dans le tableau IV.B.



Fig. IV.13: Alliage TiNi galvanisé.

Fig. IV.13: TiNi alloy galvanised.

	at% Zn	at% Ti	at% Ni	phase
1	1,50	45,65	52,85	TiNi
2	83,15	6,90	9,95	Γ_2
3	87,05	5,10	7,85	Γ_2
4	87,45	5,15	7,40	Γ_2
5	90,40	6,50	3,10	TiZn ₁₅
6	87,30	4,65	8,05	Γ_2
7	92,25	6,30	1,45	TiZn ₁₅

Tableau IV.B: Analyses chimiques.

Table IV.B: Chemical analysis.

L'analyse du revêtement obtenu montre qu'il existe, en équilibre avec TiNi, une couche de structure Γ_2 ne contenant pas de fer.

Au dessus de la couche monophasée Γ_2 on observe une couche biphasée Γ_2+TiZn_{15} .

Un trajet d'analyse chimique d'une centaine de points pris tous les 0,2 μm , réalisé à la microsonde a également été effectué sur ce revêtement. Les compositions le long de ce trajet d'analyse sont représentées sur la figure IV.14.

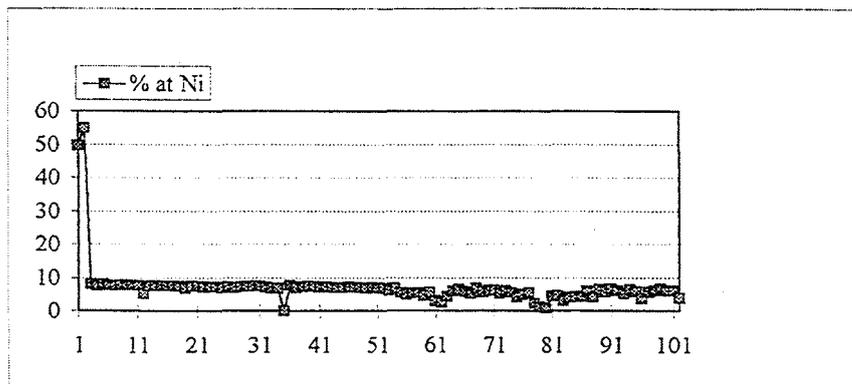
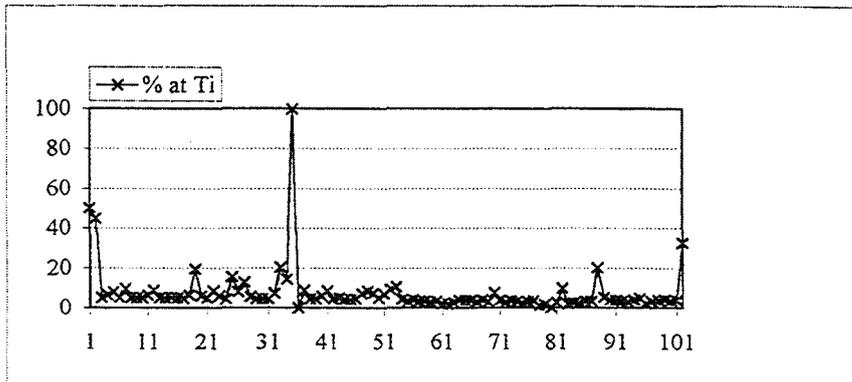
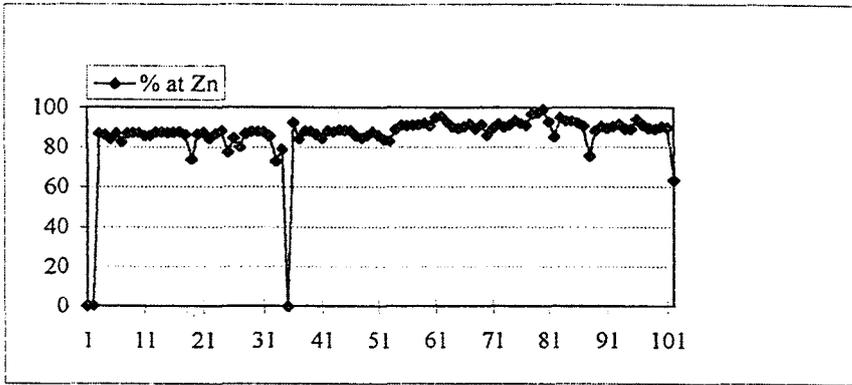


Fig. IV.14: Alliage TiNi galvanisé (trajet d'analyse).

Fig. IV.14: TiNi alloy galvanised (analysis path).

Les teneurs en nickel et en titane dans ce composé Γ_2 peuvent atteindre, au voisinage du substrat TiNi, les valeurs limites respectives de 10 at% en nickel et 7 at% en titane.

En revanche, dans la couche du mélange biphasé $\Gamma_2 + \text{TiZn}_{15}$, les teneurs en titane et en nickel sont sensiblement les mêmes que celles déterminées dans les mattes de fond observées dans le paragraphe précédent. En effet, en considérant que le nickel s'est complètement substitué au fer, on trouve des teneurs proches de 4,50 at% en titane et 8 at% en nickel.

La morphologie du revêtement obtenu par galvanisation de l'alliage Ti_2Ni est présentée sur la micrographie de la figure IV.15.



Fig. IV.15: Alliage Ti_2Ni galvanisé.

Fig. IV.15: Ti_2Ni alloy galvanised.

La morphologie est typique de celle observée sur un substrat biphasé. Il est vraisemblable que le substrat soit en fait un mélange biphasé $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}$, bien que la composition visée soit Ti_2Ni .

Le titane pur se présente sous forme de "nodules" à l'intérieur d'une matrice Ti_2Ni . Quelques nodules de titane pur se sont même détachés du substrat pour apparaître dans le revêtement de galvanisation.

La figure IV.16 présente des cartographies X en titane et en nickel effectuées sur ce revêtement. On y observe, en effet, des zones très riches en titane détachées du substrat.

Un trajet d'analyse a été effectué sur ce revêtement, et les teneurs en zinc, titane et nickel sont présentées sur la figure IV.17.

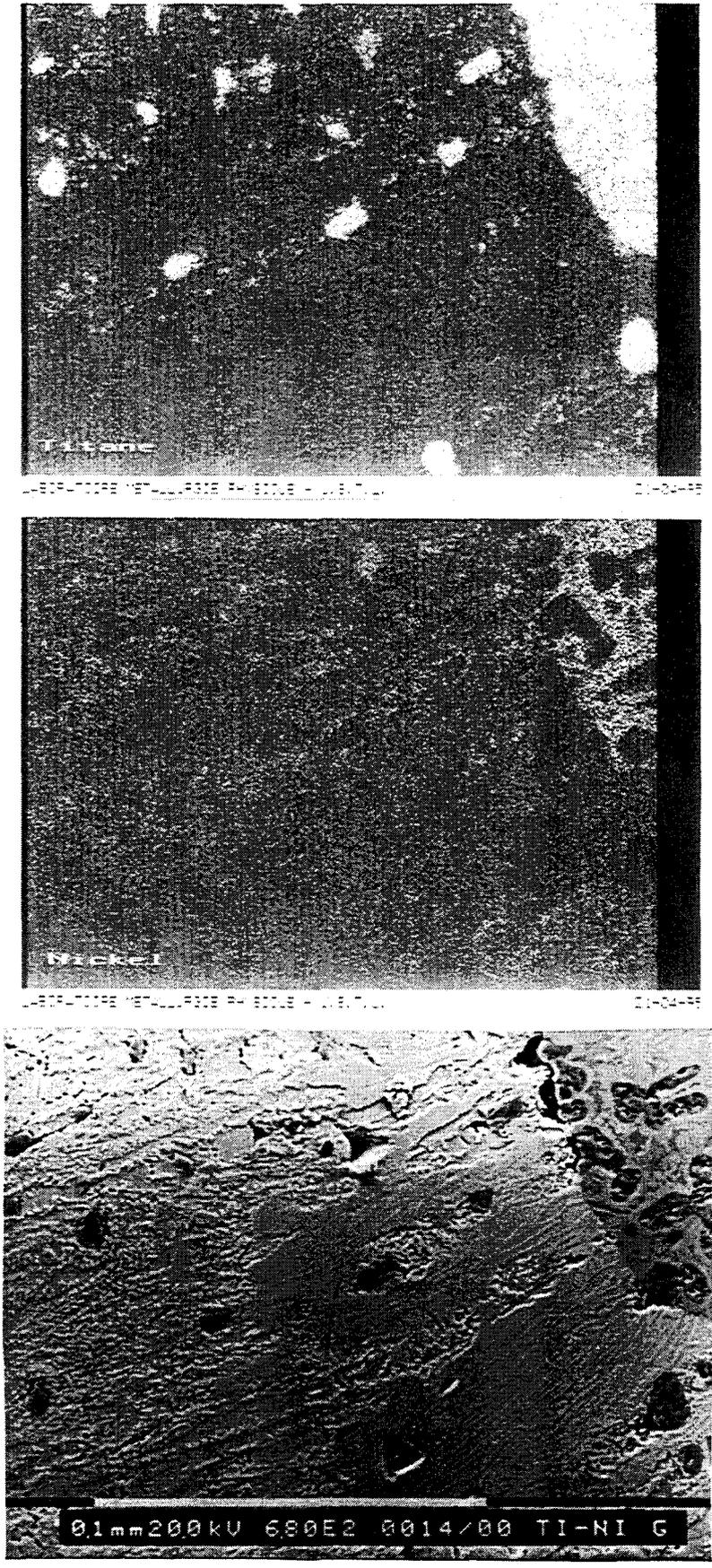


Fig. IV.16: Cartographies X du titane et du nikel.
Fig. IV.16: X ray cartography of Ti and Ni.

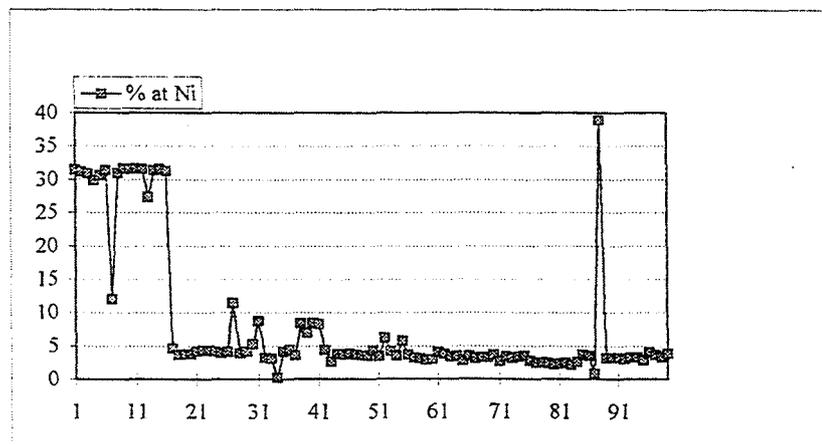
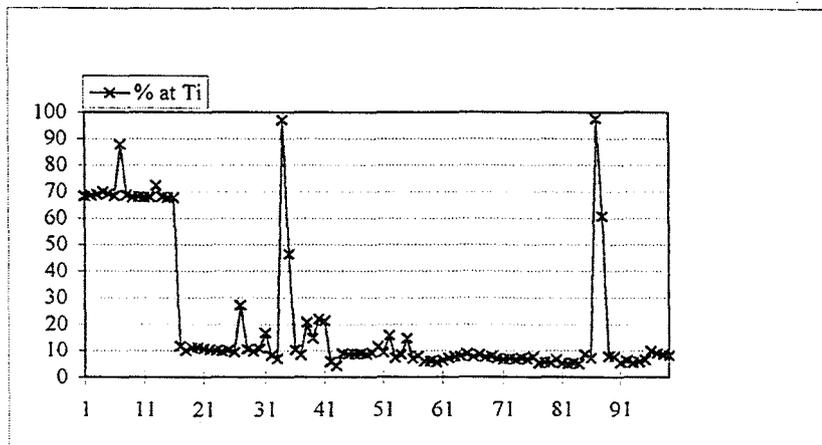
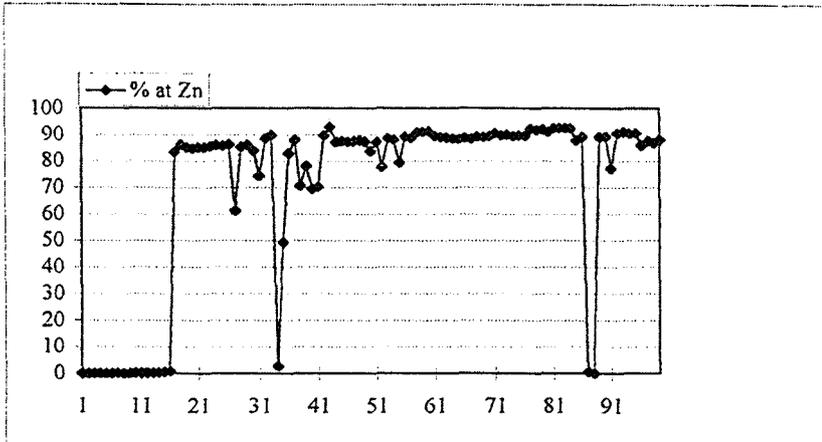


Fig. IV.17: Alliage Ti_2Ni galvanisé (trajet d'analyse).

Fig. IV.17: Ti_2Ni alloy galvanised (analysis path).

Les analyses chimiques montrent que le composé Ti_2Ni est en équilibre avec le composé Γ_2 . Le trajet d'analyse de la figure IV.17 a été effectué sur le revêtement issu d'une zone du substrat dans laquelle il y a très peu de nodules de titane.

On constate que cette phase Γ_2 en équilibre avec le composé Ti_2Ni accepte dans ce cas environ 10 % at de titane et 4,8 % at de nickel.

Enfin, sur les nodules de titane, on retrouve les composés intermétalliques classiques du système Ti-Zn.

Ces deux expériences de galvanisation des alliages $TiNi$ et Ti_2Ni , contrairement aux alliages des Fe-Ti et Fe-Ni, apportent beaucoup d'informations sur l'extension du composé Γ_2 à l'intérieur du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C. En effet, même si le fer n'est pas présent, ces deux composés sont en équilibre avec la phase Γ_2 .

IV.3) REPRESENTATION DU SYSTEME QUATERNAIRE Fe-Zn-Ti-Ni A 450°C

Toutes les analyses effectuées dans les revêtements de galvanisation et dans les mattes des fonds de bains permettent de tracer une ébauche du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C dans sa partie riche en zinc qui est présentée sur la figure IV.18.

Pour obtenir une représentation aussi claire que possible, un système d'axes de coordonnées orthogonaux dans lequel le fer, le titane et le nickel sont rejetés à l'infini est choisi. Ce choix est justifié par les faibles teneurs de ces trois éléments dans les différents revêtements.

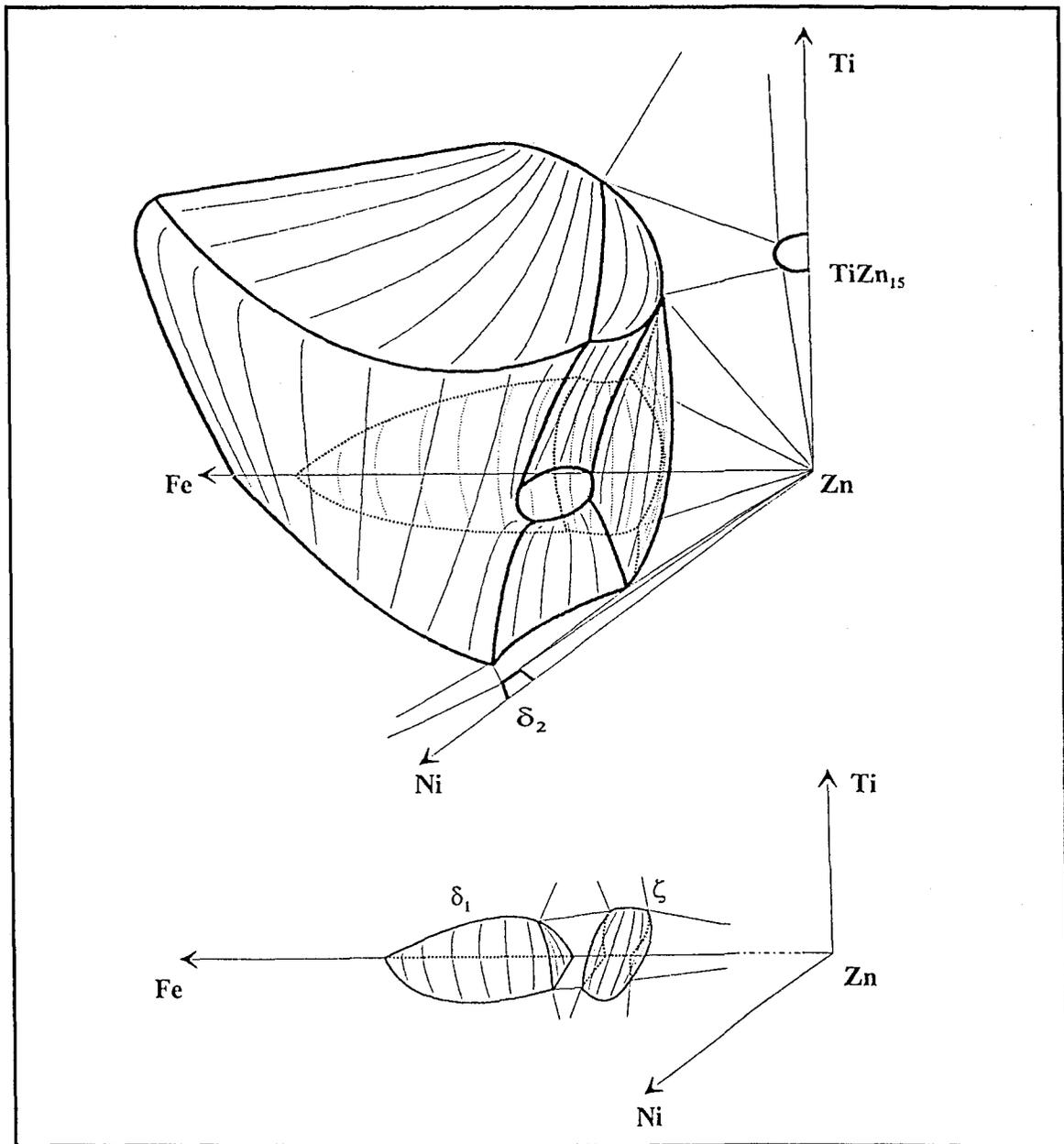


Fig. IV.18: Système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C.

Fig. IV.18: Fe-Zn-Ti-Ni quaternary système at 450°C.

La figure IV.19 présente le domaine liquide de ce système quaternaire dont les teneurs limites en fer, en nickel et en titane sont indiquées dans le tableau IV.C.

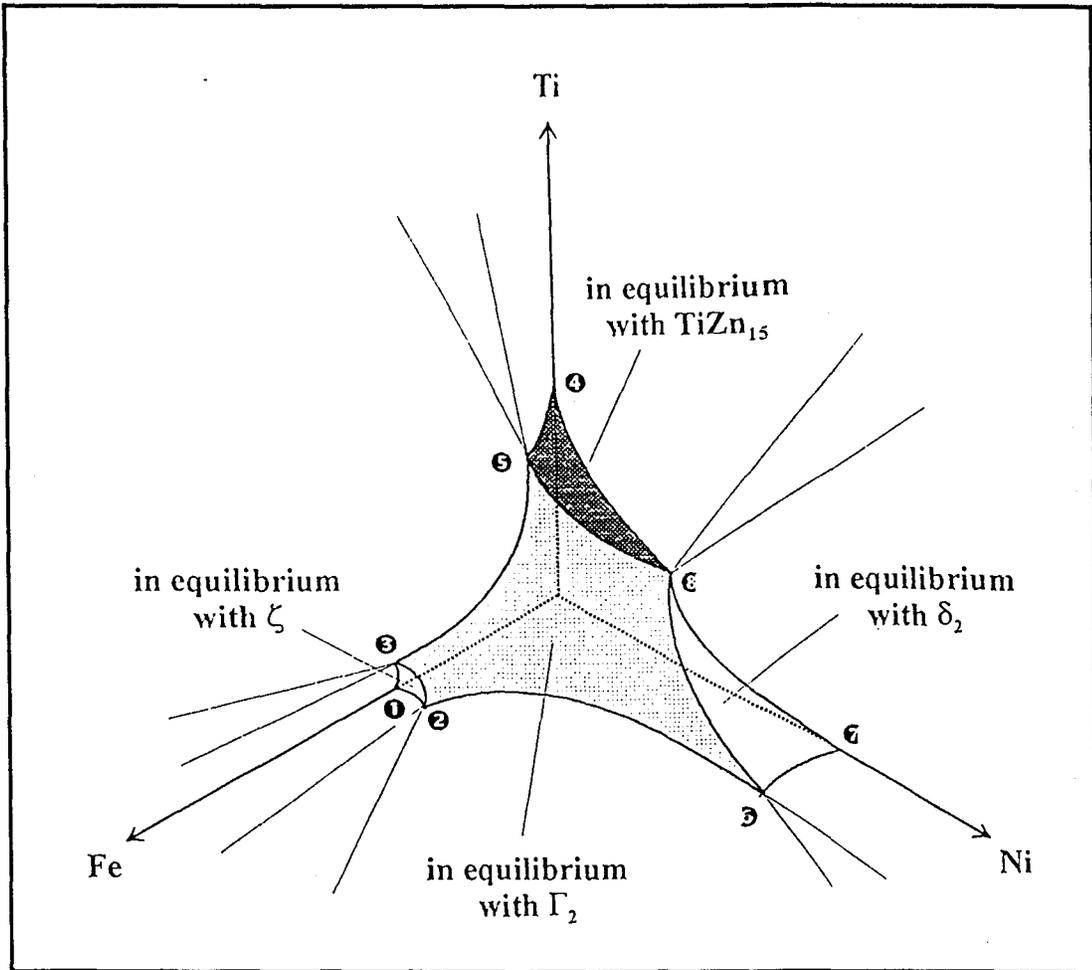


Fig. IV.19: Domaine liquide à 450°C.

Fig.IV.19: Liquid domain at 450 °C.

Tableau IV.C: Analyses chimiques.

Table IV.C: Chemical analysis.

Point	% en Fe	% en Ni	% en Ti
1	0,035	-	-
2	0,035	0,06	-
3	0,035	-	0,034
4	-	-	0,5
5	0,005	-	0,34
6	< 0,002	0,6	-
7	-	0,6	-
8	-	?	?

La phase Γ_2 est présente dans les trois systèmes ternaire Fe-Zn-Ti, Fe-Zn-Ni et Zn-Ti-Ni, formant ainsi une solution solide continue dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C.

Cette phases Γ_2 est en équilibre avec le composé δ_2 du système binaire Zn-Ni, avec les composés intermétalliques TiZn_3 , TiZn_7 et TiZn_{15} du système Zn-Ti, avec les phases Γ_1 , δ_1 et ζ du système Fe-Zn et avec les composés intermétalliques TiFe et TiFe_2 du système binaire Fe-Ti.

De plus, lors de la galvanisation d'alliages du système Ti-Ni, deux nouveaux équilibres ont été mis en évidence: Γ_2 -TiNi et Γ_2 -Ti₂Ni.

La phase liquide, quant à elle, est en équilibre avec le domaine Γ_2 , la phase ζ , le composé intermétallique TiZn_{15} et le composé δ_2 du système Zn-Ni.

CONCLUSIONS

La construction du système quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C, présentée sur la figure IV.18., peut paraître audacieuse. En effet, sur les quatre diagrammes ternaires nécessaires pour sa construction, deux seulement sont bien connus (Fe-Zn-Ni et Fe-Zn-Ti).

Le diagramme Zn-Ni-Ti était totalement inconnu lorsque nous avons débuté nos travaux et rien ne laissait prévoir l'existence d'une phase Γ_2 stable dans le ternaire puisque Γ_2 n'apparaissait dans aucun des trois binaires Zn-Ni, Ni-Ti et Ti-Zn. Or, la galvanisation d'alliages Ti-Ni en bains de zinc exempt de fer a conduit à mettre en évidence deux équilibres: Γ_2 -TiNi et Γ_2 -Ti₂Ni.

Dans le quaternaire, Γ_2 occupe, dans le coin riche en zinc un domaine s'appuyant sur les trois faces Zn-Ti-Ni, Fe-Zn-Ni et Fe-Zn-Ti du tétraedre Fe-Zn-Ti-Ni.

Les expériences ont montré que le nickel peut complètement se substituer au fer dans le composé Γ_2 . Ce résultat n'est pas surprenant car nombreux sont les composés intermétalliques dans lesquels le nickel peut se substituer plus ou moins totalement au fer, ces deux éléments, pratiquement de même taille étant de plus chimiquement voisin. Il est d'ailleurs vraisemblable (mais nous ne l'avons pas vérifié) que TiNi et FeTi, de même structure et de paramètres de maille voisins ($a_{\text{TiNi}}=0,3015$ nm et $a_{\text{FeTi}}=0,2976$ nm [8]), donnent une solution solide en toutes proportions.

Nos mesures nous ont donné quelques compositions de Γ_2 en équilibre avec d'autres phases mais elles ne nous permettent pas de donner avec précision le forme du domaine Γ_2 dans le tétraedre Fe-Zn-Ti-Ni.

Il ne faut de plus pas oublier que la galvanisation, effectuée à 450°C durant des temps relativement courts ne permettent d'obtenir que des équilibres métastables.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] G. Reumont, Thèse, Lille, 1990
- [2] G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot, *J. of Mat. Sci. Letters*, 14, 1995, pp 752-754
- [3] J. L. Murray, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 1991, pp 2874-2875
- [4] O. Kubaschewski, *Thermo Chemical Metallurgy*, Pergamon press, 1975
- [5] M. Hansen, Springer-Verlag DHG, Berlin, 1936, pp 936-969
- [6] P. Nash, Y.Y. Pan, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8 (5), 1987, pp 422-430
- [7] P. Perrot, G. Reumont, *J. of Phase Equilibria*, 15 (5), 1994, pp 479-482
- [8] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases*, Vol 3, ASM 1985

CONCLUSIONS GENERALES

Bien que le silicium soit considéré comme nécessaire lors de la fabrication des aciers industriels, il est généralement indésiré par les galvanisateurs car la réactivité entre l'acier et le zinc liquide change dramatiquement avec le pourcentage en silicium. Ce phénomène est bien illustré lorsque l'on mesure les épaisseurs des revêtements en fonction de la teneur en silicium. En effet, l'épaisseur atteint un maximum pour environ 0,07 % de silicium dans l'acier, ce qui a un effet dramatique sur l'adhérence du revêtement. Ce phénomène découvert par Sandelin en 1941 a récemment reçu une interprétation basée sur des études thermodynamique et cinétique. Ce modèle montre que pour les aciers Sandelin (0,07 %Si) la première étape de la réaction de galvanisation n'est pas gouvernée par la diffusion du fer en phase solide, mais par sa dissolution en phase liquide conduisant ainsi à une cinétique de réaction fonction linéaire du temps d'immersion. Dans ce cas, c'est le composé ζ du système fer-zinc, le plus riche en zinc, qui se forme le premier. Dans une seconde étape, la cinétique obéit à une loi en racine du temps d'immersion correspondant à une diffusion à l'état solide comme pour l'acier hypo-Sandelin.

Pour vérifier le rôle important de la phase liquide lors de la galvanisation d'aciers au silicium, nous avons utilisé la technique du dépôt de zinc en phase vapeur pour s'affranchir de la présence du liquide. Le transport de zinc en phase vapeur est obtenu à l'aide d'un four à gradient thermique à partir d'une source de zinc vers un substrat d'acier placé à une température plus importante. Le choix du gradient thermique contrôle ainsi l'activité du zinc à la surface de l'échantillon à recouvrir.

En imposant un potentiel de zinc vapeur très proche de celui du liquide, aucune différence de morphologie n'a été observée entre les différents revêtements, quelle que soit la teneur en silicium du substrat. La morphologie typique obtenue présente la succession des couches Γ_1 , Γ_2 et δ_1 du système fer-zinc (la phase ζ est absente dès que l'activité imposée est inférieure à l'unité).

D'autres expériences ont également été effectuées en imposant un potentiel de zinc vapeur égal à celui du liquide pendant des durées de dépôt plus courtes. Ainsi, pour une durée de 6 heures sur un acier hypo-Sandelin le substrat n'est pas encore complètement recouvert et l'unique couche qui apparaît a été identifiée au composé intermétallique Γ_1 du système fer-zinc. Ce résultat montre que c'est donc le composé intermétallique le plus riche en fer (Γ_1) qui se forme le premier en présence d'une phase vapeur, contrairement à la galvanisation. Ainsi, ces expériences de dépôt de zinc en phase vapeur confirment l'importance de la phase liquide lors de la galvanisation d'aciers au silicium, notamment sur l'interprétation du phénomène de Sandelin. De plus, cette étude fondamentale permet d'envisager le développement d'une nouvelle méthode de dépôt de zinc pour lutter contre la corrosion des aciers.

Dans la pratique industrielle, afin de lutter contre une mauvaise adhérence du revêtement de galvanisation, des procédés visant à utiliser des bains de zinc allié au titane ont été examinés.

Les résultats de galvanisation d'aciers en bain de zinc saturé en titane (0,5 %Ti) montrent que les revêtements présentent essentiellement les couches δ_1 et ζ , ainsi qu'une barrière de grosses mattes visibles à l'interface ζ -zinc liquide. La composition en titane de ces mattes est d'environ 4,5 at% alors qu'elle est négligeable dans les phases δ_1 et ζ . Pour préciser la nature et la morphologie de ces mattes, nous avons analysé les fonds de bain qui ont servi à la galvanisation de l'ensemble de nos échantillons. Deux types de mattes ont pu ainsi être identifiées:

- les premières sont identiques à celles observées dans les revêtement de galvanisation. La structure de ces mattes a été identifiée au composé Γ_2 du système fer-zinc avec une composition voisine de $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$

- les secondes ont été identifiées au composé intermétallique TiZn_{15} , exempt de fer, du système Zn-Ti.

Ces résultats nous ont conduits à présenter la partie riche en zinc du système ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C. Les domaines monophasés sont relatifs aux composés Γ_2 , δ_1 , ζ , TiZn_{15} et à la phase liquide. La solubilité du titane dans les composés intermétalliques δ_1 et ζ n'excède pas 0,4 %at. Par contre, ce système est caractérisé par une extension importante du domaine Γ_2 qui s'étend du binaire fer-zinc jusque vers les compositions voisines de celles des mattes. L'équilibre entre le composé δ_1 et le liquide n'existe pas à 450°C puisque le composé ζ est en équilibre à cette température avec les mattes de composition $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$. De plus, la phase liquide à 450°C peut se trouver en équilibre successivement avec les composés ζ - FeZn_{13} , Γ_2 - $\text{TiFe}_2\text{Zn}_{22}$ et TiZn_{15} suivant la composition en titane dans le bain de zinc liquide. Ce changement d'équilibre du liquide par addition de titane est donc à l'origine de la disparition du pic de Sandelin, mais il est également responsable d'une forte génération de mattes Γ_2 ou TiZn_{15} . Notons toutefois que la quantité de titane ajouté n'est pas toujours un critère suffisant pour provoquer ce changement d'équilibre du liquide, et on a vu que le mode de préparation d'un bain de zinc à la fois saturé en fer et en titane est très important.

Pour mieux comprendre les phénomènes liés à la présence du titane, le diagramme ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C a été établi dans sa totalité par des expériences de diffusion réalisées sur des alliages Fe-Ti. Différentes techniques de dépôts de zinc sur ces substrats Fe-Ti ont été entreprises: la galvanisation classique dans un bain de zinc liquide à 450°C et le dépôt de zinc en phase vapeur. De plus, les échantillons galvanisés ont été recuits pour faire diffuser le fer et le titane à l'intérieur des revêtements. Par ces méthodes, de nouveaux équilibres entre les phases ont ainsi été mis en évidence et les microanalyses permettent de délimiter chaque domaine

monophasé dans le ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C. La principale caractéristique de ce diagramme est la forte extension des domaines monophasés Γ_1 et Γ_2 à l'intérieur du triangle de Gibbs. Le domaine Γ_2 est le siège de plusieurs équilibres confirmant ainsi le rôle prépondérant que joue cette phase lors de la galvanisation en bain de zinc additionné de titane. De plus, lors des expériences menées sur le titane pur, nous avons reconsidéré le diagramme binaire Zn-Ti issu de la littérature. En effet, une couche monophasée et très homogène a été détectée, dont la composition TiZn_7 est comprise entre les compositions TiZn_5 et TiZn_{10} signalés par ailleurs dans la littérature. Nous proposons donc l'existence d'un nouveau composé TiZn_7 ce qui conduit à mettre en doute l'existence de TiZn_5 et TiZn_{10} .

Le rôle du titane sur le processus de galvanisation d'aciers est très similaire à celui du nickel. En effet, les diagramme ternaires Fe-Zn-Ti et Fe-Zn-Ni à 450°C présentent tout deux une extension du domaine Γ_2 générateur de mattes. L'enjeu industriel important que représente ces mattes nous ont amenés à étudier l'effet conjugué du titane et du nickel. Nos expériences, basées sur la galvanisation d'alliages Fe-Ti, Fe-Ni et Ti-Ni, nous ont conduits à proposer une ébauche du diagramme quaternaire Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C dans sa partie riche en zinc qui intéresse directement les galvanisateurs.

ANNEXES

A.1) TECHNIQUE D'ANALYSE

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

A.2) DIFFRACTION DES RAYONS X

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

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS comportant un goniomètre et une chambre Debye-Scherrer de 114 mm de diamètre. Le rayonnement utilisé correspond au doublet $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ du cobalt, travaillant sous 40 kV et de longueur d'onde moyenne $\lambda_{K\alpha} = 0,1790206$ nm, la raie $K\beta$ étant éliminée par un filtre de fer. Le rayonnement diffracté par l'échantillon est mesuré à l'aide d'un compteur à scintillations (NAI).

Un logiciel "DACO-MP" connecté à un ordinateur IBM PS effectue le comptage et gère le déplacement angulaire du goniomètre. Le logiciel DIFFRAC-AT de l'IBM PS permet non seulement de commander le DACO-MP en balayant de façon continue l'échantillon, mais aussi de stocker et de comparer les diffractogrammes obtenus. Les enregistrements fournissent directement la position angulaire 2θ de la loi de Bragg, la valeur des distances interatomiques d exprimées en Angström, le taux de comptage, mesuré au maximum d'une raie et l'intensité normalisée établie à la fin de l'enregistrement.

Les échantillons étudiés sont soit massifs, soit réduits en poudre. Les échantillons massifs sont généralement obtenus après polissage de la surface d'un revêtement.

Les spectres obtenus sont comparés aux fiches tirées de la bibliographies. Ces fiches indiquent la distance interatomique de chaque plan diffracté ainsi que leur intensité relative. Nous possédons les fiches de diffraction des rayons X des phases des systèmes binaires Fe-Zn, Zn-Ti et Fe-Ti, présentées plus loin.

Annexes

32-478

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: i

		d A	Int.	h k l		
Fe Zn 11 40		2.998	10	6	0	0
Iron Zinc		2.845	10	6	2	0
		2.742	10	5	3	3
		2.598	30	4	4	4
		2.519	30	5	5	1
Rad:	Lambda:	Filter:	d-sp:			
Cutoff:	Int: Visual	1/Icor:				
Ref: Bastin et al., Z. Metallkd., 65 656 (1974)		2.493	10	6	4	0
		2.404	60	6	4	2
		2.343	60	7	3	1
		2.197	60	7	3	3
		2.183	80	8	2	0
Sys: Cubic	S.G.: F-43m (216)	2.120	100	6	6	0
a: 17.98	b:	c:	A:	8	5	1
A:	B:	C:	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.		2.078	80	7	5	1
		2.064	40	6	6	2
		1.974	40	9	1	1
		1.962	30	8	4	2
Dx: 7.381	Dm:	SS/FOM: F30=15(.639,52)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:		1.918	30	6	6	4
		1.887	30	9	3	1
		1.836	30	8	4	4
		1.808	10	9	3	3
		1.764	20	10	2	0
Prepared from Zn-18% Fe melt, by heating pressed powder 380 C for 180 hours then 500 C for 139 hours. Termed \$VG'\$ phase by authors. Approximate range of composition 75.5 to 81 atomic % Zn at 300 C. Fe11Zn40 type. PSC: cF408. Mwt: 3229.52. Volume[CD]: 5812.58.		T.731	20	10	2	2
		1.671	5	10	4	0
		1.644	5	10	4	2
		1.624	5	11	1	1
		1.590	5	8	8	0

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.572	5	11 3 1	1.298	20	8 8 8	1.106	10	16 2 2
1.527	5	9 7 3	1.285	10	14 0 0	1.091	20	16 4 0
1.500	5	12 0 0	1.272	40	10 10 0	1.0847	20	15 5 5
1.479	5	12 2 0	1.262	30	13 5 3			
1.460	5	12 2 2	1.238	5	11 9 3			
1.377	10	11 7 1	1.224	40	14 4 2			
1.356	10	12 4 4	1.215	10	13 5 5			
1.344	10	13 3 1	1.191	30	14 4 4			
1.326	10	12 6 2	1.153	30	15 3 3			
1.315	20	13 3 3	1.141	5	12 10 2			

13-578

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: 0

		d A	Int.	h k l		
FeZn 7		2.23	90	0	0	2
Iron Zinc		2.14	100	1	0	1
		1.634	50	1	0	2
		1.390	60	1	1	0
		1.270	90	1	0	3
Rad: FeKa	Lambda: 1.9373	Filter:	d-sp:			
Cutoff:	Int:	1/Icor:				
Ref: Osawa, Ogawa, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 68 186 (1928); Bablick, H. et al., Z. Metallkd., 30 122 (1938)		1.180	90	1	1	2
		1.165	90	2	0	1
		1.120	60	0	0	4
		1.063	50	2	0	2
Sys: Hexagonal	S.G.: P6/**c					
a: 2.788	b:	c: 4.480	A:	C: 1.6069		
A:	B:	C:	Z: 0.22	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 6.220	Dm: 7.250	SS/FOM: F9=4(.227,11)				
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
0 assigned because of insufficient range of intensities. 89.27% Zn. Bablick, H. et al. Z. Metallk., 30 122 (1938) report: FeZn10. Reference reports: a=12.83, c=57.72 based on single-crystal data with Z=555 atoms β 8. PSC: hP1.76. Mwt: 513.51. Volume[CO]: 30.16.						

34-1314

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality:

	d Å	Int.	h	k	l
zeta-FeZn					
Iron Zinc	6.21	4	1	1	0
	4.117	3	-1	1	1
	3.693	3	1	1	1
	3.025	4	0	2	1
	2.769	10	-2	2	1
Rad: CuK α	Lambda: 1.54178	Filter:	d-sp:		
Cutoff:	Int:	I/Icor:			
Ref: Gellings, P. et al., Z. Metallkd., 70 315 (1979)	2.558	2	-4	0	1
	2.511	11	2	2	1
	2.442	27	-3	2	1
	2.248	14	-1	3	1
	2.228	8	1	1	2
Sys: Monoclinic	S.G.:				
a: 10.862	b: 7.608	c: 5.061	A: 1.4277	C: 0.6652	
A:	B: 100.53	C:	Z:	mp:	
Ref: Ibid.	2.188	60	3	2	1
	2.174	100	1	3	1
	2.160	50	-3	1	2
	2.123	88	-4	2	1
	2.113	40	2	0	2
Dx:	Dm:	SS/FOM: F21=5(.043,101)			
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:	2.085	49	0	2	2
	2.057	71	5	1	0
	1.986	15	1	2	2
	1.900	44	4	2	1
	1.787	18	-1	3	2
Synthesized by using the liquids-hot-pressing methods. Mwt: 121.23. Volume[CD]: 411.19.	1.721	9	-2	4	1

4- 831

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: *

	d Å	Int.	h	k	l
Zn					
Zinc	2.473	53	0	0	2
	2.308	40	1	0	0
	2.091	100	1	0	1
Zinc, syn	1.687	28	1	0	2
	1.342	25	1	0	3
Rad: CuK α 1	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:		
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 3.80			
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 16 (1953)	1.332	21	1	1	0
	1.237	2	0	0	4
	1.1729	23	1	1	2
	1.1538	5	2	0	0
	1.1236	17	2	0	1
Sys: Hexagonal	S.G.: P63/mmc (194)				
a: 2.665	b:	c: 4.947	A:	C: 1.8563	
A:	B:	C:	Z: 2	mp: 420 deg.	
Ref: Ibid.	1.0901	3	1	0	4
	1.0456	5	2	0	2
	0.9454	8	2	0	3
	0.9093	6	1	0	5
	0.9064	11	1	1	4
Dx: 7.14	Dm: 7.05	SS/FOM: F20=55(.018,20)			
ea:	nwB: 2.58	ey:	Sign:	2V:	
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 1 (1927)	0.8722	5	2	1	0
	0.8589	9	2	1	1
	0.8437	2	2	0	4
	0.8245	1	0	0	6
	0.8225	9	2	1	2
Color: Bluish white Pattern at 26 C. Sample from New Jersey Zinc Company, Sterling Hill, New Jersey, USA. CAS no.: 7440-66-6. Spectroscopic analysis shows faint traces of Pb, Cu, Mg, Si. Merck Index, 8th Ed., p. 1127. Mg type. Zinc group. PSC: hP2. Mwt: 65.38. Volume[CD]: 30.43.					

41-1283

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: C

				d A	Int.	h k l			
TiZn 16									
Titanium Zinc				5.878	3	0	0	2	
				5.724	1	0	2	0	
				5.621	1	1	1	1	
				5.147	1	0	2	1	
				3.226	2	2	0	2	
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: d-sp: Calculated									
Cutoff: Int: Calculated I/lcor: 2.107				3.200	4	2	2	0	
Ref: Calvert, L., Victoria, Australia, Private Communication, (1990)				3.088	4	2	2	1	
				2.9567	1	1	3	2	
				2.8622	2	0	4	0	
				2.8107	23	2	2	2	
Sys: Orthorhombic S.G.: Cmcm (63)									
a: 7.72 b: 11.449 c: 11.755 A: C:				2.7810	10	0	4	1	
A: B: C: Z: 4 mp:				2.6144	1	0	2	4	
Ref: Saillard, M. et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 37 224 (1981)				2.5107	13	3	1	0	
Dx: 6.994 Dm: SS/FOM: F30=918(.001,44)				2.4787	3	2	2	3	
				2.4553	3	3	1	1	
ea: nwb: ey: Sign: 2V:									
Ref:				2.3382	24	2	0	4	
				2.3113	28	0	4	3	
				2.3089	23	3	1	2	
Integrated intensities. TiZn16 type. C.O. Cell: a=11.449, b=11.755, c=7.720, a/b=0.9740, c/b=0.6567, S.G.=Bmcm (63). PSC: oC68. Mwt: 1093.98. Volume[CD]: 1038.98.				2.2564	80	2	4	1	
				2.2292	74	1	3	4	
				2.2068	7	1	1	5	
				2.1953	22	1	5	0	
				2.1747	69	0	2	5	
				2.1646	30	2	2	4	
				2.1580	21	1	5	1	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.1411	8	2 4 2	1.6709	2	2 2 6	1.3749	3	4 0 6
2.1336	17	3 3 0	1.6425	1	3 5 2	1.3732	1	2 0 8
2.1140	100	3 1 3	1.6243	1	1 1 7	1.3709	4	3 7 1
2.0565	21	1 5 2	1.5856	5	4 4 1	1.3670	1	0 6 6
2.0504	2	0 4 4	1.5800	3	3 3 5	1.3572	2	5 1 4
2.0055	34	3 3 2	1.5677	3	3 5 3, 2 6 3	1.3561	2	2 4 7
1.9830	10	2 4 3	1.5446	1	3 1 6	1.3501	2	1 3 8
1.9592	2	0 0 6	1.5440	3	4 4 2	1.3480	1	4 6 1
1.9376	14	1 3 5	1.5301	2	5 1 0	1.3443	3	0 8 3
1.9300	8	4 0 0	1.5075	1	1 3 7	1.3419	3	2 8 0
1.9152	1	1 5 3	1.4912	2	2 4 6	1.3354	3	2 2 8
1.9089	3	3 1 4	1.4870	2	2 2 7	1.3228	9	4 4 5, 1 7 5
1.9082	6	0 6 0	1.4816	1	0 6 5	1.3082	7	2 8 2
1.8947	1	2 2 5	1.4813	1	1 7 3	1.3019	8	3 7 3
1.8835	9	0 6 1	1.4784	4	2 6 4	1.2886	11	3 5 6
1.8738	1	3 3 3	1.4694	3	0 0 8	1.2885	5	2 6 6
1.8536	11	0 2 6	1.4617	1	1 5 6	1.2868	15	5 3 4
1.8289	3	4 2 0	1.4435	1	4 2 5	1.2867	18	6 0 0, 0 8 4
1.8108	5	2 4 4	1.4431	1	3 3 6	1.2822	4	4 6 3
1.8071	9	4 2 1	1.4311	3	0 8 0	1.2802	4	5 5 0
1.7470	3	2 0 6	1.4232	4	0 2 8	1.2797	3	1 1 9
1.7463	3	4 2 2	1.4208	1	5 3 1	1.2726	7	5 5 1
1.7161	1	3 1 5	1.3958	4	3 1 7	1.2682	11	3 1 8
1.6928	1	3 5 1	1.3832	8	3 5 5, 2 6 5	1.2553	1	6 2 0
1.6927	1	2 6 1	1.3804	1	3 7 0	1.2552	1	1 9 0

41-1283

CONTINUED

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: C

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.2508	4	5 5 2	1.1404	2	3 9 0	1.1073	3	1 9 5
1.2494	4	3 7 4	1.1357	5	2 4 9	1.1034	1	2 2 10
1.2482	1	6 2 1	1.1351	2	3 9 1	1.0978	1	7 1 0
1.2393	1	1 7 6	1.1284	2	3 7 6	1.0976	1	2 10 0
1.2369	2	4 2 7	1.1282	5	4 8 2			
1.2226	6	5 3 5	1.1243	1	5 5 5			
1.2224	3	0 8 5	1.1242	2	6 4 3			
1.2102	2	3 3 8	1.1238	2	0 10 2			
1.2093	1	2 2 9	1.1225	5	1 5 9			
1.1984	1	3 5 7	1.1195	1	3 9 2			
1.1983	2	2 6 7	1.1177	1	5 7 1			
1.1903	2	3 7 5	1.1155	2	4 6 6			
1.1786	1	6 0 4	1.1146	4	3 5 8, 2 6 8			
1.1755	3	0 0 10	1.1140	2	3 3 9			
1.1691	3	4 0 8	1.1074	8	6 2 5			

17-674 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database		Quality: 0		
		d Å	Int.	h k l
Zn Ti 5				
Titanium Zinc		3.86	50	
		2.712	100	
		1.403	100	
		1.213	100b	
		1.198	100	
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:				
Cutoff: Int: Visual I/Icor:		1.073	100	
Ref: Heine, Zwicker, Z. Metallkd., 53 380 (1962)		0.966	50	
		0.929	100	
		0.812	100	
		0.796	100	
Sys: S.G.:				
a:	b:			
A:	B:			
Ref:	C:			
	Z:	0.789	100	
	mp:			
Dx: Dm: SS/FOM:				
ea: nwB: ey: Sign: 2V:				
Ref:				
0 assigned because unindexed. TiZn5 + TiZn15 phases coexist with Zn-9 Wt.% Ti alloy. Mwt: 374.80.				

7- 98 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database		Quality:		
		d Å	Int.	h k l
TiZn 3				
Titanium Zinc		3.93	30	1 0 0
		2.79	30	1 1 0
		2.26	100	1 1 1
		1.96	80	2 0 0
		1.75	30	2 1 0
Rad: CuKα Lambda: 1.542 Filter: Ni d-sp:				
Cutoff: Int: Visual I/Icor:		1.60	30	2 1 1
Ref: Pietrokowsky, J. Met., 219 (1954)		[1.388]	80	2 2 0
		1.312	30	3 0 0
		1.235	30	
		1.184	80	3 1 1
Sys: Cubic S.G.: Pm3m (221)				
a: 3.9322	b:			
A:	B:			
Ref: Ibid.	C:			
	Z:	1		
	mp:			
Dx: 6.665	Dm:			
	SS/FOM:	F14=5(.128,20)		
ea: nwB: ey: Sign: 2V:				
Ref:				
AuCu3 type. *Probably high due to absorption. PSC: cP4. Mwt: 244.04. Volume[CD]: 60.80.				

Annexes

7- 116

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality:

		d A	Int.	h k l
TiZn 2				
Titanium Zinc		4.38	60	1 0 0
		4.08	40	0 0 2
		3.85	40	1 0 1
		2.54	40	1 1 0
		2.31	70	1 0 3
Rad: CoKa	Lambda: 1.7902	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int: Visual	1/Icor:		
Ref: Pietrokowsky, J. Met., 6 219 (1954)		2.19	20	2 0 0
		2.15	100	1 1 2
		2.12	100	2 0 1
		2.04	40	0 0 4
		1.93	60	2 0 2
Sys: Hexagonal	S.G.: P63/mmc (194)			
a: 5.064	b:	c: 8.210	A:	C: 1.6212
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.		1.85	40	1 0 4
		1.71	40	2 0 3
		1.66	20	2 1 0
Dx: 6.508 Dm:		1.419	60	2 1 3
SS/FOM: F25=2(.189,62)		1.379	60	3 0 2
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:		1.312	70	2 0 5
		1.291	50	2 1 4
		1.270	70	2 2 0
Sample prepared by heating Ti and Zn. Filter is Fe2O3. MgZn2 type. PSC:		1.159	60	2 0 6
hP12. Mwt: 178.66. Volume[CD]: 182.33.		1.115	60	3 1 3
		1.090	60	3 0 5
		1.079	70	2 2 4
		1.061	40	4 0 2
		1.045	40	3 1 4
		0.9464	60	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.9347	100							
0.9300	70	2 0 8						
0.9131	80							

17-673

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: 0

		d A	Int.	h k l
Zn Ti 0.69 0.31				
Titanium Zinc		2.22	100	
		1.932	80	
		1.370	80	
		1.174	80	3 1 1
		1.123	50	2 2 2
Rad: CuKa	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Visual	1/Icor:		
Ref: Heine, Zwicker, Z. Metallkd., 53 380 (1962)		0.977	20	4 0 0
		0.896	80	3 3 1
		0.875	80	4 2 0
Sys: Cubic	S.G.: Pm3m (221)			
a: 3.908	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	mp:
Ref: Ibid.				
Dx: 6.673	Dm:	SS/FOM: F5=1(.251,17)		
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:
Ref:				
25 wt.% Ti. AuCu3 type. PSC: cP4. Mwt: 59.96. Volume[CD]: 59.68.				

17-671

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: 0

Zn Ti 0.68 0.32		d A	Int.	h k l	
Titanium Zinc		4.23	20		
		4.04	20		
		3.77	20		
		2.285	80		
		2.111	100b		
Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:		2.021	50		
Cutoff: Int: Visual I/Icor:		1.909	80		
Ref: Heine, Zwicker, Z. Metallkd., 53 380 (1962)		1.697	50		
		1.646	50		
		1.403	80		
Sys: S.G.:					
a:	b:	c:	A:	C:	
A:	B:	C:	Z:	mp:	
Ref:					
			1.350	20	
			1.304	80	
			1.260	80	
Dx:	Dm:	SS/FOM:	1.201	20	
			1.151	80	
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
			1.123	20	
			1.084	50	
			1.073	50	
0 assigned because unindexed. 25.7 wt.% Ti. Mwt: 59.79.		0.956	20		
			0.931	80	
			0.927	50	
			0.909	80	
			0.853	80	
			0.843	50	
			0.836	50	

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
0.814	50		0.795	50				
0.810	50		0.784	80				
0.808	50		0.776	50				
0.800	50							
0.797	50							

17-672

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality:

Zn Ti 0.6 0.4		d A	Int.	h k l	
Titanium Zinc		3.23	20		
		2.252	100b	1 1 0	
		1.823	20	1 1 1	
		1.579	50	2 0 0	
		1.3994	50	2 1 0	
Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:		1.2890	100	2 1 1	
Cutoff: Int: Visual I/Icor:		1.1170	50	2 2 0	
Ref: Heine, Zwicker, Z. Metallkd., 53 380 (1962)		0.9980	80	3 1 0	
		0.9510	10	3 1 1	
		0.9100	50	2 2 2	
Sys: Cubic S.G.: Pm3m (221)					
a: 3.15	b:	c:	A:	C:	
A:	B:	C:	Z: 2	mp:	
Ref: Ibid.					
			[0.8740]	50	3 2 0
			0.8420	100	3 2 1
Dx: 6.204	Dm:	SS/FOM: F11=4(.228,13)			
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:	
Ref:					
32.2 wt.% Ti. Phase coexistent with TiZn ₂ . Higher angle intensities enhanced by absorption. CLCs type. PSC: cP2. Mwt: 58.39. Volume[CD]: 31.26.					

5- 682

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality: f

	d Å	Int.	h k l
Ti			
Titanium	2.557	30	1 0 0
	2.342	26	0 0 2
	2.244	100	1 0 1
	1.726	19	1 0 2
	1.475	17	1 1 0
Rad: CuKα1 Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:			
Cutoff: Int: Diffractometer I/lcor: 1.820	1.332	16	1 0 3
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 4 (1954)	1.276	2	2 0 0
	1.247	16	1 1 2
	1.233	13	2 0 1
	1.1708	2	0 0 4
Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)			
a: 2.950 b: c: 4.686 A: C: 1.5885	1.1220	2	2 0 2
A: B: C: Z: 2 mp:	1.0653	3	1 0 4
Ref: Ibid.	0.9895	6	2 0 3
	0.9458	11	2 1 1
Dx: 4.504 Dm: SS/FOM: F21=20(.045,23)	0.9175	10	1 1 4
ea: nwB: ey: Sign: 2V:			
Ref:	0.8927	4	2 1 2
	0.8796	4	1 0 5
	0.8634	2	2 0 4
	0.8514	4	3 0 0
	0.8211	12	2 1 3
Color: Dark gray			
X-ray pattern at 25 C. Sample from New Jersey Zinc Company. CAS no.: 7440-32-6. Prepared by the iodide process. Spectroscopic analysis: 0.02% Al; 0.012% Fe, Mn; 0.006% Mo; 0.004% N; 0.0025% Mg; 0.002% Cu. Merck Index, 8th Ed., p. 1054. Mg type. PSC: hP2. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.32.	0.8005	9	3 0 2

15-336

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality:

	d Å	Int.	h k l
Fe Ti			
2			
Iron Titanium	4.133	10	1 0 0
	3.889	10	0 0 2
	3.649	10	1 0 1
	2.388	30	1 1 0
	2.199	100	1 0 3
Rad: CrKα Lambda: 2.2909 Filter: d-sp: D.S. -114.6			
Cutoff: Int: I/lcor:	2.068	10	2 0 0
Ref: Speich, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 224 850 (1962)	2.038	100	1 1 2
	1.998	100	2 0 1
	1.947	30	0 0 4
	1.828	30	2 0 2
Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)			
a: 4.785 b: c: 7.799 A: C: 1.6299	1.760	10	1 0 4
A: B: C: Z: 4 mp:	1.620	10	2 0 3
Ref: Ibid.	1.382	10	3 0 0
	1.341	60	2 1 3
Dx: 6.855 Dm: SS/FOM: F18=5(.126,29)	1.302	60	3 0 2
ea: nwB: ey: Sign: 2V:			
Ref:	1.247	60	2 0 5
	1.223	10	2 1 4
	1.196	60	2 2 0
Fe 6.7 at.% (5.8 wt.%) annealed at 700 C for 100 hours. Laves phase. FeTi2 is in equilibrium with Fe at annealing temperature. MgZn2 type. PSC: hP12. Mwt: 159.59. Volume[CD]: 154.64.			

19-636

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1992 PDF-2 Sets 1-42 database

Quality:

	d Å	Int.	h	k	l
FeTi	2.097	100	1	1	0
Iron Titanium	1.485	40	2	0	0
	1.214	80	2	1	1
	1.052	30	2	2	0
	0.941	70	3	1	0
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp: D.S. -114.6					
Cutoff: Int: 1/lcor:	0.859	30	2	2	2
Ref: Dwight, Met. Div., Argonne Nat. Lab., Argonne, Illinois, USA, Private Communication, (1965)	0.795	100	3	2	1
Sys: Cubic S.G.: Pm3m (221)					
a: 2.976 b: c:					
A: B: C:					
Ref: Dwight, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 215 283 (1959)					
Dx: 6.536 Dm: SS/FOM: F7=6(.092,13)					
ea: nWB: ey: Sign: 2V:					
Ref:					
ClCs type. PSC: cP2. Hwt: 103.75. Volume[0]: 26.36.					

RESUME-ABSTRACT

RESUME

Le phénomène de Sandelin, se traduisant par une surépaisseur des revêtements lors de galvanisation d'aciers au silicium, s'explique par la réactivité du substrat avec le zinc liquide. Par des expériences de dépôt de zinc en phase vapeur, ce phénomène disparaît. En fait, lors de la réaction entre la vapeur de zinc et le substrat ferreux, le premier composé intermétallique qui se forme peut accepter une plus grande quantité de silicium que le composé qui précipite le premier lors du processus classique de galvanisation. Pour résoudre ces problèmes des surépaisseurs, une solution possible est l'ajout de titane dans le bain de zinc liquide. Pour comprendre les phénomènes liés à la présence du titane, le diagramme de phase ternaire Fe-Zn-Ti à 450°C a été établi par des expériences de diffusion réalisées sur des alliages Fe-Ti. Trois types de couple de diffusion ont été utilisés: solide/solide, solide/liquide et solide/vapeur à pression contrôlée. La réaction solide-liquide donne directement le coin riche en zinc du diagramme en relation avec le processus de galvanisation. Les analyses des différentes phases obtenues dans chaque revêtement conduisent à de nouveaux équilibres dans le système Fe-Zn-Ti à 450°C. Le nickel et le titane jouant un rôle similaire lors de la réaction acier-zinc liquide, une approche du système quaternaire expérimental Fe-Zn-Ti-Ni à 450°C est déterminée par galvanisation d'alliages Fe-Ti, Fe-Ni et Ti-Ni. Le but est d'étudier l'effet conjugué du titane et du nickel sur la formation des mattes en galvanisation.

Mots clés: Galvanisation, Dépôt en phase vapeur, Diffusion, Diagrammes de phases.

ABSTRACT

The Sandelin phenomenon, leading to overthicknesses during the galvanization of silicon steel, is due to the reactivity of the substrate with molten zinc. By zinc vapour deposition, this phenomenon disappears. In fact, during the zinc vapour-substrate reaction, the first intermetallic compound which forms has a larger silicon content than that of the compound which precipitates first during the classical galvanizing process. In order to overcome this problem of overthicknesses, one solution is to add titanium in the zinc bath. For understanding this phenomenon, the ternary phase system at 450°C was investigated using diffusion experiments. Three kinds of diffusion couples were used: solid/solid, solid/liquid and solid/vapour under controlled pressure. The solid-liquid reaction gives accurately the zinc rich corner of the diagram in connection with galvanization. The analysis of the different phases in each coating leads to new equilibria in the Fe-Zn-Ti system at 450°C. According to the similar role of nickel and titanium during the steel-liquid zinc reaction, an approach of the experimental quaternary Fe-Zn-Ti-Ni system at 450°C is determined when galvanizing Fe-Ti, Fe-Ni and Ti-Ni alloys. The topics is to study the conjugated effect of titanium and nickel on the dross formation during galvanizing.

Key words: Galvanizing, Phase vapour deposition, diffusion, Phases diagrams.

