

N° d'ordre : 2066

THESE

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

Spécialité Sciences des Matériaux

par

Olivier MORIAU



**ETUDE ET OPTIMISATION DU MATERIAU "ACIER GALVANISE"
EN TERMES DE CAPACITE D'AMORTISSEMENT ET
DE RESISTANCE A LA CORROSION SOUS CONTRAINTE**

Soutenu le 30 Septembre 1997 devant la commission d'examen :

J. FOCT	Professeur à l'USTL, Président et Directeur du travail
J. WOIRGARD	Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Poitiers, Rapporteur
R. MORANCHO	Professeur à l'INP Toulouse, Rapporteur
G. REUMONT	Maître de conférences à l'USTL, Co-Directeur du travail
J.-B. VOGT	Professeur à l'ENSCL, Examineur
A. GURLIAT	Directeur R & D MATRA Automobile, Examineur
M. RECOUVREUR	Direction R & D MATRA Automobile, Examineur

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'URA 234 de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, en collaboration avec la société MATRA Automobile, sous la direction de Monsieur le professeur J. FOCT, que je remercie de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je lui exprime également ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli avec bienveillance dans son laboratoire, intégré dans son équipe de recherche et de m'avoir permis de travailler sur un sujet impliquant plusieurs chercheurs. Je lui suis enfin très reconnaissant pour l'intérêt permanent qu'il a porté à cette étude, mais aussi pour la confiance qu'il m'a témoignée au sein du laboratoire.

Je remercie Monsieur R. MORANCHO, professeur à l'INP Toulouse et Monsieur J. WOIRGARD, directeur de Recherche CNRS à l'Université de Poitiers, pour l'attention manifestée à ce mémoire et leur participation au jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements pour leur participation au jury à Monsieur A. GURLIAT, directeur Recherche & Développement et Monsieur M. RECOUVREUR, responsable applications à la direction R&D de la société MATRA Automobile, qui ont été tout au long de cette étude des interlocuteurs actifs, me faisant bénéficier pleinement de leurs compétences.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Monsieur le professeur J.-B. VOGT et Guy REUMONT, co-directeur du travail, qui m'ont encadré durant ces trois années, s'investissant sans compter pour ma formation scientifique par le partage de leurs qualités de chercheur. Je suis persuadé que les conclusions scientifiques et industrielles très intéressantes de ces travaux, sont réellement dues à un véritable travail d'équipe mêlé à de sincères rapports humains. A ce titre, je leur exprime ma plus profonde reconnaissance.

J'adresserai finalement mes remerciements à tous les chercheurs, les techniciens et les employés du laboratoire ainsi qu'à toutes les personnes extérieures qui m'ont soutenu durant ces trois années.

SOMMAIRE

Introduction générale	9
Chapitre I: Influence du revêtement de galvanisation sur le comportement en corrosion sous contrainte d'un acier galvanisé au trempé	13
Introduction.....	15
I.1. Généralités sur la Corrosion Sous Contrainte (C.S.C.)	17
I.1.1. Phénomène synergique.....	17
I.1.2. Principaux mécanismes liés à la C.S.C.....	17
I.1.3. Aspect original de l'étude.....	18
I.2. Procédure expérimentale	21
I.2.1. Matériau.....	21
I.2.2. Environnement corrosif.....	22
I.2.3. Sollicitation mécanique: l'essai de traction lente.....	23
I.2.4. Microscopie Electronique à Balayage.....	25
I.3. Résultats expérimentaux en milieu aéré	27
I.3.1. Sensibilité à la C.S.C. de l'acier galvanisé à potentiel libre.....	27
I.3.2. Caractérisation de l'endommagement à potentiel libre.....	29
I.3.3. Influence d'un potentiel cathodique sur le comportement en C.S.C. de l'acier non galvanisé.....	33
I.3.4. Influence d'un revêtement sans intermétalliques.....	34
I.4. Interprétation de l'amorçage de la fissuration de l'acier à potentiel libre	37
I.4.1. Endommagement mécanique du revêtement.....	37
I.4.2. Evolution des phénomènes électrochimiques.....	37
I.4.3. Influence des caractéristiques mécaniques de l'acier.....	40

Conclusions.....	43
Références bibliographiques du chapitre I.....	45
Chapitre II: Contribution du revêtement de galvanisation à la capacité d'amortissement d'un acier galvanisé au trempé.....	47
Introduction.....	49
II.1. <u>Capacité d'amortissement: propriété physique du matériau.....</u>	51
II.1.1. Définitions.....	51
II.1.2. Principaux mécanismes liés à l'amortissement.....	52
II.1.3. Matériaux à Haute Capacité d'Amortissement.....	53
II.2. <u>Procédure expérimentale.....</u>	57
II.2.1. Matériau: acier plat galvanisé au trempé à 450°C.....	57
II.2.2. Techniques expérimentales de mesure de la capacité d'amortissement.....	58
II.2.3. Paramètres relatifs au cadre industriel de l'étude.....	60
II.3. <u>Capacité d'Amortissement de l'acier classique galvanisé.....</u>	63
II.3.1. Influence de l'amplitude de déformation et de la température en torsion.....	63
II.3.2. Influence des paramètres fréquence et température en flexion 3 points.....	64
II.3.3. Interprétation.....	65
II.4. <u>Modélisation.....</u>	67
II.4.1. Modèle linéaire de Berry.....	67
II.4.2. Evaluation de la Capacité d'Amortissement intrinsèque du revêtement.....	69
II.4.3. Origine des sources de dissipation d'énergie au sein du revêtement.....	70
Conclusions	73

Références bibliographiques du chapitre II.....	75
Chapitre III: Optimisation du matériau "acier galvanisé" par l'étude de substrats	
Fer-Manganèse à haute capacité d'amortissement.....	77
Introduction.....	79
III.1. <u>Constituants du système binaire Fer-Manganèse.....</u>	81
III.1.1. Influence de la teneur en Manganèse sur la microstructure des alliages Fe-Mn	
III.1.2. Influence de la teneur en Manganèse sur la transformation martensitique.....	82
III.1.3. Influence de la teneur en Manganèse sur les caractéristiques mécaniques des alliages Fe-Mn.....	84
III.1.4. Influence de la Martensite ϵ sur la Capacité d'Amortissement.....	86
III.2. <u>Etude microstructurale des alliages Fe-Mn testés.....</u>	89
III.2.1. Elaboration des alliages Fe-16%Mn et Fe-18%Mn (% en masse).....	89
III.2.2. Métallographie et analyse en diffraction des rayons X de l'alliage Fe-16%Mn.	89
III.2.3. Métallographie et analyse en diffraction des rayons X de l'alliage Fe-18%Mn.	91
III.2.4. Discussion.....	92
III.3. <u>Mesures de la capacité d'amortissement des alliages Fe-(16 et 18)%Mn.....</u>	95
III.3.1. Caractérisation de la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn à température ambiante.....	95
III.3.2. Influence des paramètres fréquence et température.....	97
III.3.3. Interprétation de l'influence de la température.....	99
III.4. <u>Influence de la quantité de martensite ϵ sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn.....</u>	101
III.4.1. Influence d'un traitement thermique cyclique sur la microstructure.....	101
III.4.2. Influence d'un traitement thermique cyclique sur la capacité d'amortissement	
III.4.3. Influence d'un écrouissage.....	104

III.4.4. Conditions d'optimisation du substrat Fe-18%Mn.....	108
Conclusions.....	109
Références bibliographiques du chapitre III.....	111
Chapitre IV: Maîtrise du processus de galvanisation à 450°C d'alliages à forte teneur en Mn et mesure de leur capacité d'amortissement après galvanisation.....	113
Introduction.....	115
IV.1. <u>Systèmes ternaires Fe-Zn-Mn et Fe-Zn-Ni à 450°C.....</u>	117
IV.1.1. Influence de la teneur en Mn sur la galvanisabilité des alliages Fe-Mn à 450°C	
IV.1.2. Procédé industriel de galvanisation: Technigalva Zn-0,06%Ni.....	118
IV.1.3. Analyse du problème relatif au processus de galvanisation des alliages Fe-(~15%)Mn.....	119
IV.2. <u>Étude de la réaction de galvanisation d'un alliage Fe-15%Mn en bain de Zn-Ni.....</u>	121
IV.2.1. Analyse des intermétalliques du revêtement obtenu.....	121
IV.2.2. Cinétiques de croissance du revêtement en bain de Zn-Ni.....	122
IV.2.3. Cinétiques de croissance des intermétalliques en bain de Zn-Ni.....	124
IV.3. <u>Approche du coin riche en zinc du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C.....</u>	127
IV.3.1. Influence du manganèse de l'alliage sur la réaction de galvanisation.....	127
IV.3.2. Analyse des revêtements obtenus aux temps longs.....	127
IV.3.3. Représentation du coin riche en zinc du système quaternaire à 450°C.....	128
IV.4. <u>Capacité d'amortissement des alliages Fe-16%Mn et Fe-18%Mn galvanisés.....</u>	131
IV.4.1. Influence du procédé de galvanisation sur la microstructure des alliages.....	131
IV.4.2. Mesure de la capacité d'amortissement des alliages galvanisés à température ambiante.....	132

IV.4.3. Influence des paramètres fréquence et température en flexion 3 points.....	134
IV.4.4. Contribution du revêtement.....	136
Conclusions.....	139
Références bibliographiques du chapitre IV.....	141
Conclusions générales.....	143
Annexes.....	149
Annexe 1: Viscoanalyseur METRAVIB.....	151
Annexe 2: Cartographie rigidité-amortissement.....	155
Annexe 3: Classification des métaux et alliages.....	157
Resumé- Abstract.....	159

INTRODUCTION GENERALE

La galvanisation est un traitement de surface de l'acier visant à le protéger contre la corrosion. Deux techniques peuvent être rencontrées: la galvanisation continue, qui est utilisée par exemple pour la protection de tôles ou de profilés, et la galvanisation à façon (ou au trempé) qui concerne des pièces de sécurité de géométrie variée. La galvanisation à façon sous-entend l'immersion des pièces d'acier dans un bain de zinc liquide. Cette technique est notamment utilisée par MATRA Automobile, qui galvanise l'intégralité du châssis du "Renault Espace" à Romorantin dans des cuves de 200 tonnes de capacité.

L'industrie de la galvanisation devant s'adapter sans cesse à l'évolution des nuances d'aciers afin d'obtenir des revêtements de qualité, le Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille a acquis dans ce domaine une grande expérience à travers de nombreuses études, concernant l'influence de l'addition d'éléments d'alliages comme l'aluminium, le nickel, le manganèse ou le titane au bain de zinc liquide. Ces études ont permis la détermination de diagrammes ternaires Fe-Zn-X à 450°C, température usuelle de galvanisation. En regard de cette expérience thermodynamique, s'est développé un intérêt pour la détermination des caractéristiques mécaniques de l'acier galvanisé ou du revêtement lui même.

Les travaux exposés dans la suite de ce mémoire intègrent justement cette optique et proposent d'étudier le rôle du revêtement de galvanisation sur deux propriétés mécaniques de l'acier galvanisé: la résistance à la corrosion sous contrainte sous sollicitation monotone et la capacité d'amortissement sous sollicitation dynamique.

En regard des résultats obtenus, l'accent sera porté par la suite, sur l'optimisation du matériau "acier galvanisé" vis à vis de sa capacité d'amortissement. Caractériser la capacité d'amortissement de l'acier galvanisé rejoint un thème de recherche actuellement prioritaire des constructeurs automobiles: le gain de masse. En effet, l'optimisation de certaines propriétés physiques ou mécaniques va souvent à l'encontre d'autres propriétés recherchées ou souhaitées. C'est ainsi qu'insonorisation rime assez mal avec gain de masse. Ainsi, afin d'augmenter le confort en minimisant les vibrations mécaniques issues du moteur, des matériaux amortissants sont ajoutés entre le châssis et l'habitacle, ce qui a cependant pour effet d'allourdir le véhicule.

L'objectif de ces travaux est d'aboutir à l'implantation d'alliages à fort amortissement dans l'industrie automobile, afin d'utiliser leur capacité d'amortissement intrinsèque et de les substituer aux techniques d'amortissement actif.

L'étude de l'acier galvanisé en corrosion sous contrainte peut paraître paradoxale pour un matériau protégé contre la corrosion, mais ce phénomène synergique peut entraîner parfois un comportement inattendu, qui sera caractérisé dans le premier chapitre.

Le second chapitre s'intéresse à la caractérisation de la capacité d'amortissement de l'acier bas carbone galvanisé au trempé, dont la contribution du revêtement sera très intéressante à analyser.

Le troisième chapitre présentera ensuite l'étude de substrats Fer-Manganèse récemment étudiés pour leur haute capacité d'amortissement, et le quatrième chapitre étudiera le processus de galvanisation à 450°C de ces alliages. Cette dernière partie sera également complétée par les mesures de capacité d'amortissement de ces substrats galvanisés à 450°C.

CHAPITRE I

**INFLUENCE DU REVÊTEMENT DE GALVANISATION SUR LE
COMPORTEMENT EN CORROSION SOUS CONTRAINTE
D'UN ACIER FERRITIQUE GALVANISE AU TREMPE.**

INTRODUCTION

La galvanisation à façon désigne l'immersion de produits finis en acier dans un bain de zinc allié à la température de 450°C en vue d'obtenir un revêtement essentiellement constitué des composés intermétalliques du système Fe-Zn-X (élément d'alliage présent dans le bain). L'épaisseur du revêtement recherchée en galvanisation industrielle varie de 40 à 150 µm selon l'utilisation et ne dépend que de la durée d'immersion (de l'ordre de quelques minutes).

Le caractère de l'étude peut sembler paradoxal étant donné le rôle protecteur du revêtement de galvanisation contre la corrosion; d'ailleurs là est sans doute la raison du peu d'informations trouvées dans la littérature.

La corrosion sous contrainte (C.S.C.) est un processus d'endommagement d'un matériau qui intervient sous l'action conjointe d'une sollicitation mécanique monotone et d'un environnement corrosif. Ce phénomène synergique est parfois responsable de dommages bien plus néfastes que ceux engendrés par l'application indépendante ou successive de la sollicitation et de l'environnement. Ainsi la fissuration par C.S.C. est souvent la cause de ruptures prématurées de pièces en service.

L'objectif de ce premier chapitre consiste à interpréter l'influence du revêtement de galvanisation sur le comportement en C.S.C. en milieu chloruré aéré (eau + NaCl à 30 g/l) d'un acier ferritique industriel, connu pour son absence de sensibilité à potentiel libre. L'environnement choisi est classique en C.S.C., car il est très proche des conditions rencontrées en présence d'eau de mer.

Après une présentation générale de la C.S.C., le couple matériau / environnement et la procédure expérimentale axée sur une analyse à deux échelles, macroscopique et microscopique, seront décrits. Les résultats expérimentaux en milieu aéré seront ensuite présentés et l'interprétation de la fissuration observée dans certaines conditions bien particulières, conclura ce chapitre.

I.1.GÉNÉRALITÉS SUR LA CORROSION SOUS CONTRAINTE (C. S. C.)

I.1.1. Phénomène synergique

En C.S.C., le comportement d'un matériau métallique est gouverné par l'action de divers paramètres électrochimiques et mécaniques qui caractérisent respectivement les effets de l'environnement corrosif et de la sollicitation mécanique par rapport à sa microstructure. La fissuration par C.S.C. est la conséquence d'un effet de synergie entre un endommagement mécanique et un endommagement électrochimique très localisé, en pointe de fissure par exemple. Elle conduit généralement à une rupture différente de celle obtenue sans effet d'environnement, qui peut être intergranulaire ou transgranulaire.

La sensibilité à la C.S.C. s'étudie à deux échelles: l'une macroscopique à travers un essai mécanique qui traduit la sensibilité du matériau à la C.S.C., et l'autre microscopique par des observations en Microscopie Electronique à Balayage des faciès de rupture des échantillons. Les détails microfractographiques couplés aux conditions électrochimiques de l'essai permettent ainsi d'approcher les mécanismes de fissuration de C.S.C., qui sont cependant très nombreux et fortement sujet à controverse.

I.1.2. Principaux mécanismes liés à la C.S.C.

L'objectif de ce chapitre n'étant pas de valider tel mécanisme de fissuration par rapport à un autre, une description générale et simplifiée des deux grands types de mécanismes demeure suffisante, d'autant plus que ces mécanismes sont aujourd'hui répertoriés dans plusieurs revues récentes [1-3]. Ils peuvent être en effet regroupés en deux classes distinctes correspondant aux deux réactions électrochimiques principales, qui ont lieu en solution aqueuse [4].

Aux réactions anodiques ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) sont associés des mécanismes basés sur la dissolution anodique et à la réaction cathodique de réduction du proton ($2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$), des mécanismes évoquant la Fragilisation Par l'Hydrogène. Bien que ces deux réactions soient toujours couplées en solution aqueuse, les mécanismes associés sont généralement bien dissociés.

Les principaux mécanismes d'avancée de fissure basés sur la dissolution anodique sont le mécanisme de dissolution anodique localisée par rupture de film [5] et le clivage ou la plasticité induite par dissolution anodique [6-9].

En ce qui concerne les mécanismes liés aux effets de l'hydrogène, peuvent être cités, la théorie de la pression des gaz [10], la formation d'hydrures [11], la réduction des forces de cohésion du réseau métallique [12-13] et la plasticité induite par l'hydrogène [14-15], où l'hydrogène dans ces deux derniers mécanismes est soit adsorbé, soit absorbé.

Dans chaque classe, il faut également distinguer les mécanismes faisant intervenir le rôle de la plasticité afin d'interpréter les faits expérimentaux, comme l'apparence fragile des faciès de rupture de C.S.C. pour des matériaux ductiles en l'absence d'environnement corrosif, ou la discontinuité de la fissuration lorsque la sollicitation mécanique appliquée est monotone. Ces caractéristiques attestent en effet que la fissuration par C.S.C. résulte d'une interaction entre corrosion et déformation. Ces mécanismes tentent de montrer que la plasticité en fond de fissure peut être activée soit par la fugacité de l'hydrogène [16], soit par la dissolution anodique.

I.1.3. Aspect original de l'étude

Suite à cette présentation générale du phénomène de C.S.C. et des mécanismes associés, il est nécessaire de rappeler le couple matériau / milieu étudié, afin de faire la part des choses entre tous ces mécanismes. L'acier galvanisé étudié se compose donc d'un substrat d'acier ferritique revêtu de zinc.

Le zinc est bien connu pour sa grande résistance à la corrosion en milieu chloruré aéré, lorsqu'il est déposé sur un substrat métallique. Cependant, dans la littérature, peu de données concernent le comportement en C.S.C. des aciers galvanisés. Seules des études de structures galvanisées en service, donc soumises à un faible effort constant, relatent les vitesses de corrosion du revêtement, souvent exprimées en μm par année!

L'acier ferritique n'est pas sensible à la C.S.C. en milieu chloruré aéré, à potentiel libre. Cependant, imposer un potentiel cathodique à ce type d'acier lors d'un essai de traction, favorisant ainsi la réaction de réduction de l'hydrogène à sa surface, provoque une fissuration par C.S.C. due à la fragilisation par l'hydrogène [17]. La rupture est d'aspect fragile et transgranulaire. Des mécanismes comme la décohésion du réseau ou la plasticité induite par l'hydrogène sont généralement admis, étant donné les détails microfractographiques

caractéristiques rencontrés sur le faciès de rupture (rivières cristallographiques, striation perpendiculaire à la direction de propagation, etc.), et la valeur élevée du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans ce matériau de structure cubique centrée.

En conclusion, si la caractérisation du comportement de l'acier galvanisé en C.S.C., couplant des essais de traction lente réputés très sévères à des observations en microscopie électronique à balayage, aboutit à un cas de fissuration par C.S.C., il est fort probable que la fragilisation par l'hydrogène soit mise en cause dans la phase de propagation de la fissuration. Cela explique pourquoi l'objectif principal de la démarche ne réside pas dans l'analyse des mécanismes eux même mais plus particulièrement dans l'interprétation de l'amorçage d'une fissuration potentielle.

I.2. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

I.2.1. Matériau

L'acier utilisé pour les expériences de C.S.C. est un acier ferritique industriel bas carbone I.F. (Interstitial Free) utilisé pour les tôles pour emboutissage, fourni par SOLLAC DK. Sa composition chimique est indiquée en pourcentage massique dans le tableau ci-dessous (Figure I.1.):

Fe	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Zn
bal.	0,019	0,009	0,161	0,013	0,019	0,017	0,035	0,002	0,010	0,032	0,011

Figure I.1: Composition chimique de l'acier Sollac (% massique)

Figure I.1: Chemical composition of the steel (in weight %)

Les échantillons sous la forme d'éprouvettes plates de traction, ont subi un recuit de normalisation à 950°C pendant 30 mn, lui donnant les caractéristiques mécaniques suivantes:

- limite d'élasticité à 0,2%, $R_{E 0,2\%} = 104$ MPa
- charge à la rupture, $R_m = 233$ MPa
- allongement à la rupture, $A\% = 39\%$

Ces éprouvettes ont été galvanisées au trempé à 450°C dans un bain classique de galvanisation allié à l'aluminium connu sous le nom Polygalva: alliage de zinc contenant 0,035% d'aluminium, 0,3% de plomb et 0,002 de magnésium (%massique).

Procédé de galvanisation:

Une préparation de l'état de surface des échantillons est tout d'abord nécessaire afin d'améliorer les conditions de dépôt du revêtement. Celle-ci comprend quatre étapes:

- le décapage: les échantillons sont immergés pendant 10 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique à 50% contenant un inhibiteur de corrosion, l'héxaméthylènetétramine.
- le rinçage à l'eau.
- le séchage.

- le fluxage: les échantillons sont immergés pendant 5 minutes dans une solution de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, afin de protéger l'état de surface de l'oxydation durant le traitement. De plus le fluxage favorise l'attaque de l'acier par le zinc.

Revêtement obtenu:

La morphologie des revêtements est observée en microscopie électronique à balayage après découpe, enrobage dans une résine conductrice et attaque métallographique au Nital 4%. Les composés intermétalliques peuvent être également analysés grâce à une microanalyse E.D.S. (Energy Dispersion Spectroscopy) couplée au microscope à balayage.

Le temps d'immersion fixé à 4 minutes a permis d'obtenir un revêtement d'une épaisseur de 80 μm environ, composé des différentes phases intermétalliques du système binaire Fe-Zn existant à 450°C, Γ , δ , et ζ , recouverts d'une couche de zinc solidifié appelée η (Figure I.2).

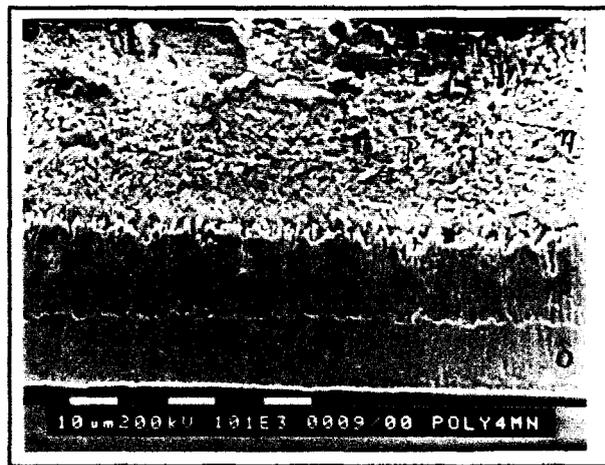


Figure I.2: Acier Sollac galvanisé à 450°C 4 mn par le procédé Polygalva.

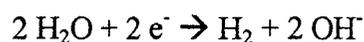
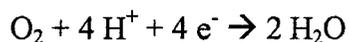
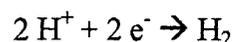
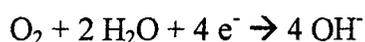
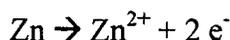
Figure I.2: Galvanized steel at 450°C for 4 mn with the Polygalva process.

I.2.2. Environnement corrosif

Etudier la résistance à la C.S.C. d'un matériau entraîne la présentation du couple matériau/milieu corrosif. Dans le cas d'un matériau industriel, au delà du caractère fondamental, il est préférable de choisir un environnement qui se rapproche le plus des conditions d'utilisation. Dans le cadre de ces travaux, la solution de chlorure de sodium à 3%

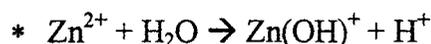
(NaCl 30 g/l) à base d'eau déminéralisée a été choisie, car elle simule le mieux une atmosphère marine. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante pour laquelle cette solution a un pH compris entre 6,5 et 7,5, lorsqu'elle est aérée.

Pour l'acier galvanisé, les réactions électrochimiques associées à cet environnement corrosif sont la réaction de dissolution anodique du zinc et les réactions cathodiques liées à la réduction de l'oxygène de l'air et du proton:



Bien qu'en milieu neutre (NaCl à 3%), la corrosion du zinc soit contrôlée par la réduction de l'oxygène de l'air, les réactions de réduction en milieu acide ont été également mentionnées car le phénomène de C.S.C. conduit souvent à une localisation des processus de corrosion, qui peuvent être bien différents de ceux observés en surface d'échantillon.

Outre les réactions électrochimiques, des réactions chimiques de précipitation, d'hydrolyse et de complexation contribuent également à ces diverses formes de corrosion localisée. La réaction d'hydrolyse des cations et la formation d'hydroxyde de zinc blanc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) respectivement peuvent être citées:



En milieu chloruré, neutre, la réaction d'hydrolyse des cations est favorisée en raison de la valeur élevée de la surtension de l'hydrogène sur le zinc [18]. En effet, le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène, bien sur en milieu acide, mais également en milieu neutre.

I.2.3. Sollicitation mécanique: l'essai de traction lente

Dispositif expérimental:

Celui-ci comprend une machine électromécanique de traction lente UTS, pour la partie mécanique, un potentiostat TACUSSEL et ses trois électrodes ainsi qu'une cellule de

corrosion en PVC, pour la partie électrochimique et les éprouvettes d'acier galvanisé. Celles-ci sont plates, de longueur utile 45 mm, de largeur 10 mm et d'épaisseur 3 mm. Les essais ont été asservis en vitesse de déplacement traverse, ce qui conduit à des vitesses de déformation comprises entre $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. L'étude en milieu chloruré (NaCl 30 g/l) a été principalement menée à potentiel libre.

Principe:

Il consiste à choisir un milieu de référence, ici l'air du laboratoire, et de comparer les caractéristiques mécaniques de l'acier galvanisé dans ce milieu à celles enregistrées en milieu corrosif pour la même vitesse de déformation. L'essai de traction lente se traduit par une courbe contrainte-déformation sur laquelle plusieurs paramètres macroscopiques sont accessibles et permettent de choisir le critère de sensibilité. Les changements de comportement en traction en milieu corrosif de cet acier galvanisé, n'ayant lieu qu'après le point de charge maximum, l'allongement localisé de striction ($A_z\%$) a été choisi comme critère de sensibilité à la C.S.C. Il représente la différence entre l'allongement à la rupture ($A\%$) et l'allongement correspondant à la charge à la rupture (Figure I.3).

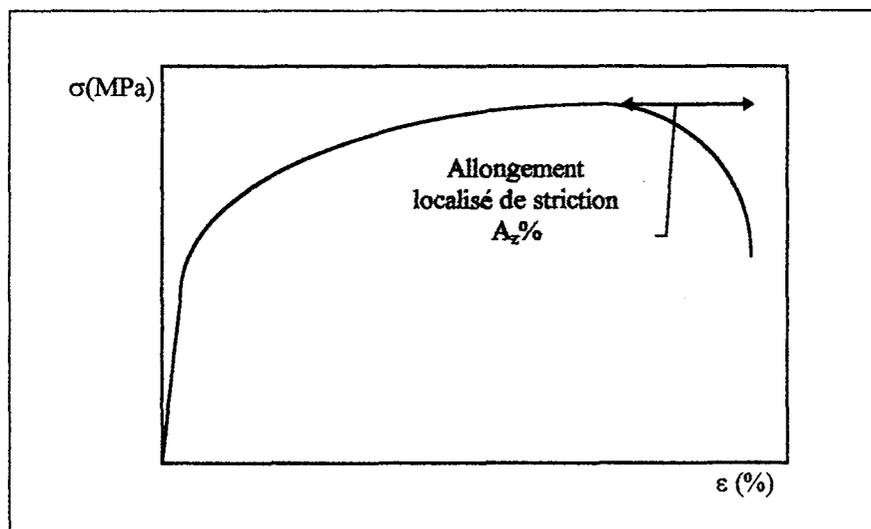


Figure I.3: Courbe conventionnelle contrainte-déformation. Définition de $A_z\%$
 Figure I.3: Stress-strain curve. $A_z\%$ definition.

Dans un environnement corrosif, la réduction des propriétés mécaniques d'un matériau se manifeste surtout aux faibles vitesses de déformation. Ainsi il est possible de caractériser la résistance à la C.S.C. par la vitesse de déformation transitoire sous laquelle une réduction des caractéristiques mécaniques peut être observée. Couplée à cette approche macroscopique,

des observations en microscopie électronique à balayage vont permettre de compléter l'analyse des résultats de traction lente, à l'échelle microscopique.

I.2.4. Microscopie Electronique à Balayage

Si les résultats macroscopiques ne renseignent que sur un niveau de sensibilité à la C.S.C., les analyses en microscopie électronique à balayage des fûts et des faciès de rupture des éprouvettes permettent de décrire l'endommagement subi par l'acier, mais également par le revêtement de galvanisation. C'est pourquoi un essai interrompu avant rupture peut donner quantité d'informations par des observations pertinentes de la surface de l'éprouvette. Les détails microfractographiques des faciès de rupture caractérisant l'endommagement aident quant à eux à l'identification des mécanismes associés en fonction des conditions expérimentales. D'une manière générale, l'endommagement occasionnant la rupture résulte de l'amorçage et de la propagation de défauts, où les paramètres mécaniques et électrochimiques selon les conditions expérimentales interviennent grandement.

Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage PHILLIPS 525M, après nettoyage des éprouvettes de traction dans une solution d'acide acétique à 10% afin d'éliminer les produits de corrosion du zinc assez adhérent (hydroxyde de zinc ε $Zn(OH)_2$).

La démarche expérimentale ayant été présentée, il reste maintenant à corrélérer les résultats de traction lente aux observations microfractographiques afin d'interpréter le comportement en C.S.C. de l'acier galvanisé considéré.

I.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX EN MILIEU AERE

L'objectif de cette partie consiste à analyser le comportement en C.S.C. d'un acier ferritique galvanisé au trempé et sollicité en traction lente à température ambiante, en milieu chloruré aéré. Il est nécessaire également de rappeler que, dans cet environnement, cet acier non revêtu, n'est pas sensible à la C.S.C. à potentiel libre sur toute la gamme de vitesses de déformation considérée, propriété qui a bien entendu été vérifiée.

I.3.1. Sensibilité à la C.S.C. de l'acier galvanisé à potentiel libre

L'influence de la vitesse de déformation sur la sensibilité à la C.S.C. de l'acier galvanisé a été étudiée sur une gamme de vitesses de déformation, variant de $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, vitesse de déformation jugée déjà rapide en traction lente. Trois essais de traction lente ont été réalisés à l'air, à $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, comme essais de référence. En milieu corrosif, la vitesse de déformation a généralement été multipliée par 2 pour chaque essai à partir du premier essai, établi à $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Des mesures de pH prises régulièrement ne montrent pas de variation notable de ce paramètre. Quant au potentiel libre de l'échantillon, enregistré en permanence, il se stabilise au début de l'essai autour de $-1,060 \text{ V / E.C.S.}$ (Electrode au Calomel Saturé), potentiel libre du zinc en milieu chloruré.

Que ce soit à l'air ou en milieu corrosif, la variation de la charge à la rupture n'excède jamais 4% sur la gamme de vitesse de déformation étudiée (valeur moyenne de R_m : 238 MPa). Cependant, l'acier galvanisé subit une perte de ductilité à potentiel libre sous une vitesse de déformation transitoire, proche de $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, comme le montre la figure I.4 qui compare l'allongement localisé de striction en fonction de la vitesse de déformation pour les essais à l'air et ceux en milieu corrosif à potentiel libre. Le critère de sensibilité défini précédemment, est en effet fortement réduit à potentiel libre sous cette vitesse de déformation, par un facteur 4 par exemple pour $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Aux vitesses de déformation plus élevées, une absence d'effet de l'environnement sur le comportement mécanique est observée, traduisant le fait que celui-ci n'a pas le temps d'agir car la durée de l'essai est courte (de l'ordre de 5 h pour $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

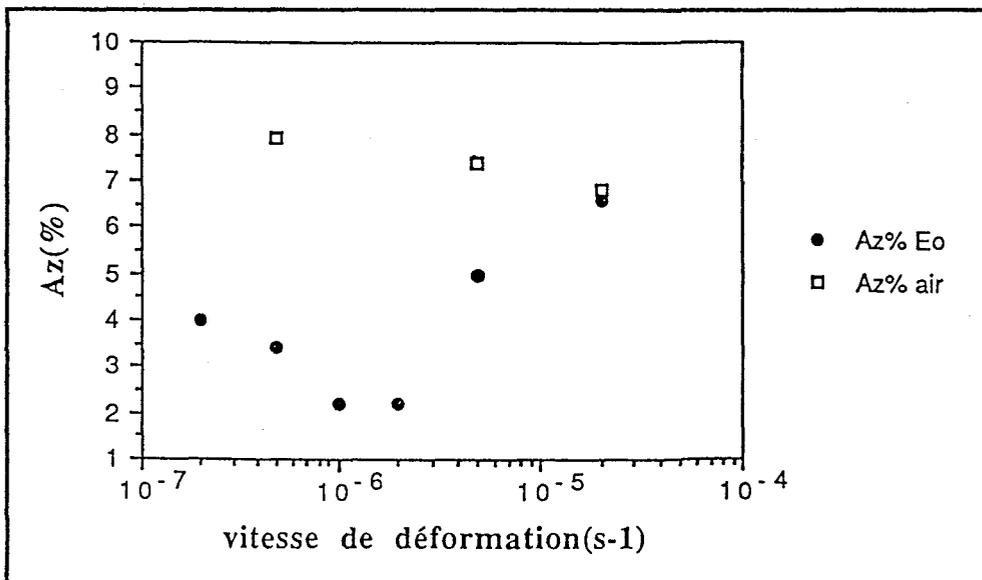


Figure I.4: Allongement localisé de striction en fonction de la vitesse de déformation pour l'acier galvanisé testé à l'air et en milieu corrosif.

Figure I.4: Localized necking elongation versus strain rate for the galvanized steel in corrosive and laboratory air conditions.

Toutefois, il faut remarquer que la sensibilité à la C.S.C. est assez faible, étant donné l'allure de la courbe de traction en milieu corrosif, comparée à celle à l'air (Figure I.5). En effet, en milieu corrosif seule la striction est affectée. C'est pourquoi l'analyse microscopique de l'endommagement à potentiel libre est primordiale afin de détecter les détails microfractographiques permettant d'expliquer cette quasi disparition de striction.

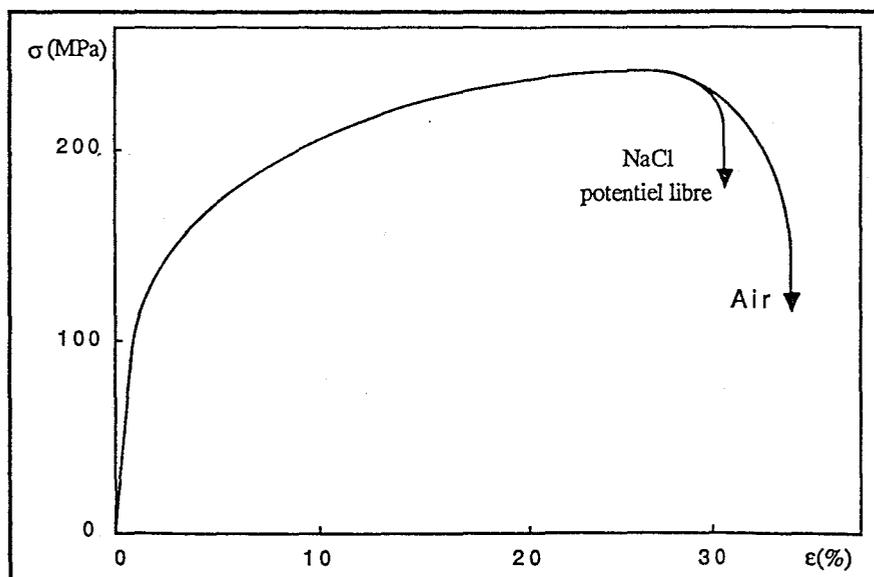


Figure I.5: Courbe de traction de l'acier galvanisé à l'air et en milieu corrosif.

Figure I.5: Stress-strain curve for the galvanized steel in corrosive and air conditions.

I.3.2. Caractérisation de l'endommagement à potentiel libre

La figure I.6 reprend la figure I.4 caractérisant la sensibilité à la C.S.C. de l'acier galvanisé à potentiel libre, complétée des faciès de rupture observés en microscopie électronique à balayage pour des vitesses de déformation "rapide" et lente.

A la vitesse de déformation élevée ($\dot{\epsilon} = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$), les éprouvettes de traction montrent une striction importante identique à celle obtenue à l'air, caractéristique d'un endommagement en volume purement mécanique lié à l'essai de traction (Figure I.6 a)). L'observation du faciès de rupture dévoile une rupture ductile caractérisée par des cupules (Figure I.6 b)), gérée par un mécanisme classique de germination, croissance et coalescence de microcavités en volume de l'échantillon.

Par contre, les faibles valeurs de $A_z\%$ enregistrées à potentiel libre en milieu NaCl à 3% sont associées à une quasi complète rupture fragile de l'éprouvette, qui ne présente qu'une faible striction (Figure I.6 d)).

Description de l'endommagement du faciès de rupture

Les fissures fragiles se sont propagées de la surface vers le centre de l'échantillon, parfois sur plusieurs millimètres. En augmentant le grossissement, une analyse plus précise montre que la fissuration est transgranulaire et se fait sur différents plans qui se raccordent par des rivières cristallographiques (Figure I.6 e)). La coalescence de ces rivières indiquent la direction locale de propagation de la fissure. La microfractographie de la figure I.7 détaille d'ailleurs mieux l'aspect cristallographique d'un ligament principal séparant deux plans globaux de la fissuration.

D'autres détails microfractographiques, comme l'existence de stries perpendiculaires à la propagation de la fissure, peuvent être également souvent remarquées (Figure I.8). Ces stries espacées d'une dizaine de microns environ, caractéristiques d'une localisation de la plasticité lors de la propagation, sont généralement attribuées à des marques d'arrêt de la fissure, donc à une propagation discontinue de celle-ci.

Description de l'endommagement en surface d'éprouvette

L'observation des fûts d'éprouvettes est préférable assez loin de la zone de rupture finale, qui est très déformée et donc difficile à exploiter.

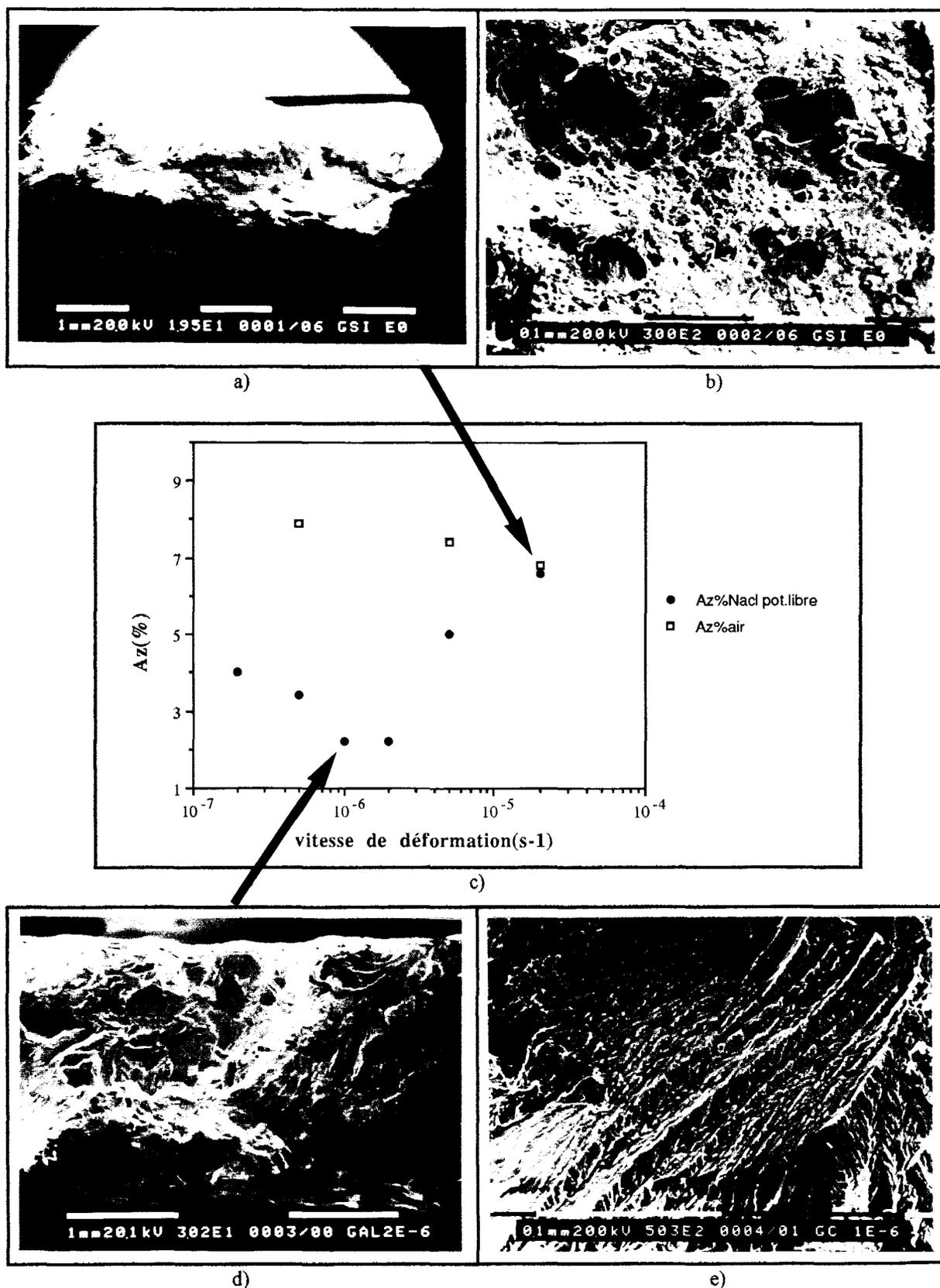


Figure I.6: Endommagement à potentiel libre de l'acier galvanisé en fonction de la vitesse de déformation: a)-b): $\dot{\epsilon} = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Rupture ductile - c): Figure I.4. - d)-e): $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Rupture fragile transgranulaire

Figure I.6: Damage at free potential as a function of strain rate for the galvanized steel:

a)-b): $\dot{\epsilon} = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Ductile rupture - c): Figure I.4. - d)-e): $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Transgranular brittle rupture.



Figure I.7: Endommagement à potentiel libre de l'acier galvanisé ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Rivière cristallographique.
 Figure I.7: Damage at free potential for the galvanized steel ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Crystallographic river.

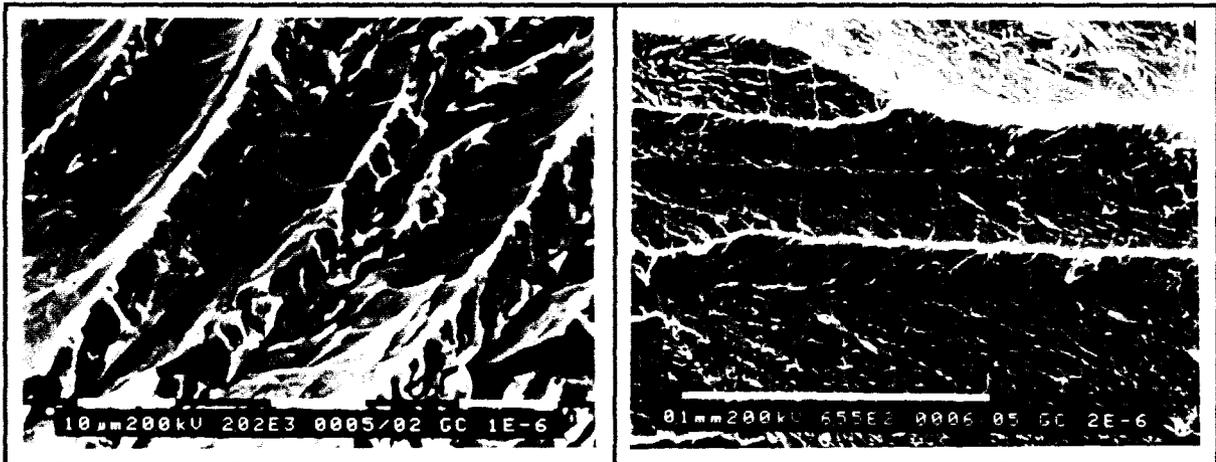


Figure I.8: Endommagement à potentiel libre de l'acier galvanisé ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Stries perpendiculaires à la direction de propagation.
 Figure I.8: Damage at free potential for the galvanized steel ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Striations perpendicular to the propagation direction.

L'endommagement consiste en de larges fissures dans le revêtement de galvanisation qui font apparaître en arrière plan une fissure fragile dans l'acier plus petite, mais aussi ouverte (Figure I.9). Cette micrographie est issue d'une éprouvette testée à $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, dont l'essai a été interrompu au niveau de la charge à la rupture. Cette observation montre que même à cette vitesse de déformation, où la sensibilité de l'acier galvanisé est moindre, l'acier est fragilisé et cela bien avant la charge à la rupture.

Pour une vitesse de déformation plus sensible (Figure I.10), l'augmentation du grossissement montre l'aspect "moutonneux" du revêtement traduisant la forte dissolution du zinc, tandis que la fissure dans le substrat ne montre aucune trace de dissolution anodique,

mais révèle sur ses lèvres des détails microfractographiques cités précédemment, qui s'emboîtent parfaitement prouvant ainsi la propagation transgranulaire de la fissuration.



Figure I.9: Endommagement en surface à potentiel libre de l'acier galvanisé ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Figure I.7: Surface damage at free potential for the galvanized steel ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

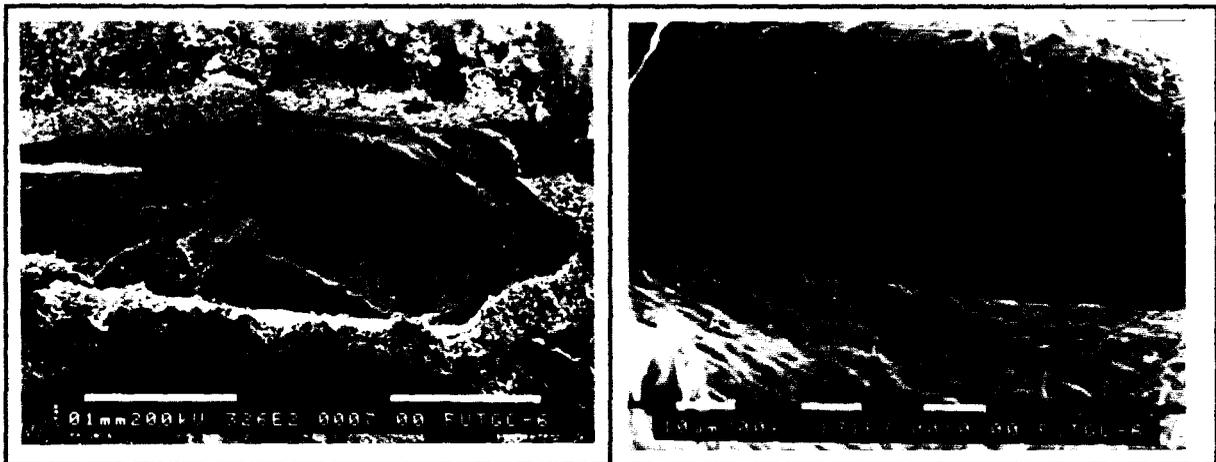


Figure I.10: Endommagement en surface à potentiel libre de l'acier galvanisé ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Figure I.10: Surface damage at free potential for the galvanized steel ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

En résumé, la description de l'endommagement à potentiel libre de l'acier galvanisé a permis de montrer que la rupture est une compétition entre un endommagement mécanique en volume, caractéristique d'une rupture ductile à l'air, et d'un endommagement de surface caractérisé par des fissures de C.S.C. La rupture fragile transgranulaire observée dans l'acier, montrant une propagation discontinue, est typique du clivage discontinu associé à la fragilisation par l'hydrogène. Afin d'appuyer cette thèse, il paraît indispensable d'effectuer un essai de traction lente en milieu corrosif sur l'acier non galvanisé, mais en imposant un potentiel cathodique qui favorise la décharge de l'hydrogène à la surface de l'échantillon.

I.3.3. Influence d'un potentiel cathodique sur le comportement en C.S.C. de l'acier non galvanisé

Un essai de traction lente a été conduit à un potentiel de $-1,1 \text{ V} / \text{E.C.S.}$ en milieu NaCl à 3% sur l'acier non galvanisé, à la vitesse de déformation à laquelle l'acier galvanisé est le plus sensible à potentiel libre, c'est à dire 2.10^{-6} s^{-1} . Pour l'acier, de potentiel libre $E_0 = -0,69 \text{ V}$, ce potentiel imposé est assez cathodique et va entraîner la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'éprouvette. La courbe de traction obtenue après rupture présente la même absence de striction ($A_z = 2\%$) que celle de l'acier galvanisé testé à potentiel libre à cette même vitesse de déformation. Le faciès de rupture illustré figure I.11 montre bien cette chute de ductilité associée à une rupture fragile transgranulaire, dont les stries perpendiculaires à la direction de propagation de la fissure sont caractéristiques du clivage transgranulaire discontinu observé pour les aciers ferritiques à potentiel cathodique.

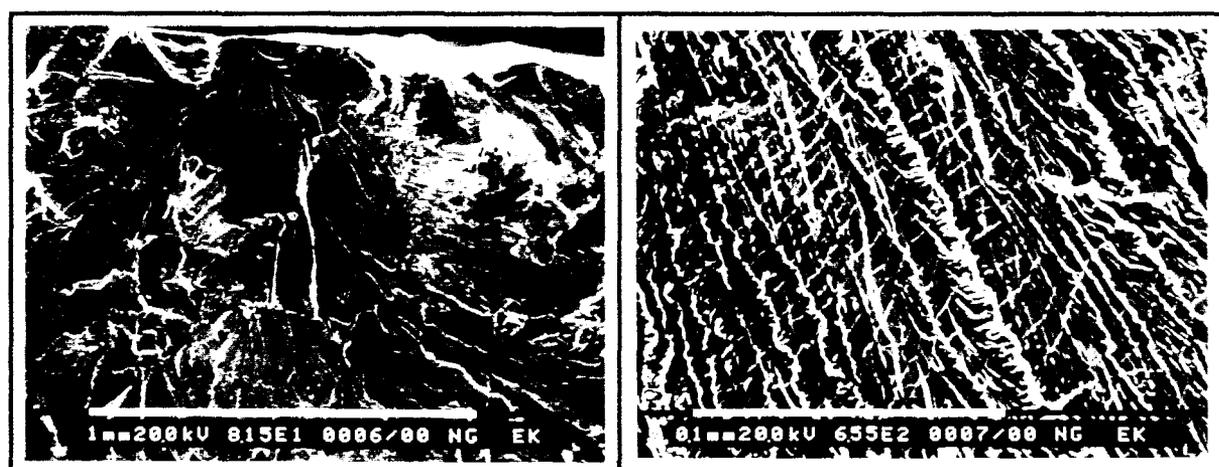


Figure I.11: Faciès de rupture de l'acier non galvanisé à potentiel cathodique $E_K = -1,1 \text{ V/E.C.S.}$ ($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$).
 Figure I.11: Fracture surface of the steel at cathodic potential $E_K = -1.1 \text{ V/E.S.C.}$ ($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

Ces détails microfractographiques, fortement similaires à ceux rencontrés sur les faciès de rupture de l'acier galvanisé tractionné à potentiel libre en milieu corrosif, confortent la mise en cause d'une fragilisation par l'hydrogène pour l'acier galvanisé à potentiel libre!

Cependant, la corrosion du revêtement de zinc à potentiel libre est contrôlée par la réduction de l'oxygène de l'air. Ce cas de C.S.C. est donc bien la conséquence d'une première interaction corrosion-déformation dans le revêtement de galvanisation.

I.3.4. Influence d'un revêtement sans intermétalliques

Etant donné la mise en évidence du rôle important du revêtement de galvanisation dans ce phénomène de C.S.C., il est intéressant d'étudier l'influence de la morphologie du revêtement. Des essais de galvanisation dans un laboratoire extérieur ont permis de mettre au point un process de galvanisation évitant la formation des intermétalliques Fe-Zn, grâce au contrôle de paramètres comme le fluxage, la température ou la vitesse de remontée de l'échantillon. Le revêtement obtenu n'est donc constitué que de zinc liquide solidifié, dont l'épaisseur de la couche peut être contrôlée. Il nous a été possible d'effectuer la galvanisation d'une éprouvette de traction par ce procédé, qui a permis de déposer une couche de zinc épaisse de 80 μm environ, épaisseur égale à celle du revêtement lors d'un traitement de galvanisation par le procédé classique.

L'essai de traction lente en milieu corrosif a été effectué à potentiel libre à la vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1} , vitesse à laquelle une fragilisation par l'hydrogène est observée pour l'acier galvanisé classiquement. Cette éprouvette revêtue d'une couche de zinc sans intermétalliques, ne montre aucune sensibilité à la C.S.C. ($A_z = 6,8\%$). En effet, elle est caractérisée par une striction importante et un faciès de rupture ductile (Figure I.12). De plus l'observation du fût de l'éprouvette (Figure I.13) montre des fissures dans le revêtement, mais pas dans l'acier. Ces fissures sont d'ailleurs moins nombreuses et les traces de dissolution anodique du zinc indiquent que l'acier n'a été mis à nu qu'assez tardivement.



Figure I.12: Faciès de rupture ductile de l'acier galvanisé. Revêtement sans intermétalliques.

($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, potentiel libre)

Figure I.12: Ductile fracture surface of the galvanized steel. Coating without intermetallic compounds ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, free potential).

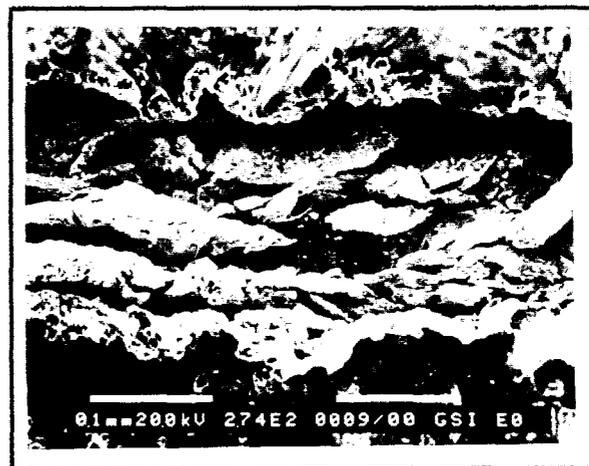


Figure I.13: Endommagement en surface de l'acier galvanisé. Revêtement sans intermétalliques.

($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, potentiel libre)

Figure I.13: Surface damage of the galvanized steel. Coating without intermetallic compounds. ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, free potential).

Ces constatations indiquent clairement que la plasticité de cette couche de zinc liquide solidifié, pour cette basse vitesse de déformation est supérieure à celle du revêtement classique de galvanisation composé d'intermétalliques, pour cette basse vitesse de déformation. Dans ce cas précis, la compétition entre les endommagements en volume et en surface de l'échantillon a été remportée par l'endommagement mécanique de l'éprouvette.

Maintenant, il reste à expliquer comment l'acier galvanisé par un procédé classique subit une fragilisation par l'hydrogène à potentiel libre sous une certaine vitesse de déformation. La dernière expérience décrite ci-dessus est d'ailleurs très instructive quant à l'interprétation de l'amorçage de la fissuration de l'acier galvanisé .

I.4. INTERPRÉTATION DE L'AMORÇAGE DE LA FISSURATION À POTENTIEL LIBRE

I.4.1. Endommagement mécanique du revêtement

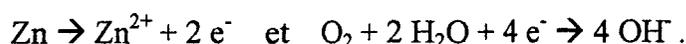
L'explication de l'amorçage d'une fissure dans le revêtement de galvanisation doit prendre en compte les hétérogénéités structurales et mécaniques des composés intermétalliques qui forment ce revêtement. En effet, à partir de travaux de microdureté sur les composés intermétalliques Fe-Zn [19], la ténacité de la phase δ caractérisée par une dureté très élevée, de l'ordre de 320 HV, a pu être évaluée à $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [20].

De plus, lors du refroidissement à la sortie du bain de galvanisation, compte tenu des différences importantes entre les coefficients de dilatation entre acier et composés intermétalliques (facteur 2), des contraintes résiduelles peuvent se développer [21] et provoquer des microfissures de préférence dans la phase la plus fragile, δ . Ces microfissures sont généralement perpendiculaires à l'interface entre le substrat et le revêtement.

Sous une sollicitation en traction, un revêtement fragile et "pré-fissuré" s'endommagera très rapidement. En particulier un amorçage de fissure pourra se produire à partir de la couche δ et se propagera rapidement vers la surface du revêtement par délamination des cristaux de la phase ζ et fissuration de la couche de zinc liquide solidifié (η), soumis à des concentrations de contrainte de plus en plus élevées. Cependant, il ne faut pas oublier l'effet de l'environnement, qui agit simultanément à la surface de l'acier galvanisé.

I.4.2. Evolution des phénomènes électrochimiques

L'essai de traction lente se déroulant à potentiel libre et en milieu neutre (eau + NaCl à 3%), une corrosion généralisée du zinc contrôlée par la réduction de l'oxygène de l'air se produit dès les premiers instants. Les équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



Elles sont accompagnées des réactions d'hydrolyse des cations et de précipitation d'hydroxyde de zinc respectivement rappelées ci-dessous:



Dès que des fissures conséquentes de l'endommagement mécanique du revêtement de galvanisation décrit précédemment vont atteindre la surface de l'éprouvette, elles seront des sites privilégiés d'un phénomène de corrosion localisée. En effet, la dissolution du zinc, auto-entretenue par l'hydrolyse des cations, s'accélère en fond de fissure. Cet excès d'ions Zn^{2+} attire les ions chlorure afin de conserver l'électroneutralité de la solution et une chute de pH peut se produire en fond de fissure, provoquée par l'hydrolyse des cations qui est une source d'ions hydrogène H^+ . Il faut également considérer la différence de potentiel d'abandon ($i = 0$) entre les composés intermétalliques du revêtement, qui provoque des micro-effets de pile entre les phases η (zinc pur), ζ , δ et Γ , accélérant la dissolution du composé de potentiel le plus faible, c'est à dire la couche de zinc pur de potentiel libre $E_0 = -1,06 \text{ V/ ECS}$ (Figure I.14).

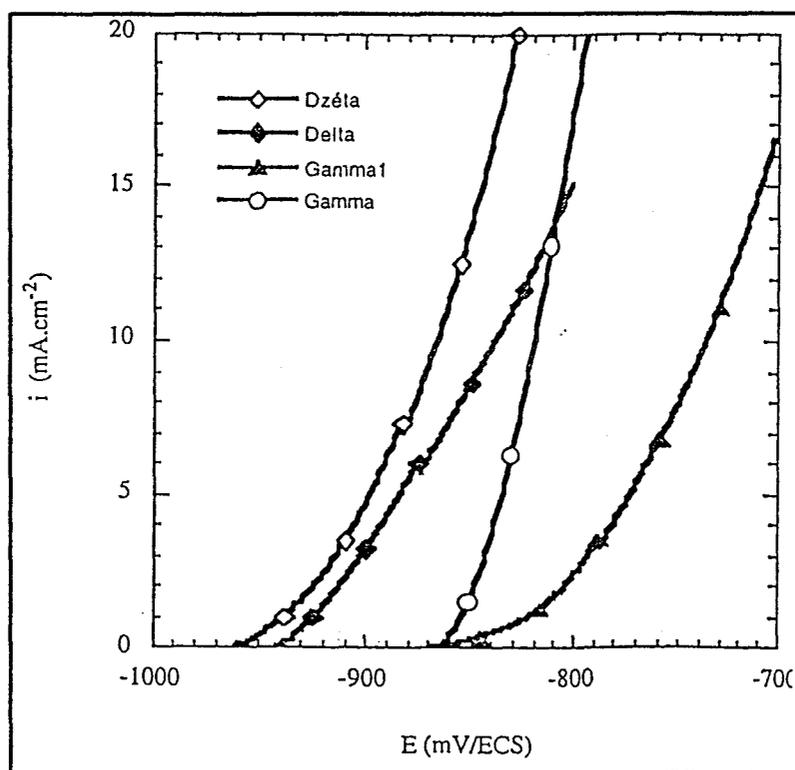


Figure I.14: Courbes de polarisation des phases intermétalliques Fe-Zn. Milieu: $NaCl \ 3,4 \text{ mol.l}^{-1} + ZnSO_4 \ 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, air, $20^\circ C$ [22].

Figure I.14: Polarization curves of the Fe-Zn intermetallic phases. Electrolyte: $NaCl \ 3,4 \text{ mol.l}^{-1} + ZnSO_4 \ 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, air, $20^\circ C$ [22].

Si l'on considère également que la fissure s'amorce initialement dans la couche δ , l'acier risque d'être rapidement en contact avec le milieu corrosif. Ainsi se forme en fond de fissure un effet de pile accélérant fortement la dissolution du zinc, qui joue le rôle d'anode

sacrificielle. Cette dissolution accrue des composés intermétalliques s'accompagne d'une production également accrue d'ions H^+ , qui diminue à nouveau le pH en fond de fissure.

La diminution locale de pH, qui est généralement très difficile à mettre en évidence expérimentalement, rend finalement possible la réaction de réduction du proton en fond de fissure. Durant l'essai, peuvent donc se produire simultanément la réduction de l'oxygène de l'air à la surface de l'éprouvette et la réduction du proton en fond de fissure (Figure I.15). Cette situation peut être également favorisée par la production de produits de corrosion (hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$) obstruant l'entrée de la fissure, évitant ainsi le renouvellement de la solution en fond de fissure.

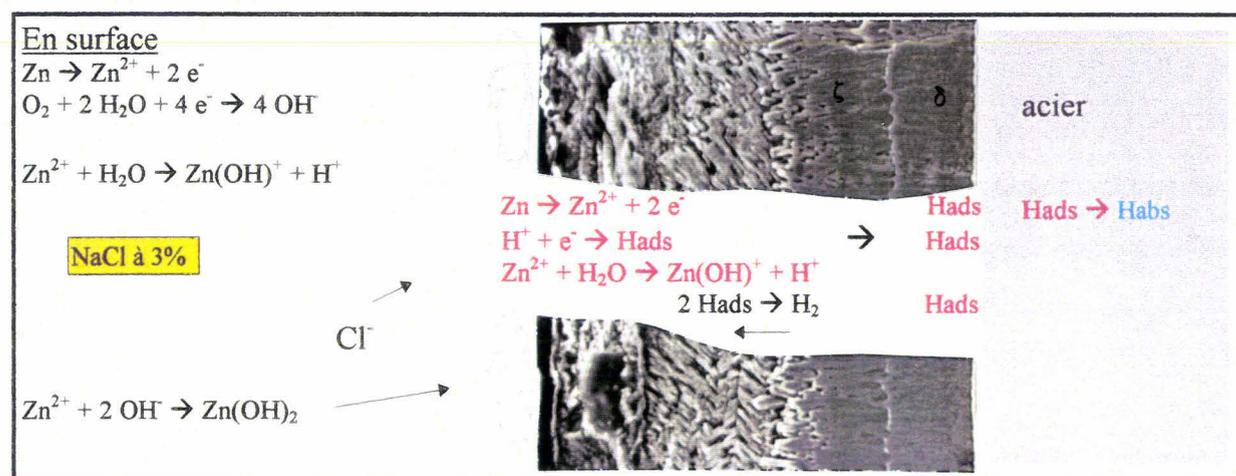


Figure I.15: Schématisation des processus électrochimiques après acidification en fond de fissure.
 Figure I.15: Schematic illustration of electrochemical processes after acidification at the crack tip.

L'hydrogène produit localement sous forme atomique, s'adsorbe à la surface de l'acier, où il peut:

- soit se recombinaison en hydrogène moléculaire et s'échapper: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$
- soit s'absorber et fragiliser les grains ferritiques sous l'action de la contrainte de traction. Le transport de l'hydrogène peut être assuré aisément par les interstices du réseau métallique, étant donné la valeur élevée du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α ($D = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ainsi que par les dislocations, l'acier I.F. étant très ductile.

En outre le revêtement reste une source de production d'hydrogène qui servira à la propagation de la fissure fragile, comme le montrent les microfractographies de l'interface acier-revêtement présentée sur la figure I.16. Des stries orthogonales à la direction de propagation se retrouvent sur les premiers grains fragilisés de l'acier indiquant le caractère discontinu de la fissuration, qui ne peut être attribuée qu'à un mécanisme de décohésion ou de

plasticité locale induite par la présence d'une concentration élevée d'hydrogène en fond de fissure.



Figure I.16: Faciès de rupture à potentiel libre de l'acier galvanisé ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Interface revêtement-substrat.
 Figure I.16: Fracture surface at free potential for the galvanized steel ($\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Steel-coating interface.

L'amorçage de la fissure fragile dans l'acier correspond souvent à une crevasse dans le revêtement qui indique une dissolution anodique intense, et traduit le caractère local de cet amorçage. Une dissolution plus prononcée de la phase δ , qui est la plus proche du substrat peut être d'ailleurs remarquée.

Grâce à cette description électrochimique d'un phénomène de corrosion localisée, confirmée par des observations en microscopie électronique à balayage et aux données concernant le matériau étudié, l'interprétation de l'amorçage de la fissuration à potentiel libre de cet acier galvanisé a pu être complétée et élucidée. Une fragilisation par l'hydrogène induite par dissolution du zinc constituant le revêtement peut définir ce cas de C.S.C.

I.4.3. Influence des caractéristiques mécaniques de l'acier

Etant donné les conclusions de l'interprétation de la fissuration à potentiel libre de l'acier galvanisé, il serait intéressant d'étudier la possibilité de généraliser ce cas de C.S.C. à d'autres aciers galvanisés au trempé. En effet, seules les caractéristiques mécaniques du substrat sont capables de modifier la sensibilité à la C.S.C. du matériau revêtu considéré. Bien que le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène de l'acier n'ait pas été le point central de nos propos, il est intéressant d'y revenir.

En effet, un mécanisme de fissuration transgranulaire par décohésion entend une fissuration induite sous l'action de la contrainte par la diminution des forces de cohésion du réseau dues à la présence de l'hydrogène, en interstitiel par exemple. Si le substrat possède des caractéristiques mécaniques plus élevées, il est possible que la présence de l'hydrogène en fond de fissure du revêtement n'abaisse suffisamment pas les forces de cohésion du réseau pour provoquer une fissure dans le substrat.

Tel est l'objectif des essais de traction lente en milieu corrosif effectués sur des fils d'acier ferritique bas C tréfilés, qui ont été galvanisés au trempé par le procédé Polygalva pendant 4 mn, comme les éprouvettes d'acier I.F. utilisées jusqu'à présent. L'opération de tréfilage, réduisant le diamètre du fil jusque 1,8 mm modifie cependant les caractéristiques mécaniques de l'acier et lui donne une texture de grains allongés. Un essai de traction de référence, à l'air, effectué sur un fil galvanisé donne les caractéristiques mécaniques suivantes:

- limite d'élasticité à 0,2%, $R_{E 0,2\%} = 330$ MPa
- charge à la rupture, $R_m = 380$ MPa
- allongement à la rupture, $A\% = 17\%$

Ces données montrent une nette augmentation de la limite d'élasticité et de la charge à la rupture, accompagnée logiquement d'une baisse d'allongement à la rupture, en comparaison des caractéristiques mécaniques de l'acier ferritique I.F. citées au paragraphe I.2.1. (p 6).

Les essais de traction lente en milieu NaCl à 3% ont été effectués à potentiel libre pour trois basses vitesses de déformation: $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 10^{-6} s^{-1} et $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; vitesses auxquelles est observée une fragilisation par l'hydrogène pour l'acier I.F. galvanisé.

Les fils revêtus des composés intermétalliques Fe-Zn ne montrent aucune sensibilité à la C.S.C., étant donné la striction importante et similaire de celle obtenue à l'air, qui les caractérise (Figure I.17). Une observation plus détaillée du faciès de rupture confirme ce résultat et dévoile une rupture totalement ductile de l'acier, associée à un mécanisme de germination, croissance et coalescence de microcavités en volume du matériau. (Figure I.18).



Figure I.17: Faciès de rupture du fil d'acier galvanisé au trempé montrant une striction importante.

($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$, potentiel libre)

Figure I.17: Fracture surface of the hot dip galvanized steel wire showing an important necking.

($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$, free potential).

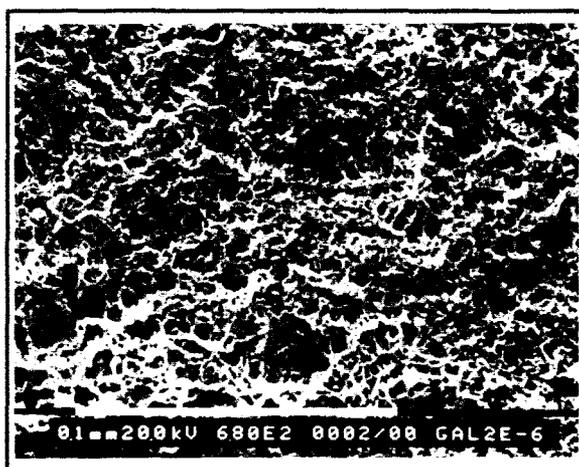


Figure I.18: Faciès de rupture ductile à cupules du fil d'acier galvanisé au trempé.

($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$, potentiel libre)

Figure I.18: Dimpled fracture surface of the hot dip galvanized steel wire.

($\dot{\epsilon} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1}$, free potential).

De plus l'observation du fût de l'éprouvette (Figure I.19) montre de larges fissures dans le revêtement avec des traces de dissolution anodique intense, mais aucune fissure ne s'est propagée dans l'acier. Malgré la présence d'hydrogène en fond de fissure, cet acier écroui et texturé n'a donc pas subi de fragilisation. Cela confirme donc l'importance des caractéristiques mécaniques du substrat, qui dans cet état a un comportement en C.S.C. opposé à celui observé à l'état normalisé.

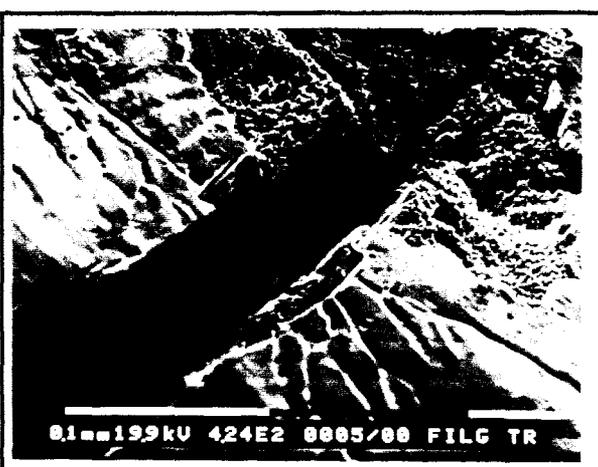


Figure I.19: Endommagement en surface à potentiel libre du fil d'acier galvanisé au trempé ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

Figure I.19: Surface damage at free potential for the hot dip galvanized steel wire ($\dot{\epsilon} = 5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

CONCLUSIONS

Le comportement en C.S.C. d'un acier ferritique I.F. galvanisé au trempé montre, à potentiel libre en milieu chloruré, une chute de ductilité accompagnée d'une transition de rupture ductile-fragile, sous une vitesse de déformation proche de 5.10^{-6} s^{-1} .

Le caractère discontinu de la fissuration et les détails microfractographiques rencontrés sur les faciès de rupture à potentiel libre, sont identiques aux caractéristiques du clivage transgranulaire associé à la fragilisation par l'hydrogène, observé pour l'acier ferritique non galvanisé à potentiel cathodique.

L'importance de la morphologie du revêtement de galvanisation a été mise en évidence grâce à des essais de traction lente en milieu corrosif sur le même acier revêtu d'une couche de zinc sans intermétalliques, qui n'a pas induit une rupture par fragilisation par l'hydrogène.

Grâce à l'analyse des propriétés mécaniques des composés intermétalliques du revêtement et aux observations en microscopie électronique à balayage des faciès de rupture et fûts des éprouvettes testées à portentiel libre, l'amorçage d'une fissure dans l'acier galvanisé par fragilisation par l'hydrogène a pu être interprétée. Cette interprétation illustre parfaitement un cas d'interaction corrosion-déformation.

Cependant, il faut ajouter que cette fissuration n'est observée que dans certaines conditions bien particulières. En effet, un acier écroui et texturé par une opération de tréfilage, galvanisé par le même procédé, ne subit pas de fissuration par fragilisation par l'hydrogène. Ce cas de C.S.C. en milieu chloruré est donc restreint à un acier possédant de faibles caractéristiques mécaniques, galvanisé au trempé afin d'avoir un revêtement constitué d'intermétalliques. Ces résultats illustrent clairement la compétition entre l'endommagement en volume d'origine purement mécanique et l'endommagement électrochimique à la surface du matériau, qui gère la rupture en Corrosion Sous Contrainte.

Après avoir interprété sous sollicitation monotone l'influence du revêtement de galvanisation sur le comportement en C.S.C. d'un acier ferritique galvanisé, le deuxième chapitre s'intéresse à une propriété dynamique de l'acier galvanisé: la capacité d'amortissement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] H.K. Birnbaum, Environment-Induced Cracking of Metals, R.P. Gangloff and M.B. Ives (eds), Houston, TX: NACE 1990, p 21.
- [2] R.N. Parkins, Parkins Symposium on Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking, S.M. Bruemmer, E.I. Meletis, R.H. Jones, W.W. Gerberich, F.P. Ford and R.W. Staehle (eds), Warrendale, PA: TMS 1992, p 3.
- [3] A. Turnbull, Corros. Science 34, 1993, p 921.
- [4] J.J.Rameau, Corrosion sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, D. Desjardins et R. Oltra (eds), 1992, p 21.
- [5] F.P. Ford, Environment-Induced Cracking of Metals, R.P. Gangloff and M.B. Ives (eds), Houston, TX: NACE 1990, p 139.
- [6] K. Sieradzki, R.C. Newman, Phil. Mag. A51, 1985, p 95.
- [7] D.A. Jones, Environment-Induced Cracking of Metals, R.P. Gangloff and M.B. Ives (eds), Houston, TX: NACE 1990, p 265.
- [8] L. Zhong, W.F. Flanagan, B.D. Lichter, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, T. Magnin, J.M. Gras (eds), 1993, p 309.
- [9] M.J. Kaufman, J.L. Fink, Acta Metall. 36,1988, p 2213.
- [10] C.A. Zapffe, J. Ir. St. Inst. 154, 1946, p 123.
- [11] L. Coudreuse, Corrosion sous Contrainte: Phénoménologie et Mécanismes, Les Editions de Physique, D. Desjardins et R. Oltra (eds), 1992, p 397.
- [12] N.J. Petch, Phil. Mag. 1, 1956, p 331.
- [13] W.W. Gerberich, P.G. March, J. Hoehn, S. Venkataraman, H. Huang, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, T. Magnin, J.M. Gras (eds), 1993, p 325.
- [14] S.P. Lynch, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, T. Magnin, J.M. Gras (eds), 1993, p 401.
- [15] H.K. Birnbaum, Hydrogen Effects on Material Behavior, N.R. Moody and A.W. Thompson (eds), 1990, p 639.
- [16] H.E. Hänninen, T.C. Lee, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum, Corrosion-Deformation Interactions, Les Editions de Physique, T. Magnin, J.M. Gras (eds), 1992, p 377.

- [17] N. Takano, K. Kidani, Y. Hattori and F. Terasaki, *Scripta Metall. Mater.* 29, 1993, p 75.
- [18] Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, 1963, p 406.
- [19] A. Iost, J. Aryani et J. Foct, *Mém. Scie. Rev. Mét.*, Nov. 1992, p 681.
- [20] A. Iost, J. Foct, *Mém. Scie. Rev. Mét.*, Déc. 1992, p 757.
- [21] J. Foct, *Scripta Metall. Mater.* 28, 1993, p 127.
- [22] A. Bessayrias, H. Baudin, P. Giraud, F. Dalard et J.J. Rameau, à paraître.

CHAPITRE II

**CONTRIBUTION DU REVETEMENT DE GALVANISATION
A LA CAPACITE D'AMORTISSEMENT
D'UN ACIER GALVANISE AU TREMPE**

INTRODUCTION

L'amortissement mécanique intrinsèque d'un matériau ou frottement interne a longtemps fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs intéressés par l'étude des défauts dans les matériaux et de leurs effets sur les caractéristiques mécaniques.

La capacité d'amortissement d'un matériau est définie par la mesure de l'énergie dissipée lorsque celui-ci est soumis à des vibrations mécaniques cycliques. C'est pourquoi le développement de matériaux alliant à la fois haute capacité d'amortissement et propriétés mécaniques élevées, devient intéressant.

Il est bien connu en effet, que de nombreux matériaux viscoélastiques, comme les caoutchoucs, les polymères ou les plastiques ont d'excellentes propriétés amortissantes; ils sont d'ailleurs utilisés systématiquement pour l'insonorisation dans le secteur automobile, par exemple. Par contre, les métaux, tel que l'acier bas carbone utilisé par MATRA Automobile, ont en général une faible capacité d'amortissement, qu'un revêtement doit sans doute améliorer; mais dans quelles proportions? Là est l'objectif de ce chapitre.

Après une présentation de la propriété physique qu'est la capacité d'amortissement, la procédure expérimentale, liée au cadre industriel de ce projet, sera présentée. L'influence des différents paramètres sur l'amortissement de l'acier galvanisé sera ensuite étudiée et interprétée, afin d'aboutir à une modélisation qui permettra de déterminer la contribution du revêtement de galvanisation dans les processus de dissipation d'énergie sous sollicitation cyclique.

II.1. CAPACITE D'AMORTISSEMENT: PROPRIETE PHYSIQUE DU MATERIAU

II.1.1. Définitions

La théorie de l'élasticité prédit que la relation entre déformation résultante et contrainte appliquée obéit à la loi de Hook, c'est à dire une réponse en phase avec sa sollicitation. Cependant, la plupart des matériaux sont anélastiques et répondent à une contrainte périodique par une déformation dépendante du temps. Pour une contrainte appliquée périodiquement à un matériau, les relations concernant contrainte et déformation sont données par:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \text{ et } \varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \delta)],$$

où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire, t le temps et δ représente l'angle de perte, c'est à dire le déphasage entre contrainte et déformation (ϕ sur la figure II.1).

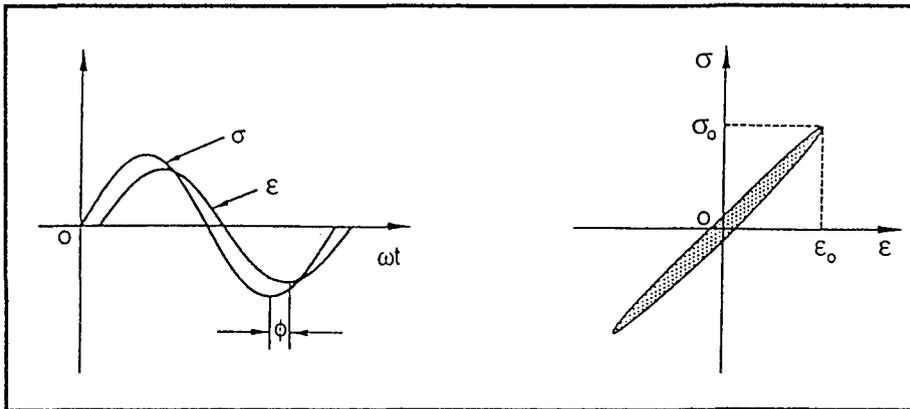


Figure II.1: Dépendance du temps de la contrainte et de la déformation sous sollicitation cyclique.

Figure II.1: Time dependence of stress and strain under cyclic loading.

Le module d'Young est donc complexe et est défini par:

$$E^*(\omega) = \sigma / \varepsilon = |E|(\omega) \exp[i\delta(\omega)] = E'(\omega) + iE''(\omega),$$

où $E'(\omega)$ et $E''(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de $E^*(\omega)$. Cette relation nous donne rapidement:

$$|E|^2 = E'^2 + E''^2 \text{ et } \tan \delta = E'' / E',$$

où E' et E'' sont respectivement baptisés module de stockage et module de perte. Ils sont reliés à l'énergie emmagasinée W et l'énergie dissipée ΔW pendant un cycle, par les relations suivantes:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\pi/2} \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} E' \epsilon_0^2 \quad \text{et} \quad \Delta W = \oint \sigma d\epsilon = \pi E'' \epsilon_0^2$$

On définit alors la capacité d'amortissement qui est directement **tan** δ (également noté Q^{-1}):

$$Q^{-1} = \tan \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W},$$

ou la capacité d'amortissement spécifique: $\Psi = \frac{\Delta W}{W} = 2\pi \tan \delta$

II.1.2. Principaux mécanismes liés à l'amortissement

Dans les matériaux cristallins, la capacité d'amortissement est attribuée à plusieurs mécanismes: l'amortissement thermoélastique, magnétique, visqueux et l'amortissement lié aux défauts [1-3]. Les trois premiers mécanismes concernent plutôt la réponse en volume du matériau. L'amortissement lié aux défauts est par contre une propriété intrinsèque du matériau et représente le frottement intérieur issu des mouvements atomiques dans les régions contenant des défauts. Parmi ces quatre sources d'amortissement, l'amortissement lié aux défauts représente en général la principale source d'amortissement pour un matériau cristallin sollicité dynamiquement.

Tous les défauts mobiles sont donc susceptibles d'être une source de dissipation d'énergie par leur mouvement intrinsèque lors d'une sollicitation cyclique. Dans les métaux et les alliages, il est possible de rencontrer des défauts ponctuels comme des lacunes, des défauts linéaires comme les dislocations, des défauts surfaciques comme les joints de grain ou les interfaces et des défauts volumiques. Les dislocations contribuent à l'amortissement par le frottement intérieur existant entre la ligne de dislocation et son voisinage [4,5], les joints de grain par leur glissement généralement activé thermiquement [1,2], les interfaces par la mobilité existant entre les microstructures cohérentes ou incohérentes [6]. Il est toutefois reconnu que les défauts surfaciques apportent une contribution à l'amortissement supérieure à celle des autres défauts.

D'autres mécanismes peuvent être cités, ils sont associés à la présence de seconde phase en volume du métal ou de l'alliage. Celle-ci introduit des modifications microstructurales, comme des interfaces et des dislocations, qui modifie le comportement amortissant du matériau. Les secondes phases sont induites soit par précipitation, soit par transformation de phase ou directement additionnées lors de l'élaboration, comme dans les

composites à matrice métallique, qui représente l'exemple le plus étudié depuis une dizaine d'années [3,6,7]. Les secondes phases influencent la capacité d'amortissement par quatre mécanismes possibles:

- les interfaces entre la matrice et les secondes phases dissipent de l'énergie par un mouvement réversible sous sollicitation cyclique.
- la densité de dislocations accrue par la présence des secondes phases augmente les sources de dissipation d'énergie [8-12].
- l'interaction entre les précipités et ces dislocations provoque également un gain de capacité d'amortissement [13-15].
- les secondes phases peuvent également avoir une capacité d'amortissement intrinsèque différente et surtout supérieure à celle de la matrice, comme dans les fontes grises à haute capacité d'amortissement [3,16], si bien que le comportement général du matériau est décrit par une loi de mélange faisant intervenir les capacité d'amortissement et fraction volumique de chaque phase et des interfaces.

II.1.3. Matériaux à haute Capacité d'Amortissement

De nombreux matériaux comme les caoutchoucs, les polymères ou les plastiques sont connus pour leur propriété amortissante. Cependant, dans des applications où de bonnes caractéristiques mécaniques sont également nécessaires, seuls des métaux ou des alliages à haute capacité d'amortissement ne peuvent être utilisés.

C'est pourquoi de nombreuses recherches dans ce domaine ont amené à établir des cartographies présentant à la fois une caractéristique mécanique et la capacité d'amortissement de toutes les grandes familles de matériaux. La figure II.2 est un exemple de ce type de cartographie qui donne le module d'Young et la capacité d'amortissement à 30°C, exprimée par le coefficient de perte η , égal à $\tan \delta$.

Un métal ou un alliage est considéré comme ayant une haute capacité d'amortissement lorsque celle-ci est supérieure à 10^{-2} ($Q^{-1} = \tan \delta > 10^{-2}$). L'anglais définit d'ailleurs ces métaux comme "HIDAMETS" (High Damping Metals). Dans cette catégorie d'alliages, dont le

module d'Young reste supérieur à 100 GPa, il est possible d'y trouver les alliages Mn-Cu, connus pour leur utilisation dans les sous-marins, ou les fontes.

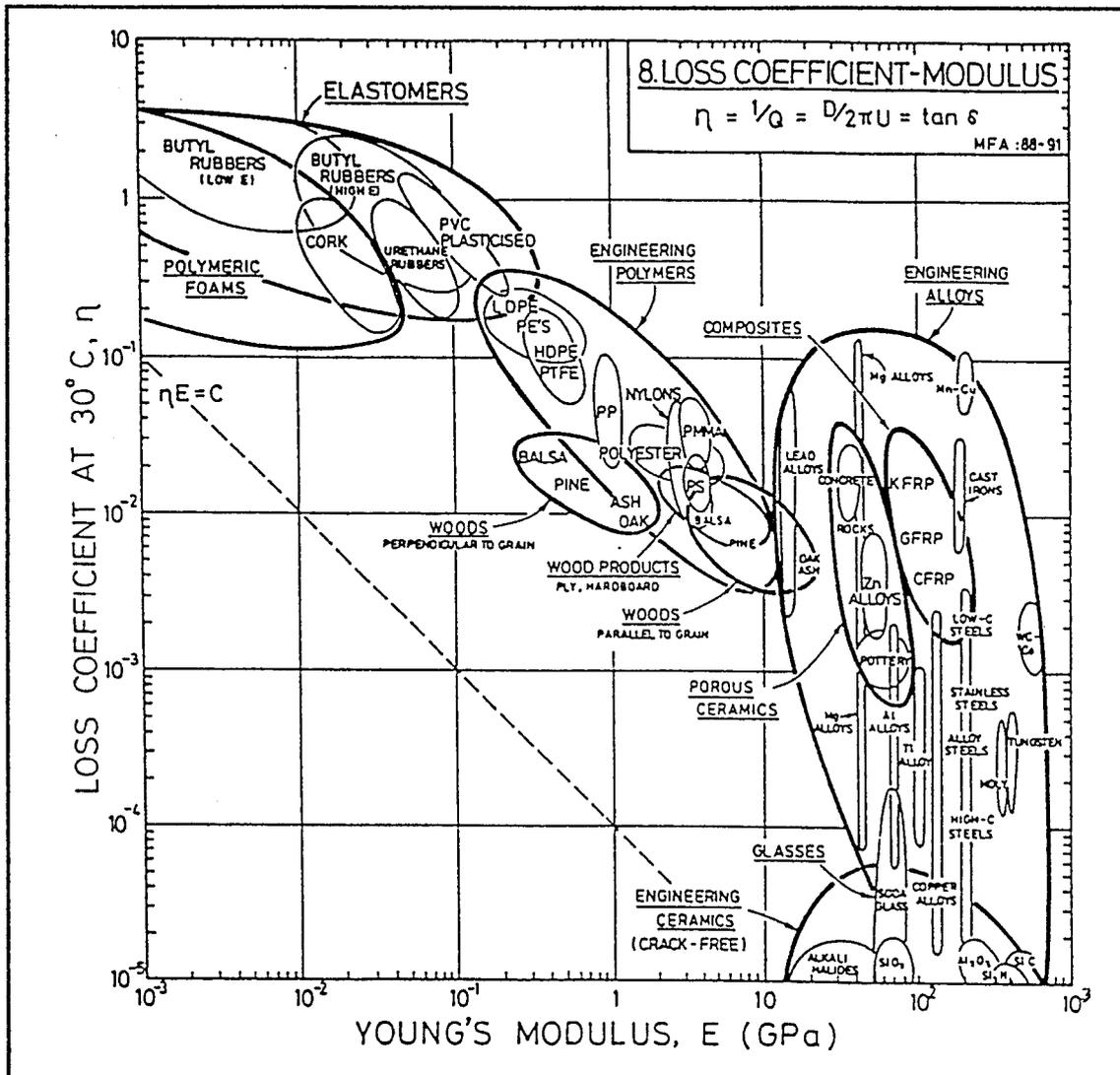


Figure II.2: Cartographie rigidité / amortissement établie à basse fréquence et à température ambiante.
 Figure II.2: Stiffness / damping map at low frequency and room temperature.

D'autres classifications ont donc été établies, ne concernant que les métaux et alliages, comme celle présentée figure II.3, qui propose la capacité d'amortissement spécifique Ψ à température ambiante et basse fréquence. Celle-ci a d'ailleurs été complétée par les alliages à mémoire de forme Ni-Ti et Cu-Zn-Al.

Ces données aident donc à évaluer la capacité d'amortissement d'un métal donné, par exemple d'un acier ferritique bas carbone généralement utilisé sur les châssis automobiles ($Q^{-1} = 2 \cdot 10^{-3}$ ou $\Psi = 1,2\%$ à température ambiante). Une brève analyse permet donc de le

classer comme matériau à faible capacité d'amortissement. Cependant, le traitement de galvanisation risque certainement d'améliorer cette valeur, puisque plusieurs interfaces vont agir comme source de dissipation énergétique, non seulement entre acier et revêtement mais également entre les différentes couches d'intermétalliques constituant le revêtement.

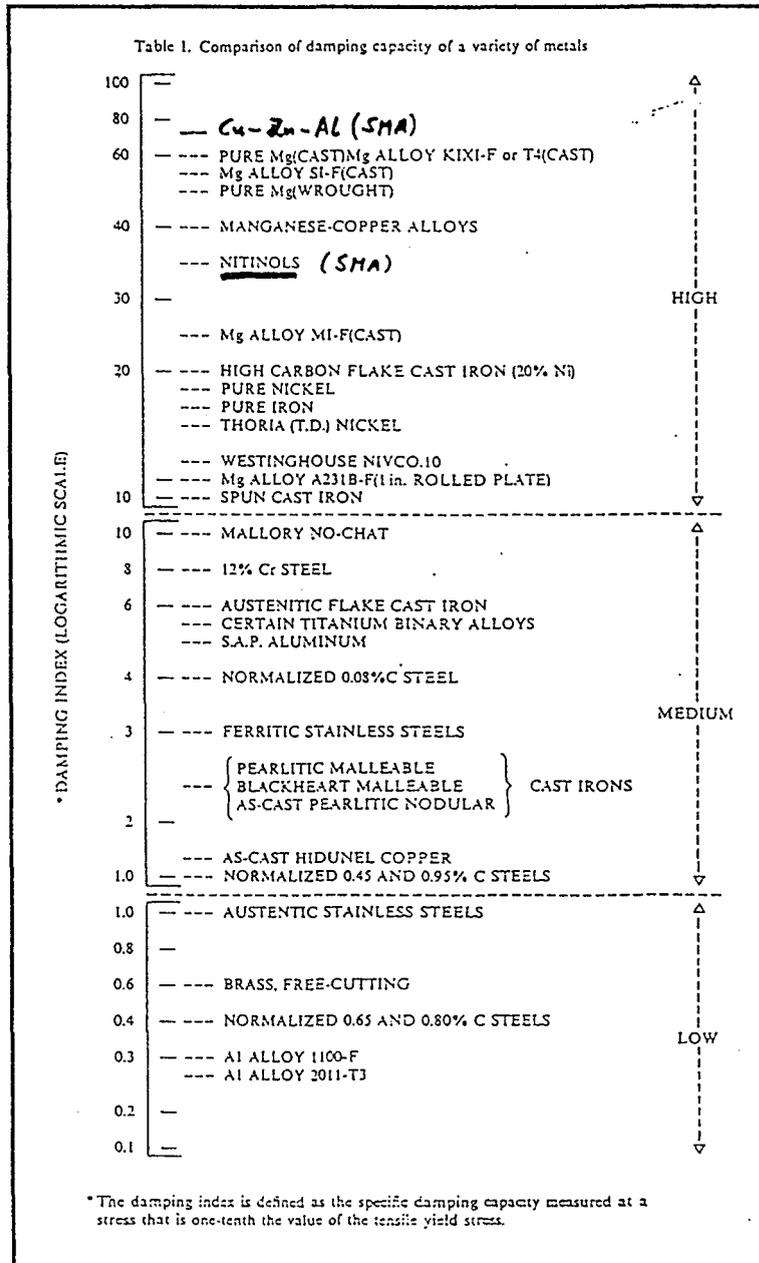


Figure II.3: Comparaison de la capacité d'amortissement spécifique de différents métaux à basse fréquence ($\Psi = 2\pi Q^{-1}$, en %).
 Figure II.3: Comparison of the specific damping capacity between frequency ($\Psi = 2\pi Q^{-1}$, in %).

II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.2.1. Matériau: acier plat galvanisé au trempé à 450°C

L'acier utilisé est un acier bas carbone pour tôle d'emboutissage. Sa teneur massique en carbone est de l'ordre de 0,02% C.

MATRA Automobile utilise le procédé de galvanisation Technigalva: Zn -0.06%Ni, 0,3%Pb, $0,003 < \%Al < 0,005$ (% en masse). Ce procédé est analogue au procédé Polygalva utilisé pour les travaux exposés dans le premier chapitre. Il permet simplement d'obtenir une interface plus régulière entre le composé intermétallique ζ et le zinc liquide solidifié [17]. Les galvanisations ont donc été réalisées avec ce procédé dans un creuset de grande capacité par rapport à la taille des échantillons.

Procédé de galvanisation:

Une préparation de l'état de surface des échantillons est tout d'abord nécessaire afin d'améliorer les conditions de dépôt du revêtement. Celle-ci comprend quatre étapes:

- le décapage: les échantillons sont immergés pendant 10 minutes dans une solution d'acide chlorhydrique à 50% contenant un inhibiteur de corrosion, l'héxaméthylènetétramine.
- le rinçage à l'eau et le séchage.
- le fluxage: les échantillons sont immergés pendant 5 minutes dans une solution de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, afin de protéger l'état de surface de l'oxydation avant le traitement par le zinc. De plus le fluxage favorise l'attaque de l'acier par le zinc lors des premiers instants à l'immersion.

Après cette préparation, les échantillons sont galvanisés 50 secondes à 450°C, puis refroidis à l'air. Ce temps correspond au temps d'immersion de la partie basse des châssis au fond de la cuve chez MATRA Automobile.

Revêtement obtenu:

La morphologie des revêtements est observée en microscopie électronique à balayage après découpe et attaque métallographique. Les composés intermétalliques peuvent être également analysés grâce à une microanalyse E.D.S. (Energy Dispersion Spectroscopy) couplée au microscope à balayage.

Le revêtement est constitué des différentes phases intermétalliques du système Fe-Zn-Ni à 450°C: Γ , δ_1 , ζ (figure 4). Pour ce temps de galvanisation, la couche Γ est à peine perceptible, la couche δ de l'ordre du micron recouverte par les cristaux de ζ et par la phase η riche en zinc résultant de la solidification du liquide.

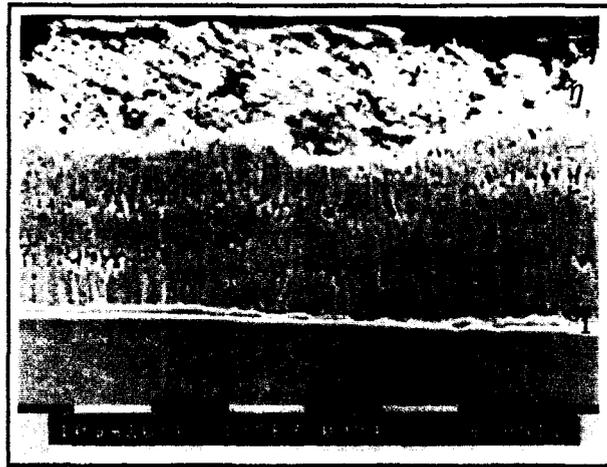


Figure III.4: Acier classique galvanisé 50 s à 450°C.
Procédé Technigalva Zn-0,06%Ni.
Figure III.4: Galvanized steel after 50 s at 450°C.
Technigalva process Zn-0,06 wt%Ni.

II.2.2. Techniques expérimentales de mesure de la capacité d'amortissement

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer la capacité d'amortissement: un pendule de torsion et un viscoanalyseur METRAVIB en flexion 3 points.

Pendule de torsion:

Cette technique, schématisée figure II.5, permet d'appliquer à un échantillon fin (souvent en forme de fil) un mouvement de torsion et de mesurer le décrétement logarithmique et par conséquent la capacité d'amortissement ($\tan \delta$ ou Q^{-1}). Les amplitudes de déformation appliquées à l'échantillon sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} et une enceinte thermique permet d'étudier l'influence de la température.

Cependant, le domaine de fréquence concerne les très basses fréquences et les expériences sont généralement menées à une fréquence de l'ordre du hertz. Des versions plus récentes permettent de travailler en régime harmonique forcé, hors résonance, comme le Spectromètre Mécanique Dynamique METRAVIB, qui ne sera cependant pas utilisé au cours de cette étude.

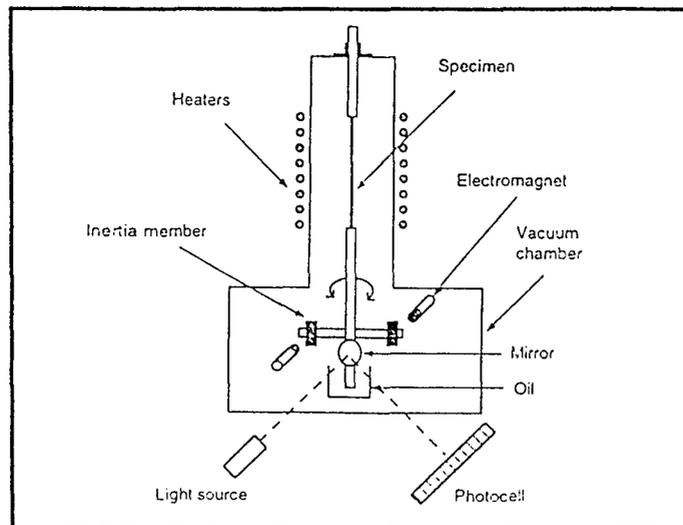


Figure II.5: Schéma d'un pendule de torsion.

Figure II.5: Schematic diagram showing a torsion pendulum.

Viscoanalyseur METRAVIB:

Le viscoanalyseur est un analyseur mécanique dynamique qui mesure en régime forcé et hors résonance les propriétés viscoélastiques du matériau: module d'Young et capacité d'amortissement. Six modes de sollicitation peuvent être utilisés selon le type de matériau: traction-compression, cisaillement plan, flexion libre ou encastree et cisaillement annulaire (Annexe 1). La gamme de fréquence s'étend de quelques Hz à 500 Hz et une enceinte thermique permet de couvrir une gamme de température variant de -150°C à 400°C . Cette technique polyvalente a été utilisée en flexion 3 points libre en raison de la grande rigidité caractérisant un métal et est illustrée dans l'annexe 1. Afin d'assurer un contact permanent entre l'excitateur dynamique et l'échantillon, un déplacement statique est exercé sur l'échantillon autour duquel est imposé le déplacement dynamique (Figure II.6).

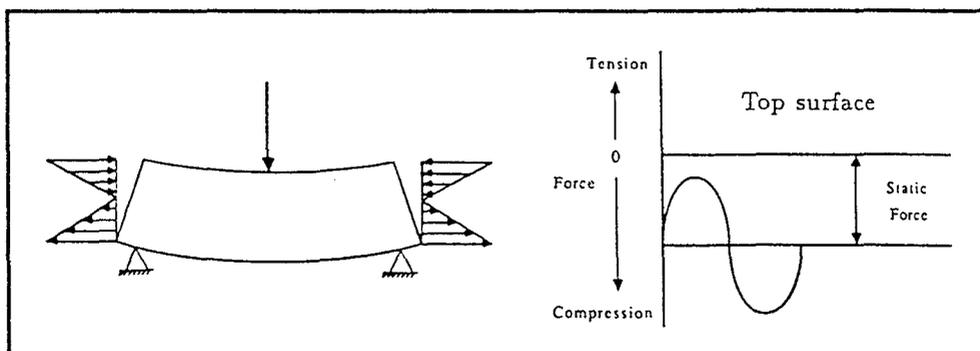


Figure II.6: Description et principe du test de Flexion 3 points (distribution de contrainte non uniforme).

Figure II.6: Scheme and explanation of the 3 points bending test

Son principe est basé sur le modèle rhéologique de Kelvin-Voigt, composé d'un ressort $K(\omega)$ et d'un amortisseur $C(\omega)$ en parallèle, ω étant la fréquence angulaire.

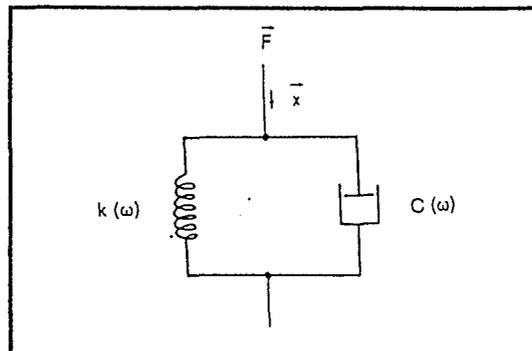


Figure II.7: Modèle rhéologique de Kelvin-Voigt.

Figure II.7: Rhéological model of Kelvin-Voigt.

L'équation théorique représentant le comportement du matériau modélisé sur la figure ci-dessus peut s'écrire: $K^*(\omega) = K(\omega)[1 + i \omega C(\omega) / K(\omega)]$,

ou en introduisant l'angle de perte δ , correspondant au déphasage entre contrainte et déformation: $K^*(\omega) = K(\omega)[1 + i \tan\delta(\omega)] = F / x$

L'appareil calcule l'angle de perte δ et le module de raideur $|F/x|$, F étant asservie et mesurée par un anneau de force et x par un capteur de déplacement ou d'accélération. Il est alors possible de calculer la capacité d'amortissement $\tan \delta$, dont la précision est de l'ordre de 2.10^{-3} , pour ce type de sollicitation.

En résumé, ces techniques de mesure vont permettre de satisfaire au cahier des charges, concernant les domaines de fréquence et de température à étudier.

II.2.3. Paramètres relatifs au cadre industriel de l'étude

L'épaisseur des échantillons testés en flexion est nécessairement un paramètre de l'étude, puisque la capacité d'amortissement peut varier en fonction de l'épaisseur. Les tôles d'acier utilisées par MATRA Automobiles sont de l'ordre de 0,8 mm et donc l'épaisseur des échantillons de flexion sera comprise entre cette valeur et 1 mm afin d'avoir une rigidité suffisante.

Concernant les modes de sollicitation (torsion ou flexion 3 points), la distribution de contrainte et donc de déformation n'est pas uniforme; on parle d'amplitude de déformation en considérant en fait la déformation maximale à la surface de l'échantillon. Le type de vibration mécanique considéré implique des amplitudes de déformation assez basses, généralement comprises entre 10^{-5} et 2.10^{-4} (0,02%). De plus, la capacité d'amortissement est généralement mesurée pour une amplitude de déformation correspondant à une contrainte inférieure à 10% de la limite d'élasticité du matériau considéré.

Pour une amplitude de déformation de l'ordre de 10^{-4} , selon les matériaux, une augmentation brutale de capacité d'amortissement est souvent observée et correspond au désencrage des dislocations ou à l'effet Barkhausen pour les matériaux magnétiques correspondant au saut des parois des domaines de Weiss [18]. Il sera donc judicieux de déterminer ce seuil de déformation en torsion et de rester sous cette amplitude de déformation maximale critique pour les tests de flexion.

Le déphasage entre contrainte et déformation à l'origine de la capacité d'amortissement dépend de la fréquence de la sollicitation. La plage de fréquences à considérer va correspondre aux types de vibrations mécaniques qui sollicitent le châssis d'un véhicule, c'est à dire le domaine des fréquences sonores. Les principales vibrations proviennent de la liaison au sol (basses fréquences) et surtout du bloc moteur. Si l'on considère une vitesse de rotation comprise entre 100 et 7000 t/mn, la gamme de fréquence à étudier sera donc de quelques Hz à une centaine de Hz.

La température de sollicitation des structures automobiles représente également un paramètre important, elle figure d'ailleurs au cahier des charges du constructeur automobile. Sa limite inférieure se situe à -30°C et, comme il n'est pas rare d'enregistrer des températures proches de 100°C sous le capot d'un véhicule, la plage de température s'étendra de -30°C à $+100^{\circ}\text{C}$. Il faut souligner également que la dissipation d'énergie des matériaux dépend fortement de la température qui conditionne la mobilité des défauts.

Du point de vue industriel, il faudra donc éviter des matériaux présentant des pics de frottement interne sur la gamme de température considérée.

II.3. CAPACITE D'AMORTISSEMENT DE L'ACIER "CLASSIQUE" GALVANISE

II.3.1. Influence de l'amplitude de déformation et de la température en torsion

Les essais ont été réalisés sur un pendule de torsion à l'Institut de Physique du Métal de Kiev (par le Professeur V.G. Gavriljuk) avec un fil d'acier bas carbone de diamètre 0,5 mm galvanisé 50 secondes à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni. La fréquence d'étude est de l'ordre du Hertz et la capacité d'amortissement est représentée sur la figure II.8 ci-dessous par le coefficient de frottement interne Q^{-1} . Cette figure présente à température ambiante l'influence de l'amplitude de déformation sur deux décades, entre 2.10^{-5} et 8.10^{-4} (échelle logarithmique). L'augmentation brutale décrite au paragraphe (II.2.3.) se situe vers 3.10^{-4} et est précédée d'un palier à $Q^{-1} = 6.10^{-3}$. La première décade en amplitude de déformation voit une légère augmentation de la capacité d'amortissement de 2.10^{-3} à 6.10^{-3} , jusqu'au palier.

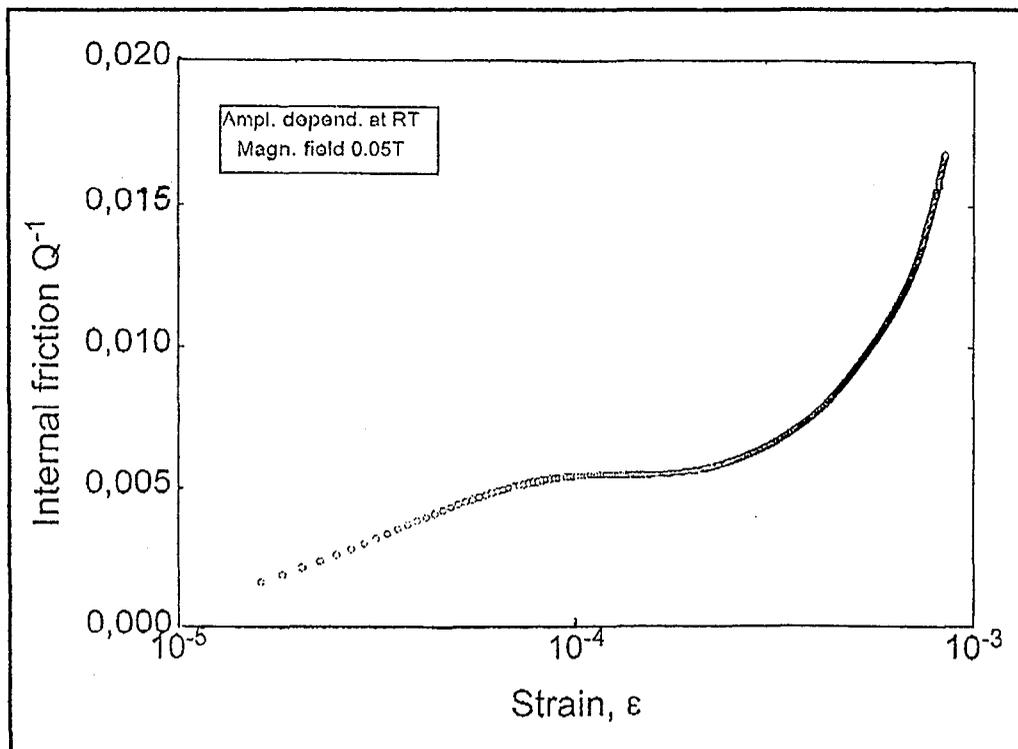


Figure II.8: Influence de l'amplitude de déformation à température ambiante sur la capacité d'amortissement d'un fil de fer galvanisé (Procédé Technigalva) - $f = 1$ Hz.

Figure II.8: Influence of the strain amplitude on the damping capacity in a galvanized steel wire at room temperature (Technigalva process) - $f = 1$ Hz.

L'influence de la température a également été étudiée pour trois amplitudes de déformation différentes, de la température ambiante jusque 200°C (Figure II.9). Seule la courbe concernant une amplitude de déformation élevée montre une nette augmentation de Q^{-1} , confirmant un phénomène thermiquement activé, comme le désancrage et le mouvement des dislocations cités précédemment. En effet, les autres courbes concernant des amplitudes de déformations inférieures à $3 \cdot 10^{-4}$, ne montrent que de très faibles variations de la capacité d'amortissement en fonction de la température entre 20°C et 100°C.

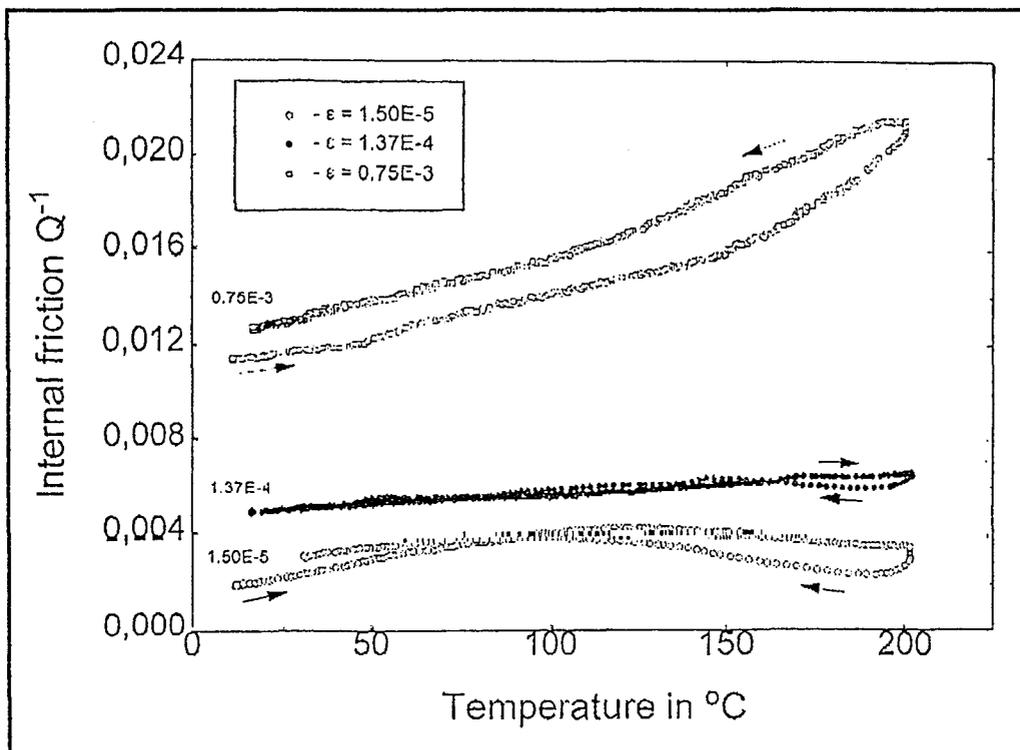


Figure II.9: Influence de la température sur la capacité d'amortissement d'un fil d'acier galvanisé 50 s par le procédé Technigalva pour différentes amplitudes de déformation.

Figure II.9: Influence of the temperature on the damping capacity of a galvanized steel wire for different strain amplitudes (Technigalva process).

II.3.2. Influence des paramètres fréquence et température en flexion 3 points

Etant donné la taille des échantillons plus massive, les tests de flexion 3 points ont permis d'utiliser un échantillon de tôle (acier "classique" employé par Matra Automobile), galvanisé 50 secondes par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni. La figure II.10 présente la capacité d'amortissement sur la gamme de température considérée pour trois fréquences discrètes. A basse fréquence, celle-ci est proche de 10^{-2} à -30°C et décroît progressivement

jusqu'à 20°C, pour se stabiliser autour de $6,5 \cdot 10^{-3}$ jusqu'à 100°C. Le même comportement en fonction de la température est d'ailleurs observé pour les fréquences plus élevées.

Une analyse plus fine des courbes à température constante semble indiquer une augmentation logarithmique de la capacité d'amortissement en fonction de la fréquence.

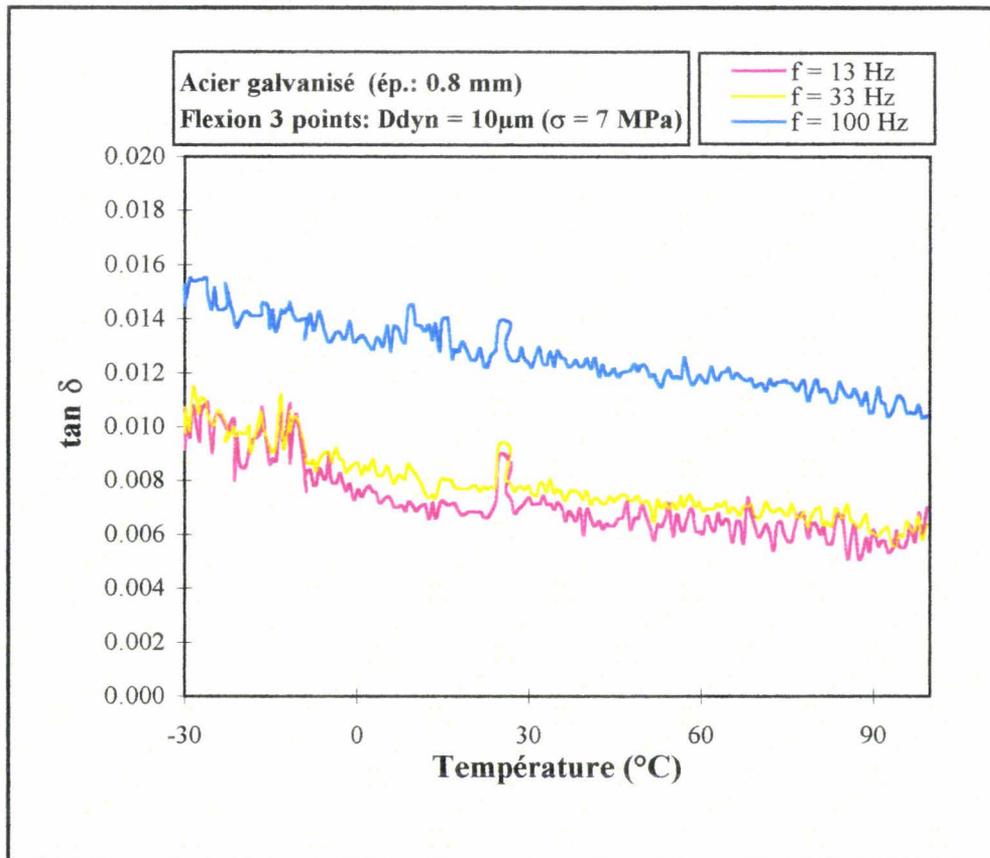


Figure II.10: Influence de la température et de la fréquence sur la capacité d'amortissement de l'acier classique galvanisé 50 s par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni.

Figure II.10: Influence of temperature and frequency on the damping capacity of a galvanized steel (Technigalva process).

II.3.3. Interprétation

D'une part, les résultats obtenus en torsion sont compatibles avec ceux obtenus en flexion à basse fréquence. En effet il est possible de comparer les valeurs de capacité d'amortissement à basse fréquence et pour une amplitude de déformation en torsion correspondant au palier de $Q^{-1}(\epsilon)$ de la figure II.8. Ces valeurs sont pratiquement identiques, ce qui valide le choix de la force ou du déplacement à imposer en flexion pour obtenir une déformation maximale en surface de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ (calcul de résistance des matériaux

appliqué à une poutre en flexion libre). Cette déformation correspond d'ailleurs à une contrainte de 7 MPa, si l'on considère un module d'Young de 210 GPa, caractéristique d'un acier bas carbone.

D'autre part, étant donné la capacité d'amortissement de l'acier ferritique bas carbone à température ambiante et basse fréquence ($Q^{-1} = 2 \cdot 10^{-3}$), le gain obtenu grâce au traitement de galvanisation peut être facilement calculé dans ces conditions et caractérisé par un facteur 3. Le traitement de galvanisation multiplie donc par 3 la capacité d'amortissement de l'acier. La cartographie des alliages et aciers présentant la capacité d'amortissement spécifique Ψ (Annexe 3) peut être également complétée par $\Psi(\text{acier bas C galvanisé}) = 3,5\%$.

Un dernier commentaire des résultats de flexion 3 points peut concerner les valeurs obtenues pour une fréquence de 100 Hz qui situent l'acier galvanisé au bas de l'échelle des matériaux à haute capacité d'amortissement ($\Psi = 10\%$). Cette fréquence est représentative des vibrations mécaniques d'un moteur à haut régime et il est donc intéressant de constater une augmentation de la capacité d'amortissement avec la fréquence.

II.4. MODELISATION

Bien que l'intérêt majeur de cette étude soit le comportement de l'acier galvanisé, les mesures précédentes peuvent s'interpréter avec une approche différente. En effet, si le revêtement apporte un gain de capacité d'amortissement à l'ensemble du matériau, il est intéressant d'évaluer sa propre capacité d'amortissement. Cette démarche s'inscrit dans l'étude des propriétés des matériaux utilisés en fine couche, pour lesquels il est souvent impossible de leur faire subir un essai mécanique étant donné leur faible épaisseur. C'est le cas pour la mesure de la capacité d'amortissement en flexion.

II.4.1. Modèle linéaire de Berry

Afin de s'affranchir de la faible épaisseur du revêtement à considérer, un substrat de faible capacité d'amortissement connue est utilisé comme support. Il est recouvert du film mince dont on veut connaître la capacité d'amortissement intrinsèque. Ce genre d'étude nécessite de modéliser le comportement du matériau revêtu afin d'accéder à la capacité d'amortissement du revêtement à partir de celles du substrat, qui est connue et du substrat revêtu, qui est mesurée. Un modèle linéaire a été proposé notamment par Berry [19] et repris ou légèrement modifié par d'autres auteurs [20]. Il est basé sur le calcul de la perte d'énergie par cycle ($\Delta W/W$), qui peut être facilement reliée à la capacité d'amortissement totale, exprimée par le coefficient de frottement interne Q^{-1} :

$$Q_t^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\Delta W_r + \Delta W_s}{W_r + W_s} \right) \quad (1)$$

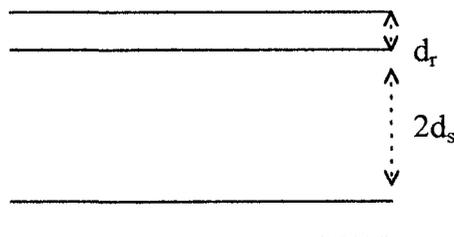


Figure 11: Coupe d'un échantillon parallélépipédique revêtu utilisé en flexion.
 Figure 11: Transversal section of a 3points bending sample.

avec les indices r et s relatifs aux substrat et au revêtement, l'indice t à l'ensemble. Si l'on considère le schéma ci-dessus d'un substrat d'épaisseur $2d_s$ revêtu de part et d'autre par un film d'épaisseur $d_r \ll d_s$ (Figure II.11), il est alors possible de négliger W_r devant W_s donc:

$$W_r + W_s \approx W_s$$

et l'équation (1) précédente devient:

$$Q_t^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\Delta W_r}{W_s} + \frac{\Delta W_s}{W_s} \right) \quad \text{ou} \quad Q_t^{-1} = Q_s^{-1} + \frac{W_r}{W_s} Q_r^{-1} \quad (2)$$

où Q_s^{-1} et Q_r^{-1} sont respectivement les capacités d'amortissement du substrat et du revêtement, et $W_{r/s}$, les énergies emmagasinées du substrat ou du revêtement.

$$W_{r/s} = \int \sigma \varepsilon \, dv = \int \varepsilon E_{r/s} \varepsilon \, dv = \int E_{r/s} \varepsilon^2 \, dv,$$

où $E_{r/s}$ sont les modules d'Young du substrat ou du revêtement.

Etant donné la distribution de la déformation en flexion, le rapport des énergies devient:

$$\frac{W_r}{W_s} = \frac{E_r}{E_s} \left[\frac{(d_r + d_s)^3}{d_s^3} \right] = \frac{E_r}{E_s} \left[\left(1 + \frac{d_r}{d_s} \right)^3 - 1 \right]$$

$$\text{Or } \frac{d_r}{d_s} \ll 1 \quad \text{donc} \quad \frac{W_r}{W_s} = 3 \frac{E_r d_r}{E_s d_s}$$

et l'équation (2) devient:

$$Q_t^{-1} = Q_s^{-1} + 3 \left(\frac{E_r d_r}{E_s d_s} \right) Q_r^{-1} \quad \text{et} \quad Q_r^{-1} = \frac{Q_t^{-1} - Q_s^{-1}}{3 \left(\frac{E_r d_r}{E_s d_s} \right)} \quad (3)$$

Cette équation a été reprise par Wuttig et al. [20], qui proposent une modification du modèle afin d'intégrer le degré d'adhérence du revêtement par rapport au substrat. Un manque d'adhésion du revêtement crée en effet une modification du champ de déformation en flexion avec une réduction de l'amplitude de déformation dans le revêtement. D'où un nouveau

paramètre est considéré variant entre 0, indiquant une adhérence nulle, et 1 pour le cas d'une adhérence parfaite, dont le carré multiplie le terme relatif au revêtement.

$$Q_t^{-1} = Q_s^{-1} + 3\gamma^2 \left(\frac{E_r d_r}{E_s d_s} \right) Q_r^{-1}$$

Cependant, cette variante du modèle de Berry ne concerne pas le cas d'un acier galvanisé étant donné l'adhésion élevée qui caractérise ce genre de revêtement issu d'une réaction de diffusion entre deux métaux.

II.4.2. Evaluation de la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement

Les données expérimentales nécessaires au calcul de Q_r^{-1} sont donc les capacités d'amortissement de l'acier et de l'acier galvanisé, les épaisseurs et les modules d'Young du substrat et du revêtement.

Etant donnée la répartition en épaisseur des phases du revêtement (30% et 70% respectivement pour η et ζ), le module d'Young du revêtement (E_r) est obtenu par une loi des mélanges faisant intervenir les modules du zinc pur (E_η) et du composé intermétallique ζ (E_ζ), obtenu par interpolation linéaire en fonction de sa composition entre ceux du fer et du zinc [21]:

$$\frac{1}{E_r} = 0,3 \frac{1}{E_\eta} + 0,7 \frac{1}{E_\zeta}$$

où $E_\eta = 110$ GPa et $E_\zeta = 114,8$ GPa

Il ne reste qu'à lister ci-dessous les données expérimentales nécessaires au calcul et d'effectuer celui-ci.

$$Q_t^{-1} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

$$Q_s^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ pour une basse fréquence (} f = 5 \text{ Hz)}$$

$$E_r = 113 \text{ GPa, } d_r = 0,05 \text{ mm}$$

$$E_s = 210 \text{ GPa, } d_s = 0,4 \text{ mm}$$

Pour une fréquence de 5 Hz et une amplitude de déformation de 4.10^{-5} , équivalente à une contrainte inférieure à 10% de la limite d'élasticité, le calcul de la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement de galvanisation donne:

$$Q^{-1}_r = 2,5.10^{-2} \quad \text{ou} \quad \Psi = 0.16 = 16\%$$

D'une part, ce résultat est compatible avec l'équation établie grâce au modèle de Berry, puisque l'augmentation de capacité d'amortissement observée pour l'acier galvanisé est suffisamment supérieure à celle de l'acier seul.

D'autre part, cette évaluation qualifie le revêtement de galvanisation de matériau à haute capacité d'amortissement, et permet de la comparer avec la capacité d'amortissement des alliages de zinc, présents dans la cartographie rigidité/amortissement (Annexe 2). Ceux-ci se situent dans une zone intermédiaire avec une capacité d'amortissement au plus égale à 8.10^{-3} pour $\tan \delta$ ($\Psi = 5\%$). Cette modélisation place donc le revêtement de galvanisation, composé des intermétalliques Fe-Zn, bien plus haut dans la classification. Ceci n'est pas surprenant étant donné la morphologie du revêtement, qui donne lieu à de multiples sources de dissipation d'énergie.

II.4.3. Origine des sources de dissipation d'énergie au sein du revêtement

Le revêtement de galvanisation comporte, outre l'interface substrat-revêtement, trois autres interfaces entre les composés intermétalliques Γ , δ , ζ et la couche de zinc liquide solidifié. C'est donc un matériau multicouche, dont les interfaces entre les différentes phases sont incohérentes, étant donné la différence de structure cristallographique existant entre les intermétalliques Fe-Zn. Ces interfaces constituent donc elles-même une première source de dissipation d'énergie sous sollicitation cyclique, mais vont être également le siège d'autres phénomènes susceptibles d'augmenter la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement de galvanisation.

En effet, il a été vu au chapitre précédent, que lors du refroidissement à la sortie du bain de galvanisation, des contraintes résiduelles dues à la différence d'un facteur 2 entre les coefficients de dilatation de l'acier et des différents composés intermétalliques peuvent se

développer [22] et provoquer des microfissures de préférence dans la phase la plus fragile δ , ou générer de nombreuses dislocations proches des interfaces entre composés. Ces défauts, microfissures ou structures de dislocations interfèrent également avec la propagation homogène de la déformation, augmentant ainsi le retard entre contrainte appliquée et déformation résultante, c'est à dire la capacité d'amortissement. La contribution de ces défauts est bien entendu proportionnelle à leur densité au sein du revêtement.

En outre, les dislocations contribuent à l'amortissement par interaction avec leur environnement: les interfaces incohérentes entre différents composés mais également les interfaces cohérentes. La morphologie texturée et l'anisotropie des cristaux de la phase ζ , constituée de cristaux accolés entre eux, proposent en effet de multiples interfaces cohérentes, qui peuvent glisser d'une manière identique au glissement des joints de grain.

L'analyse des hétérogénéités structurales et mécaniques des composés intermétalliques qui forment le revêtement de galvanisation montre la multitude des sources de dissipation d'énergie qu'il comporte, expliquant ainsi la valeur élevée de sa capacité d'amortissement intrinsèque qui a été évaluée par le modèle de Berry appliqué au matériau revêtu "acier galvanisé".

CONCLUSIONS

Le traitement de galvanisation, au delà de son rôle de protection contre la corrosion, amène un net gain de capacité d'amortissement à l'acier, caractérisé par un facteur 3, mais ne suffit pas pour considérer l'acier galvanisé comme un matériau à haute capacité d'amortissement. Même à une fréquence plus élevée (100 Hz), sa capacité d'amortissement se situe à la limite des matériaux à haute capacité d'amortissement ($Q^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ou $\Psi = 7,5\%$ à température ambiante).

Le modèle linéaire de Berry, appliqué à l'acier galvanisé, a permis d'évaluer la capacité d'amortissement spécifique intrinsèque du revêtement de galvanisation: $\Psi = 16\%$ (à température ambiante et basse fréquence). Cette valeur se situe, dans la cartographie de l'annexe 2, bien au-dessus des alliages de zinc avec un comportement amortissant trois fois supérieur.

Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la morphologie et les hétérogénéités structurales et mécaniques du revêtement de galvanisation, qui donnent lieu à de multiples sources de dissipation d'énergie.

Puisque le revêtement est déjà qualifié d'un bon comportement amortissant, une optimisation du matériau "acier galvanisé" va se traduire par l'étude de substrats à fort amortissement, c'est à dire des aciers ou alliages à haute capacité d'amortissement, compatibles aux conditions industrielles de l'étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] A.S. Nowick and B.S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, N. Y., 1972; p 130.
- [2] T.S. Kê, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p 533.
- [3] J. Zhang, R.J. Perez, C.R. Wong, E.J. Lavernia, *Mater. Sci. Eng.*, R13, No. 8, 1994.
- [4] A. Granato and K. Lücker, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p 583.
- [5] A. Granato and K. Lücker, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p 789.
- [6] J. Zhang, R.J. Perez, E.J. Lavernia, *Acta Metall. Mater.*, 42, 1994, p 395.
- [7] A. Wolfenden, J.M. Wolla, , in R.K. Everett & R.J. Arsenault (eds), *Metals Matrix Composites: Mechanisms and Properties*, Academic Press, Boston MA, 1991, p 287.
- [8] M. Vogelsang, , R.J. Arsenault, R.M. Fisher, *Metall. Trans.*, 17A, 1986, p 379.
- [9] R.J. Arsenault, N. Shi, *Mater. Sci. Eng.*, A81, 1986, p 175.
- [10] D.C. Dunand, A. Mortensen, *Mater. Sci. Eng.*, A135, 1991, p 179.
- [11] J.T. Hartman, Jr., K.H. Keene, R.J. Armstrong, A. Wolfenden, *J. Metals*, 38, 1986, p 33.
- [12] J. Zhang, R.J. Perez, E.J. Lavernia, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, p 235.
- [13] J.W. Martin, *Precipitation hardening*, Pergamon Press, New York, 1968, p 3.
- [14] A. Kelly and R.B. Nicholson, B. Chalmers (eds), *Progress in Materials Science*, The MacMillan Company, New York, 1963, p 149.
- [15] P.G. Shewmon, *Transformations in Metals*, J. Williams Book Company, Jenks, OK, 1983, p 286.
- [16] P. Millet, R. Schaller and W. Benoit, *J. de Physique*, Coll. C10, 46, 1985, p 405.
- [17] G. Reumont, P. Perrot, J. Foct, *J. Mat. Sc. Letters*, 11, 1992, p1611.
- [18] Y.C. Lian, R.T. Marler, J.C.M. Li, *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, No 2, 1995, p 631.
- [19] B.S. Berry, W.C. Pritchett, *J. de Physique*, Coll. C5, 42, 1981, p 1111.
- [20] M. Wuttig, C.M. Su, *Damping of Multiphase Inorganic Materials Symposium*, ASM Materials Week, Chicago 1992.
- [21] R. Bigot, Thèse, Lille, 1995, p 230.
- [22] J. Foct, *Scripta Metall. Mater.* 28, 1993, p 127.

CHAPITRE III

**OPTIMISATION DU MATERIAU "ACIER GALVANISE"
PAR L'ETUDE DE SUBSTRATS FER-MANGANESE
A HAUTE CAPACITE D'AMORTISSEMENT**

INTRODUCTION

Les matériaux à haute capacité d'amortissement sont intéressants lorsqu'ils allient à l'amortissement de bonnes caractéristiques mécaniques. Ils peuvent ainsi se substituer aux métaux et alliages usuels et l'utilisation de leur capacité intrinsèque à amortir les vibrations mécaniques permet d'éliminer les matériaux amortissants et insonorisants classiques tel que les caoutchoucs. Une telle démarche aboutit à un gain de masse, qui est actuellement le principal soucis de l'industrie automobile.

L'étude du système Fer-Manganèse a connu un regain d'intérêt après la découverte d'alliages Fe-Mn à forte teneur en Manganèse montrant un effet mémoire de forme. Cet effet est gouverné par une transformation martensitique entre la phase austénitique stable à haute température et une phase métastable de structure hexagonale compacte, la martensite ϵ . Sa structure, ses conditions d'existence, son influence sur les caractéristiques mécaniques d'alliages Fe-Mn ont fait l'objet de nombreux travaux, cependant ce n'est que très récemment que la capacité d'amortissement a été étudiée. Il a été suggéré que l'effet mémoire de forme et la capacité d'amortissement élevée de tels alliages soient attribués tout deux à la présence d'une seconde phase avec des interfaces mobiles.

L'intérêt croissant de l'étude des alliages du système Fe-Mn indique l'énorme potentiel de tels alliages confirmant donc la pertinence des orientations de ce projet consistant à étudier l'implantation d'aciers à haute capacité d'amortissement dans le secteur automobile. En outre, ces alliages risquent de posséder des caractéristiques mécaniques plus élevées que l'acier ferritique I.F. étudié dans le premier chapitre en raison de la martensite qu'ils contiennent. C'est pourquoi l'accent est porté sur l'étude de la propriété dynamique qu'est la capacité d'amortissement.

III.1. CONSTITUANTS DU SYSTEME BINAIRE FER-MANGANESE

III.1.1. Influence de la teneur en Manganèse sur la microstructure des alliages Fe-Mn

La teneur en manganèse (exprimée en % massique) influe grandement sur les domaines de stabilité de la phase austénitique après trempe (Figure III.1). Tandis que jusque 10%Mn il soit possible d'obtenir une martensite α' typique, en lattes, une teneur en Mn supérieure fait apparaître une phase métastable: la martensite ϵ de structure hexagonale compacte, formée par superposition de fautes d'empilement. A partir d'une teneur supérieure à 10% en Mn et inférieure à 0,5% de carbone, il est impossible d'éviter la formation de cette martensite après trempe et c'est au voisinage de 16% de Mn, teneur pour laquelle l'énergie de faute d'empilement est minimale (Figure III.2), que le pourcentage de martensite ϵ est le plus élevé dans les alliages Fe-Mn [1, 2].

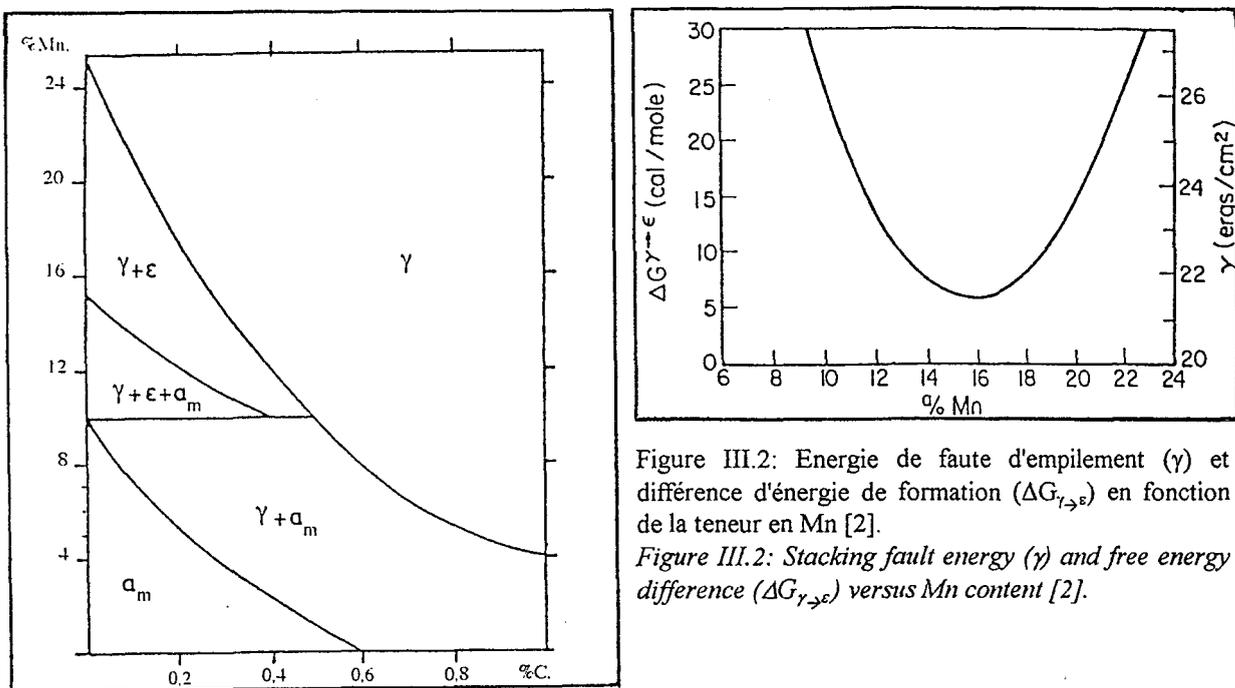


Figure III.1: Domaines de stabilité de la phase austénitique après trempe à température ambiante [1].

Figure III.1: Stability domains of the austenitic phase after room temperature quenching [1].

Figure III.2: Energie de faute d'empilement (γ) et différence d'énergie de formation ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon}$) en fonction de la teneur en Mn [2].

Figure III.2: Stacking fault energy (γ) and free energy difference ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon}$) versus Mn content [2].

Les grains austénitiques primaires sont divisés par des plaquettes de martensite ϵ , dont le plan d'habitat est $\{111\}_\gamma$. La relation d'orientation entre γ et ϵ est:

$$(111)_\gamma \parallel (0001)_\epsilon \text{ et } [11\bar{2}]_\gamma \parallel [1\bar{1}00]_\epsilon \text{ ou } [1\bar{1}0]_\gamma \parallel [11\bar{2}0]_\epsilon \quad [3].$$

La figure III.3 représente la microstructure d'un alliage Fe-19%Mn, où de nombreuses plaquettes géométriques peuvent être observées.

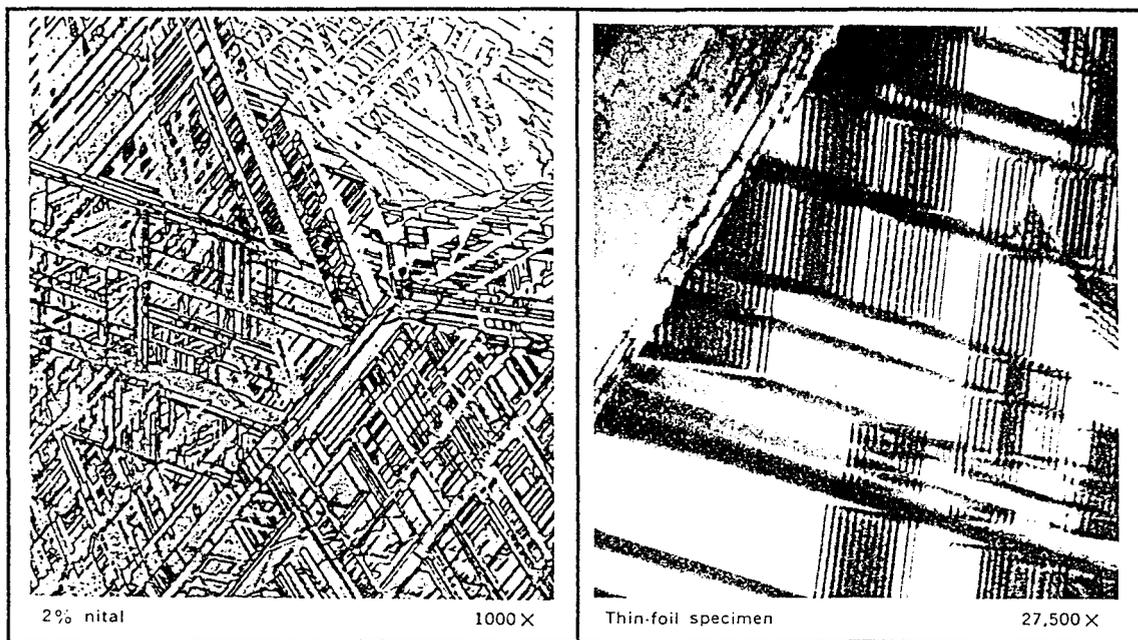


Figure III.3: Micrographie optique d'un alliage biphasé ($\gamma + \epsilon$) Fe-19%Mn [4]

Figure III.3: Optical micrograph in a ($\gamma + \epsilon$) Fe-19%Mn alloy [4]

Micrographie électronique en transmission d'un alliage biphasé ($\gamma + \epsilon$) Fe-15%Mn [4]

Thin foil electron micrograph in a ($\gamma + \epsilon$) Fe-15%Mn alloy [4]

III.1.2. Influence de la teneur en Manganèse sur la transformation martensitique

Le Manganèse a donc pour effet de privilégier la transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ pour une teneur supérieure à 15% ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon}$ minimale vers 16% de Mn), mais abaisse également les températures de transformation martensitique de l'austénite (Figure III.4 [5]). L'influence du Mn sur les températures de début (s) et de fin (f) de transformation martensitique $M_{s,f}(\gamma \rightarrow \alpha')$ et $M_{s,f}(\gamma \rightarrow \epsilon)$, et sur les températures de transformation inverse ont fait l'objet de nombreuses études, qui sont d'ailleurs résumées dans plusieurs travaux. [3, 5, 6]. Ces températures sont souvent corrélées aux températures de transformation magnétiques, étant donné les relations étroites entre les propriétés magnétiques et les propriétés des transformations martensitiques

des alliages à base de fer. Pour les alliages Fe-Mn, la martensite α' sera bien entendu ferromagnétique sous la température de Curie notée $T_c(\alpha)$, tandis que les phases γ et ϵ seront antiferromagnétiques sous leurs températures de Néel respectives, notées $T_N(\gamma)$ et $T_N(\epsilon)$.

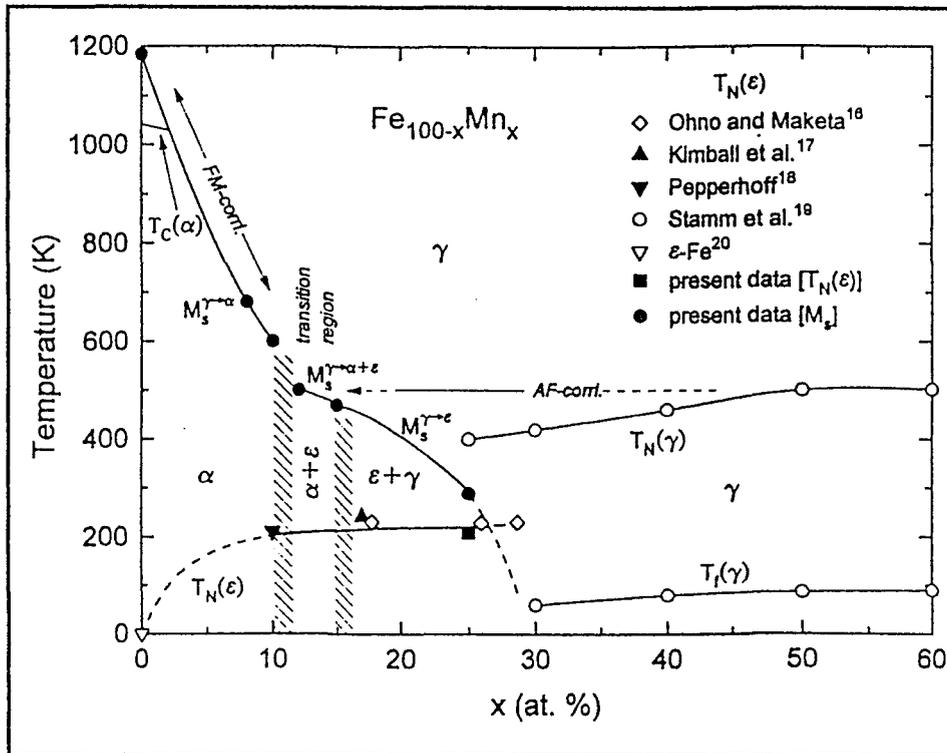


Figure III.4: Températures de transformation martensitique et températures de transformation magnétique des alliages Fe-Mn [6].

Figure III.4: Martensitic transformation temperatures and magnetic transition temperatures of Fe-Mn alloys [6].

Le graphe indique également l'importance de l'homogénéité de l'alliage Fe-Mn qui contiendrait une teneur voisine de 16% en Mn (% atomique \sim % massique). En effet, de légères fluctuations de composition chimique peuvent entraîner la présence de martensite α' à la trempe, étant donné le caractère transitoire de la région $10 < x_{Mn} < 15$ at%.

Pour une teneur supérieure à 15% de Mn, la figure III.5 résume également différentes mesures des températures de transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ et $\epsilon \rightarrow \gamma$, associées à la température de Néel de l'austénite, en fonction de la teneur en Mn de l'alliage [3]. La température $M_s(\gamma \rightarrow \epsilon)$ d'un alliage contenant 16 ou 17% de Mn, se situe aux environs de 150°C , tandis que $T_N(\gamma)$ est proche de la température ambiante (30 à 35°C).

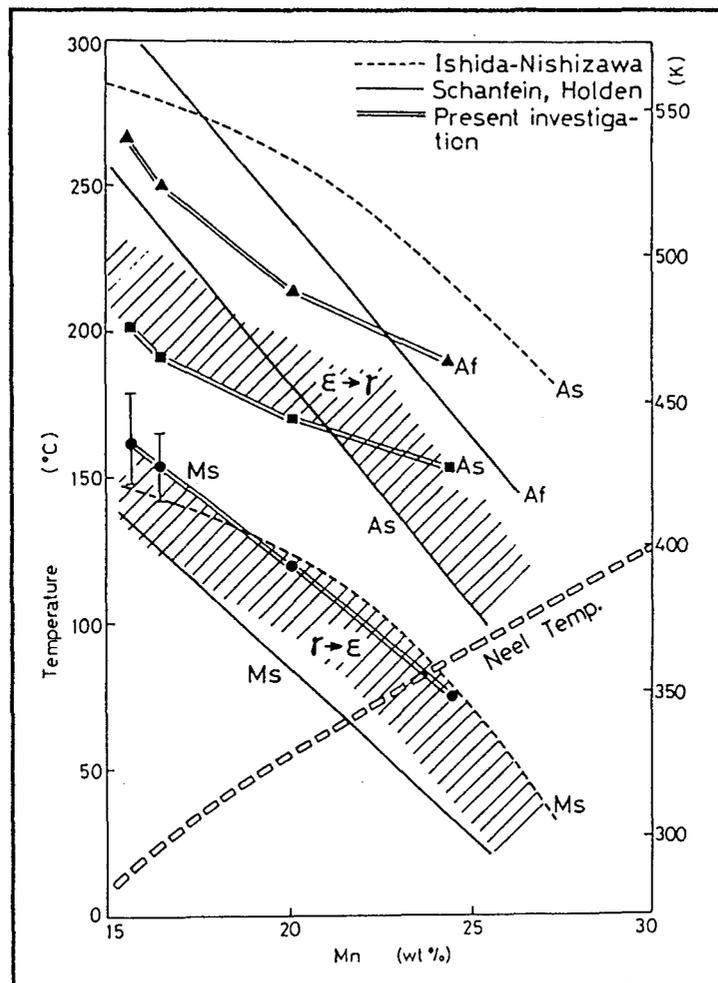


Figure III.5: Effet de la teneur en Mn sur les températures de transformation, $M_s(\gamma \rightarrow \varepsilon)$ et $A_{s,f}(\varepsilon \rightarrow \gamma)$ et sur la température de Néel $T_N(\gamma)$ [3].

Figure III.5: Effect of Mn content on transformation temperatures, $M_s(\gamma \rightarrow \varepsilon)$ et $A_{s,f}(\varepsilon \rightarrow \gamma)$ and Néel temperature $T_N(\gamma)$ [3].

III.1.3. Influence de la teneur en Manganèse sur les caractéristiques mécaniques des alliages Fe-Mn

Les propriétés mécaniques des alliages biphasés Fe-Mn ($\gamma + \varepsilon$) à forte teneur en Mn (% en masse $> 15\% \text{Mn}$) ont fait l'objet de diverses études, car ces alliages subissent le phénomène de Transformation Induite par Plasticité (TRIP). Généralement, ce phénomène augmente la résistance à la rupture et la ductilité par la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \varepsilon$, créant des obstacles à la déformation plastique.

Cependant, Tomota et al. [3] ont montré que pour les alliages contenant entre 16 et 20% de Mn, deux transformations de phase se produisaient durant la déformation plastique:

$\gamma \rightarrow \varepsilon$ et $\varepsilon \rightarrow \alpha'$, modifiant ainsi le comportement attendu. C'est surtout pour une teneur voisine de 16%Mn que l'on observe le plus de martensite α' formée aux intersections des plaquettes de martensite ε . Cette transformation de phase induite par plasticité réduit donc localement les contraintes internes, ce qui provoque une diminution de la vitesse de consolidation ($d\sigma / d\varepsilon$) au début de la déformation (Figure III.6).

Ensuite, l'accumulation de α' crée des obstacles à la déformation plastique, impliquant une augmentation de la vitesse de consolidation et une courbe de traction peu ordinaire avec la présence d'un palier pour les premiers pourcents de déformation plastique.

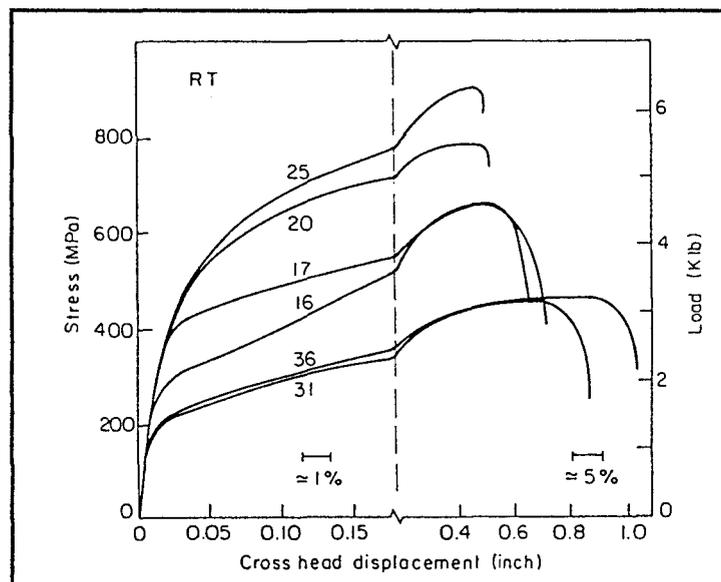


Figure III.6: Courbes contrainte-déformation d'alliages Fe-Mn à température ambiante pour différentes teneurs en Mn [3].

Figure III.6: Stress-strain curves of Fe-Mn alloys at room temperature for different Mn contents [3].

Les résultats précédents montrent la grande influence du Mn sur les caractéristiques mécaniques des alliages Fe-Mn, contenant des teneurs proches de 16%. Certes le phénomène de TRIP n'apporte pas de hautes caractéristiques mécaniques, mais celles-ci correspondent aux caractéristiques mécaniques d'une catégorie de tôles pour emboutissage, comprenant notamment les aciers "dual phase" (Figure III.7).

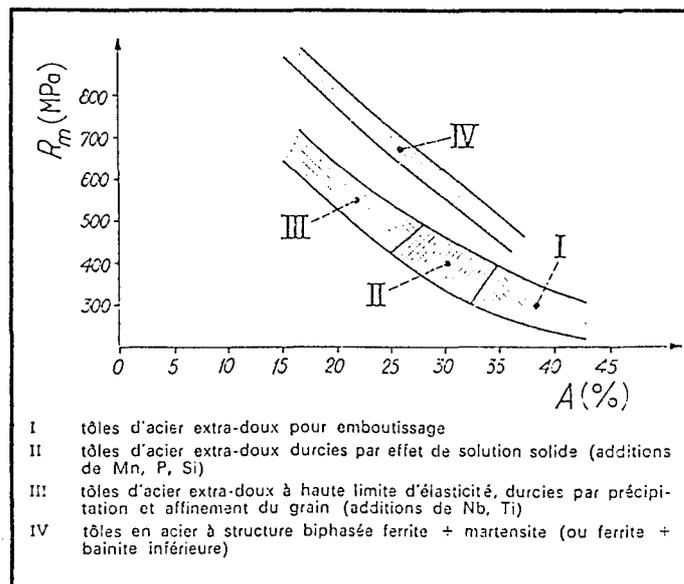


Figure III.7: Caractéristiques comparées des grandes familles de tôles minces pour emboutissage [7]

III.1.4. Influence de la Martensite ϵ sur la Capacité d'Amortissement

La martensite ϵ est connue pour ses propriétés anélastiques, pouvant entraîner sous certaines conditions une haute capacité d'amortissement. Ce phénomène est similaire aux propriétés amortissantes de la phase β des alliages de cuivre, comme dans les alliages Cu-Al-Mn ou Cu-Zn, qui subissent une transformation martensitique thermoélastique [8]. Ce comportement est dû à la mobilité des joints de phase entre la martensite et la phase mère sous sollicitation cyclique. Dans le cas des alliages Fe-Mn, c'est donc le mouvement réversible des dislocations partielles bordant les fautes d'empilement, dont la martensite ϵ non thermoélastique est constituée, qui serait source de dissipation énergétique. Ce mécanisme a d'ailleurs déjà été cité lors d'une étude de frottement intérieur dans le cobalt [9]. Si ce mécanisme est correct, l'alliage contenant la plus grande quantité de martensite ϵ ou d'interphases γ/ϵ devrait posséder également la capacité d'amortissement la plus élevée; c'est à dire l'alliage Fe-(16 ou 17)%Mn.

Pourtant, ce n'est que très récemment que des travaux concernant la capacité d'amortissement d'alliages Fe-Mn ont été publiés. En effet, des chercheurs coréens [10] ont établi en 1994 que l'alliage Fe-17%Mn possède la capacité d'amortissement la plus élevée du système Fe-Mn à température ambiante ($Q^{-1} = 4.10^{-2}$ ou $\Psi = 25\%$). Des mesures de capacité

d'amortissement sur un alliage Fe-21%Mn ont également établi l'importance de la température et de la durée du traitement thermique d'homogénéisation donc de la taille de grain [11].

En outre, leurs travaux les plus récents (1996) concernent l'influence de la quantité de martensite ϵ sur la capacité d'amortissement d'un alliage Fe-17%Mn [12, 13]. Ces travaux effectués en parallèle à notre étude vont donc être d'une grande utilité, puisqu'ils permettront une confrontation des résultats.

Cette étude bibliographique sur les caractéristiques microstructurales, mécaniques et amortissantes des alliages Fe-Mn met en évidence la grande influence de la teneur en Mn de l'alliage, dont une valeur de 16 à 17% paraît la plus intéressante, qualifiant un tel alliage de "Matériau à haute capacité d'amortissement".

III.2. ETUDE MICROSTRUCTURALE DES ALLIAGES Fe-Mn TESTES

III.2.1. Elaboration des alliages Fe-16%Mn et Fe-18%Mn (% en masse)

Etant donné les conclusions précédentes, deux alliages ont été élaborés en four à induction sous atmosphère d'argon, l'un contenant 16%Mn , l'autre 18%Mn (% en masse). Leurs compositions chimiques précises sont récapitulées dans le tableau de la figure III.8. Une faible teneur en carbone a été introduite dans ces alliages afin d'être plus proche des conditions industrielles potentielles.

Eléments (% en masse)	Fe	Mn	C	S	O	N
Fe-16%Mn	balance	16,03	0,038	28 ppm	< 10 ppm	< 10 ppm
Fe-18%Mn	balance	17 à 18	0,02			

Figure III.8: Analyses chimiques des alliages Fe-Mn étudiés.

Figure III.8: Chemical analysis of the studied Fe-Mn alloys

Les lingots ont subi un laminage à chaud et un traitement thermique d'homogénéisation à 1000°C de 2 heures sous argon, suivi d'une trempe à l'eau. Les échantillons finaux ont été découpés puis recuits à 1000°C pendant 2 heures sous argon, afin d'éliminer toute trace d'écrouissage.

Les analyses métallographiques ont été réalisées grâce à l'attaque électrolytique suivante: 10% d'acide perchlorique, 80% d'acide acétique, 10% d'eau. Des observations ont été réalisées en microscopie optique avec ou sans contraste interférentiel, technique très adaptée aux matériaux polyphasés. Ces micrographies ont été couplées à des analyses en diffraction des rayons X, afin d'identifier les phases présentes.

III.2.2. Métallographie et analyse en diffraction des rayons X de l'alliage Fe-16%Mn

Les micographes optiques de la figure III.9 révèlent les plaquettes de martensite ϵ , orientées suivant trois directions privilégiées divisant les grains austénitiques primaires de l'alliage Fe-16%Mn après une trempe à l'eau. Cependant, il est possible d'observer dans les

plages d'austénite résiduelle des zones plus sombres, correspondant à de la martensite α' , observation confirmée par l'analyse en diffraction des rayons X (Figure III.10). En outre une analyse en diffraction des rayons X sur un autre échantillon n'a pas donné le même résultat (Figure III.11). Ce diffractogramme indique une disparition des pics de l'austénite, toutefois il est nécessaire de noter que l'intensité du pic correspondant à la raie la plus intense de la phase α' est certes la plus élevée, mais ne reflète pas une proportion majoritaire de cette phase (effet de texture, multiplicité), étant donnés les clichés métallographiques réalisés sur cet alliage. Le commentaire de ces diffractogrammes sera d'ailleurs repris dans la discussion du paragraphe III.2.4., synthèse de cette étude métallographique.

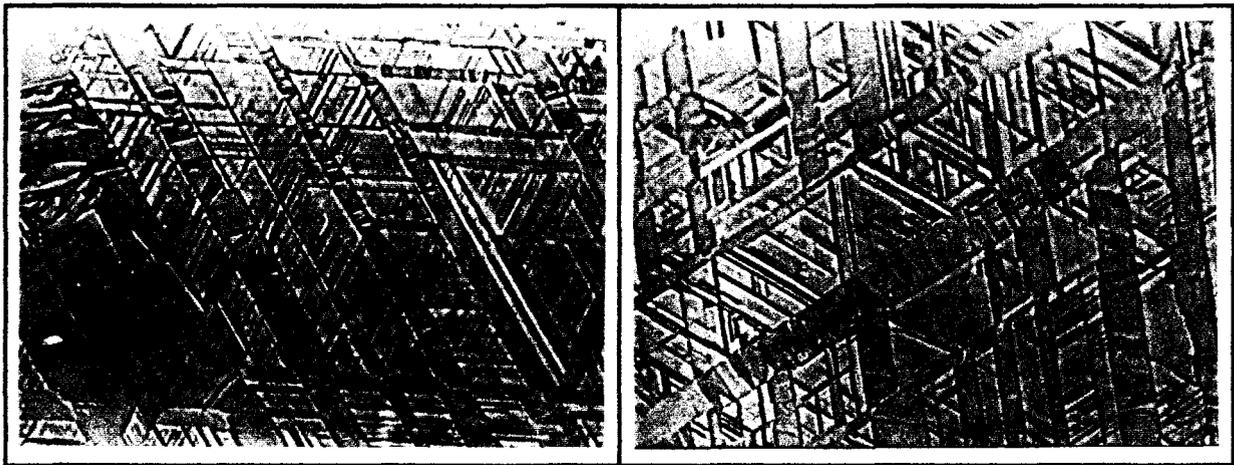


Figure III.9: Micrographies optiques de l'alliage Fe-16%Mn
Figure III.9: Optical micrographs of the Fe-16%Mn alloy

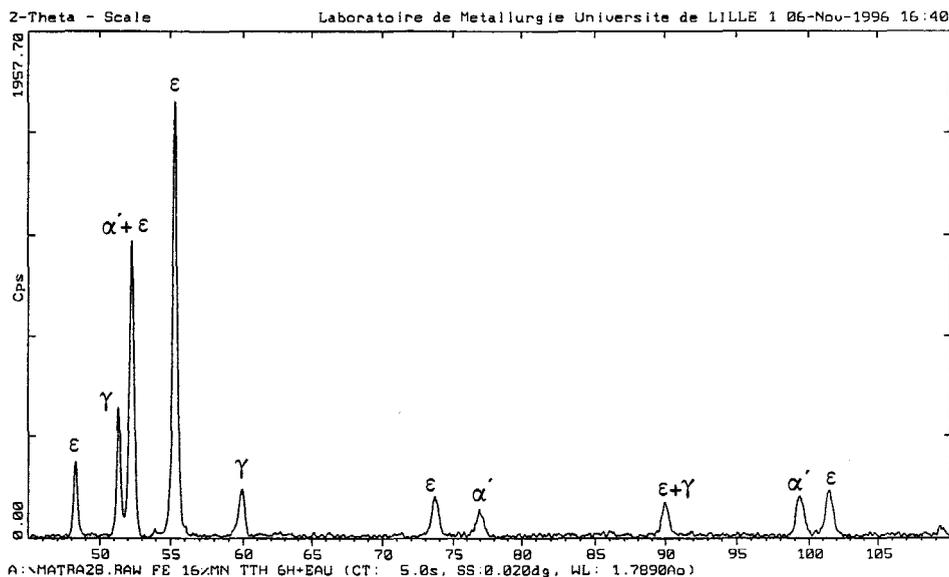


Figure III.10: Diffractogramme RX de l'alliage Fe-16%Mn après trempe à l'eau.
Figure III.10: X ray diffraction pattern of the Fe-16%Mn alloy after water quenching.

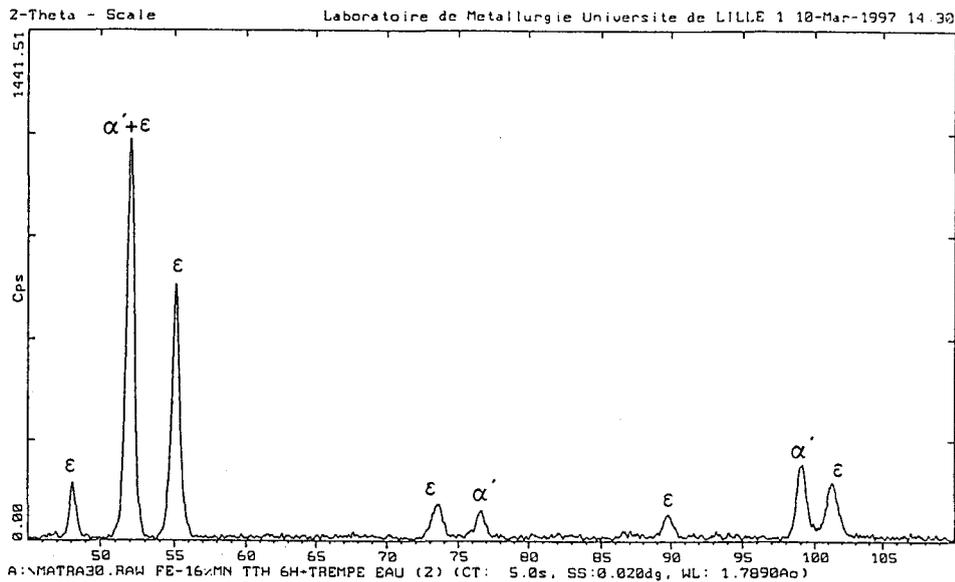


Figure III.11: Diffractogramme RX de l'alliage Fe-16%Mn après trempe à l'eau.
Figure III.11: X ray diffraction pattern of the Fe-16%Mn alloy after water quenching.

III.2.3. Métallographie et analyse en diffraction des rayons X de l'alliage Fe-18%Mn

Les micrographies optiques et le diffractogramme RX des figures III.12 et III.13 montrent clairement le caractère biphasé de cet alliage contenant 18%Mn. Une analyse de ces données permet d'évaluer la quantité de martensite ϵ , située aux environs de 75%. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus dans divers travaux concernant un alliage à 17%Mn et confirme l'importance de la teneur en Mn sur la quantité de martensite ϵ qui est ici maximale [3, 12]. La technique de microscopie en contraste interférentiel permet d'observer en relief les plaquettes de martensite ϵ à l'intérieur des grains austénitiques primaires.

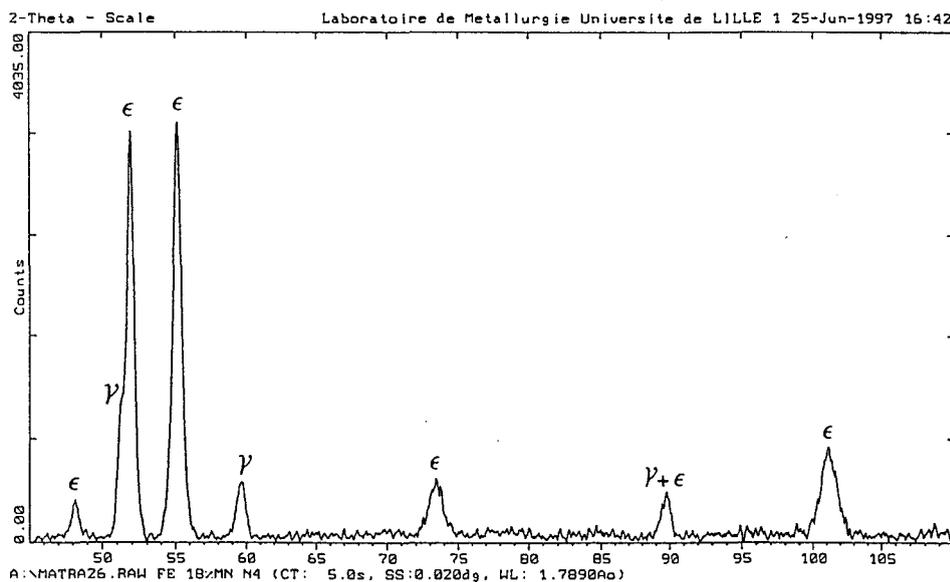


Figure III.12: Diffractogramme RX de l'alliage Fe-18%Mn après trempe à l'eau.
Figure III.12: X ray diffraction pattern of the Fe-18%Mn alloy after water quenching.

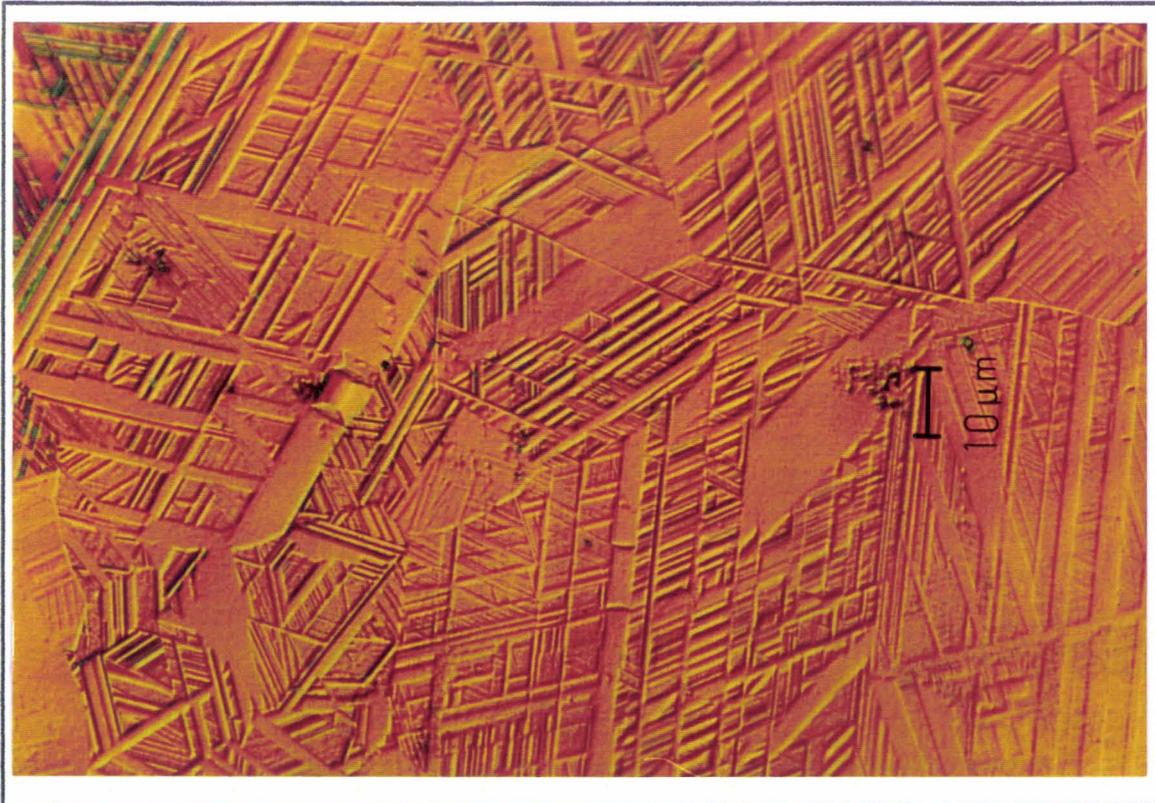


Figure III.13: Micrographie optique de l'alliage Fe-18%Mn (contraste interférentiel)
 Figure III.13: Optical micrograph of the Fe-18%Mn alloy

Ces plaquettes de martensite ϵ sont constituées par superposition de fautes d'empilement, comme le montre la micrographie en microscopie électronique en transmission de la figure III.14.

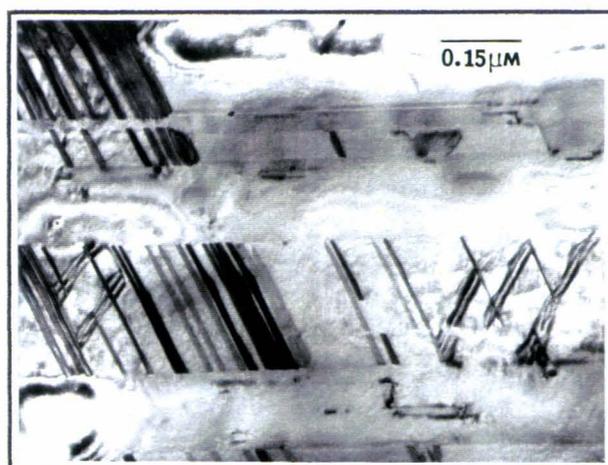


Figure III.14: Micrographie en microscopie électronique en transmission de l'alliage Fe-18%Mn.
 Figure III.14: Transmission electron micrograph of the Fe-18%Mn.

III.2.4. Discussion

Cette étude métallographique des deux alliages de teneur en Mn voisine a permis de mettre en évidence l'importance des éléments d'alliage sur les transformations martensitiques dans le système Fe-Mn. En effet, la présence de martensite α' dans l'alliage contenant 16%Mn est contradictoire avec les observations de Tomota et al., qui obtenaient un alliage biphasé $\gamma+\epsilon$ pour cette teneur en Mn.

Cependant, de récents travaux [13] ont montré que la teneur en carbone d'un alliage Fe-17%Mn influe sur la fraction volumique de martensite α' , phase normalement absente pour une faible teneur en carbone. Celle-ci présente un pic atteignant 20% pour 0,04% (en masse) de carbone aux dépens de la phase ϵ , comme le montre la figure III.15. Or l'alliage Fe-16%Mn étudié contient justement 0,04% de C, ce qui explique certainement l'impossibilité d'éviter la présence de martensite α' dans cet alliage.

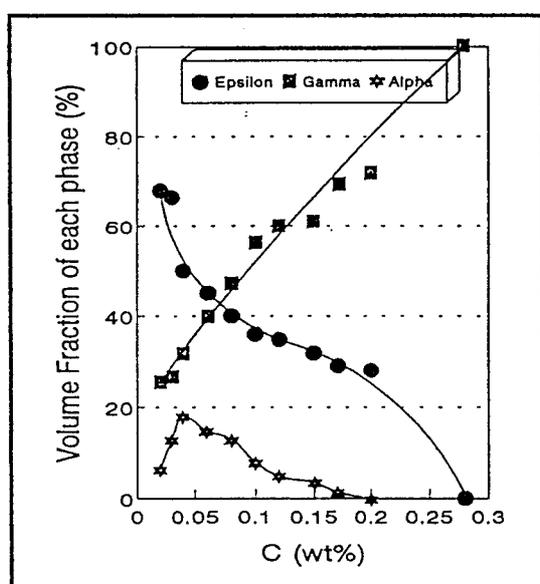


Figure III.15: Variation de la fraction volumique des phases γ , ϵ et α' en fonction de la teneur en carbone dans des alliages Fe-17%Mn-x%C [13].

Figure III.15: Variation in volume fraction of γ , ϵ and α' with carbon content in Fe-17%Mn-x%C alloys [13].

Une interprétation supplémentaire peut être évoquée concernant une hétérogénéité du manganèse dans l'alliage, due à l'élaboration. En effet, de légères fluctuations en Mn, de l'ordre du pourcent, peuvent entraîner dans les zones moins riches en manganèse (teneur en Mn légèrement inférieure à 15%) la présence de la phase martensitique α' conformément aux travaux illustrés sur la figure III.4 [6].

Ces interprétations montrent la difficulté d'exploiter les diffractogrammes RX de tels alliages polyphasés, où des effets de texture ou de multiplicité différente entre phases sont inévitables.

La présence de martensite α' pourrait devenir gênante pour une potentielle opération de formage, par exemple l'emboutissage, en provoquant des arrachements dans les zones fortement déformées. De plus une teneur légèrement supérieure en Mn permet d'obtenir le maximum de martensite ϵ , responsable des phénomènes de dissipation énergétique lors d'une sollicitation mécanique cyclique. Cependant, le comportement amortissant de l'alliage Fe-16%Mn reste intéressant car il peut être représentatif de l'alliage à l'état déformé (martensite α' induite par plasticité).

III.3. MESURES DE LA CAPACITÉ D'AMORTISSEMENT DES ALLIAGES

Fe-(16 ET 18)%Mn

L'intégralité des mesures de la capacité d'amortissement concernant ces alliages a été effectuée sur Viscoanalyseur METRAVIB en flexion trois points. Etant donné la relative faible précision de la mesure ($2 \cdot 10^{-3}$ pour $\tan \delta$), qui est moins gênante pour des alliages à haute capacité d'amortissement, les essais ont été réalisés à faible amplitude de déformation constante (3 à $4 \cdot 10^{-5}$), caractéristique de vibrations mécaniques dans le domaine des fréquences sonores.

III.3.1. Caractérisation de la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn à température ambiante

Les premiers tests effectués à température ambiante et en flexion 3 points proposent la capacité d'amortissement des deux alliages Fe-Mn étudiés en fonction de quatre fréquences discrètes (Figure III.16).

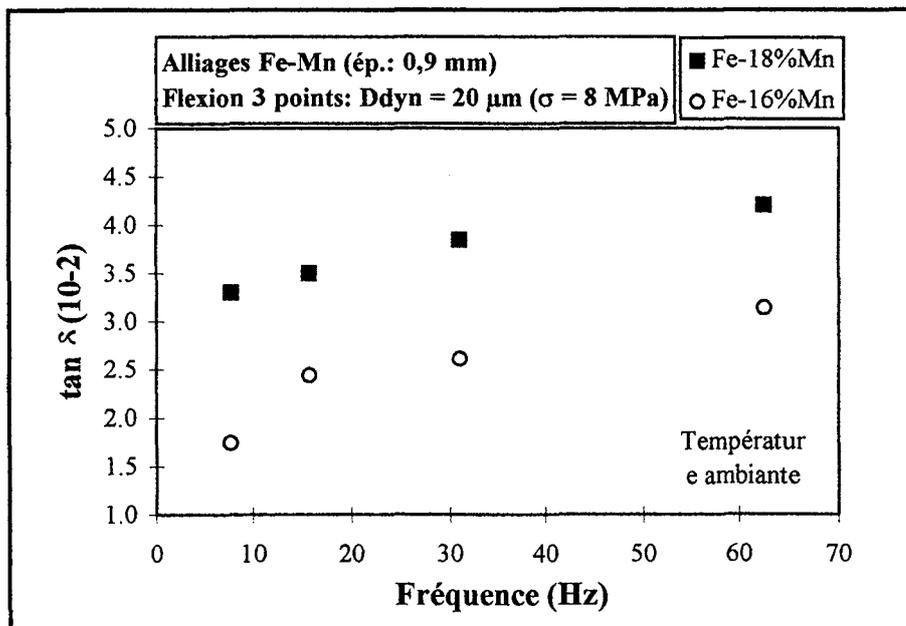


Figure III.16: Influence de la fréquence sur la capacité d'amortissement des alliages Fe-16%Mn et Fe-18%Mn à température ambiante.

Figure III.16: Frequency influence on the damping capacity of Fe-16%Mn and Fe-18%Mn alloys at room temperature.

Le niveau atteint pour "tan δ " sur toute la gamme de fréquences est supérieur à 10^{-2} , ce qui qualifie ces alliages de matériaux à haute capacité d'amortissement. De plus, la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn est supérieure à celle de l'alliage Fe-16%Mn, résultat attendu étant donné la plus grande densité d'interphases présentes dans le premier alliage. Une augmentation de la capacité d'amortissement en fonction de la fréquence est également observée pour les deux alliages. Une sollicitation à la fréquence de 62 Hz provoque déjà un gain de capacité d'amortissement de 20% par rapport à 5 Hz, c'est à dire une capacité d'amortissement (spécifique) égale à $4 \cdot 10^{-2}$ ($\Psi = 25\%$).

Une autre analyse immédiate concerne la comparaison des capacités d'amortissement entre l'alliage Fe-18%Mn et l'acier bas carbone (Figure III.17). En effet, avec un $Q^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-2}$ ($f = 5$ Hz), l'alliage Fe-18%Mn possède une capacité d'amortissement supérieure de plus d'une décade par rapport à l'acier ferritique.

Enfin le calcul de la capacité d'amortissement spécifique pour l'alliage Fe-18%Mn donne: $\Psi = 20\%$ à basse fréquence. Les cartographies relatives aux propriétés d'amortissement des matériaux (Annexes 2 et 3) peuvent donc être complétées par ces valeurs, qui devancent d'ailleurs les fontes à graphite lamellaire bien connues pour leur haute capacité d'amortissement [14].

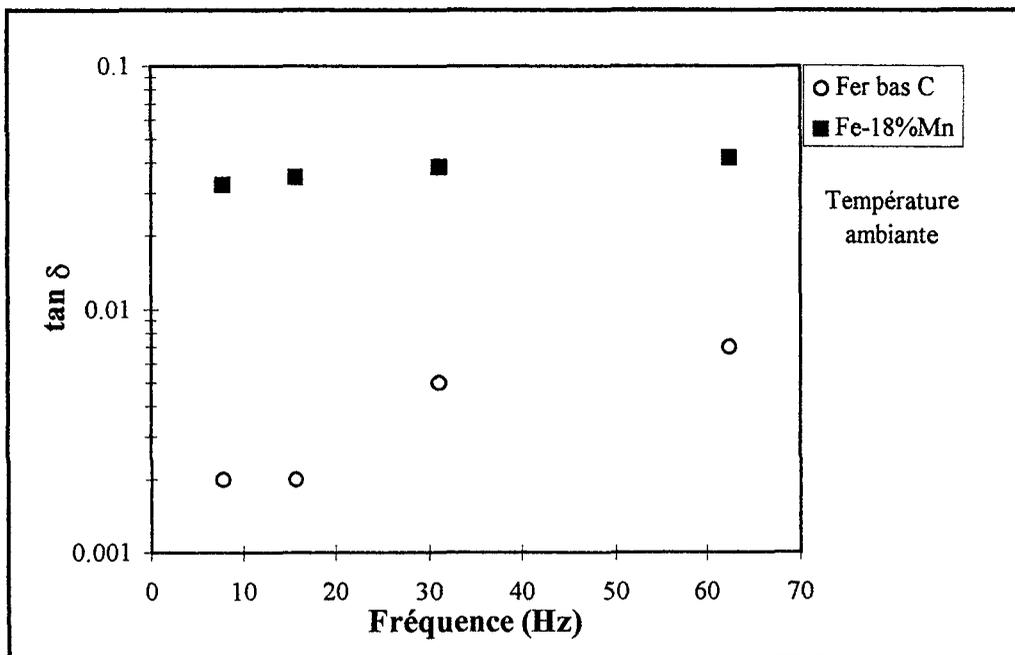


Figure III.17: Comparaison des capacités d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn et de l'acier ferritique bas C à température ambiante.

Figure III.17: Damping capacity: comparison between Fe-18%Mn alloy and low carbon ferritic steel at room temperature.

III.3.2. Influence des paramètres fréquence et température

L'influence de la température sur la capacité d'amortissement a tout d'abord été étudiée sur un intervalle de températures comprises entre la température ambiante et 100°C, pour l'alliage Fe-18%Mn. En effet, une descente jusque -30°C va provoquer dans cet alliage une transformation d'une partie de l'austénite résiduelle en martensite ε , faussant ainsi les mesures de $\tan \delta$, qui ne devront être considérées que de manière relative. Le balayage en température de l'intervalle à étudier a été effectué à la vitesse de 1°C /mn, afin d'éviter les phénomènes d'inertie thermique dus au volume de l'échantillon. L'influence de la température sur la capacité d'amortissement et le module d'Young est présentée pour trois fréquences discrètes sur la figure III.18.

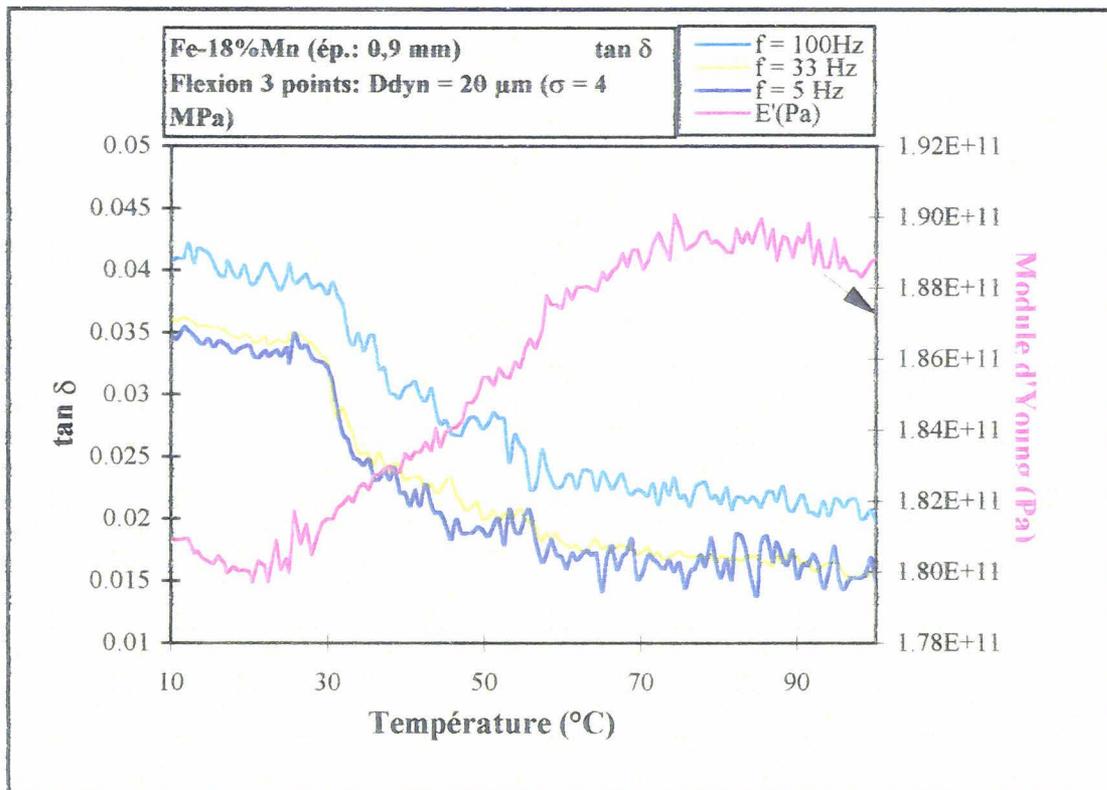


Figure III.18: Influence de la température et de la fréquence sur la capacité d'amortissement et le module d'Young de l'alliage Fe-18%Mn.

Figure III.18: Influence of temperature and frequency on damping capacity and Young modulus of the Fe-18%Mn alloy.

Ce graphe traduit l'existence d'une température de transition vers 30°C entraînant une perte de capacité d'amortissement assez significative (-40%) par rapport à la température ambiante, accompagnée d'une augmentation du module d'Young. En outre, les valeurs

obtenues lors du passage à température ambiante sont similaires aux premières mesures présentées au paragraphe III.3.1. sur la figure III.16. Un gain de 20% peut être également noté pour la capacité d'amortissement entre les fréquences extrêmes.

Un deuxième balayage en température a été effectué de -30°C à 100°C , afin de vérifier le comportement de l'alliage sous la température ambiante (Figure III.19). Cependant les valeurs de la capacité d'amortissement lors du passage à température ambiante sont légèrement inférieures à celles mesurées précédemment, ou de manière statique. Ce comportement est d'autant plus inattendu que la descente en température jusque -30°C a entraîné une augmentation de la proportion de martensite ε . Ceci peut être expliqué par un écrouissage de l'échantillon suite à sa découpe inopportune chez METRAVIB R.D.S.. C'est pourquoi, seule une analyse relative sera possible.

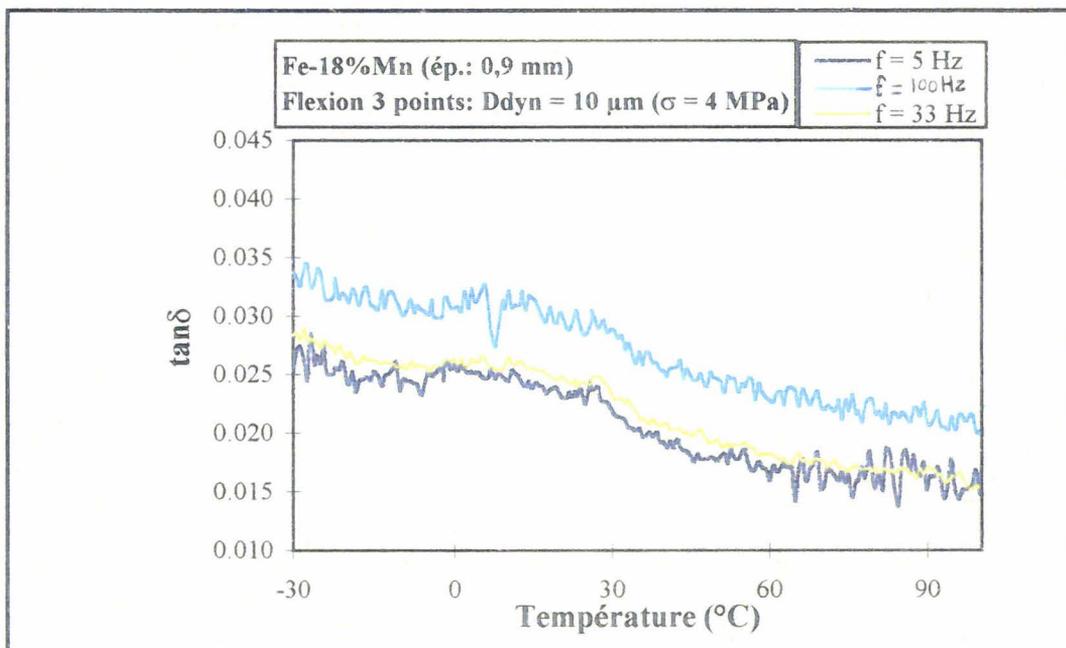


Figure III.19: Influence de la température et de la fréquence sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn.

Figure III.19: Influence of temperature and frequency on the damping capacity of Fe-18%Mn alloy.

A la précision des mesures près, la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn semble légèrement plus élevée sous 0°C qu'à température ambiante. Une comparaison des données entre les deux fréquences extrêmes donne à nouveau un gain de 20 à 25% de capacité d'amortissement à la fréquence de 100 Hz. La chute de capacité d'amortissement se retrouve également vers 30°C , et ce quelle que soit la fréquence.

III.3.3. Interprétation de l'influence de la température

La transition observée dans l'alliage Fe-18%Mn, à la fois pour la capacité d'amortissement et le module d'Young vers 30°C est typique d'une transformation de phase ou d'une transition magnétique.

Il est bien connu que de nombreux alliages tiennent leurs hautes propriétés d'amortissement du mouvement induit par la contrainte des parois des domaines magnétiques, comme dans les matériaux ferromagnétiques sous la température de Curie [15]. Le passage de cette température provoque une transition ferromagnétique à paramagnétique, qui entraîne une chute de la capacité d'amortissement. Le phénomène est similaire pour les matériaux antiferromagnétiques, comme dans les alliages Mn-Cu [15,16,17], où une phase martensitique antiferromagnétique peut être obtenue après traitement thermique à une température correspondant à la lacune de miscibilité du diagramme de phase. La présence de cette phase martensitique est responsable d'une haute capacité d'amortissement jusque sa température de Néel, proche de 70°C. Deux mécanismes de dissipation d'énergie sont mis en cause: le mouvement des interphases et celui des parois des domaines antiferromagnétiques.



La température à laquelle l'alliage Fe-18%Mn subit une réduction de ses propriétés amortissantes, ne correspond pas à une température caractéristique de transformation de phase, comme $A_s(\epsilon \rightarrow \gamma)$, qui aurait pu expliquer ce phénomène par une diminution de la proportion de martensite ϵ (Figure III.4). Cependant cette température de transition est voisine de la température de Néel de l'austénite résiduelle de l'alliage, à laquelle se produit la transition magnétique: antiferromagnétique \rightarrow paramagnétique [3].

En se référant aux mécanismes cités pour les alliages Mn-Cu, ces résultats permettent de préciser les mécanismes de dissipation d'énergie dans cet alliage Fe-Mn. En effet, le mécanisme qui attribue la haute capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn sous sollicitation cyclique au mouvement des interphases, n'est pas la seule source de dissipation pour des températures inférieures à la température de Néel de l'austénite. Une seconde source d'amortissement doit être prise en compte: le mouvement réversible induit par la contrainte des parois des domaines antiferromagnétiques de la phase austénitique résiduelle.

Pour des fréquence et amplitude de déformation données, il est possible de quantifier cette contribution magnétique. En considérant les valeurs de la capacité d'amortissement

avant et après la transition à la fréquence de 5 Hz, on obtient $\tan\delta_{(\text{magn})} = 2.10^{-2}$ pour une amplitude de déformation proche de 4.10^{-5} .

La chute de capacité d'amortissement enregistrée à la température de Néel de l'austénite pourrait donc être repoussée par ajustement de $T_N(\gamma)$ en ajoutant des éléments d'alliage. En effet, il est connu que le silicium engendre une diminution énergétique de cette température de transition magnétique sans modifier par ailleurs les températures de transformation martensitique [18]. Cependant, dans notre cas, il est nécessaire de trouver l'élément qui augmente légèrement $T_N(\gamma)$, afin d'éviter la transition jusqu'à une température proche de 100°C .

Contrairement aux alliages Mn-Cu, le second mécanisme est relatif aux propriétés magnétiques de la phase mère. Une seconde solution à envisager concernerait donc la maîtrise de la microstructure permettant d'obtenir le meilleur compromis entre les deux contributions à l'amortissement, pour des températures supérieures à $T_N(\gamma)$.

III.4. INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE MARTENSITE ϵ SUR LA CAPACITÉ D'AMORTISSEMENT DE L'ALLIAGE FE-18%Mn

III.4.1. Influence d'un traitement thermique cyclique sur la microstructure

Un traitement thermique cyclique (TTC) dont les températures de chauffage et de trempe sont respectivement supérieure à A_f ($\epsilon \rightarrow \gamma$) et inférieure à M_s ($\gamma \rightarrow \epsilon$), permet d'augmenter la quantité de martensite ϵ dans les alliages Fe-Mn dont la teneur en Mn est supérieure à 15%Mn [12]. L'alliage Fe-18%Mn a été cyclé 5 et 20 fois entre $+400^\circ\text{C}$ et -196°C . La microstructure obtenue après 5 cycles, présentée figure III.20 montre des plaquettes de martensite ϵ beaucoup plus fines et nombreuses qu'à l'état homogénéisé. De plus l'analyse du spectre de diffraction par les rayons X (Figure III.21) confirme l'augmentation de la proportion de martensite ϵ . Les pics relatifs à l'austénite résiduelle sont de moins en moins intenses, pour presque s'effacer lorsque l'alliage est cyclé 20 fois (Figure III.22).

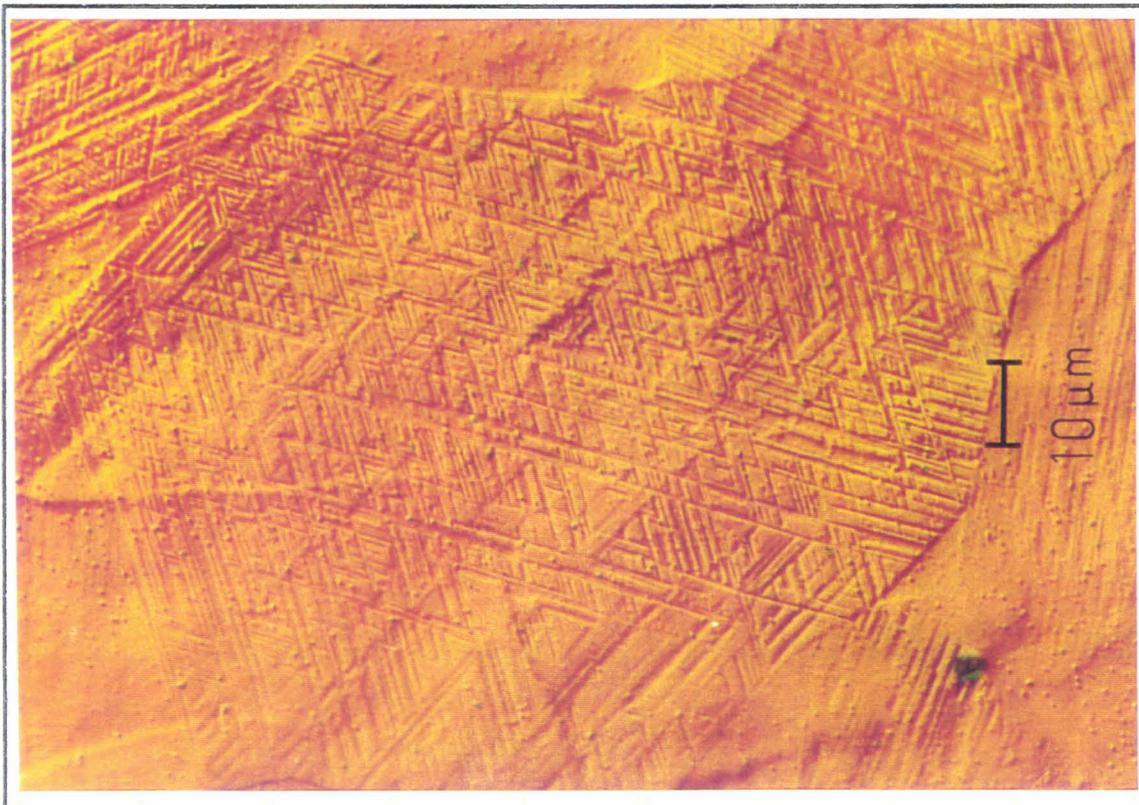


Figure III.20: Micrographie optique de l'alliage Fe-18%Mn après 5 cycles de TTC.
Figure III.20: Optical micrograph of the Fe-18%Mn alloy after 5 cycles of TTC.

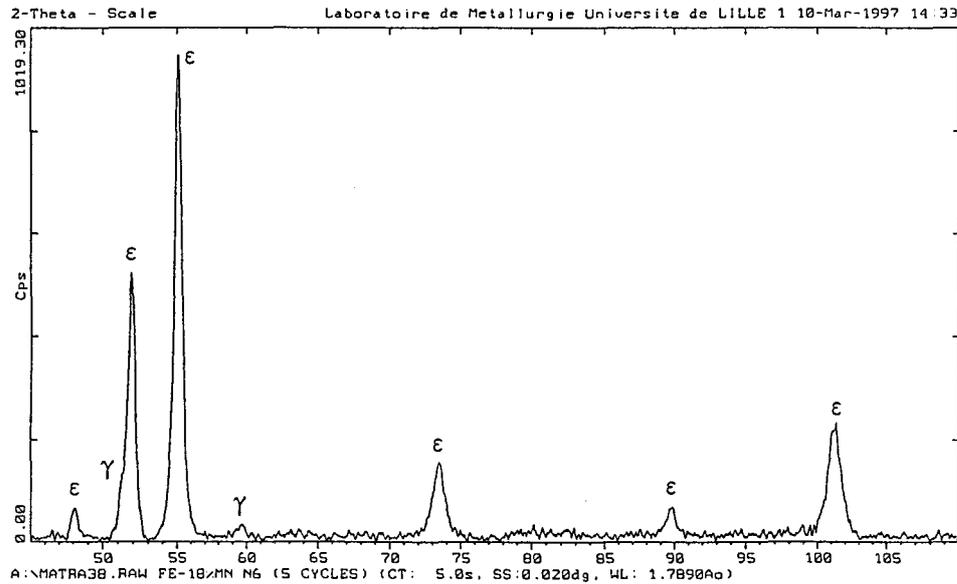


Figure III.21: Diffractogramme RX de l'alliage Fe-18%Mn cyclé 5 fois entre 400°C et -196°C
 Figure III.21: X ray diffraction pattern of the Fe-18%Mn alloy after 5 TTC cycles between 400°C and -196°C

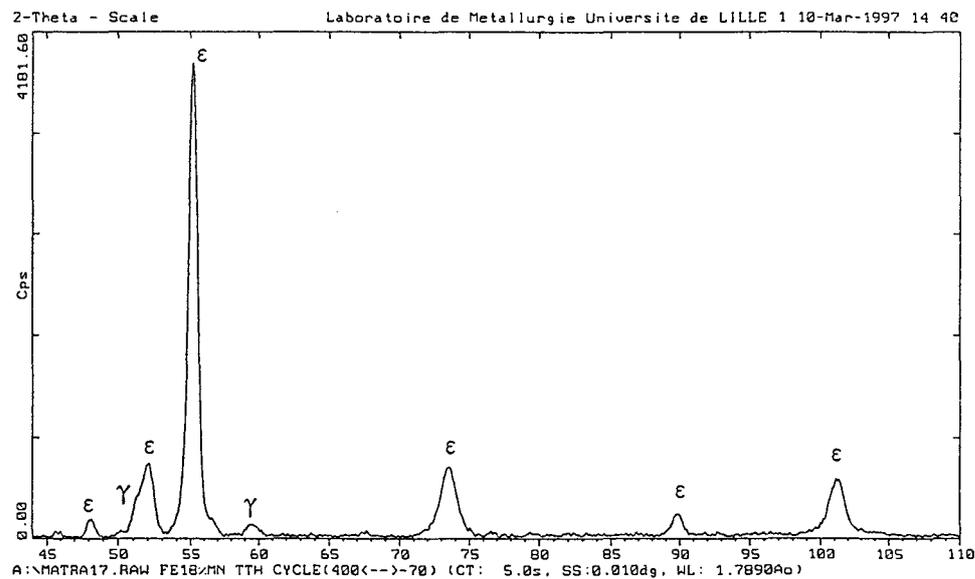


Figure III.22: Diffractogramme RX de l'alliage Fe-18%Mn cyclé 20 fois entre 400°C et -196°C.
 Figure III.22: X ray diffraction pattern of the Fe-18%Mn alloy after 20 cycles between 400°C and -196°C.

En conclusion, un tel traitement thermique cyclique entraîne une augmentation rapide avec le nombre de cycles effectués, de la quantité de martensite ϵ présente dans l'alliage et une modification de sa morphologie, étant donné le nombre et la finesse des plaquettes de martensite par rapport à l'état non cyclé.

III.4.2. Influence d'un traitement thermique cyclique sur la capacité d'amortissement

Il est donc possible d'étudier l'influence du nombre de cycles, ou de la quantité de martensite ϵ , ou encore de la proportion d'interphases γ/ϵ sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn à température ambiante. Les trois alliages cyclés 0, 5 et 20 fois ont été testés en flexion 3 points à température ambiante. Le graphe de la figure III.23 présente à la fois le pourcentage de martensite ϵ , issu des travaux de Choi et al. pour un alliage similaire [12] et la capacité d'amortissement à 60 Hz, en fonction du nombre de cycles de traitement thermique.

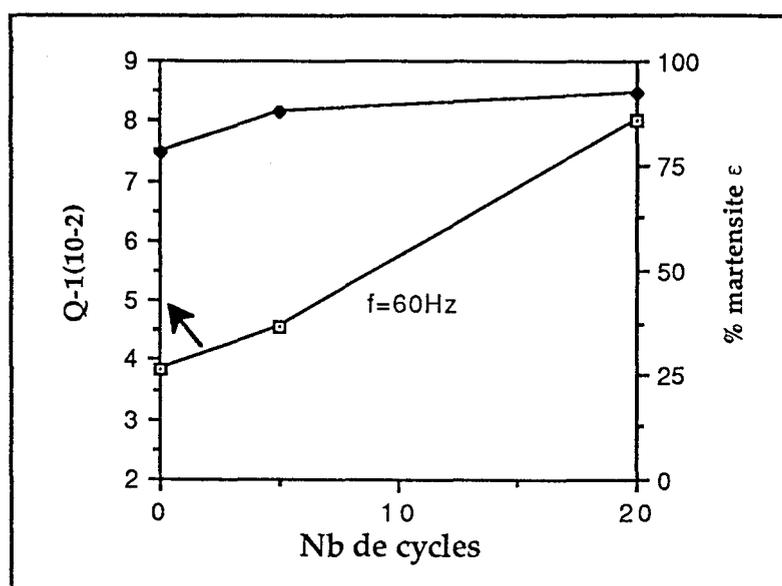


Figure III.23: Influence du nombre de cycles du TTC sur le % de ϵ [12] et la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn.

Figure III.23: Influence of the number of thermal cycles on ϵ amount [12] and damping capacity in the Fe-18%Mn alloy.

Ces résultats montrent clairement l'augmentation de la capacité d'amortissement avec la quantité de martensite ϵ , obtenue grâce à un traitement thermique cyclique entre 400°C et -196°C. Pour l'alliage cyclé 20 fois, la capacité d'amortissement atteint des valeurs très élevées, proches de $8 \cdot 10^{-2}$ ($\Psi = 50\%$)! Ceci confirme pleinement le mécanisme d'absorption d'énergie par le mouvement réversible des plaquettes de martensite ϵ . Un traitement thermique cyclique multiplie simplement le nombre de sources dissipatives, c'est à dire le nombre de joints de phase γ/ϵ .

Cependant ces résultats sont en contradiction avec les travaux de Choi et al. [12], qui observent une diminution de la capacité d'amortissement en fonction du nombre de cycles

d'un traitement thermique entre 255°C et la température ambiante (trempe à l'eau). Leur interprétation met en cause l'introduction de dislocations dans l'austénite résiduelle au cours des trempes successives, bloquant ainsi une partie des sources de dissipation énergétique, c'est à dire les plaquettes de martensite ϵ . La seule différence avec nos travaux réside dans la température de trempe qui est celle de l'azote liquide. Il est pertinent de penser que cette température de trempe beaucoup plus basse n'induit pas ou peu de dislocations dans l'austénite résiduelle. Des analyses en microscopie électronique en transmission permettront sans doute d'appuyer cette interprétation.

III.4.3. Influence d'un écrouissage sur la capacité d'amortissement

Etant donné les propriétés mécaniques des alliages biphasés Fe-Mn ($\gamma + \epsilon$), qui subissent le phénomène de transformation de phase induite par plasticité (§ III.1.3.), un second moyen d'augmenter la proportion de plaquettes de martensite ϵ dans l'alliage Fe-18%Mn consiste à lui imposer un écrouissage de faible amplitude.

L'alliage Fe-18%Mn, étudié jusqu'à présent, a subi un laminage à température ambiante avec des taux de réduction en épaisseur de 5 et 10%. Les diffractogrammes en rayons X, présentés sur la figure III.24, montrent qu'un taux de laminage de 5% ne laisse qu'une faible proportion d'austénite résiduelle en raison de la transformation de phase $\gamma \rightarrow \epsilon$ induite par plasticité, tandis que la martensite α' est déjà présente dès 10% de taux de laminage, due à l'enchevêtrement des plaquettes de ϵ [3].

La préparation d'un échantillon de flexion a permis de mesurer la capacité d'amortissement à température ambiante de l'alliage laminé (5%) et de la comparer à celle de l'alliage homogénéisé dans la gamme de fréquence considérée (Figure III.25).

Quelque soit la fréquence de sollicitation, une réduction en épaisseur de 5% provoque, à température ambiante, une baisse de capacité d'amortissement de 15 à 20% par rapport à l'état homogénéisé. Cependant l'alliage à l'état déformé conserve d'excellentes propriétés amortissantes avec une capacité d'amortissement spécifique qui varie en fonction de la fréquence de 16% à 23%. L'interprétation de la baisse de capacité d'amortissement est assez délicate car il faut considérer une baisse de la contribution magnétique et une augmentation

de celle relative aux interphases, sans doute perturbée par les dislocations induites par l'écroutissage.

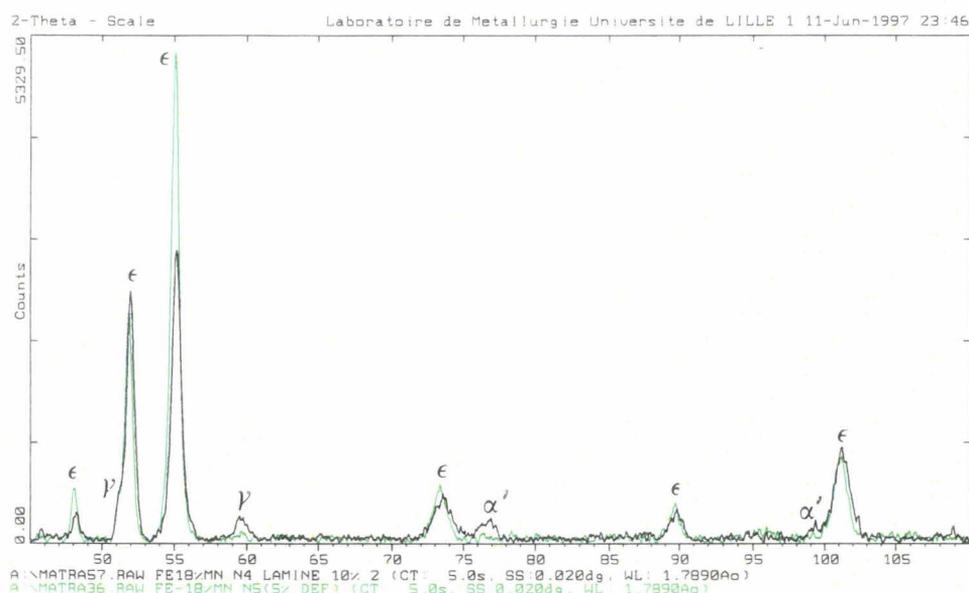


Figure III.24: Diffractogramme RX des alliages Fe-18%Mn laminés à température ambiante.
 Figure III.24: X ray diffraction pattern of the Fe-18%Mn alloys cold rolled at room temperature.

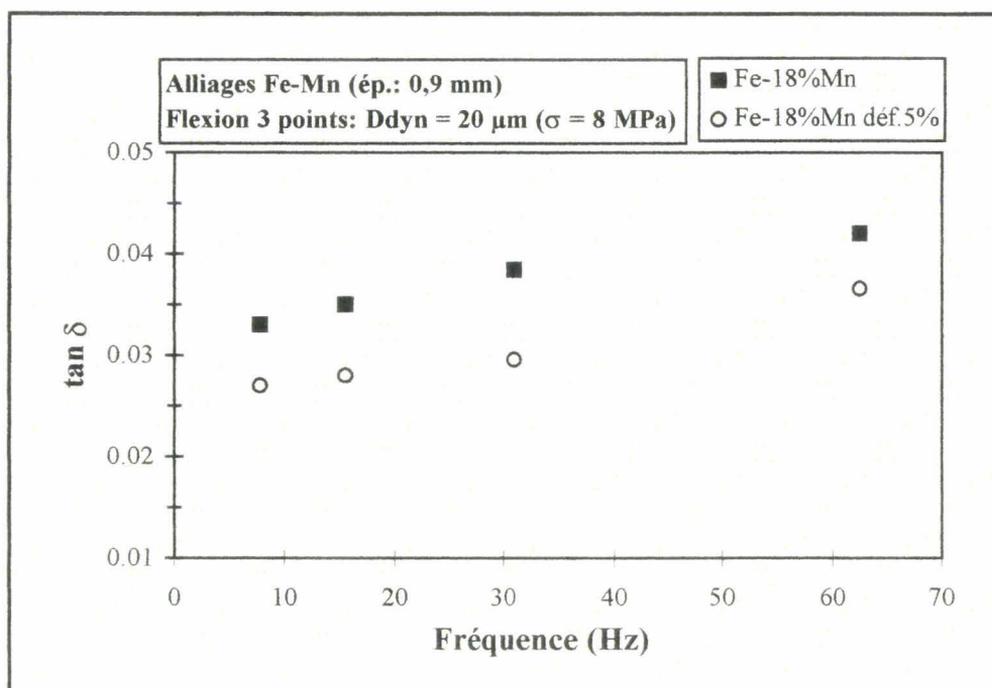


Figure III.25: Influence du taux de laminage sur la capacité d'amortissement des alliages Fe-18%Mn à température ambiante.

Figure III.25: Influence of the reduction of thickness by cold rolling on the damping capacity of the Fe-18%Mn alloy at room temperature.

Parallèlement à ces travaux, Choi et al. [13] ont également étudié l'influence d'un laminage à froid sur la capacité d'amortissement et les propriétés mécaniques d'un alliage Fe-

17%Mn-0,02%C (% en masse) (Figure III.26). Ils observent qu'un taux de réduction en épaisseur inférieur à 10% augmente la capacité d'amortissement sans diminuer de manière significative l'allongement à la rupture, tandis que des taux de réduction supérieurs à 10% provoquent une chute importante des propriétés amortissantes de l'alliage accompagnée également d'une diminution de l'allongement à la rupture.

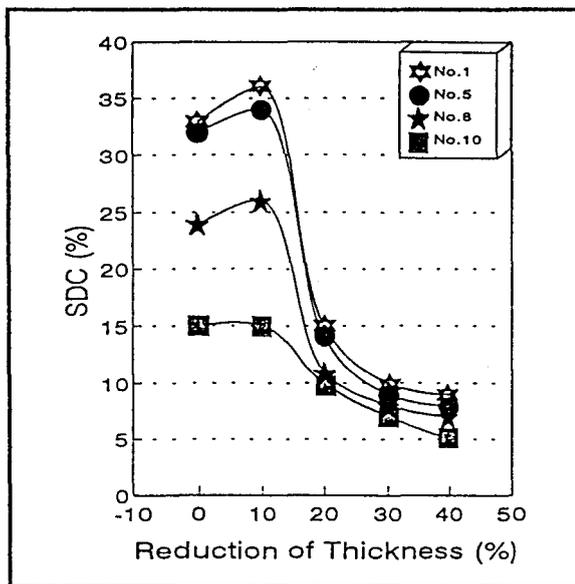


Figure III.26: Variation de la capacité d'amortissement spécifique en fonction du taux de laminage dans des alliages Fe-17%Mn-x%C [13].

No.1: x = 0,02%C, No.5: x = 0,08%C

No.8: x = 0,15%C, No.10: x = 0,28%C

Figure III.26: Variation of the specific damping capacity with reduction of thickness in Fe-17%Mn-x%C alloys [13].

L'augmentation de la capacité d'amortissement observée pour un taux de réduction inférieur à 10% est attribuée à la formation induite mécaniquement de martensite ϵ , qui engendre une multiplication des interphases γ/ϵ . En outre ils invoquent la génération de dislocations pour un taux de laminage plus important, afin d'expliquer la chute de capacité d'amortissement enregistrée.

Cette différence de résultats pour un taux de laminage inférieur à 10% s'explique assez facilement si l'on prend en compte les conditions expérimentales de leurs expériences. En effet, leurs mesures sont effectuées sur pendule de torsion avec une amplitude de déformation égale à $7 \cdot 10^{-4}$. Cette amplitude de déformation élevée (plus de dix fois supérieure à celle utilisée dans nos tests de flexion 3 points) est sans doute suffisante pour activer le mouvement des dislocations introduites au laminage, ce qui entraîne une contribution supplémentaire à la capacité d'amortissement. Cette interprétation est d'ailleurs basée sur les résultats concernant l'influence de l'amplitude de déformation en torsion sur la capacité d'amortissement de l'acier galvanisé (chapitre II, § II.3.1.), dont l'augmentation brutale

observée pour une amplitude de déformation de 3.10^{-4} est attribuée au désancrage des dislocations.

En outre, il est nécessaire de préciser qu'un taux de laminage supérieur à 10% induit la transformation $\varepsilon \rightarrow \alpha'$. Cette martensite α' risque d'être en grande partie responsable du blocage du mouvement des interphases γ/ε sous sollicitation cyclique, entraînant la chute de capacité d'amortissement observée.

III.4.4. Conditions d'optimisation du substrat Fe-18%Mn

Les travaux menés au laboratoire sur l'alliage Fe-18%Mn non seulement convergent avec les recherches récentes de Choi et al., mais ont permis également de préciser les mécanismes de dissipation d'énergie liés à la capacité d'amortissement par la mise en évidence de la transition magnétique antiferromagnétique \rightarrow paramagnétique de l'austénite résiduelle, qui provoque une sévère chute de la capacité d'amortissement de cet alliage pour des températures supérieures à 30°C.

Après synthèse de ces nombreuses données, deux solutions s'offrent pour optimiser la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn:

- ajuster la température de Néel de l'austénite vers 100°C par l'introduction d'éléments d'alliage à l'élaboration afin de décaler la transition hors du domaine de température étudié. La température de Néel, comme la température de Curie, représente une mesure de l'énergie d'échange entre atomes voisins, qui est fonction de la distance interatomique. L'addition d'éléments d'alliage en interstitiel provoque généralement une distorsion du réseau, augmentant donc les distances interatomiques et par conséquent la température de transition magnétique.
- diminuer la proportion de la phase austénitique résiduelle par trempe à plus basse température que l'ambiante, par traitement thermique cyclique, ou encore par écrouissage (TRIP) afin de minimiser la contribution magnétique à l'amortissement au profit de la contribution liée aux interphases γ/ε .

La première solution amène à penser à l'azote comme élément d'alliage, qui est de plus epsilongène. Son action contribuerait non seulement à l'augmentation de la température de

Néel de l'austénite résiduelle mais également à favoriser la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \epsilon$ par abaissement de l'énergie de faute d'empilement.

La deuxième solution envisageant un écrouissage paraît très intéressante et plus réalisable dans un contexte industriel. L'alliage Fe-18%Mn laminé à 5%, qui conserve une capacité d'amortissement élevée à température ambiante, ne montre en effet qu'une très faible quantité d'austénite résiduelle en diffraction des rayons X. Il devrait donc conserver ses propriétés amortissantes, légèrement réduites par rapport à l'état homogénéisé, sur tout le domaine de températures.

CONCLUSIONS

Les différents aspects de l'étude des alliages Fe-Mn, issus de la bibliographie ou des recherches menées au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'URA 234 de Lille, ont permis de mettre en évidence le potentiel énorme d'un alliage bas carbone contenant une teneur en Mn de 17 à 18% en masse. En effet, cette teneur assure après trempe la plus importante proportion de martensite ϵ , responsable de la capacité d'amortissement élevée qui caractérise cet alliage, dont les mécanismes de dissipation d'énergie sont:

- le mouvement réversible des interphases γ/ϵ sous sollicitation cyclique.
- le mouvement induit par la contrainte des parois des domaines antiferromagnétiques de la phase austénitique résiduelle, mécanisme uniquement actif pour des températures inférieures à 30°C, température de Néel de l'austénite.

Lorsque ces deux mécanismes agissent conjointement, l'alliage Fe-18%Mn peut atteindre un niveau de capacité d'amortissement spécifique proche de 30% (fréquence de 100 Hz, amplitude de déformation égale à $5 \cdot 10^{-5}$). Ces valeurs sont à comparer à celles de l'acier ferritique bas carbone, inférieures d'un facteur 6 dans ces conditions de fréquence et d'amplitude de déformation et d'un facteur supérieur à 10 pour de basses fréquences! Les cartographies des annexes 2 et 3, complétées de ces résultats témoignent des propriétés amortissantes très élevées de cet alliage, accompagnées de caractéristiques mécaniques tout aussi intéressantes.

Dans le cas d'un éventuel développement industriel d'un tel alliage, la condition primordiale sera la maîtrise de la microstructure, qui influe grandement sur la capacité d'amortissement. En effet, un écrouissage contrôlé d'un alliage Fe-18%Mn peut permettre une optimisation de sa capacité d'amortissement en réduisant, voire supprimant la contribution magnétique au profit de la contribution relative aux interphases γ/ϵ . Ainsi la chute de capacité d'amortissement induite par la transition magnétique de l'austénite résiduelle, pour des températures supérieures à 30°C, devrait être fortement réduite ou même évitée.

Cependant, le manganèse en si grande quantité favorise l'oxydation de tels alliages, c'est pourquoi il sera nécessaire de les protéger contre la corrosion et donc d'étudier leur réaction dans un bain de galvanisation à 450°C allié au nickel, procédé utilisé par Matra Automobile.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] *High Carbon Manganese Austenitic Steels*, International Manganese Institute (eds), 1995, p 9.
- [2] *High Carbon Manganese Austenitic Steels*, International Manganese Institute (eds), 1995, p 29.
- [3] Y. Tomota, M. Strum, J.W. Morris, JR., *Metall. Trans.*, 17A, 1986, p 537
- [4] *Metals Handbook*, ASM, vol. 8, 8th ed., p199.
- [5] M. Acet, T. Schneider, B. Gehrman, E.F. Wassermann, *J. de Physique*, IV, Coll. C8, vol. 5, 1995, p 379.
- [6] A. Baruj, S. Cotes, M. Sade, A. Fernandez Guillermet, *J. de Physique*, IV, Coll. C8, vol. 5, 1995, p 373.
- [7] *Techniques de l'ingénieur*, M 3, Mise en forme des métaux, M 696, p17.
- [8] R. Sinclair, Incra Project 220, 1974, Study of Noise and Vibration Control.
- [9] J.E. Bidaux, R. Schaller, W. Benoit, *Acta Metall.*, vol. 37, No. 3, 1989, p 803.
- [10] C.S. Choi, M.B. Lee, S.H. Baek, Y.C. Son, J.C. Kim, J.H. Jun, Y.S. Ko, U.S.A. Pat. No. 5290372, Mar. 1, 1994.
- [11] K. K. Jee, W.Y. Jang, S. H. Baik, M.C. Shin and C.S. Choi, *J. de Physique*, IV, Coll. C8, vol. 5, 1995, p 385.
- [12] Y. K. Lee, J. H. Jun and C.S. Choi, *Scripta Mater.*, vol. 35, No. 7, 1996, p 825.
- [13] S. H. Baik, J.C. Kim, K. K. Jee, M.C. Shin and C.S. Choi, *J. de Physique*, IV, Coll. C8, vol. 5, 1995, p 391.
- [14] J. Zhang, R.J. Perez, C.R. Wong, E.J. Lavernia, *Mater. Sci. Eng.*, R13, No. 8, 1994.
- [15] I.G. Ritchie and Z-L. Pan, *Metall. Trans.*, 22A, 1991, p 607.
- [16] I.G. Ritchie, K.W. Sprungmann and M. Sahoo, *J. de Physique*, Coll. C10, 46, 1985, p 409.
- [17] U. Vandeurzen, H. Verelst, R. Snoeys and L. Delaey, *J. de Physique*, Coll. C5, 1981, p 1169.
- [18] E. Garstein and A. Rabinkin, *Acta Metall.*, vol.27, 1979, p 1053.

CHAPITRE IV

**MAITRISE DU PROCESSUS DE GALVANISATION A 450°C
D'ALLIAGES A FORTE TENEUR EN Mn ET
MESURE DE LEUR CAPACITE D'AMORTISSEMENT
APRES GALVANISATION**

INTRODUCTION

L'expérience du Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille en ce qui concerne l'étude de la réaction de galvanisation des aciers en bain de zinc allié va permettre de répondre à une première question: l'influence d'une teneur importante en manganèse au sein d'un alliage Fe-Mn sur la réaction de galvanisation à 450°C.

Cependant, Matra Automobile utilise le procédé de galvanisation Technigalva, bain de zinc allié de nickel à 0,06% en masse, faisant donc intervenir le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. L'objectif final sera donc de comprendre l'influence du Mn sur les équilibres mis en jeu lors de la galvanisation à 450°C d'alliages Fe-Mn en bain de Zn-Ni, un problème non plus à trois mais à quatre éléments, et de proposer une solution compatible avec les contraintes industrielles.

Le process de galvanisation une fois maîtrisé, des mesures de capacité d'amortissement des alliages Fe-(16 et 18)%Mn galvanisés caractériseront le gain apporté par le traitement de galvanisation et le niveau d'amortissement ainsi atteint.

IV.1. SYSTEMES TERNAIRES Fe-Zn-Mn ET Fe-Zn-Ni A 450°C

IV.1.1. Influence de la teneur en Mn sur la galvanisabilité des alliages Fe-Mn à 450°C

Les travaux réalisés au Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille concernant l'étude du système ternaire Fe-Zn-Mn à 450°C ont mis en évidence l'influence de la teneur en Mn dans l'alliage Fe-Mn sur la morphologie du revêtement de galvanisation [1]. En effet, jusque 20%Mn (% en masse), les revêtements des alliages Fe-Mn sont classiques, composés des intermétalliques ζ , δ_1 et Γ_1 . La couche δ_1 reste très fine, même après 15 mn d'immersion, tandis que les cristaux de ζ forment une couche épaisse.

Cependant, une teneur supérieure à 20% en Mn modifie l'aspect du revêtement, constitué d'une fine couche δ_1 quelquefois en contact avec le liquide solidifié et d'une épaisse couche biphasée, constituée de cristaux de ζ et de liquide solidifié (Figure IV.1). La galvanisation d'un alliage à 33%Mn entraîne cette fois la formation d'un revêtement essentiellement constitué d'une couche biphasée liquide + δ_1 , qui traduit le désagrègement de ce composé adhérent au substrat (Figure IV.2).

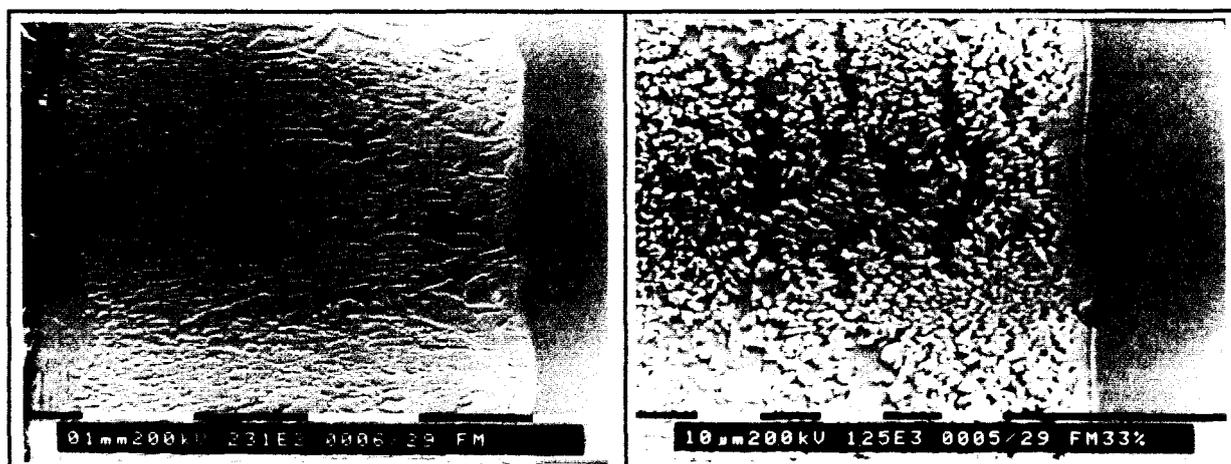


Figure IV.1: Alliage Fe-25%Mn galvanisé 16 mn en bain de zinc pur à 450°C.

Figure IV.1: Fe-25%Mn alloy galvanized 16 mn in pure zinc bath at 450°C.

Figure IV.2: Alliage Fe-33%Mn galvanisé 16 mn en bain de zinc pur à 450°C.

Figure IV.2: Fe-33%Mn alloy galvanized 16 mn in pure zinc bath at 450°C.

Ces travaux entre autres ont donc permis d'établir le diagramme ternaire Fe-Zn-Mn à 450°C, dont le coin riche en zinc explique bien les résultats obtenus pour des alliages contenant plus de 20%Mn (Figure IV.3) [1]. Lors de l'immersion dans le bain, le manganèse

de l'alliage va diffuser dans le zinc liquide et donc modifier les équilibres entre le liquide et les composés intermétalliques. Pour une teneur supérieure à 1,8 at%Mn dans le bain, le liquide n'est plus en équilibre avec ζ , mais avec δ_1 .

Ce diagramme est caractérisé notamment par l'extension des domaines ζ et δ_1 , qui peuvent accepter respectivement 6 et 12% de manganèse.

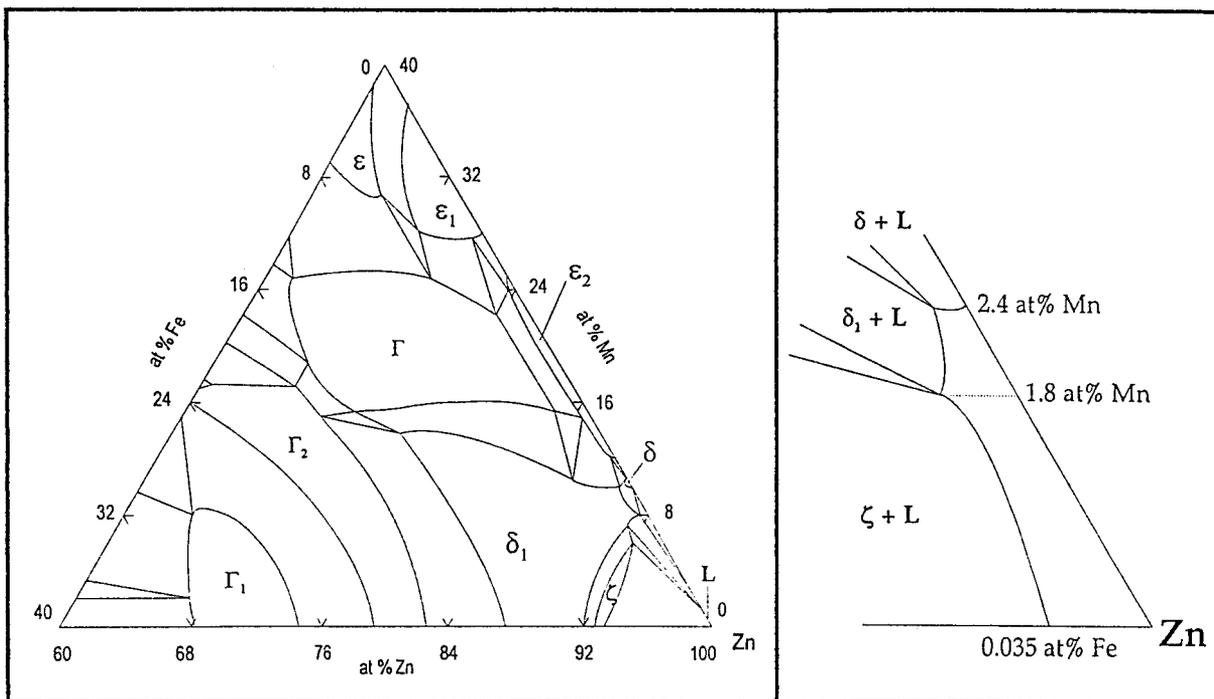


Figure IV.3: a) Diagramme ternaire Fe-Zn-Mn à 450°C. Coin riche en zinc. b) Agrandissement du domaine liquide.

Figure IV.3: a) Fe-Zn-Mn ternary diagram at 450°C. Rich zinc corner. b) Liquid domain zoom.

IV.1.2. Procédé industriel de galvanisation: Technigalva Zn-0,06%Ni

Matra Automobile utilise le procédé de galvanisation Technigalva, alliage de zinc additionné de 0,06%Ni. Cette teneur en Ni est bien spécifique car elle représente en effet un point particulier du diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, dont l'étude a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille par G. Reumont [2]. La figure IV.4 propose une représentation de ce diagramme et le coin riche en zinc de celui-ci, qui intéresse plus la galvanisation. Sa principale caractéristique concerne l'extension du composé Γ_2 du système Fe-Zn, qui s'étend jusqu'à la composition moyenne des mattes obtenues en bain de Zn-Ni.

Le liquide contenant 0,06% de nickel est en fait en équilibre à la fois avec la phase ζ et Γ_2 , permettant ainsi de limiter la croissance du composé ζ lors de la réaction de galvanisation d'aciers réactifs [3].

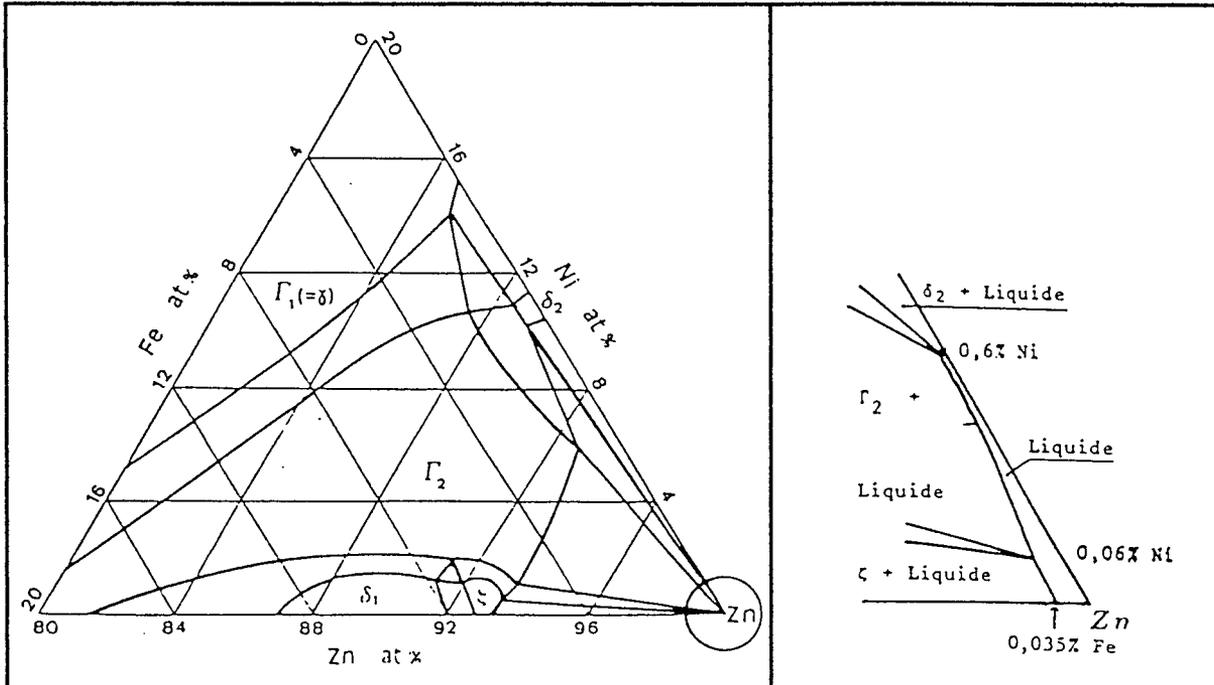


Figure IV.4: a) Diagramme ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Coin riche en zinc. b) Agrandissement du domaine liquide.

Figure IV.4: a) Fe-Zn-Ni ternary diagram at 450°C. Rich zinc corner. b) Liquid domain zoom.

IV.1.3. Analyse du problème relatif au processus de galvanisation des alliages

Fe-(~15%)Mn

Il a été vu précédemment que la galvanisation en bain de zinc pur des alliages Fe-Mn, dont la teneur est inférieure à 20% (en masse) donne un revêtement classique, cependant caractérisé par une épaisse couche ζ . Ce comportement est d'ailleurs caractéristique des aciers réactifs. Des variations de teneur en manganèse dans l'alliage comprises entre 15 et 18% ne seront donc guère significatives quant aux caractéristiques du revêtement obtenu après 50 secondes à 1 minute de galvanisation en bain de Zn-Ni, hypothèse qui sera bien entendu vérifiée.

En outre, l'étude de la réaction de galvanisation en bain de Zn-Ni de tels alliages impose de résoudre un problème à quatre éléments, c'est à dire de considérer les équilibres

mis en jeu dans le système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C. Le manganèse présent dans l'alliage risque en effet de modifier l'équilibre entre le liquide et les composés ζ et Γ_2 existant à 450°C dans le système ternaire Fe-Zn-Ni. Ces modifications d'équilibres pourraient entraîner des conséquences non seulement sur la morphologie, mais également sur la cinétique de croissance des revêtements. Il sera également intéressant de galvaniser les alliages Fe-Mn en utilisant les deux procédés Technigalva à 0,06% et 0,09% de Ni, afin de cumuler à l'influence du manganèse, celle du nickel.

IV.2. ETUDE DE LA REACTION DE GALVANISATION D'UN ALLIAGE Fe-15%Mn EN BAIN DE Zn-Ni

IV.2.1. Analyse des intermétalliques du revêtement obtenu

Les conditions expérimentales de préparation, d'observation et d'analyse des échantillons galvanisés ont été décrites au paragraphe I.2.1. L'alliage utilisé pour cette campagne de galvanisation est un Fe-15%Mn élaboré en four à induction sous argon.

Une première galvanisation de cet alliage dans un bain Technigalva à 0,06%Ni donne le revêtement présenté figure IV.5, composé des intermétalliques Γ_1 , δ_1 et ζ du système Fe-Zn-Mn à 450°C. L'analyse des composés intermétalliques est reportée sur la représentation du coin riche en zinc du diagramme ternaire Fe-Zn-Mn (Figure IV.6).

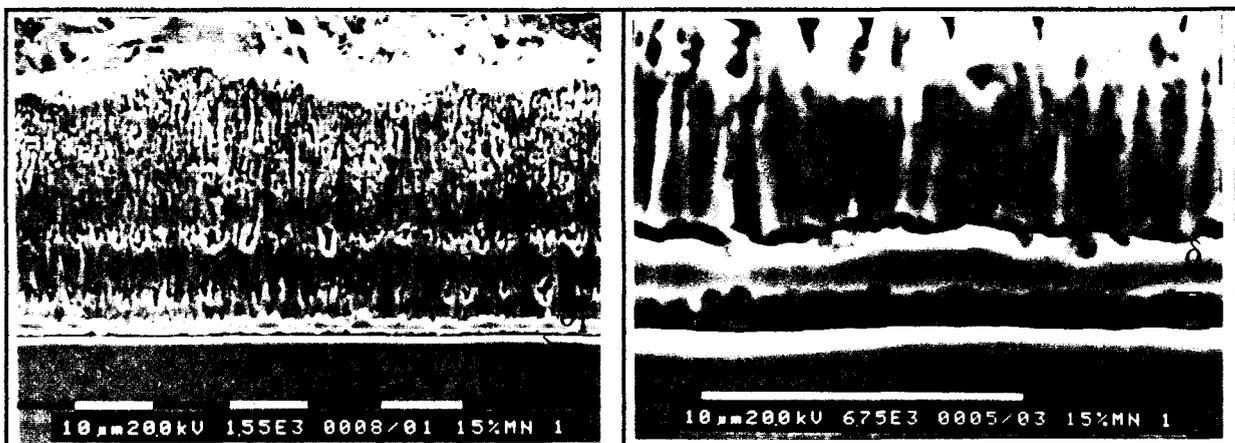


Figure IV.5: Alliage Fe-15%Mn galvanisé 1 mn en bain de Zn-0,06%Ni à 450°C. Agrandissement de l'interface substrat-revêtement.

Figure IV.5: Fe-15%Mn alloy galvanised 1 mn in a Zn-0,06%Ni bath at 450°C. Zoom of the steel-coating interface.

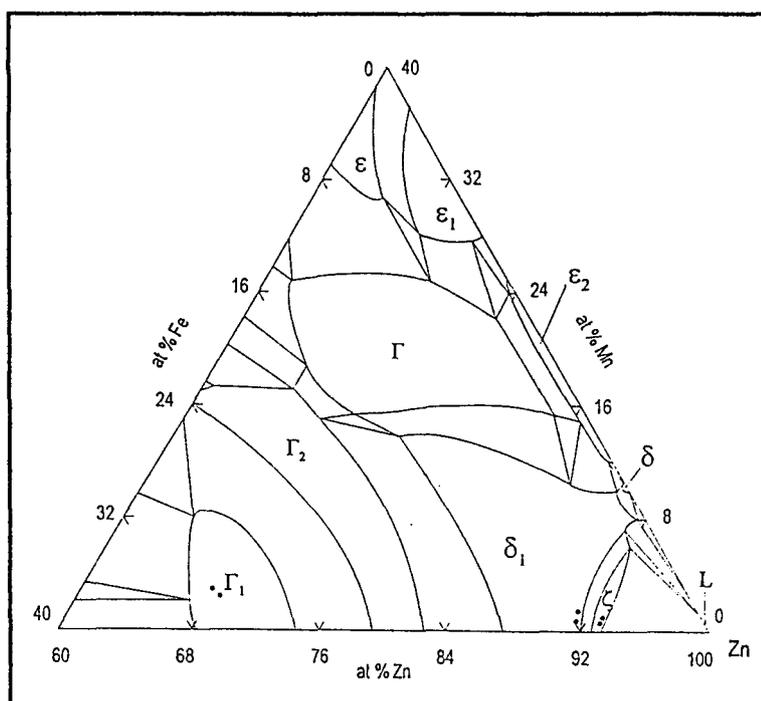


Figure IV.6: Diagramme ternaire Fe-Zn-Mn à 450°C. Coin riche en zinc.

Figure IV.6: Fe-Zn-Mn ternary diagramm at 450°C. Rich zinc corner.

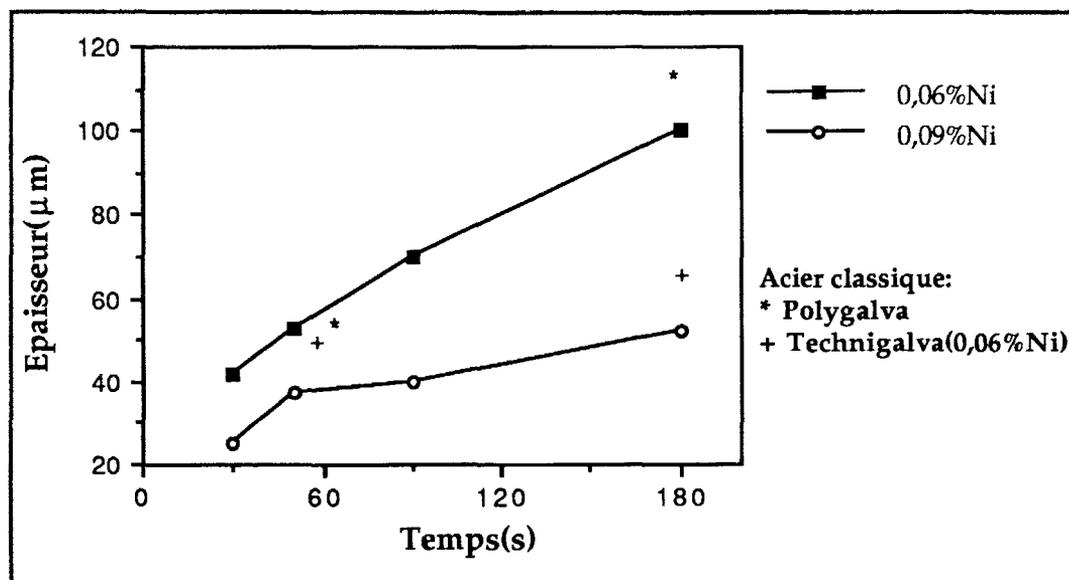
IV.2.2. Cinétiques de croissance du revêtement en bain de Zn-Ni

L'alliage Fe-15%Mn a subi des galvanisations pendant 30, 50, 90 et 180 secondes par les deux procédés Technigalva avec des teneurs en nickel différentes (0,06% et 0,09%).

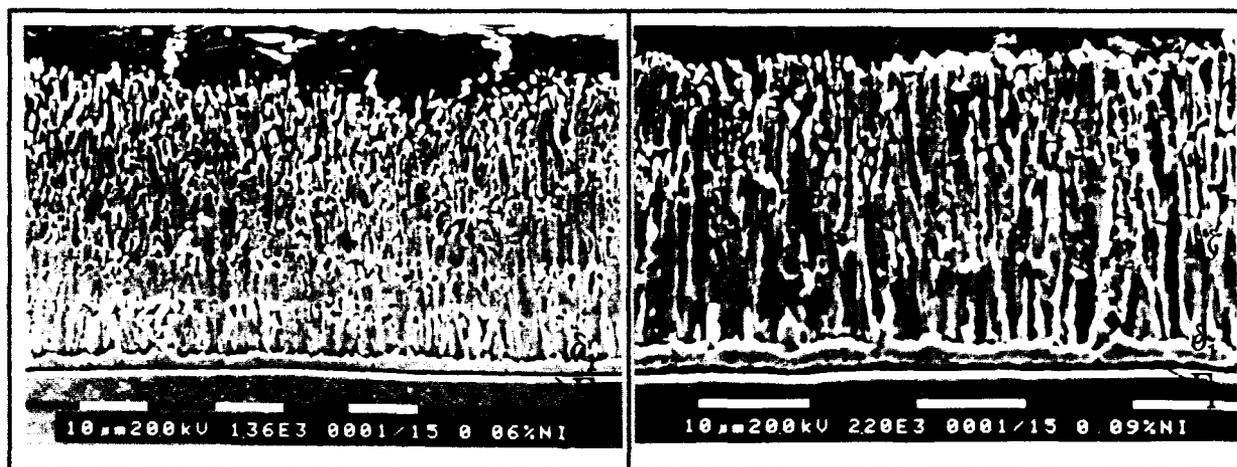
Les mesures des épaisseurs des revêtements ont été reportées dans le graphe de la figure IV.7, auquel des données concernant la galvanisation de l'acier classique ont été ajoutées. Les micrographies b) et c) représentent la morphologie du revêtement pour un temps de galvanisation de 1 mn dans chaque bain.

Le procédé Technigalva à 0,06%Ni entraîne une épaisse couche ζ , qui traduit une cinétique de croissance presque linéaire jusque 3 mn, caractéristique des aciers réactifs. Pour une durée d'immersion d'une minute, le revêtement atteint déjà 60 μm . Cependant, le revêtement obtenu par le procédé Technigalva à 0,09%Ni est similaire au résultat d'une galvanisation d'un acier non réactif, caractérisé par une cinétique de croissance en \sqrt{t} . L'épaisseur du revêtement se stabilise autour de 40 μm à partir de 50 s de traitement jusque 1 mn 30 s, ce qui permet son meilleur contrôle lors d'une galvanisation industrielle dont la durée est proche de la minute.

Afin de comprendre les différences d'épaisseurs engendrées par une variation de la teneur en nickel du bain, il est nécessaire d'étudier les cinétiques de croissance des intermétalliques même, notamment celles concernant les composés ζ et δ_1 .



a)



b)

c)

Figure IV.7: a) Cinétiques de croissance des revêtements de galvanisation à 450°C de l'alliage Fe-15%Mn par les deux procédés Technigalva.

b) Revêtement de l'alliage Fe-15%Mn galvanisé 50 s par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni.

c) Revêtement de l'alliage Fe-15%Mn galvanisé 50 s par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni.

Figure IV.7: a) Growth kinetics of galvanizing coatings at 450°C for Fe-15%Mn alloy by the both Technigalva processes.

b) Coating of the Fe-15%Mn alloy galvanized 50 s by the Zn-0,06%Ni Technigalva process.

c) Coating of the Fe-15%Mn alloy galvanized 50 s by the Zn-0,09%Ni Technigalva process

IV.2.3. Cinétiques de croissance des composés intermétalliques en bain Technigalva

Zn-Ni

Procédé Technigalva Zn-0,06%Ni

Les épaisseurs des couches ζ et δ_1 et l'épaisseur totale du revêtement ont été reportées en fonction du temps de galvanisation sur la figure IV.8. Ce graphe établit clairement que la croissance du revêtement pendant les premières minutes est contrôlée par celle du composé ζ , étant donné la faible augmentation de l'épaisseur de la couche δ_1 , jusque 3 mn de galvanisation.

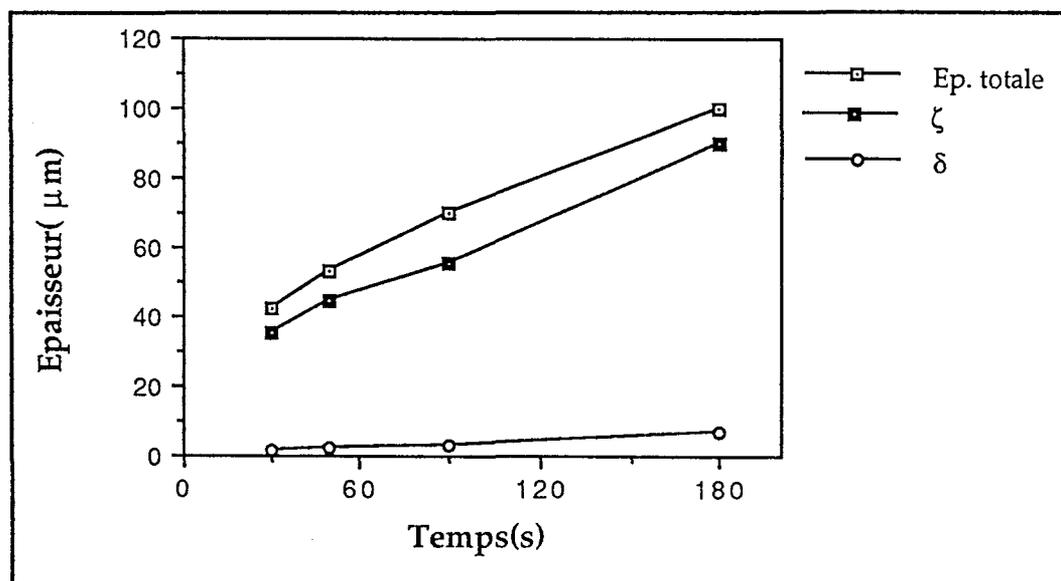


Figure IV.8: Alliage Fe-15%Mn galvanisé à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni. Cinétique de croissance des intermétalliques.

Figure IV.8: Fe-15%Mn alloy galvanized at 450°C by the Technigalva Zn-0,06%Ni process. Growth kinetic of the intermetallics compounds.

Une durée de galvanisation plus importante, de l'ordre de 30 mn (Figure IV.9), donne un revêtement dont l'épaisseur de la couche ζ a encore augmenté. Cependant la micrographie montre le développement du composé δ_1 dont l'épaisseur atteint 30 μm après 30 mn de traitement.

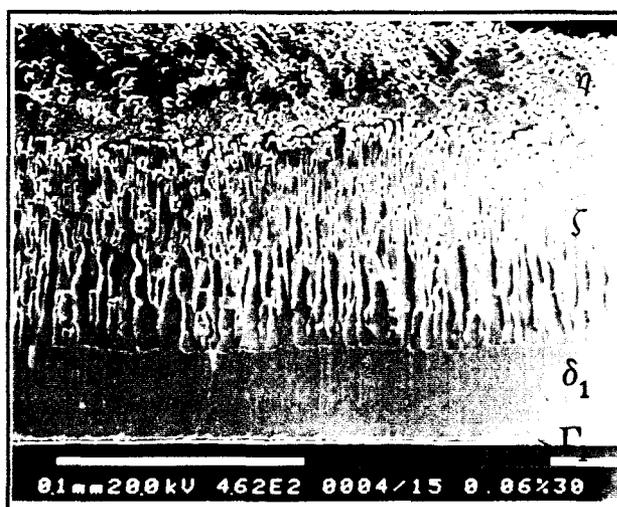


Figure IV.9: Alliage Fe-15%Mn galvanisé 30 mn à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni.

Figure IV.9: Fe-15%Mn alloy galvanised 30 mn at 450°C by the Technigalva Zn-0,06%Ni process.

Procédé Technigalva Zn-0,09%Ni

Les épaisseurs des couches ζ et δ_1 et l'épaisseur totale du revêtement ont été reportées en fonction du temps de galvanisation sur la figure IV.10. Pour une durée de galvanisation supérieure à 1 mn, l'épaisseur de la couche ζ reste constante et laisse place à la croissance du composé δ_1 .

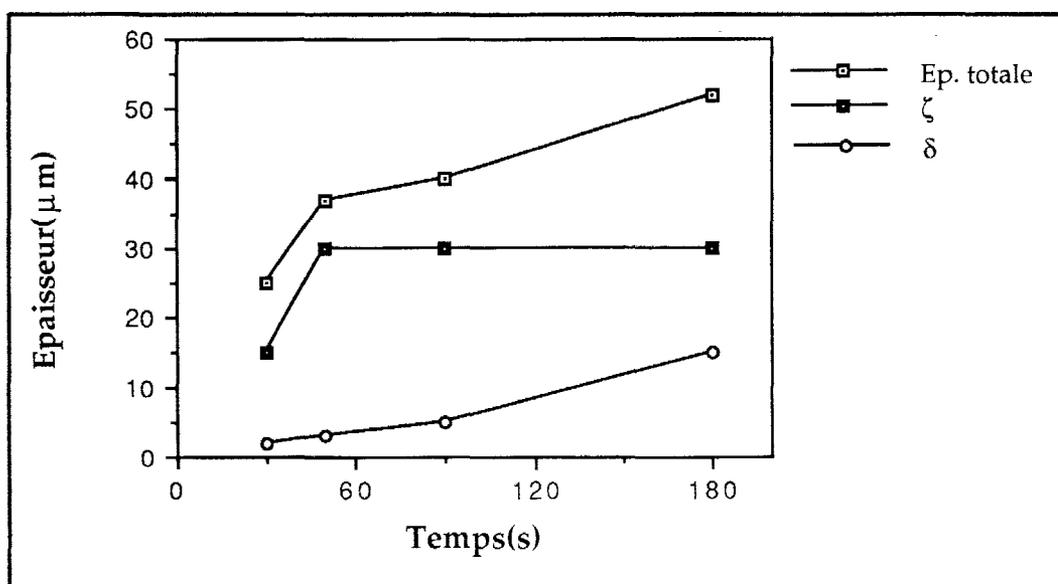


Figure IV.10: Alliage Fe-15%Mn galvanisé à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni. Cinétique de croissance des intermétalliques.

Figure IV.10: Fe-15%Mn alloy galvanised at 450°C by the Technigalva Zn-0,09%Ni process. Growth kinetic of the intermetallics compounds.

L'alliage galvanisé à 450°C pendant 30 mn confirme le développement de la couche δ_1 , dont il est possible de distinguer la partie texturée, appelée δ_{1p} (pallissade) et la partie compacte, δ_{1k} (Figure IV.11). En outre la couche ζ est toujours restée constante à 30 μm .

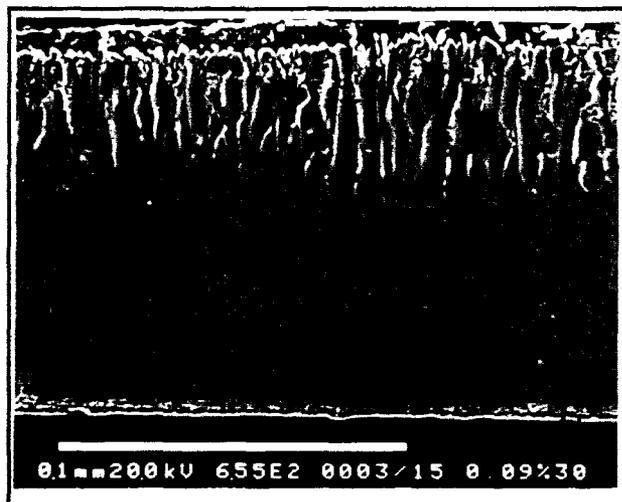


Figure IV.11: Alliage Fe-15%Mn galvanisé 30 mn à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni.

Figure IV.11: Fe-15%Mn alloy galvanised 30 mn at 450°C by the Technigalva Zn-0,09%Ni process.

Cette étude cinétique détaillée a montré les avantages du procédé Technigalva Zn-0,09%Ni, qui permet d'obtenir une épaisseur de revêtement plus faible et plus facilement contrôlable en regard des résultats obtenus avec le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni, qui ont montré une excroissance du composé ζ semblable à celle observée lors de la galvanisation d'aciers réactifs.

En outre, une interprétation thermodynamique de ces résultats va permettre une approche du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C.

IV.3 APPROCHE DU COIN RICHE EN ZINC DU SYSTEME QUATERNAIRE

Fe-Mn-Zn-Ni A 450°C

IV.3.1. Influence du manganèse de l'alliage sur la réaction de galvanisation en bain de Zn-Ni

L'analyse des résultats précédents indique que le liquide est en équilibre avec le composé ζ au début de la réaction de galvanisation en bain de Zn-0,06%Ni, entraînant une excroissance de la couche ζ . Pour cette teneur en nickel, le manganèse modifie donc l'équilibre existant dans le système ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C (liquide en équilibre à la fois avec les composés ζ et Γ_2).

Dans la représentation de ce diagramme ternaire à 450°C, une teneur de 0,09% en nickel dans le bain caractérise un équilibre entre le liquide et Γ_2 . Le manganèse présent dans l'alliage ne semble pas modifier cet équilibre, étant donné l'aspect "classique" du revêtement de l'alliage Fe-15%Mn et les cinétiques des composés intermétalliques obtenues.

IV.3.2. Analyse des revêtements obtenus aux temps longs

L'hypothèse émise ci-dessus peut être vérifiée par une galvanisation de longue durée par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni. En effet, la galvanisation en bain de Zn-Ni est caractérisée par l'apparition de mattes Γ_2 à l'interface ζ -liquide, traduisant un équilibre entre le liquide et le composé Γ_2 [2]. Reumont a montré que ces mattes n'apparaissent pas immédiatement mais après une période d'induction de 15 minutes pour un acier hyposandelin. Une fois germées, elles se développent rapidement jusqu'à former une couche compacte à l'interface ζ -liquide.

Cependant, la galvanisation de l'alliage Fe-15%Mn pendant 30 mn par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni (Figure IV.11, § IV.2.3.) ne montre pas trace de mattes Γ_2 . Il est possible que le manganèse perturbe leur germination, si bien qu'un temps de galvanisation supérieur a été envisagé. La figure IV.12 présente la micrographie de l'alliage Fe-15%Mn

galvanisé 2 heures à 450°C en bain de Zn-0,09%Ni. Dans la couche de zinc liquide solidifié, de nombreuses mottes de forme géométrique sont à présent observées, dont une microanalyse confirme la composition de la phase Γ_2 .

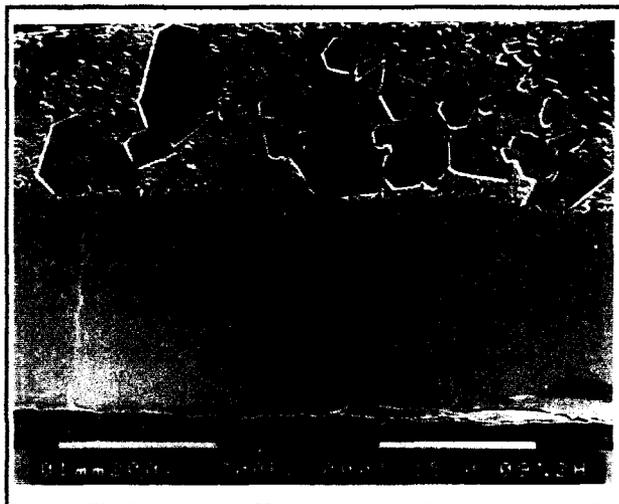


Figure IV.12: Alliage Fe-15%Mn galvanisé 2 h à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni.

Figure IV.12: Fe-15%Mn alloy galvanized 30 mn at 450°C by the Technigalva Zn-0,09%Ni process.

La présence de mottes Γ_2 lors de la galvanisation de longue durée en bain Technigalva Zn-0,09%Ni confirme donc l'équilibre liquide- Γ_2 , existant dès les premiers instants de la réaction, qui n'est pas perturbée par la diffusion du manganèse de l'alliage dans le bain.

IV.3.3. Représentation du coin riche en zinc du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C

Ces différentes analyses et interprétations permettent une approche de la représentation du domaine liquide du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni (Figure IV.13). Aux tous premiers instants de la galvanisation, le manganèse diffuse dans le zinc liquide et modifie l'équilibre existant dans le système ternaire.

Lorsque le procédé Technigalva à 0,06% de Ni est utilisé, l'équilibre se déplace sur la surface grise (le long du trait rouge) et représente donc un équilibre liquide- ζ . Par contre, lorsque le bain contient 0,09% de Ni, l'équilibre se déplace sur la surface jaune (le long du trait bleu), mais demeure un équilibre liquide- Γ_2 .

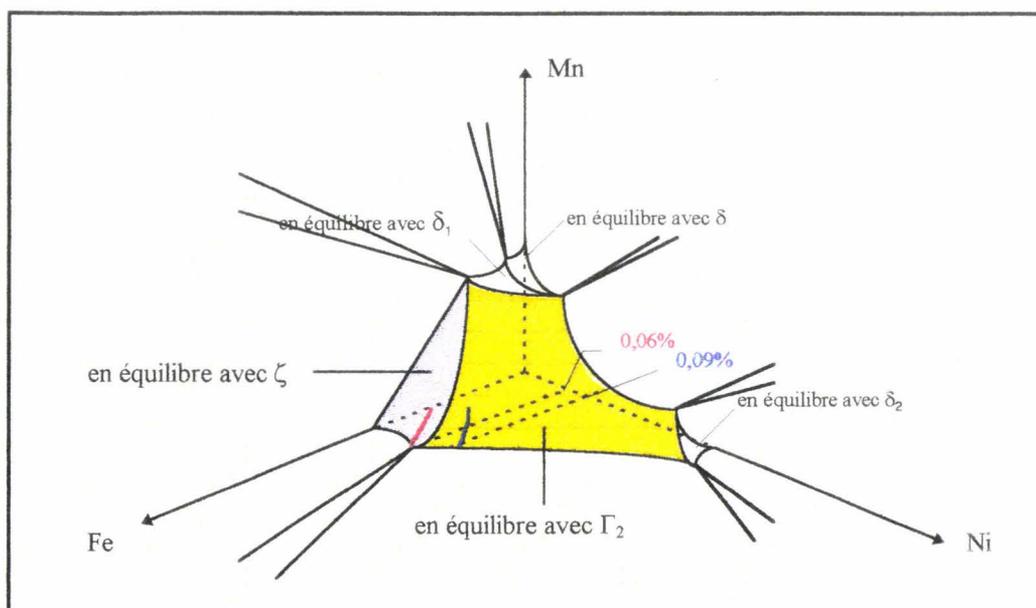


Figure IV.13: Domaine liquide à 450°C du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni.
 Figure IV.13: Liquid domain of the Fe-Mn-Zn-Ni quaternary system at 450°C.

Cette étude de la réaction de galvanisation à 450°C d'alliages fortement chargés en manganèse a permis non seulement d'identifier les équilibres existant dans ce système quaternaire, mais également de proposer un processus de galvanisation de tels alliages, compatible avec les contraintes industrielles.

IV.4. CAPACITÉ D'AMORTISSEMENT DES ALLIAGES Fe-16%Mn et Fe-18%Mn GALVANISÉS

IV.4.1. Influence du procédé de galvanisation sur la microstructure des alliages Fe-Mn

Outre la maîtrise du processus de galvanisation des alliages Fe-Mn, il est nécessaire de s'assurer que cette opération ne modifie pas la microstructure de l'alliage, responsable de sa haute capacité d'amortissement. En effet, le procédé de galvanisation porte l'alliage à une température supérieure aux températures de début et de fin de transformation $\epsilon \rightarrow \gamma$, qui se situent entre 180°C et 250°C [4], mais est suivi d'un refroidissement à l'air et non d'une trempe.

C'est pourquoi un échantillon de chaque alliage galvanisé à 450°C pendant une minute, a été dégalvanisé grâce à une solution de décapage et analysé en diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu pour l'alliage Fe-16%Mn ne montre pas de différence significative avec celui caractérisant l'alliage avant galvanisation. La figure IV.14 propose en outre le diffractogramme de l'alliage Fe-18%Mn à l'état dégalvanisé (après traitement de galvanisation), comparé à celui à l'état homogénéisé, déjà proposé au chapitre III.

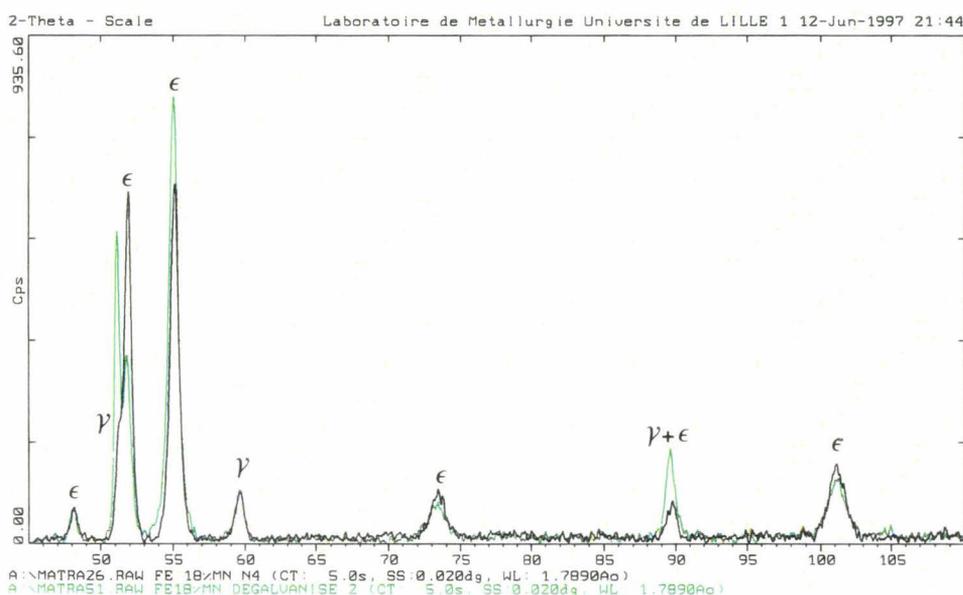


Figure IV.14: Diffractogrammes RX de l'alliage Fe-18%Mn à l'état homogénéisé et galvanisé.

Figure IV.14: X ray diffraction patterns of the Fe-18%Mn alloy in the homogenized and galvanized state.

L'analyse de ces diffractogrammes montre encore une fois la prudence qu'il faut avoir au niveau de l'interprétation. Tandis que les deuxième et troisième pics respectivement relatif à l'austénite et la martensite ϵ semblent indiquer une importante modification du rapport des phases en présence après galvanisation, les autres pics et surtout le pic (200) de l'austénite, se recouvrent pratiquement pour les deux états de l'alliage traduisant une microstructure biphasée similaire.

Ces perturbations aux angles où les pics des deux phases se chevauchent, peuvent être dus à un effet de texture différent induit par le traitement thermique, que représente l'opération de galvanisation.

Ces résultats rejoignent les travaux de Choi et al. [5], qui montrent que des alliages Fe-Mn, dont la teneur en manganèse varie de 4% à 28%, sont caractérisés par la même capacité d'amortissement qu'ils soient refroidis par trempe à l'eau ou à l'air. Ceci sous-entend donc qu'une trempe à l'air n'affecte pas la proportion de martensite ϵ de l'alliage. Le traitement de galvanisation peut d'ailleurs être considéré comme un cycle d'un traitement thermique cyclique avec un refroidissement à l'air, qui n'a donc pas d'effet significatif quant à la fraction volumique des phases austénitique et martensitique de l'alliage Fe-Mn considéré.

Les mesures de la capacité d'amortissement des alliages Fe-16%Mn et Fe-18%Mn galvanisés devraient donc engendrées un gain semblable à l'augmentation de capacité d'amortissement enregistrée pour l'acier ferritique galvanisé. Des mesures effectuées après dégalvanisation permettront également de confirmer la faible influence du traitement de galvanisation sur la microstructure de l'alliage Fe-18%Mn.

IV.4.2. Mesure de la capacité d'amortissement des alliages galvanisés à température ambiante

Des échantillons de flexion des deux alliages Fe-Mn étudiés ont été galvanisés 50 secondes par le procédé Technigalva à 0,09% de Ni, afin d'obtenir un revêtement classique, sans excroissance du composé ζ . Le revêtement obtenu sur l'alliage Fe-18%Mn, d'épaisseur 40 μm , est d'ailleurs présenté sur la figure IV.15, confirmant ainsi l'efficacité du processus de galvanisation proposé pour cette teneur en manganèse de l'alliage.

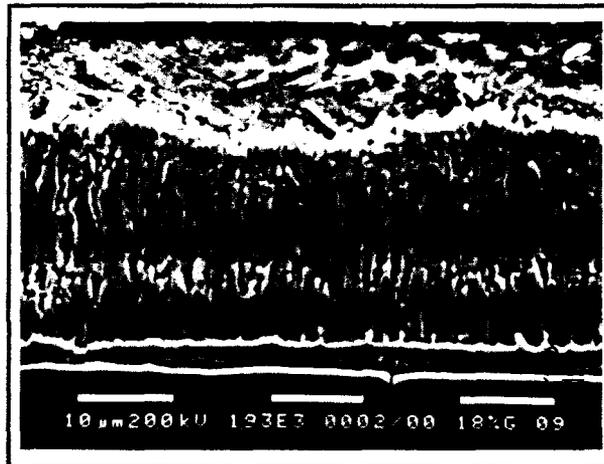


Figure IV.15: Alliage Fe-18%Mn galvanisé 50 s à 450°C par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni.

Figure IV.15: Fe-18%Mn alloy galvanized 50 s at 450°C by the Technigalva Zn-0,09%Ni process.

L'influence de la fréquence a tout d'abord été étudiée à température ambiante, pour les deux alliages Fe-(16)18%Mn. La figure IV.16 présente leur capacité d'amortissement en fonction de la fréquence

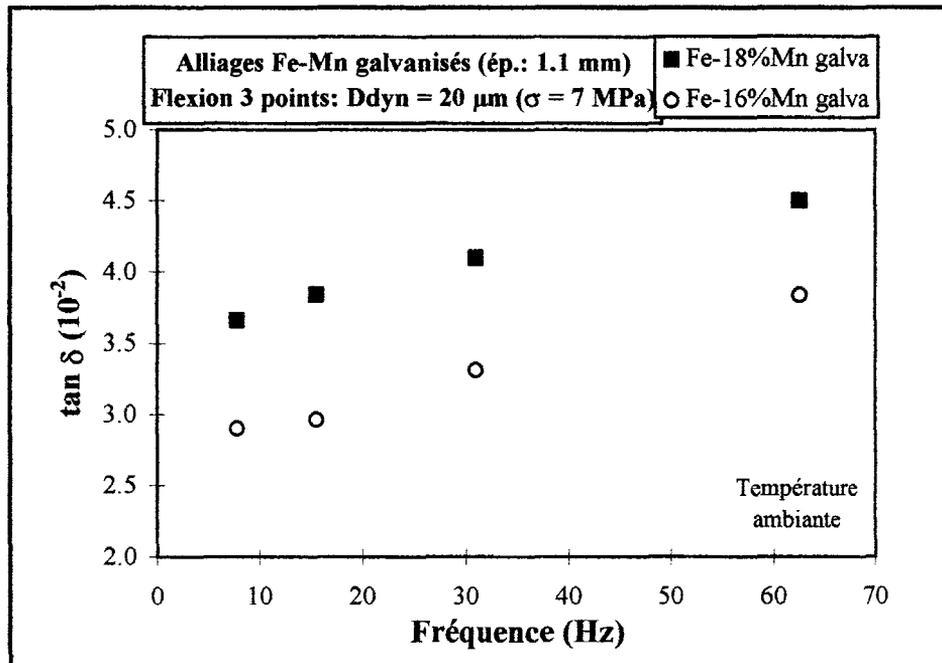


Figure IV.16: Influence de la fréquence sur la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn galvanisés 50 s par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni. Température ambiante.

Figure IV.16: Influence of frequency on the damping capacity in the Fe-Mn alloys galvanized 50 s by the Zn-0,09%Ni Technigalva process. Room temperature.

Comme à l'état non galvanisé, à température ambiante, l'alliage Fe-18%Mn a une capacité d'amortissement supérieure d'environ 20% à celle de l'alliage Fe-16%Mn. Cependant cette situation doit être inversée pour des températures supérieures à 30°C, étant donnée la perte de capacité d'amortissement liée à la transition magnétique de l'austénite résiduelle, enregistrée par l'alliage Fe-18%Mn non revêtu (chapitre III, § III.3.3.). Toutefois, le niveau de capacité d'amortissement spécifique de l'alliage Fe-18%Mn galvanisé atteint à température ambiante des valeurs comprises entre 25% et 30% sur la gamme de fréquence étudiée.

Ces résultats placent donc, à température ambiante, l'alliage Fe-18%Mn galvanisé au sommet du domaine caractérisant les matériaux industriels (annexe 2), juste au-dessous des alliages Mn-Cu bien connus pour leur utilisation sur les submersibles.

IV.4.3. Influence des paramètres fréquence et température en flexion 3 points

L'influence de la température n'a été étudiée que pour l'alliage Fe-16%Mn galvanisé, étant donné que l'alliage Fe-18%Mn a déjà été caractérisé, certes sans revêtement de galvanisation (§ III.3.2). En outre, la baisse en température jusque -30°C risque de moins perturber la mesure pour l'alliage Fe-16%Mn, étant donné le peu d'austénite résiduelle demeurant dans cet alliage, qui est susceptible de se transformer en martensite ϵ lors du refroidissement.

Ainsi il est possible d'observer sur la figure IV.17, que l'alliage Fe-16%Mn subit une légère chute de capacité d'amortissement, inférieure à 20% quelle que soit la fréquence, sur la plage de température considérée. Cependant, la transition observée dans la cas de l'alliage Fe-18%Mn semble difficilement perceptible, étant donné la faible variation, inférieure à 3%, du module d'Young, enregistrée parallèlement. Cette analyse confirme la minimisation de la perte de capacité d'amortissement pour des températures supérieures à la température de Néel de l'austénite résiduelle, lorsque la proportion de cette austénite est également minimisée.

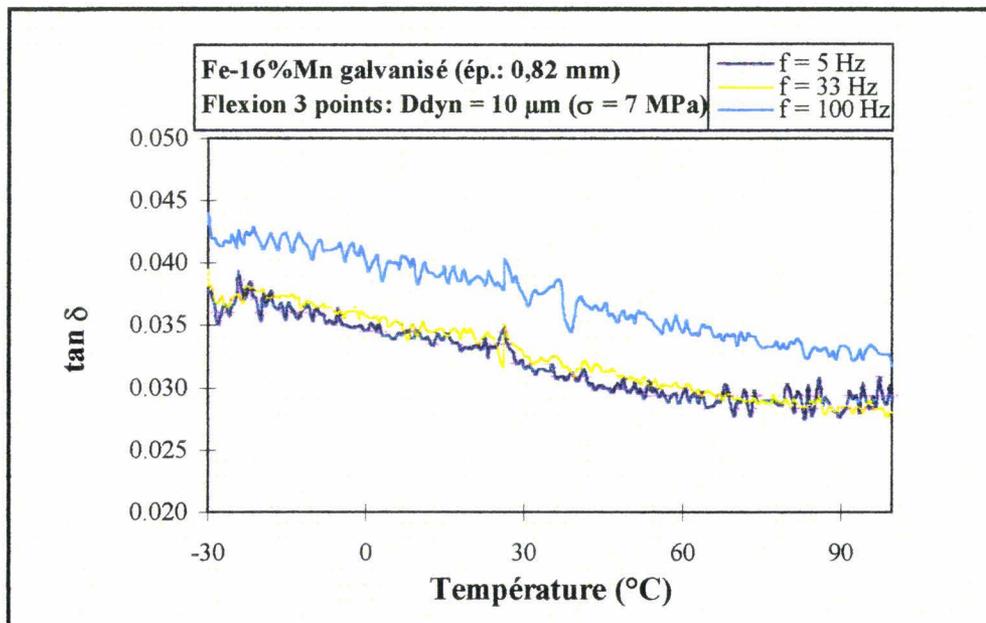


Figure IV.17: Influence de la température et de la fréquence sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-16%Mn galvanisé 50 s par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni.

Figure IV.17: Influence of temperature and frequency on the damping capacity in the Fe-16%Mn alloy galvanized 50 s by the Zn-0,09%Ni Technigalva process.

La fréquence de sollicitation n'a que peu d'effet pour les premières dizaines de Hertz, mais la capacité d'amortissement augmente à nouveau d'environ 20% pour une fréquence de 100 Hz, variant donc sur la plage de température de $4,2 \cdot 10^{-2}$ à $3,5 \cdot 10^{-2}$ (de 26% à 22% pour la capacité d'amortissement spécifique Ψ).

Les deux cartographies (annexes 2 et 3) peuvent donc être complétées par ces données et celles relatives à l'alliage Fe-18%Mn, qu'il est intéressant de comparer avec la capacité d'amortissement de l'acier classique galvanisé. En effet, sa valeur la plus élevée, à la fréquence de 100 Hz par exemple, atteint à peine un tiers de la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn à cette même fréquence.

Si l'on considère de plus les conclusions du chapitre III, concernant l'optimisation de la microstructure de cet alliage par traitement thermomécanique afin d'éviter ou réduire une perte de capacité d'amortissement au dessus de 30°C, le niveau d'amortissement atteint à température ambiante peut s'étendre sur tout le domaine de températures considéré!

Certes la capacité d'amortissement de l'alliage revêtu est le résultat le plus important, mais de nouveau il est intéressant d'évaluer la contribution du revêtement et de la comparer à la valeur obtenue dans le cas de l'acier classique galvanisé.

IV.4.3. Contribution du revêtement

Des mesures en flexion 3 points à température ambiante ont été réalisées sur l'alliage Fe-18%Mn après dégalvanisation, afin de s'assurer de la faible influence du traitement de galvanisation et de quantifier le réel gain de capacité d'amortissement apporté par le revêtement. La figure IV.18 présente donc l'influence de la fréquence à température ambiante sur la capacité d'amortissement de cet alliage à l'état homogénéisé, galvanisé et dégalvanisé.

Une première analyse concernant les états non revêtus avant et après galvanisation confirme l'interprétation des diffractogrammes RX présentés figure IV.14, qui suggère que la proportion de martensite ϵ de l'alliage n'est pas réduite après la galvanisation. En effet, la capacité d'amortissement de l'alliage dégalvanisé reste élevée et très proche de celle caractérisant l'état homogénéisé malgré des valeurs très légèrement inférieures, dont l'écart est compris dans la précision de la mesure.

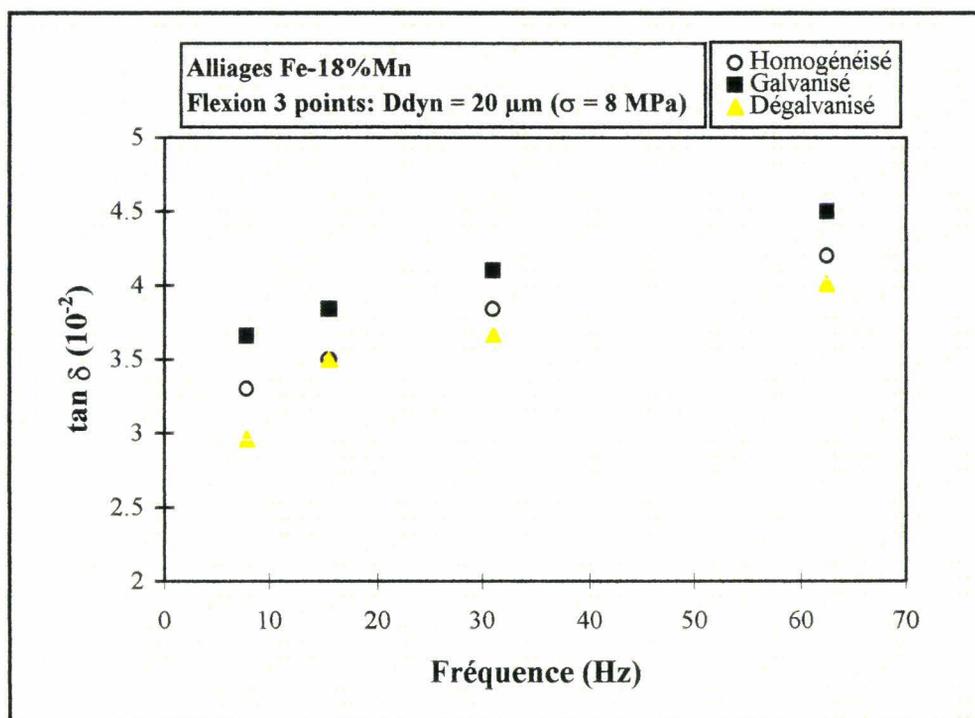


Figure IV.18: Influence de la fréquence sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-18%Mn à température ambiante.

Figure IV.18: Influence of frequency on the damping capacity of the Fe-18%Mn alloy at room temperature.

Une autre analyse de la figure ci-dessus permet également d'évaluer le gain de capacité d'amortissement dû au revêtement de galvanisation, en comparant les données

relatives aux états galvanisé et dégalvanisé. Celui-ci varie entre 4 et $7 \cdot 10^{-3}$ selon la fréquence, représentant une augmentation d'environ 14%.

Cette comparaison peut être aussi réalisée pour l'alliage Fe-16%Mn grâce aux données reportées sur la figure IV.19, concernant les états homogénéisé et galvanisé à température ambiante. Si l'on écarte les données relatives à la fréquence la plus basse, le gain de capacité d'amortissement est très proche de celui cité précédemment ($5,5 \cdot 10^{-3}$ à 15 Hz et $7,5 \cdot 10^{-3}$ pour les fréquences plus élevées). L'augmentation relative à l'état non revêtu d'environ 25%, est logiquement supérieure à celle caractérisant l'alliage Fe-18%Mn.

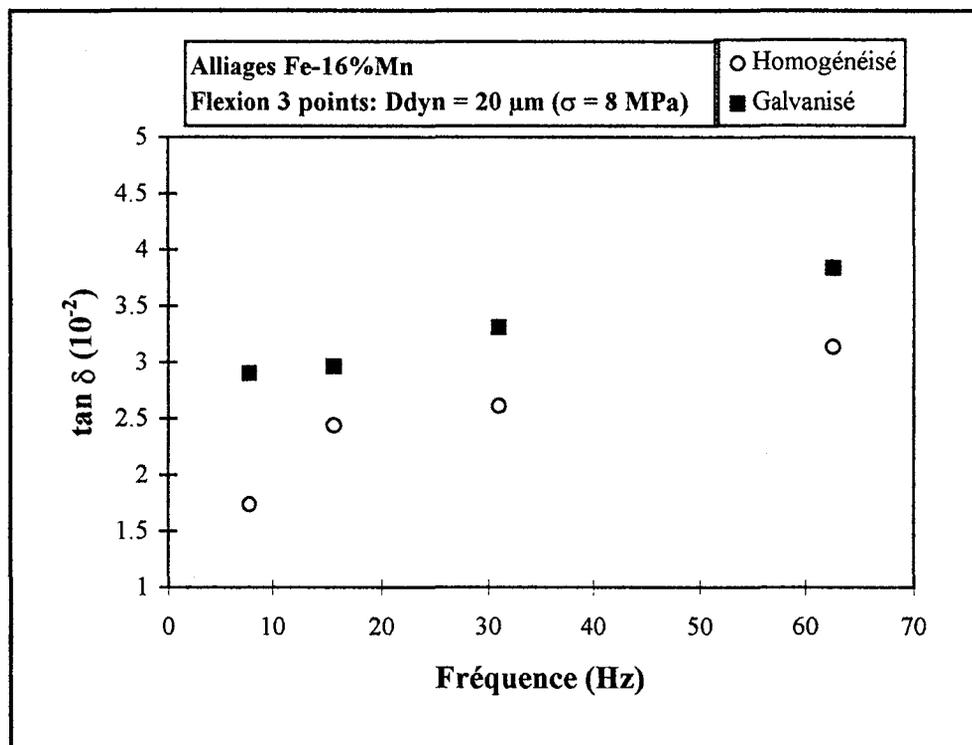


Figure IV.19: Influence de la fréquence sur la capacité d'amortissement de l'alliage Fe-16%Mn à température ambiante.

Figure IV.19: Influence of frequency on the damping capacity of the Fe-16%Mn alloy at room temperature.

Il est alors possible de tester le modèle établi au paragraphe II.4.1. pour les alliages Fe-Mn galvanisés, bien que ce modèle ait été conçu pour des substrats de faible capacité d'amortissement. Cependant, un résultat cohérent appuierait sa validité et pourquoi pas son extension à des couples substrat-revêtement, tous deux à haute capacité d'amortissement.

Le calcul de la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement nécessite les données expérimentales que sont les capacités d'amortissement des alliages Fe-Mn avant (s) et après galvanisation (t), les épaisseurs et les modules d'Young du substrat (s) et du revêtement (r). Il est rappelé que le module d'Young du revêtement est calculé par une loi des mélanges faisant intervenir les modules du zinc pur et du composé intermétallique ζ , obtenu par interpolation linéaire en fonction de sa composition entre ceux du fer et du zinc.

A température ambiante et basse fréquence (15 Hz par exemple):

$$Q_t^{-1} - Q_s^{-1} = 0,35 \cdot 10^{-2} \text{ pour l'alliage Fe-18\%Mn } (0,55 \cdot 10^{-2} \text{ pour l'alliage Fe-16\%Mn})$$

$$E_r = 113 \text{ GPa, } d_r = 0,05 \text{ mm}$$

$$E_s = 180 \text{ GPa, } d_s = 0,5 \text{ mm}$$

$$\text{avec } Q_t^{-1} = Q_s^{-1} + 3 \left(\frac{E_r d_r}{E_s d_s} \right) Q_r^{-1} \quad \text{et} \quad Q_r^{-1} = \frac{Q_t^{-1} - Q_s^{-1}}{3 \left(\frac{E_r d_r}{E_s d_s} \right)}$$

Le résultat donne pour la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement de galvanisation à basse fréquence et à température ambiante: $Q_r^{-1} = 2 \cdot 10^{-2}$ (ou $2,4 \cdot 10^{-2}$).

Ce résultat est du même ordre et très proche de la valeur obtenue avec les mesures effectuées en flexion trois points sur l'acier ferritique bas C galvanisé (chapitre II, § II.3.4.). Sachant que la précision de la mesure pour ce type de sollicitation est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$, ce résultat confirme le choix de cette modélisation.

CONCLUSIONS

Le processus de galvanisation d'alliages à forte teneur en manganèse était plutôt méconnu. Les travaux antérieurs effectués au Laboratoire de Métallurgie de Lille I sur le système ternaire Fe-Zn-Mn à 450°C ont permis d'éclairer la démarche utilisée pour étudier la réaction de galvanisation des alliages Fe-Mn.

L'étude de la réaction de galvanisation d'un alliage Fe~15%Mn en bain de Zn-Ni a montré qu'une teneur en manganèse aussi élevée dans l'alliage modifie les équilibres existant dans le ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C, et que le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni permet d'éviter une surcroissance du composé ζ rencontrée avec le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni. L'interprétation des résultats a également permis la représentation du coin riche en zinc du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C.

Le processus de galvanisation une fois maîtrisé, l'étape finale de ces travaux a consisté à mesurer la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn étudiés, après traitement de galvanisation par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni. Le niveau atteint est très intéressant car il place ces alliages revêtus au sommet du domaine des matériaux industriels avec une capacité d'amortissement spécifique atteignant dans certaines conditions 30% (fréquence de 60 Hz, température ambiante) pour l'alliage Fe-18%Mn, tout en restant supérieure à 20% quelles que soient les conditions de température et de fréquence en ce qui concerne l'alliage Fe-16%Mn.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- [1] G. Reumont, G. Dupont, P. Perrot, Z. Metallkde, 86 (9), 1995, p 608.
- [2] G. Reumont, Thèse, Lille, 1990.
- [3] J. Foct, G. Reumont, J.Y. Dauphin, P. Perrot, Galvatech'89, Tokyo, ISIJ.
- [4] Y. Tomota, M. Strum, J.W. Morris, JR., Metall. Trans., 17A, 1986, p 537
- [5] C.S. Choi, M.B. Lee, S.H. Baek, Y.C. Son, J.C. Kim, J.H. Jun, Y.S. Ko, U.S.A. Pat. No. 5290372, Mar. 1, 1994.

CONCLUSIONS GENERALES

Le comportement sous sollicitation monotone en milieu corrosif d'un acier ferritique galvanisé au trempé et la caractérisation de sa capacité d'amortissement sous sollicitation dynamique, montrent que les propriétés structurales et mécaniques différentes de chacun des constituants du revêtement de galvanisation modifient à la fois le comportement en C.S.C. et les propriétés amortissantes de l'acier ferritique.

Le caractère fragile de la phase δ , la délamination facile des cristaux de ζ et la faible plasticité du zinc pur sont à l'origine de l'amorçage rapide de fissures dans le revêtement en traction lente. En milieu chloruré, elles constituent des sites de corrosion localisée qui sont ensuite le siège d'une production intense d'atomes d'hydrogène, amenant l'acier à une rupture par fragilisation par l'hydrogène à potentiel libre, pour des vitesses de déformation inférieures à 5.10^{-6} s^{-1} . Des essais de traction lente en milieu corrosif sur le même acier, mais revêtu d'une couche de zinc sans composés intermétalliques ont confirmé l'importance de la morphologie du revêtement, étant donné le caractère ductile de la rupture à potentiel libre, aux très basses vitesses de déformation.

Les hétérogénéités mécanique et structurale du revêtement de galvanisation et sa morphologie, présentant trois interphases et de multiples interfaces dans ζ , sont également de multiples sources de dissipation d'énergie sous sollicitation dynamique. Ceci explique le gain obtenu pour la capacité d'amortissement spécifique d'un acier ferritique bas carbone après galvanisation: Ψ passe de 1,3% à 3,5% à basse fréquence et à température ambiante. En adaptant le modèle de Berry à l'acier galvanisé, la capacité d'amortissement intrinsèque du revêtement a pu être quantifiée. Celui-ci, caractérisé par une capacité d'amortissement spécifique de 16% à température ambiante et basse fréquence, peut être qualifié de matériau à haute capacité d'amortissement.

La fragilisation par l'hydrogène du matériau "acier galvanisé" résultant d'une interaction entre propriétés mécaniques et électrochimiques du substrat et du revêtement, peut être évitée, par exemple grâce à l'utilisation d'aciers bas carbone, dont les caractéristiques mécaniques sont plus élevées que l'acier I.F. étudié dans ces travaux. Cependant l'optimisation de l'acier galvanisé en terme de capacité d'amortissement nécessite l'étude de substrats à haute capacité d'amortissement galvanisables, étant donnée la valeur déjà élevée de celle du revêtement de galvanisation.

A partir d'une étude bibliographique de travaux récents sur les alliages Fe-Mn, alliant de bonnes caractéristiques mécaniques à une haute capacité d'amortissement, et à l'analyse des essais réalisés sur les alliages Fe-16 (et 18)%Mn, il a été montré qu'une teneur en manganèse comprise entre 17 et 18% assure à un alliage bas carbone la plus haute capacité d'amortissement du système Fe-Mn, par la présence de martensite ε . Le niveau d'amortissement atteint à température ambiante pour l'alliage Fe-18%Mn sur le domaine de fréquence considéré, le place dans la classification des aciers et alliages (annexe 2) au-dessus des fontes grises par exemple, bien connues pour leur propriété amortissante.

Cette propriété était attribuée jusqu'à présent au mouvement réversible des interphases γ/ε ou des interfaces ε/ε d'orientation différente, sous sollicitation cyclique. Grâce à l'étude de l'influence de la température, qui montre une chute de capacité d'amortissement pour des températures supérieures à la température de Néel de l'austénite résiduelle (30°C), où une transition antiferromagnétique \rightarrow paramagnétique a lieu dans l'austénite résiduelle, un deuxième mécanisme de dissipation d'énergie est proposé. Pour des températures inférieures à la température de Néel de l'austénite, il est en effet nécessaire de considérer le mouvement induit par la contrainte des parois des domaines antiferromagnétiques de la phase austénitique résiduelle.

Afin de minimiser les conséquences néfastes de cette transition magnétique, il est possible de réduire la proportion d'austénite résiduelle au profit de martensite ε . Plusieurs solutions métallurgiques sont envisageables, dont une paraît la plus réalisable dans un contexte industriel. L'alliage Fe-18%Mn connaissant le phénomène de transformation de phase induite par plasticité ($\gamma \rightarrow \varepsilon$), un écrouissage contrôlé va réduire la contribution magnétique au profit de la contribution relative aux interphases γ/ε .

Dans l'objectif d'implanter de tels alliages sur les châssis automobiles, qui sont galvanisés en bain de Zn-Ni chez MATRA Automobile, l'étude de la réaction de galvanisation d'alliages Fe-~15%Mn s'est révélée nécessaire. Celle-ci montre qu'une teneur en manganèse aussi élevée dans l'alliage modifie les équilibres existant dans le ternaire Fe-Zn-Ni à 450°C. Le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni permet d'éviter une surcroissance du composé ζ , rencontrée avec le procédé Technigalva Zn-0,06%Ni. L'interprétation des résultats a permis également de donner une représentation du coin riche en zinc du quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C.

Le processus de galvanisation une fois maîtrisé, l'étape finale de ces travaux a permis de mesurer la capacité d'amortissement des alliages Fe-Mn étudiés, après traitement de galvanisation par le procédé Technigalva Zn-0,09%Ni. Suite au gain apporté par le revêtement, la capacité d'amortissement spécifique de l'alliage Fe-16%Mn reste comprise entre 20% et 26% quelles que soient les conditions de température et de fréquence, tandis que celle de l'alliage Fe-18%Mn atteint parfois 30% ($f = 60$ Hz, $T < 30^\circ\text{C}$). Ces résultats placent donc ces alliages revêtus au sommet du domaine des matériaux industriels en terme de capacité d'amortissement, avec de surcroît des caractéristiques mécaniques très intéressantes (haute limite d'élasticité, allongement à rupture élevé).

En résumé, l'optimisation du matériau "acier galvanisé" en terme de capacité d'amortissement passe donc par le développement d'un acier Fe-Mn bas carbone, dont la teneur sera comprise entre 17 et 18%, et qu'il faudra galvaniser par le procédé Technigalva à 0,09% de nickel après un traitement thermomécanique bien défini permettant d'augmenter la proportion de martensite ϵ et par conséquent le nombre d'interphases mobiles. En outre, une dernière remarque concerne le comportement en C.S.C. en milieu NaCl de tels aciers galvanisés. Leurs caractéristiques mécaniques élevées laissent à penser qu'ils ne montreront pas de sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène induite par la corrosion du zinc, cependant le coefficient de diffusion de l'hydrogène est élevé dans la phase ϵ , de structure hexagonale compacte et les interphases constituent de nombreux court-circuits de diffusion.

ANNEXES

ANNEXE 1

Viscoanalyseur METRAVIB: présentation des analyses appliquées

COMPOSITE**ÉCHANTILLON :**

Composite fibre de carbone / Thermoplastique / Thermodurcissable.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

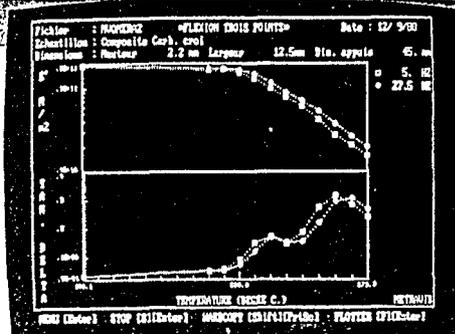
Comportement du composite.

PORTE-ÉCHANTILLON :

Flexion 3 points appuis simple.

COMMENTAIRE :

La mesure des caractéristiques viscoélastiques d'un matériau composite permet de définir l'importance des composants de la matrice dans le comportement dynamique de la structure et d'analyser le procédé de fabrication afin d'optimiser les durées et les températures de polymérisation. La courbe met en évidence pendant la chute du module, les relaxations principales des composants de la matrice : l'une est thermo-plastique, l'autre thermodurcissable.

**LOGICIEL :**

"VISCO" : Balayage en température et en fréquence.

THERMOPLASTIQUE

ÉCHANTILLON : Film polycarbonate.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

Analyse du procédé de fabrication.

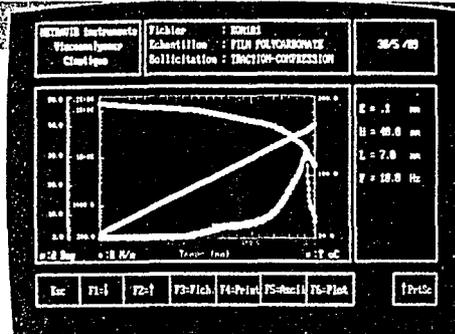
PORTE-ÉCHANTILLON :

Pince à film.

COMMENTAIRE :

La courbe, ci-jointe, met en évidence la superposition du comportement viscoélastique des 2 couches d'un film constitué par :

- Un support en polycarbonate d'épaisseur 40 microns dont la transition vitreuse est située à 150 °C.
- Une couche magnétique (polyuréthane réticulé + oxyde métallique) d'environ 8 microns d'épaisseur, dont la transition vitreuse est située à 120 °C.

**LOGICIEL :**

"CINÉTIQUE". Balayage en fonction du temps.

ÉLASTOMÈRE**ÉCHANTILLON :**

Caoutchouc non réticulé.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

Comportement non-linéaire des élastomères.

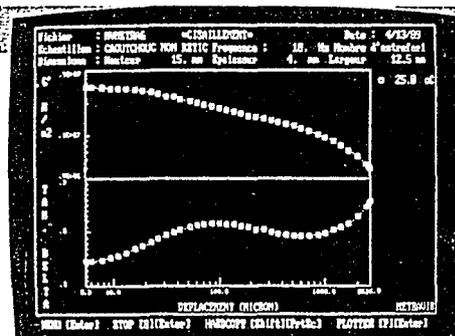
PORTE-ÉCHANTILLON :

Cisaillage plan.

COMMENTAIRE :

La majorité des élastomères présente un comportement viscoélastique fortement non-linéaire. Pour une caractérisation complète de ce type de matériaux (formulation - taux de charge - taux de réticulation), il est intéressant de leur imposer des contraintes et des déformations statiques avant toute sollicitation dynamique soit fixe soit par balayage.

La courbe représente le comportement d'un caoutchouc en fonction du niveau de déplacement dynamique.

**LOGICIEL :**

"VISCO" : Balayage en déplacement avec option $\pm 3\ 000\ \mu$

PRÉIMPREGNE

ÉCHANTILLON :

Fibres de verre / résine epoxy.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

Optimisation de fabrication à partir d'un préimprégné.

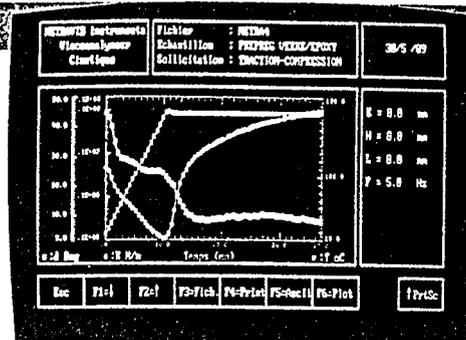
PORTE-ÉCHANTILLON :

Traction-Compression ondulée.



COMMENTAIRE :

Le VISCOANALYSEUR permet de simuler les procédés de cuisson de matériaux à base de résine thermodurcissable. Le logiciel "Cinétique" assure la modélisation du processus de durcissement. A partir des résultats de mesure, on analyse - la phase liquide : diffusion de résine dans les fibres, évaporation de solvants - la phase caoutchoutique : temps de gelification - la phase solide : temps de vitrification, temps de démoulage à chaud, temps de polymérisation optimum.



LOGICIEL :

"CINÉTIQUE" : Balayage en fonction du temps.

COLLE

ÉCHANTILLON :

Colle epoxy.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

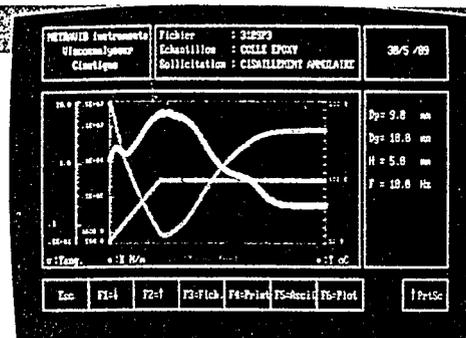
Suivi du durcissement de la colle.

PORTE-ÉCHANTILLON :

Cisaillement annulaire.

COMMENTAIRE :

L'étude consiste à déterminer le ou les temps caractéristiques de la cuisson d'un adhésif. La cellule de cisaillement annulaire permet d'accéder aux caractéristiques intrinsèques du matériau dans des conditions proches de l'utilisation : film de colle mince et à l'abri de l'air. Ces essais permettent d'obtenir le diagramme de phase d'un adhésif.



LOGICIEL :

"CINÉTIQUE" : Mesure dynamique en fonction du temps.

HUILE

ÉCHANTILLON :

Peinture oléoglycérophtalique thixotropée.

OBJECTIF DE L'ÉTUDE :

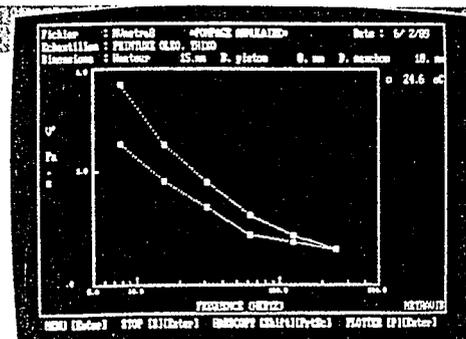
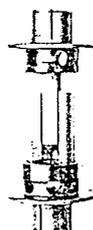
Etude du comportement rhéologique.

PORTE-ÉCHANTILLON :

Pompage annulaire.

COMMENTAIRE :

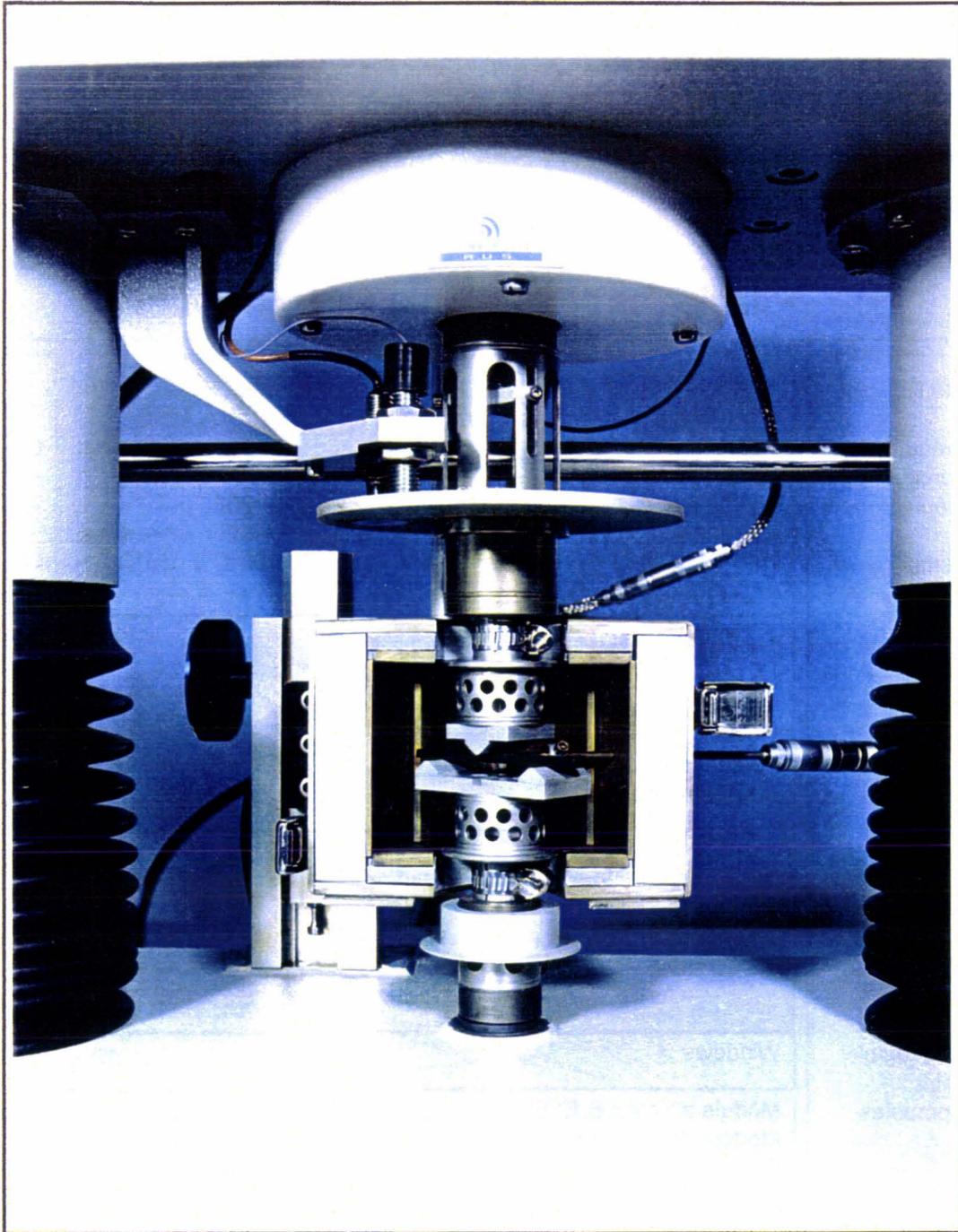
Dans les matériaux présentant un comportement indépendant du temps, un balayage en fréquence permet la quantification des paramètres propres à des comportements de liquide newtonien, pseudoplastiques, rhéofluidifiants dans une plage de viscosité dynamique à partir de 0.1 Pas.s. La courbe représente le comportement de type pseudoplastique d'une peinture (la viscosité en cisaillement décroît avec la fréquence), la thixotropie est représentée par le retard de viscosité entre la montée et la descente en fréquence.



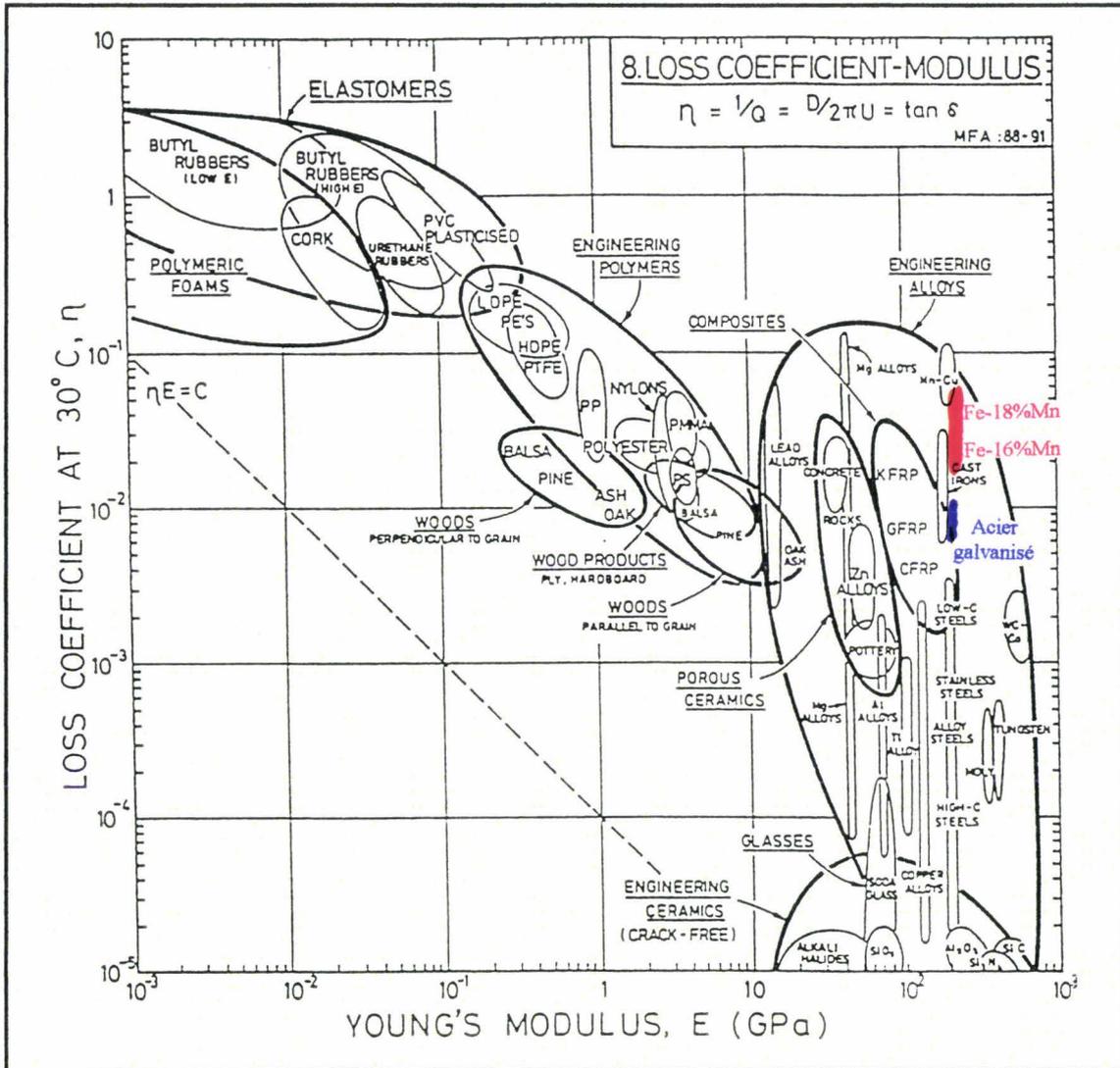
LOGICIEL :

"VISCO" : Balayage en fréquence.

Viscoanalyseur METRAVIB équipé du montage de flexion 3 points libre

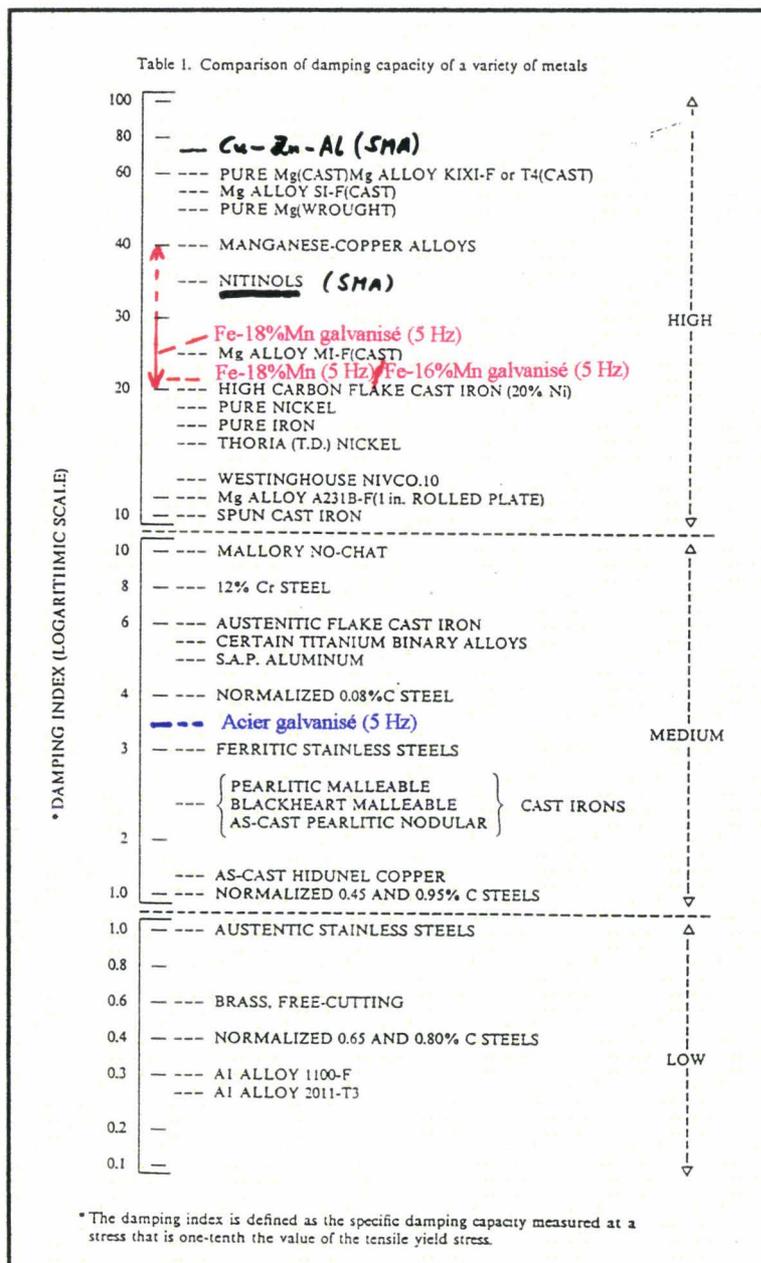


ANNEXE 2



Cartographie rigidité / amortissement établie à basse fréquence et à 30°C.

ANNEXE 3



Comparaison de la capacité d'amortissement spécifique de différents métaux à température ambiante et basse fréquence ($\Psi = 2\pi Q^{-1}$, en %) [11]

RESUME-ABSTRACT

RESUME

Dans le cadre de l'étude des propriétés mécaniques des aciers galvanisés au trempé, ces travaux montrent le rôle important que jouent les caractéristiques mécaniques et structurales du revêtement de galvanisation sur la résistance à la corrosion sous contrainte sous sollicitation monotone, et sur la capacité d'amortissement sous sollicitation dynamique d'un acier plat galvanisé.

L'objectif principal de cette étude consiste à optimiser le matériau acier galvanisé en terme de capacité d'amortissement. L'implantation d'alliages galvanisés Fer-Manganèse dans le secteur automobile semble être le meilleur compromis pour obtenir à la fois de hautes capacités d'amortissement, de bonnes caractéristiques mécaniques et une bonne tenue à la corrosion.

L'influence des paramètres fréquence et température a permis de préciser les mécanismes de dissipation d'énergie liés à la capacité d'amortissement élevée des alliages polyphasés Fe-16(et 18)%Mn. Ces alliages contiennent en effet le maximum de martensite ϵ de trempe, dont les interphases avec l'austénite résiduelle sont des sources de dissipation d'énergie sous sollicitation cyclique. Il est également nécessaire de considérer une contribution magnétique à l'amortissement lorsque l'austénite est dans son état antiferromagnétique, c'est à dire sous sa température de Néel.

La maîtrise du processus de galvanisation à chaud de tels alliages en bain de Zn-Ni, utilisé dans l'industrie, a permis de proposer la représentation du coin riche en zinc du système quaternaire Fe-Mn-Zn-Ni à 450°C. Les capacités d'amortissement obtenues après galvanisation situent ces matériaux polyphasés revêtus au sommet du domaine des matériaux de construction.

Mots clés:

Acier galvanisé, galvanisation, corrosion sous contrainte, fragilisation par l'hydrogène, capacité d'amortissement, alliages Fe-Mn, transformation martensitique, dissipation d'énergie, antiferromagnétisme.

ABSTRACT

Within the study of the mechanical properties of galvanized steels, these works show the significant function of the mechanical and structural features of the coating on stress corrosion cracking resistance under monotonous loading and on damping capacity under dynamic loading of a galvanized steel.

The main purpose of this study consists in optimizing the material "galvanized steel" in terms of damping capacity. The introduction of galvanized alloys Iron-Manganese in the automotive industry seems to be the best compromise, in order to obtain, in the same time, high damping capacities, good mechanical properties and a good corrosion resistance.

The influence of parameters like frequency and temperature has permitted the determination of the mechanisms of energy dissipation related to the high damping capacity of polyphased alloys Fe-16 (and 18)%Mn. Indeed these alloys contain the largest amount of ϵ martensite, the interphases between this martensite and the residual austenite being sources of energy dissipation under cyclic loading. A magnetic contribution to damping has to be considered when the austenite is under its Néel temperature related to its antiferromagnetic state.

The control of hot galvanizing process of such alloys in Zn-Ni bath, used in industry, has given the representation of the zinc rich corner of the quaternary system Fe-Mn-Zn-Ni at 450°C. The damping capacities obtained after galvanizing lead these coated alloys to the top of the engineering materials domain.

Key words:

Galvanized steel, galvanizing, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, damping capacity, Fe-Mn alloys, martensitic transformation, energy dissipation, antiferromagnetism.

