

Thèse

Présentée à

**L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR
EN SCIENCES DES MATERIAUX**

par

Richard FOURMENTIN

**MODELISATION THERMODYNAMIQUE
DU SYSTEME Fe-Zn-Al-Cr A 460°C
ET SON IMPACT SUR LES PROCEDES DE
GALVANISATION**

Soutenue le 18 novembre 2004 devant la commission d'Examen :

J. FOCT	Université de Lille I	Président du Jury
J. - C. TEDENAC	Université de Montpellier II	Rapporteur
M. VILASI	Université de Nancy I	Rapporteur
P. PERROT	Université de Lille I	Membre
S. CLAESSENS	ARCELOR (OCAS)	Membre
M. GILLES	UMICORE	Membre
G. REUMONT	Université de Lille I	Directeur de thèse

A mon frère,

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dirigé alors par Monsieur le Professeur Jacques Focq. Je tiens à le remercier vivement pour l'intérêt qu'il a porté au sujet, mais aussi pour la confiance qu'il m'a témoignée au sein du laboratoire. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir accepté la présidence de mon Jury de soutenance de thèse.

J'exprime aussi toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Guy Reumont qui m'a intégré dans son équipe de recherche et qui a suivi avec attention le déroulement de cette étude en faisant toujours preuve d'une grande disponibilité.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur Pierre Perrot, pour son soutien et le partage de ses compétences au travers de nombreuses discussions fructueuses et enthousiastes.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux Professeurs Michel Vilasi et Jean Claude Tedenac d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce mémoire et de participer à ce Jury.

Je tiens à remercier Messieurs Bruno Gay du Centre de Recherche d'UMICORE et Serge Claessens du Centre de Recherche OCAS d'ARCELOR, d'avoir participé de très près à la réalisation de cette étude et d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Mik Gilles du Centre de Recherche d'UMICORE d'avoir bien voulu juger ce travail et de me faire l'honneur de participer à ce Jury.

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

Enfin, je tiens à remercier les thésards ou amis qui m'ont encouragé durant toute ma thèse : Zhao, Stéphanie, Marie Noëlle, Sarah, Laetitia, Audrey, Nathalie, Jérôme, Nicolas, Haong, Arnaud, Macelo, Samuel, David et Trevor.

PLAN GENERAL DE LA THESE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

La pratique industrielle de la galvanisation

CHAPITRE II

Les diagrammes expérimentaux à 460°C

CHAPITRE III

*La modélisation thermochimique des différents systèmes
binaires, ternaires et quaternaire*

CHAPITRE IV

L'impact du chrome sur les procédés de galvanisations

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I : LA PRATIQUE INDUSTRIELLE DE LA GALVANISATION.....3

I. Présentation :	6
I.1 Historique :	6
I.2 Les différents types de protection :	6
I.3 La galvanisation à chaud :	8
I.4 La couche d'inhibition :	25
I.5 La réaction d'outburst :	32
II. Le <i>galvannealing</i> , solution au problème automobile :	33
II.1 Le procédé :	34
II.2 La microstructure <i>galvannealed</i> :	36
II.3 Formation du revêtement <i>galvannealed</i> :	36
II.4 Structure de la couche <i>galvannealed</i> :	38
II.5 Les propriétés du revêtement <i>galvannealed</i> :	39

Chapitre II : LES DIAGRAMMES EXPÉRIMENTAUX À 460°.....47

I. Introduction :	50
II. Description des systèmes complémentaires :	51
II.1 Le diagramme Cr-Zn :	51
II.2 Les diagrammes Cr-Fe et Al-Zn :	51
II.3 Le diagramme Al-Cr :	52
II.4 Le diagramme Al-Cr-Zn à 460°C :	53
II.5 Le diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :	53
III. Techniques expérimentales et méthodes d'analyse :	54
III.1 Le filtrage des bains :	55
III.2 L'évaporation sous vide :	55
IV. Etude expérimentale des différents systèmes :	57
IV.1 Système Fe-Cr-Zn à 460°C :	57
IV.2 Système Al-Cr-Zn à 460°C :	58
IV.3 Système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :	61
V. Résultats :	65
V.1 Etude du système Fe-Zn-CR à 460°C :	65
V.2 Les bains Al-Cr-Zn :	69
V.3 Le système Fe-Zn-Al-Cr :	77

Chapitre III : LA MODÉLISATION THERMOCHIMIQUE DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES BINAIRES, TERNAIRES ET QUATERNAIRE.....97

I. La modélisation thermochimique par Thermo-Calc :	100
I.1 Présentation :	100
I.2 L'optimisation :	101
I.3 Les formalismes thermodynamiques :	102
I.4 Les données expérimentales :	105
I.5 Construction des bases de données :	105
II. Optimisations :	107
II.1 Les diagrammes binaires :	107
II.2 Les diagrammes ternaires :	110
II.3 Le diagramme quaternaire :	121

Chapitre IV : L'IMPACT DU CHROME SUR LES PROCÉDES DE GALVANISATION.....125

I. Introduction :	128
II. La galvanisation de fer dans un bain de Zn-Cr :	130
II.1 Rappel sur le diagramme Fe-Cr-Zn :	130
II.2 Le modèle de précipitation :	131
III. Les équilibres liquide / solides dans le bain :	132
III.1 Technique expérimentale (RHESCA) :	133
III.2 Etude des mattes obtenues après <i>galvanizing</i> ou <i>galvannealing</i> :	147
III.3 Etudes des revêtements <i>galvannealed</i> et <i>galvanized</i> :	151
III.4 Modèles corrigés par addition de Cr sur les revêtements :	157

CONCLUSION GENERALE.....163

BIBLIOGRAPHIE.....169

ANNEXES.....177

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se retrouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : bâtiment, industrie automobile, appareils électriques, mobiliers urbains.

Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion. Cette dernière est un processus électrochimique, pendant lequel l'oxygène présent sous forme de vapeur ou de gouttes d'eau va consommer le fer par oxydation. Malheureusement à cause de sa porosité et de sa mauvaise adhérence, l'oxyde de fer qui se développe alors à la surface n'a pas d'action protectrice contre la corrosion. Cette dernière va entraîner un aspect inesthétique de rouille à la surface, mais surtout la formation d'entailles qui vont fortement altérer les propriétés mécaniques de l'acier. Pour ces raisons, l'acier est généralement protégé de la corrosion par différents procédés, soit en modifiant sa composition (acier inoxydable), soit en le recouvrant d'un revêtement (peinture ou couche de galvanisation). De nos jours, le procédé de galvanisation est le plus fréquemment utilisé pour combattre la corrosion. Plus de 5,2 millions de tonnes de zinc sont ainsi utilisées chaque année pour lutter contre ce phénomène, notamment pour les véhicules automobiles.

Le procédé de galvanisation à chaud consiste à tremper, après préparation, une pièce métallique, généralement des tôles en acier, dans un bain de zinc allié liquide à une température se situant entre 450°C et 460 °C (la température de fusion du zinc étant de 419 °C). Les aciers galvanisés sont utilisés dans la construction, le transport, l'agriculture et tout autre domaine où la lutte contre la corrosion est primordiale.

Le revêtement en zinc va protéger l'acier de 2 façons :

- comme la peinture, en jouant le rôle *de barrière de protection*,
- en fournissant *une protection galvanique ou protection cathodique*, le zinc joue alors le rôle d'anode et s'oxyde préférentiellement par rapport à l'acier.

Les galvanisateurs ont ainsi cherché à améliorer le procédé de galvanisation tout en s'adaptant à l'évolution des aciers en ajoutant au bain de zinc de nouveaux éléments d'alliage, ou en modifiant le mode opératoire (temps d'immersion, traitement thermique en sortie du bain).

Ainsi la galvanisation en continu consiste à immerger durant quelques secondes une tôle d'acier dans un bain de zinc allié. Ce bain contient du zinc à plus de 99 % massique, de l'aluminium ajouté délibérément entre 0,15 et 0,20 % massique, du fer (quelques ppm) issu de la diffusion des tôles d'acier, et enfin du chrome (quelques ppm) provenant de l'équipement en acier inoxydable utilisé dans les bains. Cette galvanisation est utilisée pour les pièces métalliques qui vont être ensuite déformées, comme les tôles embouties pour l'industrie automobile.

L'ajout d'aluminium permet la création d'une couche d'inhibition Fe_2Al_5 à la surface de la tôle d'acier, suivi d'une couche de zinc η . La couche d'inhibition a pour caractéristique d'empêcher la formation des composés Fe-Zn, fragiles et très sensibles à la déformation ; et donc d'améliorer la ductilité et l'adhérence du revêtement de galvanisation. Ainsi dans les années 30, lorsque la galvanisation s'effectuait sans aluminium, les intermétalliques Fe-Zn se décollaient facilement lors de la mise en forme de la tôle ainsi revêtue.

L'apport d'aluminium est donc essentiel afin d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques de la couche de galvanisation. Cet ajout va également permettre la formation dans le bain de précipités ou "mattes" plus riches en aluminium. Ces mattes, moins denses, se trouvent en surface du bain et sont donc plus facilement récupérables par les galvanisateurs pour une meilleure "propreté" des bains. Toutefois, les tôles issues de cette technique de galvanisation présentent plusieurs inconvénients, une mise en peinture difficile ainsi qu'une application limitée en soudage par point.

Pour remédier à ce problème, un nouveau procédé a donc été mis au point : le galvannealing, qui consiste à adjoindre un traitement thermique en sortie de bain. Le but de cette technique est de faire diffuser le zinc à travers la couche d'inhibition via des courts circuits pour contrôler ensuite la formation de composés intermétalliques Fe-Zn.

Afin de faciliter cette diffusion, l'épaisseur de la couche d'inhibition, $Fe_2Al_5Zn_x$, est réduite en abaissant la teneur en aluminium du bain à 0.135 % massique. Malheureusement cette diminution n'est pas sans conséquences. Elle va entraîner d'une part la formation de mattes de fond qui vont alourdir la gestion des bains, et d'autre part une croissance irrégulière de la couche d'inhibition.

Dans le but d'apporter une solution aux problèmes liés au galvannealing, le Centre de Recherche du groupe belge UMICORE, spécialisé dans la production de métaux non ferreux, a été amené à s'intéresser au rôle du chrome sur les équilibres entre la phase liquide, représentée par le bain de zinc allié, et les phases solides, représentées par le revêtement de galvanisation ou les précipités en équilibre avec le zinc en fusion. Dans cette optique, il a été décidé d'étudier, en collaboration avec le Laboratoire de Métallurgie Physique de Lille, le coin riche en zinc et le liquidus du système quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. L'objectif étant de mieux appréhender les équilibres thermodynamiques à l'origine des phases composant la couche de galvanisation, ainsi que les chemins de diffusion empruntés en présence conjuguée de Fe, Zn, Al et Cr.

La première partie de ce travail sera consacrée à la présentation de la technique de galvanisation, à façon et en continu. La galvanisation en continu sera d'autant plus approfondie qu'elle est au centre de cette étude. Le rôle essentiel de la couche d'inhibition sera aussi abordé.

La deuxième partie concernera les diagrammes de phases obtenus expérimentalement, nécessaires pour toutes modélisations de diagrammes de phases. La description du coin riche en zinc du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C nécessite la connaissance des diagrammes ternaires composant sa base : Fe-Zn-Al, Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn à 460°C. Diverses techniques expérimentales (diffusion solide-liquide, évaporation de zinc) ont été mises en œuvre pour décrire ces deux derniers diagrammes totalement inconnus jusqu'alors.

La troisième partie sera dédiée à l'optimisation des diagrammes ternaires et quaternaire. Les calculs ont été effectués avec le logiciel de modélisation thermodynamique Thermo-Calc, à partir de bases de données construites grâce aux diagrammes expérimentaux.

Enfin la quatrième et dernière partie permettra de reconsidérer le problème industriel initial avec nos résultats et d'apporter une réponse satisfaisante pour améliorer le procédé de galvanisation en continu.

Chapitre I

La pratique industrielle de la galvanisation

SOMMAIRE DU CHAPITRE I

I.Présentation :	6
I.1Historique [2003Qua] :	6
I.2Les différents types de protection [2003Qua] :	6
I.2.1La protection par barrière :	6
I.2.2La protection galvanique :	7
I.3La galvanisation à chaud :	8
I.3.1La galvanisation à façon :	9
I.3.1.1Le procédé :	10
I.3.1.2La couche de galvanisation :	10
I.3.1.3Les propriétés :	11
I.3.1.4Equilibre Fe-Zn et cinétiques [1993Foc] :	11
I.3.1.5Présentation du système Fe-Zn :	12
I.3.1.5.1Les composés Intermétalliques Fe-Zn :	13
I.3.1.5.2Formation des phases Fe-Zn :	15
I.3.1.5.3Cinétique de croissance des phases Fe-Zn :	16
I.3.2La galvanisation en continu :	18
I.3.2.1Le procédé :	18
I.3.2.2Le bain de galvanisation :	19
I.3.2.2.1Sa composition :	19
I.3.2.2.2Les mattes :	20
I.3.3L'équilibre Fe-Zn-Al à 460°C :	21
I.3.3.1Description du diagramme Fe-Zn-Al à 460°C :	21
I.3.3.2Le rôle de l'aluminium :	23
I.4La couche d'inhibition :	25
I.4.1Sa formation :	25
I.4.2Morphologie de la réaction d'interface :	26
I.4.3Modèles proposés pour la disparition de la couche d'inhibition [2000Her] :	28
I.4.3.1Modèle de l'enrichissement de la couche d'inhibition :	29
I.4.3.2Modèle de l'appauvrissement local en aluminium :	30
I.4.3.3Modèle de la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition :	31
I.5La réaction d'outburst :	32
I.5.1Influence de la taille de grain :	33
II.Le galvannealing, solution au problème automobile [1995Mat] :	33
II.1Le procédé :	34
II.2La microstructure galvannealed :	36
II.3Formation du revêtement galvannealed :	36
II.4Structure de la couche galvannealed [2000Her] :	38
II.5Les propriétés du revêtement galvannealed :	39
II.5.1Les points forts du galvannealing :	39
II.5.1.1La soudabilité [1995Mat] :	39
II.5.1.2La mise en peinture [1992Jag] :	40
II.5.1.3La lutte anti corrosion :	40
II.5.2Les points faibles du galvannealing :	41
II.5.3Problèmes rencontrés en galvannealing :	43
II.5.4Solution au problème de discontinuité de la couche d'inhibition :	43

I. Présentation :

I.1 Historique [2003Qua] :

C'est en 1741 que J. Malouin, chimiste français, découvre l'action protectrice du revêtement de zinc sur les aciers contre la corrosion environnante, sans toutefois en comprendre le mécanisme.

Il faut attendre 1837 pour qu'un ingénieur français du nom de Sorel dépose le brevet de la galvanisation à chaud. Il utilise alors le terme de "galvanisation" en référence au courant galvanique qui protège l'acier lorsque le revêtement en zinc est interrompu. C'est en 1847 que la première usine est construite en Allemagne à Solingen. A cette époque les tôles d'acier sont au préalable nettoyées avec du sel afin d'éliminer les oxydes de fer formés en surface, et ainsi améliorer l'adhérence du zinc sur la tôle. Cette dernière est ensuite immergée dans un bain de zinc à la température de 460°C.

Bien que cette technique soit en perpétuelle évolution, elle reste à l'origine de la galvanisation à chaud en continu que l'on connaît aujourd'hui. Depuis ces dernières décennies, les améliorations et les nouvelles applications de ce procédé se sont multipliées devant l'intérêt de nouveaux investisseurs dont l'industrie automobile. Cette dernière fut en effet très intéressée par l'utilisation de la galvanisation à chaud pour la protection des carrosseries de voitures contre la corrosion.

Fondamentalement, la corrosion est un processus électrochimique, qui dans le cas de l'acier, va consommer le fer en l'oxydant. Cette oxydation provient de la réaction chimique entre l'acier et l'oxygène présent dans l'atmosphère, provoquant une détérioration de l'acier. Celle-ci va se traduire par l'apparition "d'entailles" à l'origine de pertes importantes des propriétés mécaniques de l'acier ainsi corrodé.

Tous les systèmes de protection anticorrosion sont fondés soit sur un effet barrière soit sur la création d'une cellule galvanique sacrificielle. La galvanisation à chaud offre ces deux avantages pour un coût compétitif et une facilité d'application.

I.2 Les différents types de protection [2003Qua] :

I.2.1 La protection par barrière :

La protection par barrière (Fig. I.1) est sans doute la méthode la plus ancienne et la plus largement répandue pour lutter contre la corrosion. Le revêtement de zinc appliqué permet d'isoler physiquement l'acier de l'action corrodant de l'atmosphère. Mais la protection par barrière se fait également grâce aux produits de corrosion du zinc, qui forment à leur tour une couche protégeant le substrat en acier de la corrosion.

En effet le zinc possède la particularité de s'oxyder rapidement en présence d'agents oxydants et de former ainsi des ions Zn^{++} ($Zn \rightarrow 2 e^- + Zn^{++}$).

Ces ions émis vont ensuite réagir avec les différents éléments présents dans l'atmosphère environnante pour former une série de produits de corrosion peu solubles et jouant un rôle protecteur.

Le zinc forme alors :

- avec l'oxygène, une fine couche d'oxyde de zinc, ZnO ;
- en présence d'humidité, un hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2$;
- avec le dioxyde de carbone, une couche de carbonate de zinc compact, $ZnCO_3$;
- de l'hydroxycarbonate, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

La formation de ces produits va avoir pour conséquence de diminuer la vitesse de corrosion du substrat, ce dernier n'étant plus en contact direct avec l'atmosphère. La vitesse de corrosion dépend alors de la vitesse de diffusion de l'oxygène au travers des couches des produits de corrosion précédemment cités.

L'ajout d'éléments comme l'aluminium, le magnésium le cobalt ou le chrome au bain de zinc permet d'améliorer la protection à la corrosion. En effet, ces éléments conduisent à une stabilisation de l'hydroxyde de zinc aux dépens de l'oxyde de zinc réputé moins protecteur vis-à-vis de l'oxydation du fait de sa plus grande conductivité électronique [1996Mae].

Toutefois, la présence de SO_2 dans l'atmosphère mène à la transformation des produits de corrosion en sulfite de zinc puis en sulfate soluble ce qui conduit à la destruction du revêtement.

L'effet barrière offre une protection anti-corrosion dont la longévité est proportionnelle à l'épaisseur du revêtement en zinc. Les deux principales qualités demandées à ce type de protection sont une bonne adhésion au substrat en acier et une bonne résistance à l'abrasion.

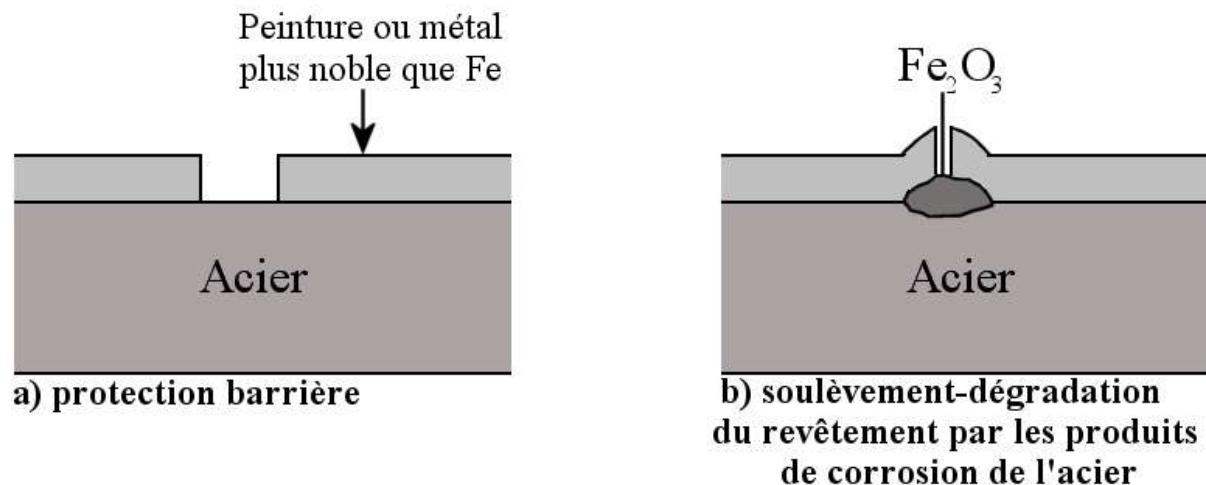


Fig. I.1 : Protection par effet barrière (a-b).
Fig. I.1 : Protection by barrier layer (a-b).

I.2.2 La protection galvanique :

Grâce à son rôle sacrificiel, le zinc permet également une protection cathodique contre la corrosion (Fig. I.2). Le principe de la protection cathodique est fondé sur l'apport d'un nouvel élément plus électro-négatif que l'acier dans la série galvanique (Tab. I.1). L'acier va alors tenir le rôle de la cathode (gain d'électrons) et le zinc de l'anode (perte d'électrons). Le revêtement en zinc est donc oxydé préférentiellement par rapport au substrat en acier. Le zinc est appelé dans ces conditions l'anode sacrificielle.

Métaux anodiques (électronégative) -		
Elément	Couple	Potentiel (Volts)
Aluminium	Al^{3+}/Al	-1,60
Magnésium	Mn^{2+}/Mn	-1,18
Zinc	Zn^{2+}/Zn	-0,76
Chrome	Cr^{3+}/Cr	-0,74
Fer	Fe^{2+}/Fe	-0,4
Cadmiunum	Cd^{2+}/Cd	-0,44
Etain	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Plomb	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Cuivre	Cu^{2+}/Cu	0,345
Fer	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,76
Or	Au^{3+}/Au	1,45
Métaux cathodiques (électropositive) +		

Tab. I.1 : Série galvanique des métaux et des alliages (électrode hydrogène) [1986Van].

Tab. I.1 : Galvanic serie of metals and alloys (hydrogen electrode).

Cette protection cathodique présente également l'avantage de lutter contre la corrosion, aux endroits où le revêtement de zinc a subi des dommages (fissures, entailles) ou présente des défauts de discontinuités. Ainsi la présence d'humidité à proximité d'une entaille dans le revêtement, permet la formation d'une pile, pour laquelle l'acier joue le rôle de la cathode et le zinc de l'anode. Le zinc est alors oxydé selon la cinétique de la réaction cathodique. Cette cinétique définira la durée de la protection galvanique. Différents produits de corrosion issus de l'oxydation du zinc peuvent se former suivant les conditions environnantes : oxydes, hydroxydes, hydrocarbonates. Ces produits auront dans un premier temps un effet "protecteur", mais mèneront à terme à une détérioration du revêtement, Fig. II.2.d.

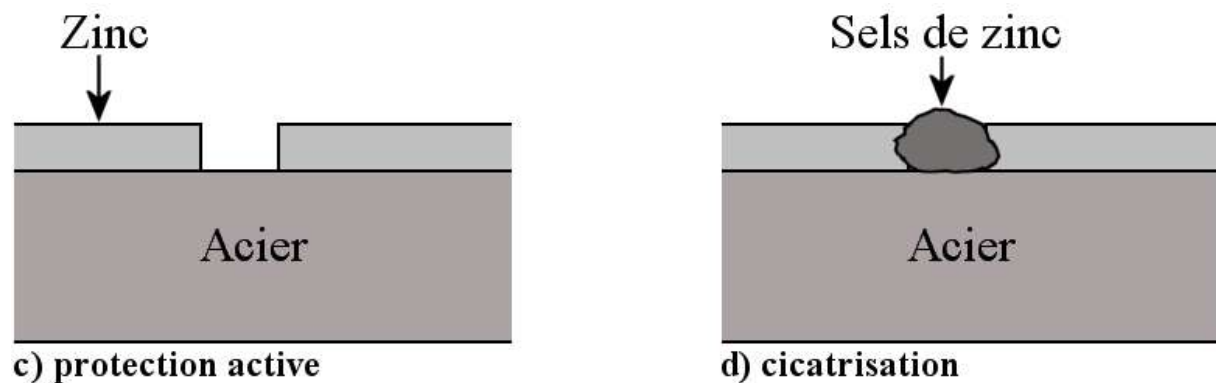


Fig. I.2 : Protection galvanique (c-d).

Fig. I.2 : Galvanic protection (c-d).

1.3 La galvanisation à chaud :

Bien que cette technique soit utilisée commercialement depuis 1837, elle reste l'un des procédés les plus modernes et techniquement avancés pour lutter contre la corrosion. La galvanisation à chaud consiste à immerger une pièce dans un bain de zinc pur ou d'alliage de zinc à une température voisine de 460°C. Le but de cette opération est de former un revêtement constitué d'une succession de sous-couches de composés intermétalliques Fe-Zn provenant de l'interdiffusion mutuelle du fer de la tôle d'acier, et du zinc du bain de galvanisation. Les caractéristiques (épaisseur, nature des composés intermétalliques) dépendent de la composition à la fois du bain et de la tôle en acier, du temps et de la

température d'immersion dans le bain. Ces caractéristiques sont importantes car elles vont ensuite gouverner les propriétés mécaniques du revêtement de galvanisation.

Il existe aujourd'hui, selon l'utilisation finale de ces pièces, 2 techniques différentes pour galvaniser à chaud des pièces métalliques :

- la galvanisation à façon ou au trempé, *batch galvanizing*,
- la galvanisation en continu, *continuous galvanizing*.

Ainsi le procédé en continu sera plus adapté à la galvanisation de tôles, de tubes, de fils d'acier ou plus systématiquement de pièces, qui par la suite subiront une mise en forme. Alors que le procédé à façon sera réservé aux pièces en volume utilisables en l'état après leur galvanisation.

Compte tenu du fait que nos recherches ont été réalisées dans le cadre de la galvanisation en continu, le procédé à façon ne sera abordé que de façon succincte.

L'aspect de surface des revêtements des tôles galvanisées à chaud se caractérise par la formation de très larges grains appelés "fleurage" ou *spangles* provenant de la fine couche d'inhibition suivie d'une couche de dendrites de zinc pur η . Les dimensions du fleurage dépendent des conditions de refroidissement lors de la solidification (Fig.I.3).



Fig. I.3 : Structure en fleur d'un revêtement galvanisé à chaud
Fig. I.3 : Typical spangle structure of a galvanized coating.

I.3.1 La galvanisation à façon :

Cette première technique consiste à tremper pendant plusieurs minutes des pièces métalliques dans un bain de zinc à 460°C.

I.3.1.1 Le procédé :

Dans un premier temps les pièces subissent une série de traitements de surface afin d'améliorer le procédé de galvanisation à façon. Les pièces sont dégraissées, décapées puis fluxées.

Le dégraissage vise à éliminer la totalité des corps gras issus de la fabrication des pièces. Son action est double, il permet à la fois d'améliorer la mouillabilité du zinc sur la pièce en acier et ainsi l'adhérence du revêtement de galvanisation, et d'éviter toute pollution des bains suivants (décapage, fluxage) par les impuretés qui se trouvent à la surface de la pièce. Actuellement le dégraissage alcalin est le plus couramment utilisé.

Le décapage des pièces s'effectue soit à l'acide chlorhydrique ou sulfurique, soit par sablage ou grenailage. Cette opération a pour but de supprimer les couches d'oxydes se trouvant en surface des pièces métalliques. La présence de ces oxydes provient des traitements thermiques antérieurs des pièces (calamine) ou des conditions de stockage (rouille).

Enfin, l'objectif du *fluxage* par le chlorure de zinc et le chlorure d'ammonium est triple :

- éliminer les derniers oxydes,
- protéger la surface des pièces de toute nouvelle oxydation par la formation d'un film, le flux,
- garantir une bonne mouillabilité du zinc.

Les pièces métalliques sont ensuite plongées durant quelques minutes dans un bain de zinc ou de zinc faiblement allié, fondu à une température comprise entre 445 et 455 °C. Le bain de zinc contient de faibles teneurs en plomb (0,5 à 1 masse %), en aluminium (0,005 à 0,015 masse %) et en étain (0,002 à 0,03 masse %). Le nickel est également ajouté [1989Foc], à 0,1 masse %, aux bains pour éliminer les surépaisseurs incontrôlées du revêtement de galvanisation provoquées par l'effet Sandelin sur les aciers calmés au silicium [1998Reu]. La durée de l'immersion dure de 3 à 6 minutes suivant les dimensions de la pièce galvanisée.

L'ajout de plomb et d'étain dans le bain de galvanisation permet d'améliorer sensiblement la mouillabilité du zinc sur le substrat en acier. Quant à l'aluminium il permet de contrôler la formation des composés intermétalliques présents dans le revêtement de galvanisation.

I.3.1.2 La couche de galvanisation :

Le revêtement de galvanisation est alors composé d'une succession de couches de composés intermétalliques Fe-Zn (Tab. I.2) suivies d'une couche finale de zinc externe entraîné en sortie de bain par capillarité (Fig. I.4). Les caractéristiques et les propriétés de ces composés intermétalliques seront discutées de façon plus exhaustive dans un chapitre suivant. L'épaisseur des sous-couches dépend de la composition du bain ainsi que du temps d'immersion. Un contrôle du refroidissement peut également permettre de maîtriser la formation des composés intermétalliques et donc les propriétés du revêtement de galvanisation.

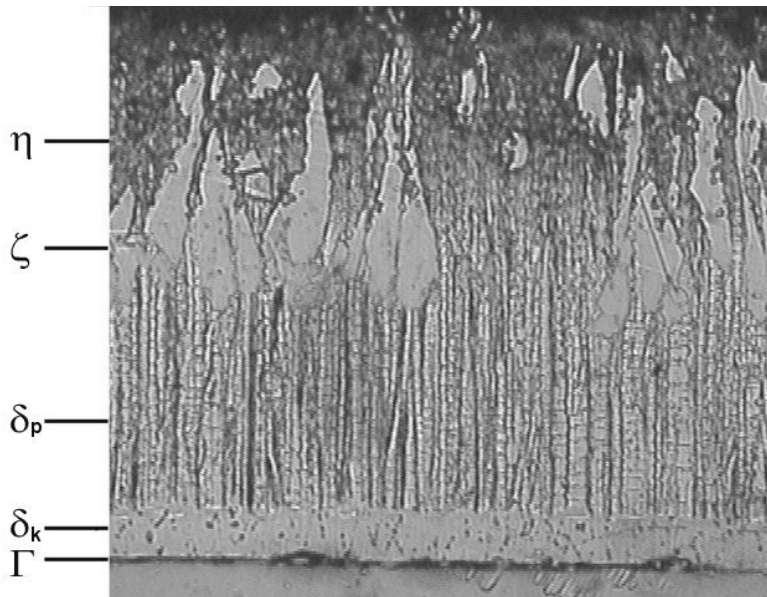


Fig. I.4 : Succession des composés intermétalliques en galvanisation à façon.
 Fig. I.4 : Succession of the intermetallic compounds in batch galvanizing.

I.3.1.3 Les propriétés :

Ce type de galvanisation est réservé aux pièces finies ou semi finies pour une bonne protection contre la corrosion. Toutefois cette technique ne permet pas une maîtrise complète de l'état de surface des pièces galvanisées par rapport au procédé en continu. Les pièces galvanisées au trempé sont variées et vont du poteau électrique au boulon en passant par les glissières de sécurité. Ce procédé est destiné aux pièces finies qui ne subissent pas de déformation en sortie de bain. En effet, les composés intermétalliques Fe-Zn sont considérés comme fragiles et les revêtements issus du procédé à façon présentent de nombreuses fissures. Afin de pallier ce problème, il existe un deuxième procédé, appelé galvanisation en continu, qui présente de meilleures aptitudes mécaniques à la déformation grâce à la présence de l'aluminium dans le bain. Toutefois avant d'aborder ce procédé et le système Fe-Zn-Al à 460° C qui l'accompagne, le système Fe-Zn est présenté.

I.3.1.4 Equilibre Fe-Zn et cinétiques [1993Foc] :

Pour la galvanisation en continu, la formation des composés intermétalliques Fe-Zn-Al en sous-couches est régie par deux aspects :

D'une part, *l'aspect thermodynamique*, les diagrammes de phases Fe-Zn et Fe-Zn-Al à 460°C doivent nous permettre, en effet, de connaître les limites en composition des domaines de phases solides en équilibre avec le zinc liquide : Γ , δ , ζ , et Fe_2Al_5 . Ces diagrammes nous offrent également la possibilité de connaître les chemins de diffusion entre les différentes phases solides et ainsi de prévoir l'ordre et la nature des sous-couches des composés intermétalliques Fe-Zn-Al constituant le revêtement de galvanisation.

D'autre part, *l'aspect cinétique*, scindé en deux processus, les réactions chimiques aux interfaces solide/solide et solide/liquide, et la diffusion dans le liquide et dans le solide. Cette cinétique est contrôlée par différents paramètres :

- les caractéristiques de l'acier,
- la composition et la température du bain de galvanisation,
- la durée d'immersion,
- la vitesse d'émersion,
- les traitements thermiques post galvanisation.

Dans cette optique les diagrammes de phase Fe-Zn et Fe-Zn-Al à 460°C seront présentés séparément, afin d'énumérer les différentes phases solides en équilibre avec la phase liquide dans le cas d'un bain de zinc pur et dans le cas du *galvanizing* (ajout d'aluminium). L'aspect cinétique sera ensuite également abordé.

I.3.1.5 Présentation du système Fe-Zn :

Le fer et le zinc représentent tous deux les éléments majeurs de la galvanisation de tôles en acier. Il est donc primordial d'énumérer, grâce à la description du diagramme Fe-Zn, les différents composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation.

Rappel :

Lors de la galvanisation d'une pièce de fer pur dans un bain de zinc pur, la diffusion conjointe entre le fer et le zinc permet la formation de couches de composés intermétalliques fer-zinc. C'est cette succession de composés intermétalliques qui va constituer la couche de galvanisation. Les propriétés mécaniques de cette dernière découlent donc directement des propriétés mécaniques et de la proportion de chaque composé intermétallique Fe-Zn.

Le diagramme binaire Fe-Zn, Fig. I.5, a connu de nombreuses modifications depuis sa première version en 1938 [1938Sch]. Cependant aujourd'hui, la référence reste le diagramme binaire proposé par Kubaschewski en 1982 [1982Kub] et sa partie riche en zinc (Fig. I.6), les composés intermétalliques Fe-Zn y sont au nombre de 4 : Γ_1 , Γ_2 , δ , et ζ avec une teneur en zinc croissante. Les caractéristiques de chacun de ces intermétalliques sont énoncées dans le Tab. I.2. Quant à la phase zinc liquide, elle peut accepter une limite de solubilité en fer jusqu'à 0,035 % en masse 460°C.

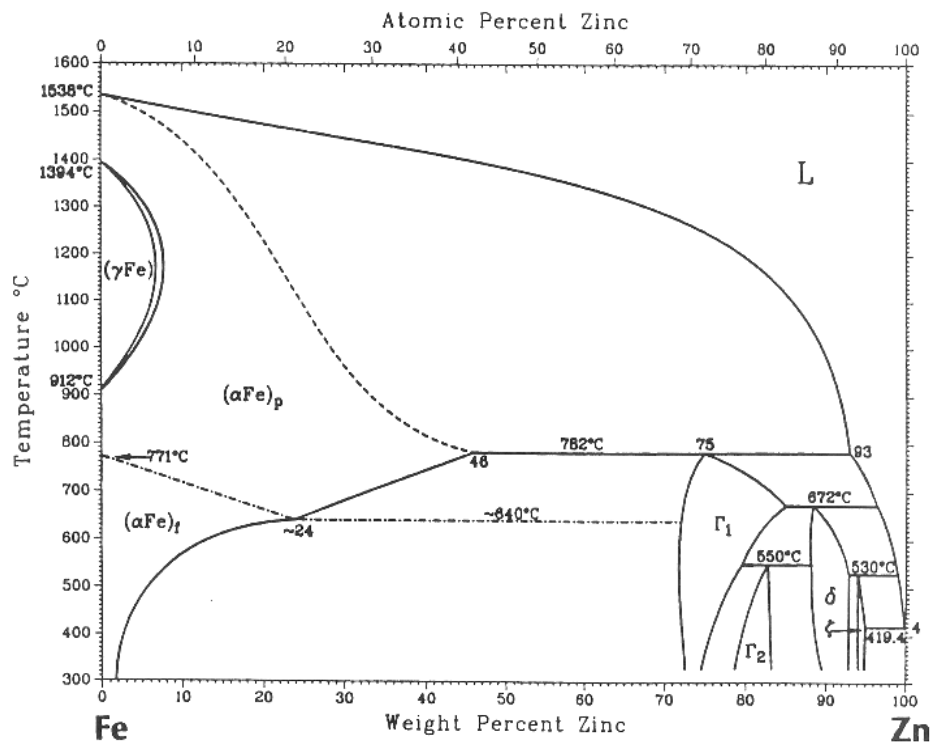


Fig. I.5 : Diagramme de phases du système Fe-Zn [1992Mas].

Fig. I.5 : Phase Diagram in the Fe-Zn system.

1.3.1.5.1 Les composés Intermetalliques Fe-Zn :

Les composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 , tous deux non stœchiométriques, forment chacun une couche très fine et sont généralement regroupés en une seule et même couche Γ . Celle-ci était d'ailleurs considérée comme unique, et ce n'est qu'en 1974 que Bastin et al [1974Bas] mirent en évidence les deux composés intermétalliques Γ_1 et Γ_2 séparés par un domaine biphasé.

La structure cristallographique de la phase Γ_1 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) est cubique centrée et a une composition en fer variant entre 23,5 et 28 masse % à 450°C. Elle est issue de la réaction péritectique à 782°C entre le fer α et le liquide.

La phase Γ_2 , ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$), possède quant à elle, une structure cubique à face centrée et une composition en fer comprise entre 17 et 19,5 masse % à 450°C. Cette phase est le résultat d'une réaction péritectoïde entre les phases Γ_1 et δ à $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Γ_2 est, en outre, la phase dont la dureté est la plus élevée.

La phase solide δ (FeZn_{10}), également non stœchiométrique avec une composition en fer variant entre 7 et 12 masse %, possède une structure hexagonale. Cette phase se forme à partir d'une réaction péritectique entre Γ_1 et le liquide à 665°C. Auparavant cette phase était séparée en deux morphologies : δ_k compact, côté fer, qui se forme pour des temps d'immersion de l'ordre de 4 heures et pour une température de 553°C, et δ_p palissade, côté zinc. Toutefois, en raison d'une similitude dans leur structure cristallographique [1979Gel], ces deux morphologies font aujourd'hui référence à une seule et même phase δ . Ainsi, pour des temps d'immersion courts, une seule morphologie de la phase δ est observée.

Enfin, ζ (FeZn_{13}) contient approximativement 5 à 6 masse % en fer, et se forme à partir de la réaction péritectique entre la phase δ et le zinc liquide à $530 \pm 10^\circ\text{C}$. Dans un revêtement de galvanisation, en l'absence d'aluminium, ζ se forme entre les phases δ et η .

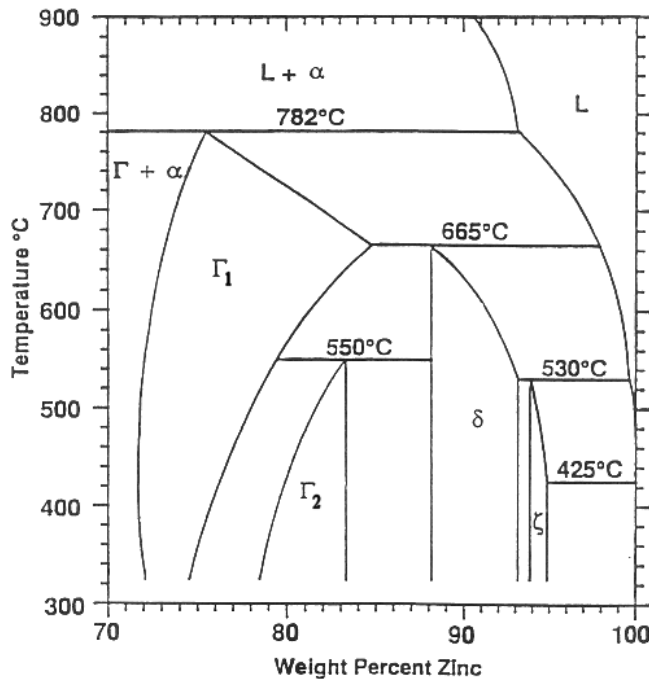


Fig. I.6 : Coin riche en zinc du diagramme de phases binaire Fe-Zn [1992Mas].
 Fig. I.6 : Zinc rich corner of the Fe-Zn binary phase diagram.

A la température de galvanisation, 460°C , d'après le diagramme binaire Fe-Zn les composés intermétalliques Γ_1 , Γ_2 , δ et ζ sont présents et peuvent donc se former à la surface de la pièce métallique par diffusion, tout comme la solution solide α Fe et le zinc liquide.

Lorsque l'on retire l'acier du bain, il y a entraînement du zinc qui se solidifie à la surface des composés intermétalliques fer-zinc et forme ainsi la couche η . Le revêtement, dans toute son épaisseur, est ainsi métallurgiquement lié à l'acier de base. Cette succession de couches de composés intermétalliques forme la couche de galvanisation. La figure Fig. I.5, représentant un revêtement caractéristique de la galvanisation à façon, nous permet de bien distinguer les différents composés intermétalliques énumérés précédemment. La sous-couche Γ est effectivement très fine, et la sous-couche δ se divise bien en δ_k et en δ_p .

Les compositions, les structures ainsi que les duretés des différentes phases Fe-Zn sont regroupées dans le tableau Tab. I.2.

Phase Fe-Zn	Symbole	Structure	Formule stoechiométrique	Fe (wt%) à 450°C	Dureté (HV)
Fer	α	CC	Fe	95	150
Gamma	Γ_1	CC	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	23,5-28	326-496
	Γ_2	CFC	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	17-19.5	505
Delta	δ	Hexagonal	FeZn_7	7-12	340
Zêta	ζ	Monoclinique	FeZn_{13}	5-6	112

Eta	η	Hexagonal	Zn	< 0,03	70
------------	--------	-----------	----	--------	----

Tab. I.2 : Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn [2000Her].

Tab. I.2 : Characteristics of the various phases of the system Fe-Zn.

Cette succession de composés intermétalliques n'est valable que pour la galvanisation à façon, il en est tout autrement pour la galvanisation en continu dont nous allons voir dans le paragraphe Fe-Zn-Al, les caractéristiques. En effet, le procédé en continu fait intervenir l'aluminium, ce qui va introduire de nouveaux équilibres entre phases.

1.3.1.5.2 Formation des phases Fe-Zn :

Lorsque du fer pur est immergé dans un bain de zinc liquide à une température comprise entre 450 et 490°C, le revêtement est composé d'une suite de sous-couches : Γ , δ , ζ , et η .

C'est par la nucléation de la phase ζ que débute la formation du revêtement de galvanisation, Fig. I.7, suivie par la phase δ et après un temps d'incubation par la phase Γ . Cette figure montre ainsi la chronologie du développement des composés intermétalliques formant les sous-couches du revêtement avec t_0 le temps correspondant à l'immersion de la tôle dans le bain de galvanisation et $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Au temps t_1 la phase ζ se forme au niveau du substrat en fer, suivie juste après, à t_2 , par la formation de la phase δ à l'interface fer α / ζ . Ces deux phases, ζ et δ , forment alors une couche continue après seulement 5 secondes d'immersion. Ensuite, après un temps d'incubation de 30 secondes, une fine couche de Γ se forme à l'interface δ / fer α . La succession de ces composés intermétalliques Fe-Zn est caractéristique d'une galvanisation à façon Fig. I.4.

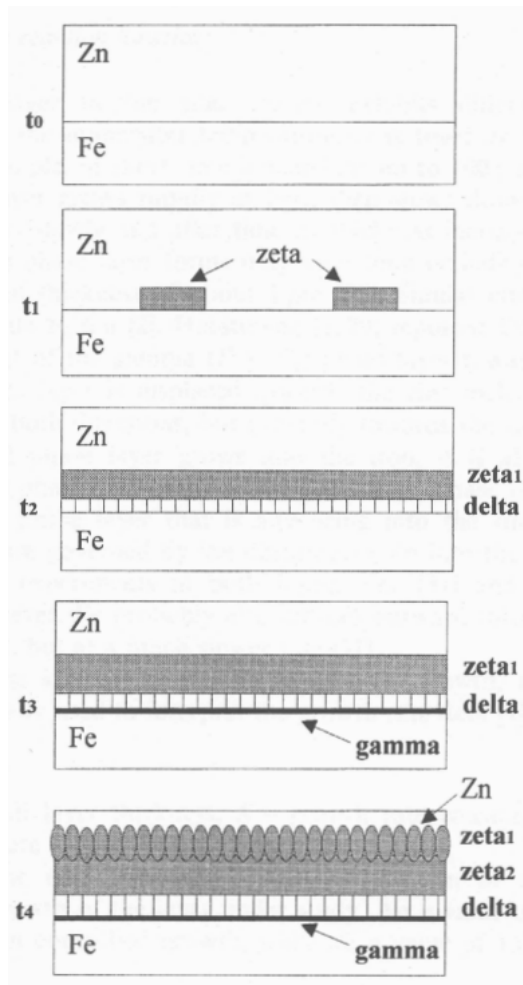


Fig. I.7 : Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain à 0,00 masse % en aluminium [1997Jor1].

Fig. I.7 : Schematic representation of Fe-Zn phase layer formation in a 0,00 wt% Al-Zn galvanizing bath.

Cependant, la morphologie colonnaire de la phase δ va favoriser l'apparition de fissures, qui vont ainsi augmenter la fragilité de cette couche. Les fissures peuvent ensuite s'étendre aux phases adjacentes ζ et Γ . La phase ζ peut avoir deux couches suivant la sursaturation en fer du zinc liquide. Ainsi si le liquide en zinc est sursaturé en fer, de nombreuses mattes ζ , en équilibre avec le zinc liquide peuvent se former à proximité de la première couche de ζ .

1.3.1.5.3 Cinétique de croissance des phases Fe-Zn :

Dans le revêtement de galvanisation, chaque composé intermétallique Fe-Zn possède ses propres caractéristiques de cinétiques de croissance, qui dépendent :

- des caractéristiques de l'acier,
- de la composition et de la température du bain de galvanisation,
- de la durée d'immersion,
- de la vitesse d'émersion,
- des traitements thermiques post galvanisation.

Ainsi pour des temps de 300 secondes à 450°C, l'épaisseur de la couche de la phase ζ croît rapidement au début pour ensuite stagner, alors que l'épaisseur de la couche de la phase δ commence par croître doucement, puis augmente rapidement après une centaine de secondes d'immersion dans le bain (Fig. I.8). Contrairement aux cinétiques des deux premières phases, la couche de la phase Γ ($\Gamma_1 + \Gamma_2$) atteint une épaisseur maximale d'environ 1 μm .

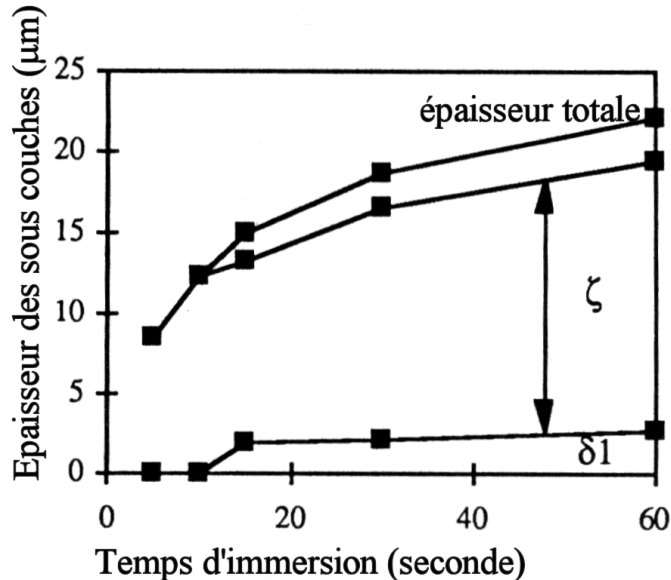


Fig. I.8: Croissance des couches des phases solides Fe-Zn ζ et δ pour un acier Hypo-Sandelin immergé à chaud à 450° [1993Foc1].

Fig. I.8 : Kinetics of growth of ζ and δ phases for a Hypo-Sandelin steel hot dipped at 450°C.

Pour évaluer la cinétique de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn, il existe une loi empirique du type :

$$Y = Kt^n$$

Avec :

- _ Y représentant l'épaisseur de la sous-couche d'une phase,
- _ K une constante de cinétique de croissance,
- _ t le temps de la réaction,
- _ n l'indice de la cinétique de croissance.

L'indice n permet d'avoir une bonne indication sur le type de cinétique de la réaction à l'origine de la croissance des sous-couches des différents composés intermétalliques formant le revêtement de galvanisation. Ainsi un indice de 0,5 est caractéristique d'une cinétique de croissance parabolique contrôlée par diffusion, alors qu'un indice de 1 est représentatif d'une cinétique linéaire pour laquelle la croissance est contrôlée par l'interface.

En galvanisation, l'indice n a été déterminé pour des temps court d'immersion dans le bain, moins de 300 secondes, et pour une température de 450°C. Les résultats ont démontré que la sous-couche de la phase ζ est prépondérante dans le revêtement de galvanisation pour des temps d'immersion inférieurs à 300 secondes. Pour des temps supérieurs à 300 secondes c'est la sous-couche de la phase δ qui est majoritaire.

D'après le diagramme Fe-Zn, Fig. I.7, la diminution de la teneur en fer entre la surface extérieure du revêtement et l'interface avec le substrat entraîne la formation de ζ . Ce composé intermétallique est donc toujours la première phase à se former à l'interface solide/liquide, alors que les autres composés intermétalliques Fe-Zn, moins riches en zinc, se forment par diffusion à l'interface solide/ ζ [1994Reu]. Toutefois, le composé δ avec un indice n de 0,50-0,68 se développe plus rapidement que ζ ($n \approx 0,16-0,42$) ou Γ ($n \approx 0,10-0,50$) [1995Gut], ce qui explique sa présence majoritaire dans le revêtement pour des temps de galvanisation supérieurs à 300 secondes.

En galvanisation en continu, à partir d'une teneur en aluminium introduite dans le bain de 0.12 masse %, un phénomène d'inhibition de croissance des couches Fe-Zn apparaît. Cette inhibition se fait par le biais de la formation d'une barrière de type Fe_2Al_5 qui se forme à l'interface acier / composés intermétalliques. L'influence de cette couche d'inhibition sur la cinétique de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn sera développée de façon plus exhaustive dans la partie consacrée au système Fe-Zn-Al.

I.3.2 La galvanisation en continu :

I.3.2.1 Le procédé :

La galvanisation en continu est un procédé intégré, c'est-à-dire qu'elle inclut l'ensemble des opérations nécessaires (Fig. I.9) :

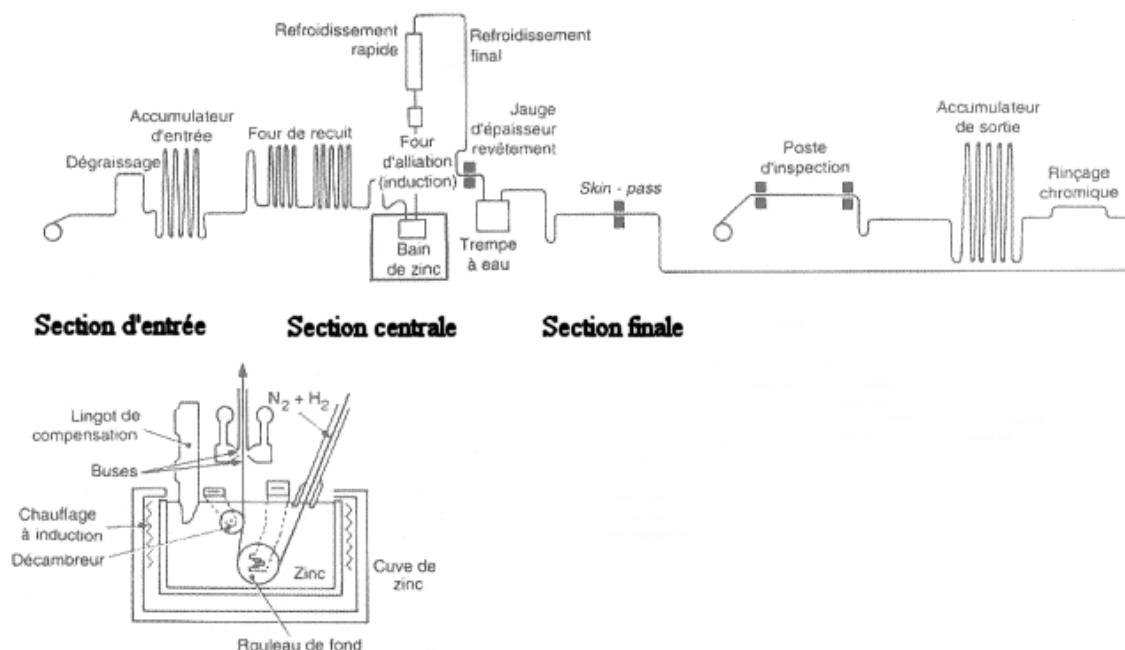


Fig. I.9 : Ligne de galvanisation en continu de Florange [2003Qua].

Fig. I.9 : Schematic of a continuous hot dip galvanizing line (Florange).

- **la section d'entrée** : les tôles d'acier, qui arrivent sous forme de bobines ou *coils*, y sont déroulées, soudées entre elles, puis nettoyées. Les différentes séquences de nettoyage consistent en un dégraissage alcalin par brosse ou par spray d'hydroxyde de sodium et un décapage pour les tôles laminées à chaud à l'état brut de laminage. Ce

traitement est très important car il permet d'obtenir une surface extrêmement propre pour une meilleure adhérence du zinc sur la tôle d'acier.

- **La section centrale :** Le traitement thermique, réalisé sous atmosphère non oxydante contrôlée de $N_2 + 5$ à 20 % de H_2 , comprend plusieurs parties : le préchauffage, le chauffage, le maintien en température, le refroidissement lent, le refroidissement rapide et l'*overageing*. L'immersion de la tôle dure environ 3 secondes dans le bain de zinc fondu. En sortie de bain, la bande entraîne par capillarité un film de zinc liquide dont il faut maîtriser l'épaisseur afin de respecter les dimensions du revêtement utilisé pour l'automobile (10 à 13 μm). La tôle passe donc entre deux couteaux de gaz (air ou azote) qui essorent le trop-plein de zinc liquide.
- **La section finale :** Un accumulateur de sortie permet le fonctionnement en continu de la section centrale lors du *skin pass*. Cette technique consiste à donner à la pièce la rugosité de surface et la planéité et d'éliminer les contraintes qui apparaissent lorsqu'un acier non "skin passé" est vieilli. La bande est ensuite ajustée suivant les dimensions désirées. Certaines applications post galvanisation demandent un traitement d'acide chromique, consistant en un dépôt sur la surface de la pièce d'une fine couche de chromate de zinc, particulièrement résistant à la rouille blanche ZnO . L'application d'un film d'huile assure une protection temporaire contre la corrosion et facilite l'emboutissage des tôles. Celles-ci sont, à la fin du *process*, rembobinées en *coil*.

En sortie de bain, la bande peut également subir un nouveau traitement thermique qui consiste à maintenir la température autour de 500°C pendant quelques secondes afin de favoriser la formation de composés intermétalliques Fe-Zn en lieu et place du revêtement de zinc du *galvanizing*. Ce procédé est appelé *galvannealing*, qui est la contraction de *GALV*anizing et de *ANNEAL*ing. Après ces deux types de procédés, la bande est refroidie en passant à travers des jets d'air à température ambiante. Une jauge d'épaisseur permet de suivre les dimensions du revêtement des deux côtés de la bande.

La description du traitement thermique en sortie de bain, procédé *galvannealing*, fera l'objet d'un prochain paragraphe plus approfondi.

I.3.2.2 Le bain de galvanisation :

Le contrôle de la composition du bain de zinc par l'apport de nouveaux éléments, tient un rôle prépondérant dans le procédé de galvanisation en continu. Ainsi la composition du bain influe sur les équilibres entre la phase liquide et les différentes phases solides. Ces équilibres vont être à l'origine de la formation des composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation, mais également des précipités solides présents, également appelés *mattes*, dans le bain. L'ajout de nouveaux éléments peut également jouer directement sur le procédé en agissant sur la mouillabilité du zinc.

I.3.2.2.1 Sa composition :

Les principaux éléments ajoutés ou présents dans le bain de zinc sont :

- l'aluminium, de 0,13 à 0,20 % en masse
- le fer, de 0,025 à 0,060 % en masse
- le plomb est également ajouté au bain mais dans de faibles teneurs, de 0,025 à 0,035 masse %. Son rôle est uniquement d'améliorer le procédé de galvanisation, il n'intervient pas dans les équilibres entre phases.

Ces trois éléments ont une importance pour le procédé de galvanisation en continu.

L'aluminium a plusieurs effets sur le procédé en continu. Son apport permet d'alléger les mattes qui s'accumulent habituellement en fond de bain. Ces mattes sont alors *flottantes* et plus facilement récupérables par "écrémages". Mais l'ajout d'aluminium permet surtout de former une couche d'inhibition à l'interface de la tôle d'acier et du revêtement de galvanisation. La formation de cette couche d'inhibition va alors améliorer notablement les propriétés mécaniques du revêtement. De plus, comme le plomb, la ségrégation de l'aluminium en surface des aciers galvanisés a également été observée [1996Mae]. Enfin, l'aluminium agit comme un désoxydant énergique en réduisant, lors de l'immersion, de la tôle dans le bain les oxydes superficiels formés lors du recuit.

Le plomb améliore la mouillabilité du zinc sur les tôles d'acier. La limite de solubilité du plomb dans le zinc est de 0,0002 % massique, mais dans un bain de zinc faiblement allié monte à 0,018 % massique (180 g/t). Au-delà de cette teneur le plomb précipite sous forme de petits nodules sphériques dont les dimensions sont inférieures au micromètre. Ces précipités se retrouvent en peau de revêtement de galvanisation en forte densité (microségrégation) aux joints de grains [1996Mae]. De plus le plomb favorise à la surface du revêtement la formation de fleurage (ou *spangles*) qui va altérer la mise en peinture des tôles galvanisées. Pour cette raison, l'ajout de plomb dans le bain est proscrit pour la galvanisation en continu de tôles destinées à l'industrie automobile.

L'enrichissement en Al et en Pb trouve son origine dans la faible solubilité de ces deux éléments dans le zinc à température ambiante. Ainsi en sortie de bain lors du refroidissement, la solidification débute à l'interface tôle / zinc avec un front de solidification se dirigeant vers la surface du revêtement de galvanisation. Les éléments restant, comme l'Al et le Pb, sont alors entraînés et se concentrent à la surface de la couche de zinc [1996Mae].

Le fer est apporté par la tôle d'acier lors de l'immersion. Sa teneur dans le bain de galvanisation dépend de la réaction fer-zinc, donc de l'état de "propreté" de la tôle lors de son entrée dans le bain.

1.3.2.2 Les mattes :

Des précipités ou mattes ont également été observés dans les bains de galvanisation. Ces mattes peuvent être classées en deux familles : les oxydes de Zn et/ou d'Al localisés en surface du bain, et les composés intermétalliques Fe-Zn et Fe-Al, saturés en zinc, qui peuvent se situer en surface ou en fond de bain selon leur densité.

Ces mattes se forment dans le bain de galvanisation lorsque les teneurs en fer et en aluminium dépassent les limites de solubilité (0,035 masse % pour le fer). Il existe deux types de mattes : les mattes de Fe_2Al_5 dites mattes *flottantes* à cause de leur densité plus faible par rapport au Zn ($\rho_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}=3,92 \text{ g/cm}^3$ contre $\rho_{\text{Zn}}=7,14 \text{ g/cm}^3$) [2000Her], et les mattes δ (FeZn_7) ou ζ (FeZn_{13}) saturées en aluminium dites mattes de *fond* ($\rho_\delta=7,25 \text{ g/cm}^3 - \rho_\zeta=7,18 \text{ g/cm}^3$) [1990Reu].

Même avec une gestion parfaite de la composition du bain, la formation de mattes reste inévitable en raison de l'addition d'aluminium dans le bain et de la dissolution de fer provenant des tôles immergées. Les mattes flottantes vont alors être entraînées et se déposées en surface de la tôle en sortie de bain ce qui va nuire à la qualité et à l'aspect visuel du revêtement. **Toutefois, une gestion spécifique des bains permet de quantifier et de réguler la teneur effective de l'aluminium afin de minimiser la formation de mattes. Ces mattes flottantes peuvent aussi être éliminées de la surface du bain par de fréquents "écrémages".**

I.3.3 L'équilibre Fe-Zn-Al à 460°C :

La description du diagramme Fe-Zn-Al à 460°C doit nous permettre de connaître les différents composés intermétalliques ternaires en équilibre avec le zinc liquide et qui constituent le revêtement de galvanisation. L'ajout de l'aluminium, en galvanisation en continu, permet ainsi la formation d'une couche d'inhibition Fe-Zn-Al qui améliore les propriétés mécaniques du revêtement.

I.3.3.1 Description du diagramme Fe-Zn-Al à 460°C :

Les premières recherches couvrant l'intégralité du diagramme Fe-Zn-Al à 460°C furent menées par Köster et Gödecke [1970Kös] à l'aide d'observations métallographiques, d'analyses thermiques, et de diffraction des rayons X, sur différents alliages Fe-Zn-Al. Ces résultats furent ensuite confirmés par les travaux de Urednicek et Kirkaldy [1987Kir], Fig. I.10.

Devant l'intérêt des galvanisateurs pour l'apport d'aluminium dans les bains de zinc, les dernières études sur le système Fe-Zn-Al à 450°C se sont surtout focalisées sur le coin riche en zinc. En effet, ce coin permet de déterminer la solubilité de l'aluminium dans le zinc liquide, et du zinc dans les différents composés intermétalliques Fe-Al ; et de connaître également les équilibres existant entre le zinc liquide et les composés intermétalliques Fe-Zn-Al présents dans le bain de galvanisation à la température de 460°C.

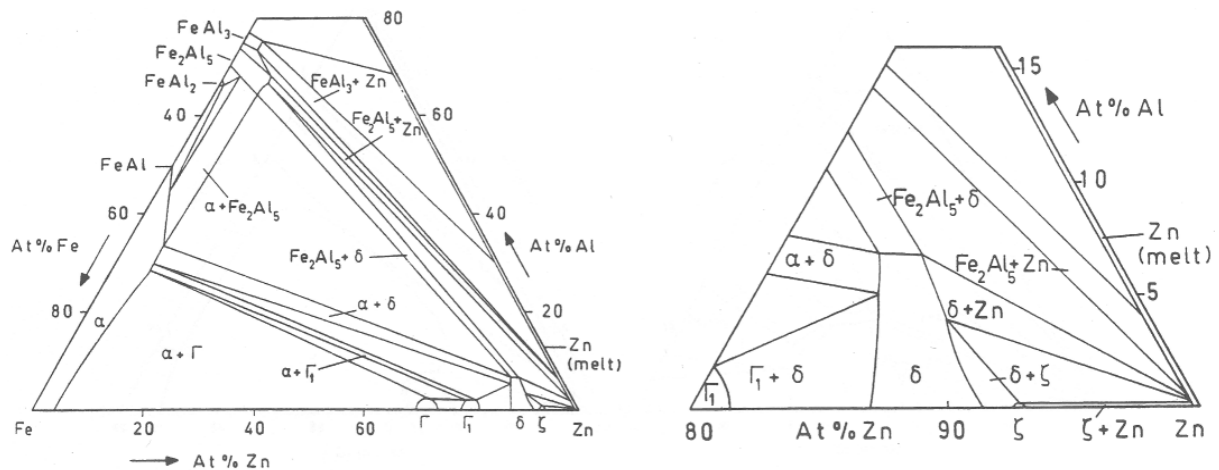


Fig. I.10 : Section isotherme du diagramme de phases Fe-Zn-Al à 450°C (gauche) et le coin riche en zinc (droite) [1983Osi].

Fig. I.10 : Isothermal section of the whole phase diagram (left) and the zinc-rich corner (right) in the Fe-Zn-Al system at 450°C.

Par la suite en 1992, [1992Per] mena une étude sur les équilibres dans le système Fe-Zn-Al à 450°C dans les conditions métastables (Fig. I.11). Ces conditions métastables correspondent à des temps d'immersion courts, inférieurs à 30 minutes, qui reflètent mieux les conditions utilisées lors d'une galvanisation en continu à chaud.

Dans ce diagramme la phase liquide peut être en équilibre avec les phases binaires Fe-Zn, ζ et δ , ou les phases solides ternaires Fe-Zn-Al, Fe_2Al_5 et FeAl_3 .

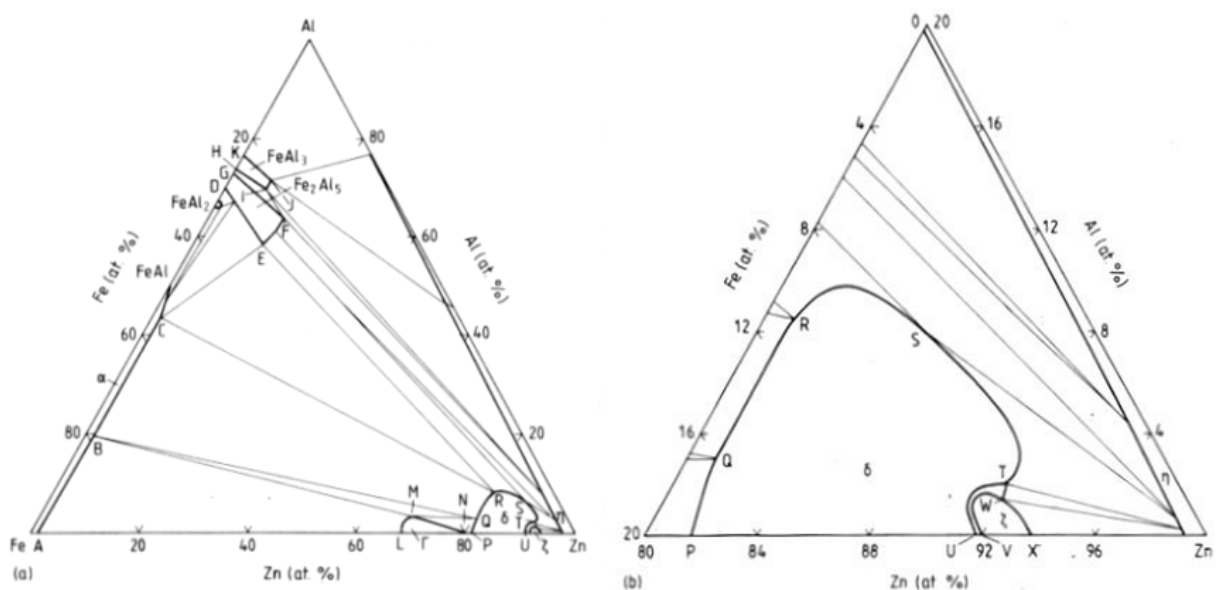


Fig. I.11 : Diagrammes de phases Fe-Zn-Al métastables (temps d'immersion < 30 min) à 450°C, (a) dans sa totalité, (b) coin riche en zinc [1992Per].

Fig. I.11 : The whole phase diagram (left) and the zinc-rich corner in the Fe-Zn-Al system at 450°C (immersion times < 30 min).

I.3.3.2 Le rôle de l'aluminium :

Pour la galvanisation en continu (*galvanizing*) une faible teneur en aluminium (de 0,15 à 0,20 masse %) est délibérément ajoutée au bain de zinc, afin d'obtenir des aciers avec un revêtement dit *galvanized*. A l'origine cette addition d'aluminium était effectuée dans un but purement esthétique en donnant un aspect plus brillant au revêtement des tôles ainsi galvanisées.

Aujourd'hui, l'apport d'aluminium permet de réduire l'oxydation des bains de galvanisation en formant une couche protectrice d'alumine, Al_2O_3 , à la surface du bain. **Toutefois, l'avantage majeur de l'aluminium reste l'amélioration de la ductilité du revêtement permettant l'emboutissage des tôles ainsi galvanisées.**

En effet, l'aluminium permet, grâce à sa forte interactivité avec le fer, la formation d'une fine couche de composé intermétallique Fe-Al-Zn [2000Kat], appelée également couche d'inhibition, à l'interface tôle / revêtement. Cette couche forme une barrière protectrice qui va empêcher la diffusion des atomes de zinc et de fer. Cette couche joue alors le rôle d'inhibiteur à la cinétique de formation des composés intermétalliques Fe-Zn traditionnels. La couche de Fe_2Al_5 est très fine (quelques microns) et va retarder la réaction entre le fer et le zinc. Lorsque après un temps très court (1 à 3 secondes) la tôle quitte le bain, le zinc entraîné recouvre la couche d'inhibition. Le revêtement de galvanisation est alors formé d'une fine couche d'inhibition, identifiée comme étant du Fe_2Al_5 (approximativement 45 masse % en aluminium, 35 masse % en fer et 20-35 masse % en zinc) recouverte d'une couche de zinc η .

NB : Du fait de sa solubilité non négligeable en zinc, la couche d'inhibition est également désignée par $Fe_2Al_5Zn_x$.

Ce type de revêtement est dit *galvanized* et possède de meilleures propriétés mécaniques qu'un revêtement constitué par la succession des composés intermétalliques Fe-Zn issus du procédé à façon [2001Reu]. En effet ces derniers possèdent une très mauvaise résistance à la déformation à cause de leur dureté, Tab. I.2, et de leur fragilité [1993Foc2]. Un tel comportement limite alors les mises en forme post galvanisation comme l'emboutissage. Les tôles issues de la galvanisation en continu sont donc plus adaptées pour l'industrie automobile.

De plus, la formation d'un composé intermétallique Fe-Zn-Al, à l'interface tôle en acier / revêtement, obtenu par diffusion du fer et des éléments d'alliage du bain, permet d'obtenir une bonne adhérence entre la tôle d'acier et le revêtement de galvanisation, et ainsi d'améliorer la déformabilité des pièces galvanisées. En outre, la fine couche d'inhibition ne favorise pas le développement de fissures internes, les pièces galvanisées peuvent ensuite être déformées sans voir la couche de galvanisation se dégrader [1994Foc].

Toutefois l'inhibition créée par la couche de Fe_2Al_5 est transitoire. L'aluminium retarde la réaction Fe-Zn plutôt que de la supprimer. Ainsi, la fin de la période d'incubation est marquée par des ruptures locales de la couche d'inhibition, suivies de la croissance rapide et incontrôlée de composés intermétalliques Fe-Zn en contact avec la tôle en acier. Ce type de croissance est également appelé "outburst".

La période d'inhibition croît avec :

- l'augmentation de la teneur d'aluminium dans le bain, Fig. I.12,
- l'utilisation de faibles températures de bain,

- une faible teneur de fer dans le bain,
- l'augmentation de l'agitation du bain,
- la présence de silicium dans l'acier
- la diminution de la rugosité de surface.

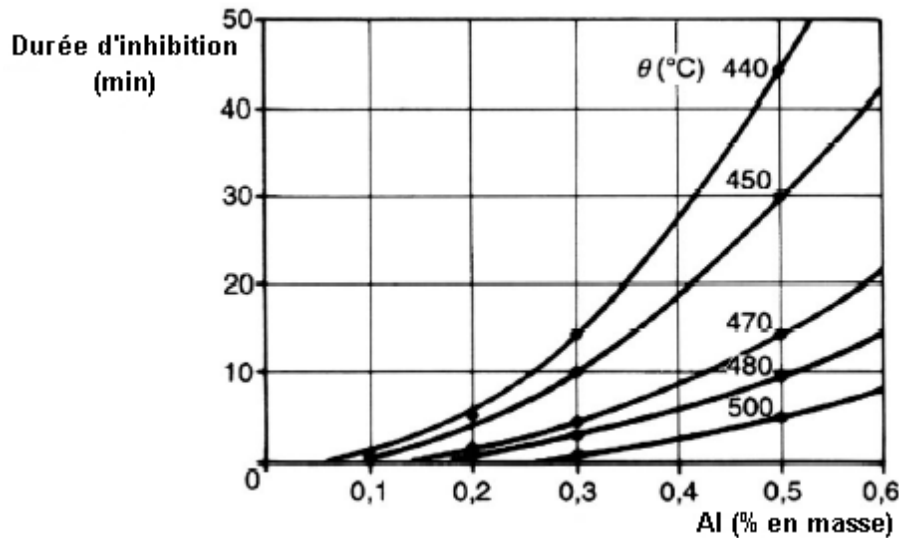


Fig. I.12 : Durée de l'inhibition en fonction du pourcentage d'aluminium et de la température du bain [2003Qua].

Fig. I.12 : Duration of inhibition according to the percentage of aluminium and the temperature of the bath.

Lors de la production industrielle (*galvanizing*), le temps d'immersion de la tôle, dans un bain à 460°C contenant 0,15 à 0,20 masse %, n'excède pas cette période d'incubation (1 à 3 secondes), afin d'obtenir un revêtement de galvanisation ductile pouvant subir par la suite d'éventuelles mises en forme.

L'addition d'aluminium va toutefois avoir des effets négatifs sur la couche de galvanisation en favorisant la présence de rouille blanche ou en posant des problèmes de soudabilité par points. Pour remédier à cela la tôle galvanisée subit en sortie de bain un traitement thermique. Le revêtement de ces de tôles est dit *galvannealed* (avec traitement thermique) par opposition au revêtement *galvanized* (sans traitement thermique). Compte tenu de l'avantage majeur que représente l'amélioration de la déformabilité de la couche de galvanisation, ces inconvénients, occasionnés par l'addition d'aluminium, peuvent être considérés comme mineur suivant les utilisations ultérieures de la tôle.

Lorsque la teneur en aluminium du bain est évoquée, il est important de distinguer la teneur effective en aluminium, Al_{eff} , qui est la teneur du liquide, de la teneur totale, Al_{tot} .

$$Al_{\text{bain}} \% = Al_{\text{tot}} \text{ (teneur totale en Al du bain)}$$

=

$Al_{\text{eff}} \% \text{ (teneur effective en Al présent dans le bain liquide, disponible pour la formation de la couche d'inhibition)}$

+

$Al_{\text{Composés Intermétalliques}} \% \text{ (teneur en Al présent dans les composés intermétalliques précipités du bain (mattes } \zeta \text{ et } \delta \text{ riches en Al et mattes } Fe_2Al_3Zn_x \text{ riches en Zn)}$

I.4 La couche d'inhibition :

Cette partie va s'attaquer essentiellement à la couche d'inhibition, de sa formation à sa disparition.

I.4.1 Sa formation :

La compréhension des différentes réactions qui ont lieu à l'interface zinc liquide / substrat en acier, notamment la formation de la couche d'inhibition, est nécessaire pour connaître et contrôler les phases du système Fe-Zn-Al constituant le revêtement de galvanisation.

Toutefois cette compréhension des différents mécanismes est rendue complexe à cause de trois facteurs :

- Plusieurs phénomènes ont lieu en même temps : le mouillage du substrat par le zinc, la dissolution de l'acier dans le bain de zinc, la solidification isotherme des composés intermétalliques Fe-Zn-Al, la transformation de phases par diffusion à l'état solide ainsi que la solidification du zinc liquide.
- Les vitesses des réactions sont très rapides et dans certains cas elles peuvent prendre moins d'une seconde.
- Les réactions à l'interface sont souvent instables.

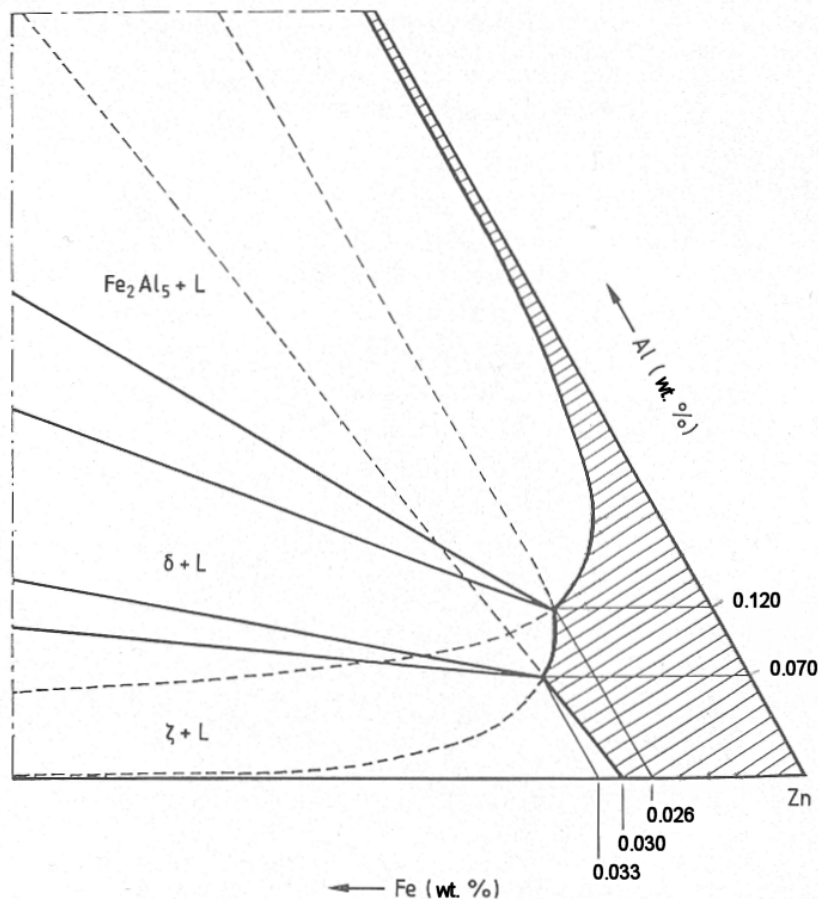


Fig. I.13 : Description du liquidus du diagramme de phases Fe-Zn-Al à 460°C [1992Per].

Fig. I.13 : Liquidus in the Fe-Zn-Al system at 460°C.

Suivant la teneur en aluminium du bain de zinc, Fig. I.13, le liquide sera en équilibre successivement avec les phases ζ, δ ou Fe₂Al₅Zn_x.

Pour des teneurs en aluminium inférieures à 0,12 masse % Al_{eff} diffère très peu de Al_{tot} . En effet c'est à partir de cette teneur que se forme la phase $Fe_2Al_5Zn_x$ grande consommatrice d'aluminium. De plus l'existence de l'aluminium sous deux formes, dissous dans le zinc liquide et dans les composés intermétalliques Fe-Zn-Al, complique le contrôle et le suivi de la teneur d'aluminium dans les bains. Il est important de pouvoir suivre la formation de ces composés intermétalliques qui, à cause de leur densité inférieure à celle du zinc liquide, peuvent s'accumuler en milieu de bain et donner un aspect inesthétique aux tôles sortant du bain. Actuellement des sondes à aluminium permettent de calculer la teneur effective en aluminium dans le bain et ainsi prédire les types de mattes du bain.

NB : Concernant la teneur d'aluminium déterminée à 0,12 masse % par Perrot, celle-ci diffère quelque peu dans la littérature. Ainsi dans l'industrie il est généralement admis que ce point triple de l'équilibre liquide + δ + Fe_2Al_5 se situe autour de 0,135 masse %.

La consommation d'aluminium par la couche d'inhibition varie avec la température du bain, le temps d'immersion de la tôle et la composition en aluminium du bain. Ainsi, la formation de la couche d'inhibition se fait, selon Tang [1995Tan], en deux étapes (Fig. I.14). La première qui se traduit par une consommation élevée, pendant une courte période, d'aluminium à l'interface tôle en acier / revêtement, est contrôlée par la nucléation continue de Fe_2Al_5 . La couche d'inhibition croît ensuite par diffusion au cours de la deuxième étape. Pour Tang, l'enrichissement du revêtement en aluminium dépend de la teneur en aluminium du bain, de la température du bain, de la température d'entrée de la tôle, de l'épaisseur de la tôle, du temps d'immersion et de la masse du revêtement.

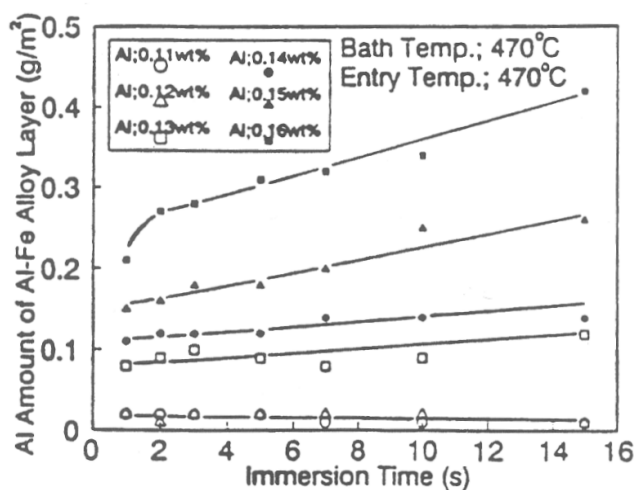


Fig. I.14 : Cinétique de croissance de la couche d'inhibition à 470°C suivant la composition en aluminium des bains [1992Iso].

Fig. I.14 : Growth kinetics of Fe_2Al_5 layers at 470°C for various bath Al contents.

I.4.2 Morphologie de la réaction d'interface :

La teneur de 0,12 masse % d'aluminium dans le bain est une valeur de transition dans le diagramme de phases Fe-Zn-Al à 460°C, Fig. I.13. En effet pour une teneur en aluminium inférieure à cette valeur (bain à faible teneur en Al), la phase Fe_2Al_5 n'est plus en équilibre avec le liquide, et ce sont les phases ζ et δ qui se retrouvent thermodynamiquement stables. Ainsi suivant la teneur en Al du bain, plusieurs morphologies peuvent composer le revêtement de galvanisation. Pour de faibles teneurs en Al, de l'ordre de 0,10 masse %, le revêtement sera constitué de composés intermétalliques Fe-Zn.

Lorsque la teneur effective d'aluminium atteint 0,12 masse %, la couche d'inhibition de Fe_2Al_5 se forme sur le substrat. Ce composé intermétallique est de structure cristallographique orthorhombique et sa solubilité en zinc est d'environ 35 masse % [2001Kös].

La teneur effective en aluminium du bain permet ainsi de contrôler les différents équilibres solides / liquide, et donc à *fortiori* la nature des composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation, la morphologie ainsi que les propriétés mécaniques du revêtement qui en découlent.

D'après Guttman [1995Gut] cette couche d'inhibition est constituée de deux sous-couches :

- La sous-couche "basse", en contact avec le substrat, est composée par de petits cristaux condensés et équiauxiaux de diamètre 60 nm.
- La sous-couche "haute" de 200 nm d'épaisseur, en contact avec le revêtement, est composée de cristaux plus grossiers en forme de "pancake" et dont le diamètre varie entre 300 et 600 nm.

La présence de ces deux sous-couches, basse et haute, explique la cinétique de croissance en deux temps mise en évidence par Isobe [1992Iso] et Tang [1995Tan].

La très courte période de croissance (< 1 seconde) correspondrait à la précipitation de petits cristaux au niveau du substrat qui mèneraient alors à la formation d'une couche "basse" continue. La couche "haute", composée de cristaux plus grossiers, se forme ensuite et correspond à la deuxième étape décrite par Tang [1995Tan]. La cinétique de croissance plus lente de cette seconde couche, décrit une réaction contrôlée par la diffusion à l'état solide du fer au travers de la première couche de Fe_2Al_5 .

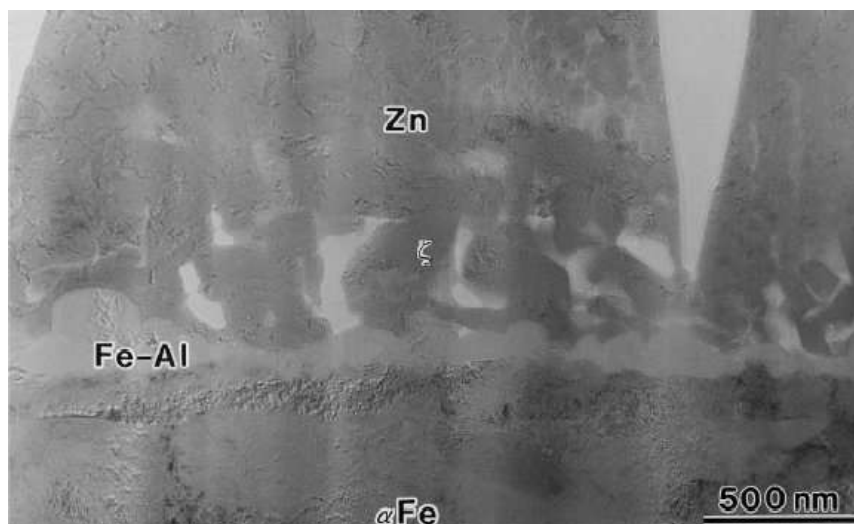


Fig. I.15 : Microstructure de l'interface Zn/Fe d'un acier *galvannealed* pendant 1 seconde [2000Kat].

Fig. I.15 : SEM Micrograph of the Zn coating/Fe interface of a *galvannealed* steel (one second annealing).

Cependant cette couche d'inhibition $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ n'est généralement pas uniformément répartie à l'interface, laissant des interstices qui peuvent donner lieu à une croissance anarchique de ζ en contact avec le fer, provoquant à nouveau une mauvaise adhérence. La solution consistant en l'ajout d'un 4^{ème} élément X au bain de Zn-Fe-Al a donc été avancée pour résoudre ce

problème, en remplaçant les discontinuités de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ par la précipitation de nouveau(x) composé(s) Fe-Zn-Al-X.

I.4.3 Modèles proposés pour la disparition de la couche d'inhibition [2000Her] :

L'inhibition de la formation de composés intermétalliques Fe-Zn par $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ est transitoire et dépend de la teneur en aluminium et du temps d'immersion de la tôle. Ainsi une couche de Fe_2Al_5 d'épaisseur 5 μm , est détruite complètement au bout de 30 minutes d'immersion dans un bain de zinc à 0,16 masse % Al à 450°C. Or, d'après le diagramme de phases Fe-Zn-Al, Fig. I.13, à 0,16 masse % d'Al, le liquide est en équilibre avec $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Ce composé intermétallique ne peut, thermodynamiquement, se dissoudre dans le liquide saturé en aluminium. **Ce caractère transitoire de la couche d'inhibition ne peut donc pas s'expliquer à l'aide de l'équilibre thermodynamique entre le liquide et $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$.**

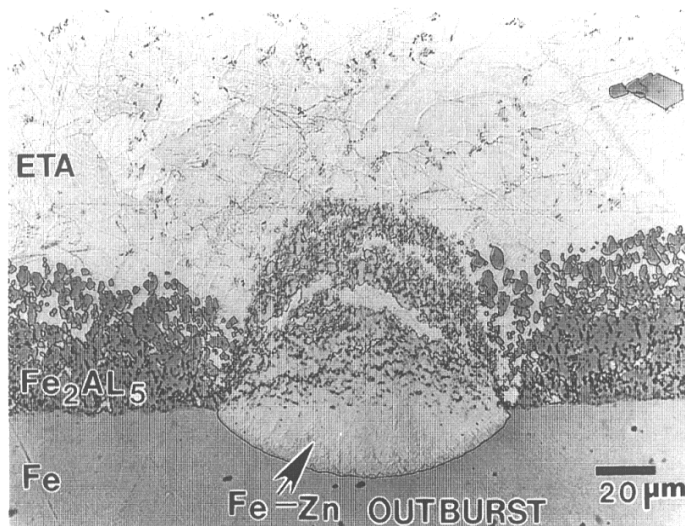


Fig. I.16 : Phénomène d'outburst observé après une galvanisation dans un bain à 0,20 masse % à 450° C pendant 3600 s. [1997Jor2].

Fig. I.16 : Typical outburst formation in a 0,20 wt% Al-Zn bath immersed at 450°C for 3600 s.

De plus la disparition de la couche d'inhibition se produit de façon locale, entraînant la croissance incontrôlée et rapide dite en *outburst* de composés intermétalliques Fe-Zn, Fig. I.15. Ces deux phénomènes sont étroitement liés. Ainsi, la réaction d'*outburst* n'a pas été observée pour un acier bas carbone (0,0006 masse % C) plongé 10 secondes dans un bain contenant 0,12 masse % Al à 460°C, c'est-à-dire hors équilibre liquide / Fe_2Al_5 . *A contrario*, des croissances en *outburst* ont été étudiées pour des immersions de 3 secondes dans des bains à 0,16 masse % Al, teneur pour laquelle le liquide est en équilibre avec $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$.

Ces croissances par *outburst* sont de plus, initiées au niveau des joints de grains du substrat, Fig. I.16 [1989His].

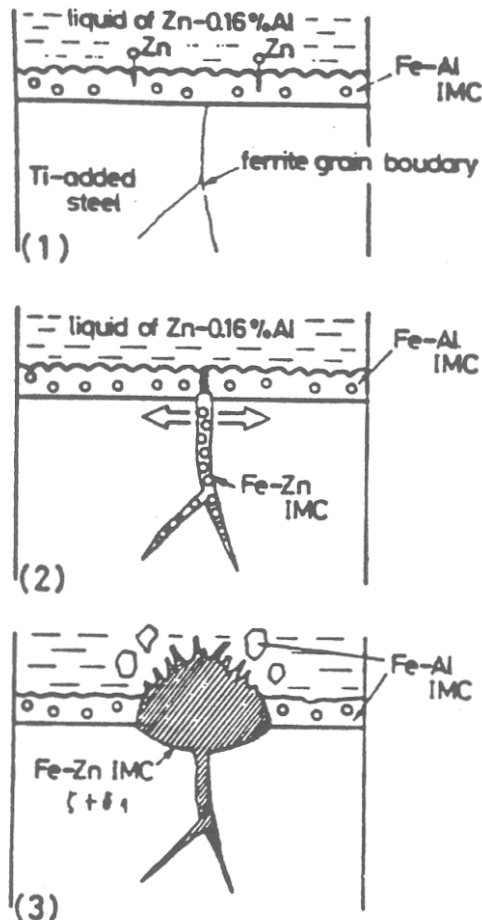


Fig. I.16 : Schéma de la croissance de Fe-Zn en outburst [1989His].
 Fig. I.16 : Schematic diagram showing the Fe-Zn outburst growth behavior.

Afin d'expliquer ce phénomène 3 modèles ont été proposés :

- Le modèle de l'enrichissement de la couche d'inhibition ou *interface phase formation model*.
- Le modèle d'appauvrissement local en aluminium ou *Al depletion model*.
- Le modèle de la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition ou *model involving Zn diffusion through the inhibition layer*.

I.4.3.1 Modèle de l'enrichissement de la couche d'inhibition :

Ce modèle, proposé par Lin et Meshi [1995Lin], est fondé sur l'enrichissement en zinc de la couche d'inhibition. Grâce à la bonne affinité entre le fer et l'aluminium, une fine couche de Fe_2Al_5 se forme préférentiellement à l'interface substrat / zinc liquide, Fig. I.17.a. Cette couche Fe_2Al_5 est alors en équilibre avec le zinc liquide riche en Al qui a diffusé de la couche d'inhibition. Lorsqu'à proximité de la couche d'inhibition la totalité de l'aluminium a été consommée, la croissance de Fe_2Al_5 s'arrête. A partir de cette étape une nouvelle phase solide ternaire Fe-Zn-Al se forme au niveau de la couche d'inhibition, Fig. I.17.b. Le zinc diffuse alors à travers la couche d'inhibition en l'enrichissant par la même occasion ; l'excès d'aluminium se redissout dans le zinc fondu. Le composé ternaire Fe-Zn-Al va ensuite continuer à croître en consommant la couche Fe_2Al_5 enrichie en zinc jusqu'à épuisement totale

de celle-ci, Fig. I.17.c. Le substrat en acier finit alors par être en contact direct avec le zinc fondu, Fig. I.17.d.

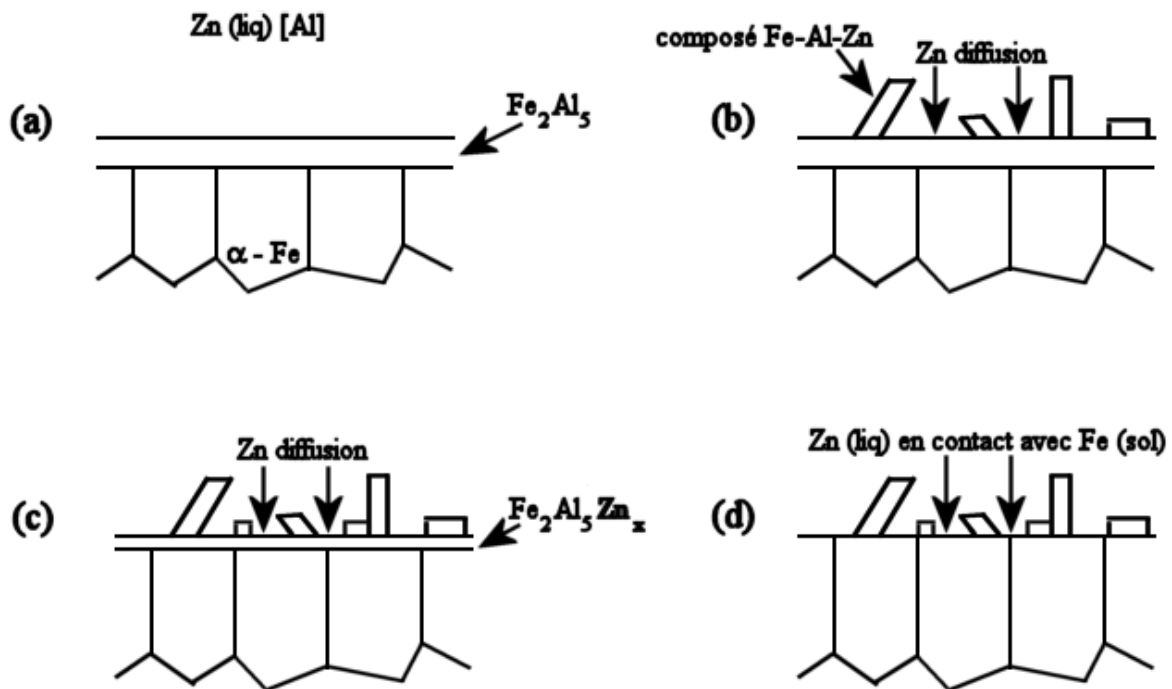


Fig. I.17 : Evolution de la couche d'inhibition [2000Her].

Fig. I.17 : Formation and transformation of the inhibition layer.

Toutefois ce modèle n'est pas complet, en effet il n'explique pas l'éclatement de la couche d'inhibition observée pendant l'outburst, Fig I.15.

I.4.3.2 Modèle de l'appauvrissement local en aluminium :

Ce modèle est quant à lui fondé sur les chemins de diffusion. La croissance rapide de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ mène à une baisse rapide de l'aluminium dans le zinc liquide à proximité de la couche d'inhibition. La concentration locale en aluminium à proximité de l'interface substrat / zinc fondu peut alors chuter sous la teneur minimale, 0,12 masse % Al, requise pour la précipitation de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, provoquant la formation de δ et une dissolution locale de la couche d'inhibition, chemin de diffusion n°2 de la Fig. I.18. L'aluminium continue localement de baisser ; les composés intermétalliques Fe-Zn formés sont alors de plus en plus pauvres en aluminium, chemin de diffusion n°3. Guttmann et al. [1995Gut] a montré par l'observation et l'analyse des chemins de diffusion que ce mécanisme était incapable de prédire la cinétique de croissance des phases Fe-Zn ainsi que leurs morphologies, qui pouvaient découler de l'appauvrissement en aluminium. De son côté Nishimoto et al. [1986Nis] proposait que la précipitation rapide de la couche d'inhibition au niveau des joints de grains de la tôle galvanisée serait à l'origine d'un appauvrissement en aluminium important. Toutefois, des mesures effectuées montrent que l'appauvrissement local en aluminium serait minimum et que l'aluminium ainsi consommé, serait vite remplacé par celui contenu dans le bain de galvanisation.

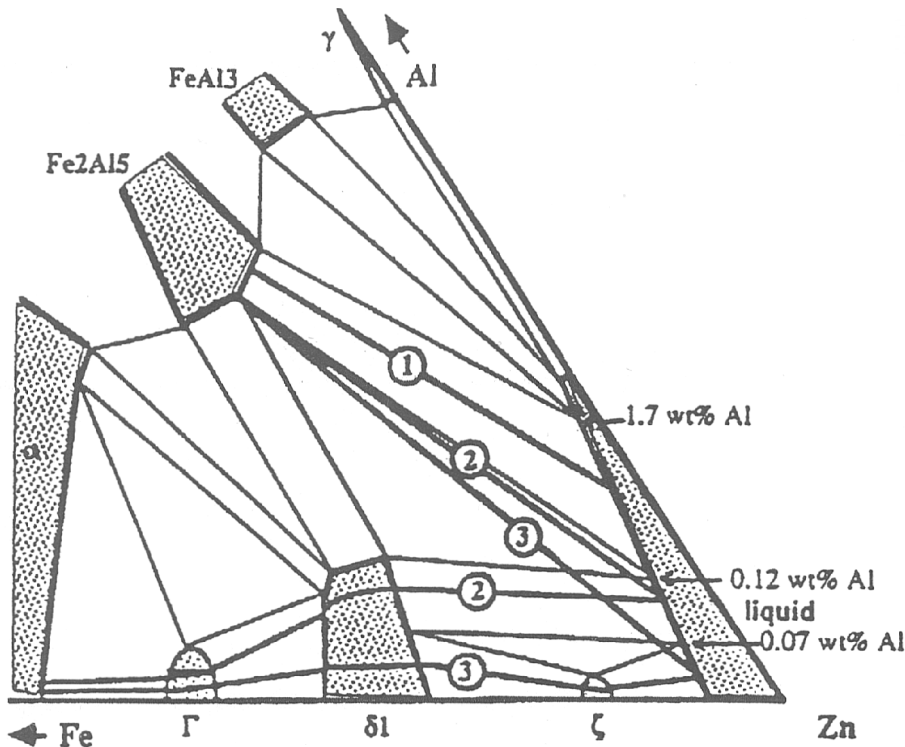


Fig. I.18 : Coin riche en zinc du diagramme de phases Fe-Zn-Al à 450°C avec les chemins de diffusion du modèle d'épuisement d'aluminium [1995Gut].

Fig. I.18 : Schematic of the zinc-rich corner of the Al-Fe-Zn equilibrium diagram showing the diffusion paths predicted by the aluminium depletion model.

I.4.3.3 Modèle de la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition :

Ce dernier modèle proposé par Guttman [1995Gut] est fondé sur la diffusion mutuelle à l'état solide du zinc et du fer à travers la couche de Fe_2Al_5 , et de la sursaturation de ces deux éléments sur chaque côté de la couche d'inhibition. Le zinc peut diffuser à travers la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ dans les conditions de galvanisation, et ainsi atteindre le substrat. En réagissant avec le fer, le zinc diffusé permet la formation de phases solides Fe-Zn à l'interface substrat / Fe_2Al_5 . Sous l'effet de la croissance de ces composés intermétalliques, la couche d'inhibition va alors éclater. Pour ce mécanisme, Guttman proposa que "l'explosion" de la couche d'inhibition ait lieu à cause de la diffusion du zinc à travers des courts circuits ou *short circuits*, présents dans la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, Fig. I.19, et qui sont localisés préférentiellement au niveau des joints de grains. De plus, d'après ces travaux le coefficient de diffusion moyen du zinc a été estimé à $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$. Cette valeur implique que le zinc peut diffuser à travers la couche d'inhibition en 1 seconde pour une épaisseur de 70 nm, et 3 secondes pour 250 nm, à la température de galvanisation 460°C. Lors de la galvanisation de tôles dans un bain de zinc, la diffusion intergranulaire du zinc dans la couche d'inhibition peut ainsi avoir lieu.

Les observations confirment ce mécanisme selon lequel le zinc diffuserait à travers la couche d'inhibition par le biais de courts circuits pour finalement atteindre l'interface tôle en acier / couche d'inhibition. Au contact du substrat en acier, le zinc permet la formation et la croissance rapide de composés intermétalliques Fe-Zn. Ces derniers entraînent alors l'éclatement de la couche d'inhibition caractéristique du phénomène d'outburst, Fig. I.15.

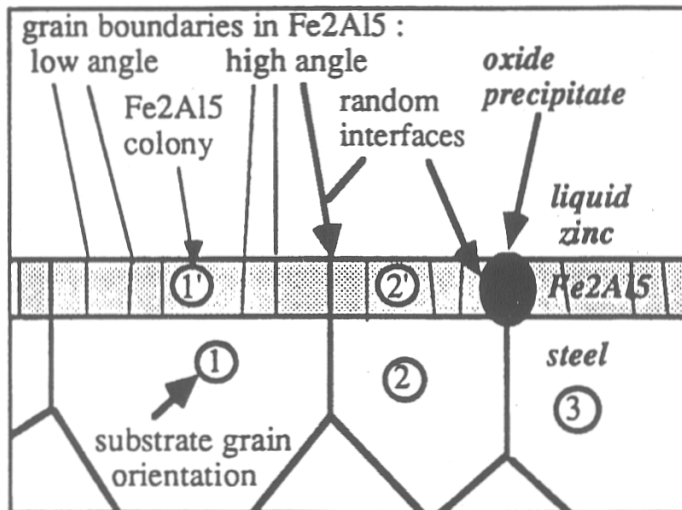


Fig. I.19 : Schéma de la diffusion du zinc par court circuit à travers la couche d'inhibition [1995Gut].
 Fig. I.19 : Schematic of short circuit diffusion of zinc through Fe_2Al_5 .

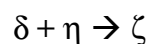
Pour son modèle de diffusion du zinc au travers de la couche d'inhibition, Guttman [1995Gut] propose que les courts circuits de la couche $Fe_2Al_5Zn_x$ coïncident avec les joints de grains présents en surface du substrat, Fig. I.19. Les cristaux de la couche "basse" de la couche d'inhibition, à l'origine des courts circuits, germent avec la même orientation cristallographique que les grains du substrat. La texture ainsi que la taille des grains vont jouer un rôle prépondérant dans la cinétique de destruction de la couche d'inhibition et dans la formation d'*outburst*.

1.5 La réaction d'*outburst* :

Le modèle proposé par Guttman et fondé sur la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition, est confirmé par les résultats des travaux de Nishimoto [1986Nis]. En effet, d'après Nishimoto les joints de grains bénéficient d'une plus grande activité que l'intérieur même des grains. Ce phénomène a alors pour conséquence de faire chuter, plus rapidement, la concentration en aluminium au voisinage des joints de grains qu'à l'intérieur même du grain, Fig. I.20 (a).

Cette formation de la couche d'inhibition s'accompagne également d'une chute rapide de la concentration d'aluminium dans le liquide au voisinage des joints de grains ce qui va occasionner l'apparition d'interstice dans la couche de Fe_2Al_5 , Fig. I.20 (a).

Ces interstices vont être alors le lieu de nucléation des composées Fe-Zn, dans un premier temps la phase δ , Fig. I.20 (b). Puis pour un traitement thermique de la pièce galvanisée, la réaction suivante va avoir lieu :



La phase ζ remplace donc la phase δ (Fig. I.20(c)) et grandit rapidement au niveau des joints de grains. Ainsi, la formation de la structure en *outburst* n'a pas lieu au niveau même des grains, ce qui va favoriser une croissance sur les côtés, Fig. I.20(d).

Nous assistons donc, par ce phénomène de structure *outburst*, à une croissance incontrôlée de la phase ζ . Cette croissance est à l'origine de propriétés mécaniques néfastes et d'une mauvaise adhérence de la couche de galvanisation.

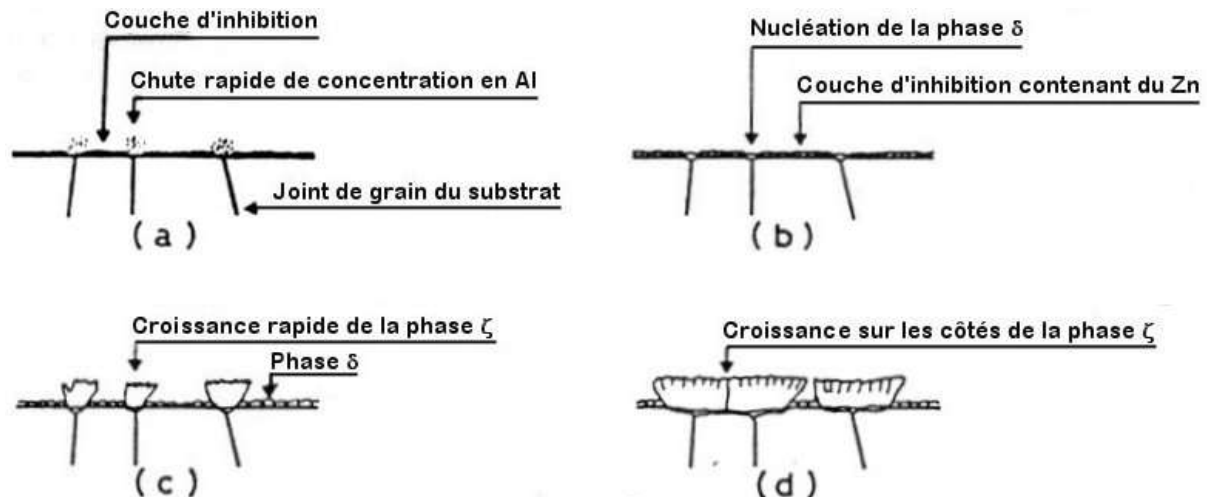


Fig. I.20 : Illustration schématique de la formation de la structure en "outburst" [1986Nis].

Fig. I.20 : Schematic diagram of the outburst formation of the Fe-Zn phase growth at substrate grain boundaries.

Toutefois Nishimoto n'introduit pas, dans ses travaux, la notion de *short circuit* à l'intérieur de la couche d'inhibition.

I.5.1 Influence de la taille de grain :

Les travaux de Hisamatsu [1989His] démontrèrent une relation entre la taille de grain du substrat et le phénomène de croissance, rapide et incontrôlée par *outburst*, des composés intermétalliques Fe-Zn. Une étude plus récente [1997Jor3], s'intéressa à l'influence de la taille de grain du substrat sur la formation des composés intermétalliques Fe-Zn. Lors de cette étude, les aciers furent galvanisés à 450°C pour différents temps d'immersion et pour des teneurs en aluminium du bain de 0,00 masse % et de 0,20 masse %.

Les résultats de l'étude montrèrent que la taille de grain n'affecte pas la cinétique de formation (coefficient n) des phases Fe-Zn pour une teneur de 0,00 masse % en aluminium du bain. *A contrario*, dans le bain à 0,20 masse % Al, la formation d'*outburst* a effectivement bien lieu en raison de la formation initiale de la couche d'inhibition. L'augmentation de la taille de grain va alors retarder de façon significative le temps d'incubation (le temps nécessaire à la formation des phases Fe-Zn) et ainsi stabiliser la couche d'inhibition. Ce résultat confirme la théorie des *short circuits* qui se forment aux joints de grains du substrat, et qui favorisent la diffusion du zinc et donc la disparition de la couche d'inhibition. Ainsi, une diminution de la taille de grain du substrat, entraîne une augmentation des joints de grains et donc par la même occasion une densification en *short circuits* à l'intérieur de la couche d'inhibition.

II. Le galvannealing, solution au problème automobile [1995Mat] :

Depuis le début des années 80, le sel (NaCl) est systématiquement répandu sur les routes, afin de les rendre praticables durant les périodes hivernales. Malheureusement, ce sel favorise alors l'apparition de rouille sur des carrosseries qui ne subissaient, il y a 20 ans, aucun traitement anti corrosion particulier. Dans le même temps la consommation croissante de pétrole dans l'industrie ou l'automobile, entraînait l'émission de gaz polluants dans l'atmosphère, tels le SO₂, le NO_x ou le H₂S. Au contact de l'eau présent dans l'atmosphère, ces gaz forment ensuite des gouttelettes d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou d'acide nitrique

(HNO₃). Ces acides se diluent lors de précipitations sous forme de " pluies acides " qui favorisent alors la corrosion. Ce type de pollution est largement observé en Amérique du nord, en Europe et en Asie.

C'est donc pour apporter une réponse au problème de corrosion des carrosseries que l'industrie automobile décida d'apporter un revêtement de zinc sur les tôles en acier. Cette évolution dans le revêtement des automobiles fut certes, à l'origine de progrès dans la protection contre la corrosion, mais les techniques de mises en forme et de traitements de surface durent s'adapter à ce nouveau revêtement. Les techniques d'emboutissage des tôles, d'assemblage des pièces, de phosphatation et de mise en peinture, furent alors totalement différents entre des tôles galvanisées, par immersion dans un bain de zinc, et des tôles non traitées spécifiquement contre la corrosion.

Cependant, bien que l'ajout d'aluminium dans les bains de galvanisation permette aux tôles, destinées à l'industrie automobile, de subir des déformations, il existait encore de sérieux problèmes concernant les *process* de mise en peinture et de soudabilité de ces tôles.

De nouvelles recherches ont donc été entreprises et ont ainsi abouti au *galvannealing*. Ce nouveau procédé consiste à diminuer la teneur en aluminium dans le bain (autour de 0,135 masse %, contre 0,15 - 0,20 masse % pour le *galvanizing*) et à appliquer un traitement thermique en sortie de bain pour détruire la couche d'inhibition, par diffusion du zinc, et favoriser la formation de composés intermétalliques Fe-Zn via la diffusion du fer et du zinc. Toutefois, contrairement à la galvanisation à façon, dont le revêtement est constitué de Γ , δ et ζ , le revêtement *galvannealed* est essentiellement composé de δ . La cinétique de formation et de croissance de ces différentes phases durant le *galvannealing* est fonction de la composition du substrat et du bain de zinc allié et des cycles temps / températures du traitement thermique.

II.1 Le procédé :

Le *galvannealing* consiste à appliquer un traitement thermique, de l'ordre de 480 - 500°C durant un laps de temps court, de 3 à 5 secondes, en sortie de bain de galvanisation suivi d'un refroidissement. Ce traitement permet la diffusion contrôlée dans le revêtement d'une tôle en acier galvanisée à chaud afin d'accélérer l'interdiffusion du zinc et du fer pour obtenir une couche de galvanisation constituée de composés intermétalliques Fe-Zn. Lorsque le fer affleure en surface, la bande revêtue prend un aspect mat particulièrement bien approprié à recevoir une couche finale de peinture.

Une parfaite maîtrise du *galvannealing* nécessite le contrôle de la vitesse de chauffage, du maintien en temps et en température et de la vitesse de refroidissement. En effet ces paramètres vont jouer sur la cinétique de formation et de croissance des phases Fe-Zn qui composent le revêtement après traitement thermique. La composition du bain ainsi que celle de la tôle en acier galvanisée vont également influencer sur la microstructure finale du revêtement.

Contrairement au *galvanizing* dont le revêtement est constitué majoritairement de zinc η et d'une fine couche de Fe₂Al₅, le but du *galvannealing* est d'obtenir un revêtement composé des phases solides Fe-Zn. En effet, ces intermétalliques procurent au revêtement des propriétés mécaniques, de soudabilité ou de mise en peinture qui divergent fortement d'un revêtement essentiellement composé de zinc η .

Le *galvannealing*, Fig. I.21, s'effectue en plusieurs étapes :

- la tôle d'acier est plongée dans un bain de zinc allié (moins de 0,15 masse % d'aluminium),
- dans le bain, la bonne affinité entre le fer et l'aluminium entraîne la formation de la couche d'inhibition. Celle-ci est cependant plus fine du fait de la diminution de la teneur en aluminium,
- lorsque la tôle sort, elle entraîne avec elle un excès de zinc,
- les couteaux d'air éliminent l'excès de zinc afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée,
- la tôle recouverte de zinc est introduite dans un four et portée à une température variant entre 480 et 500 °C,
- la température de la tôle est ensuite maintenue constante pendant un temps spécifique (quelques secondes),
- durant ce maintien, la couche de zinc forme des composés intermétalliques essentiellement du δ (90 masse % de zinc et 10 masse % de fer).

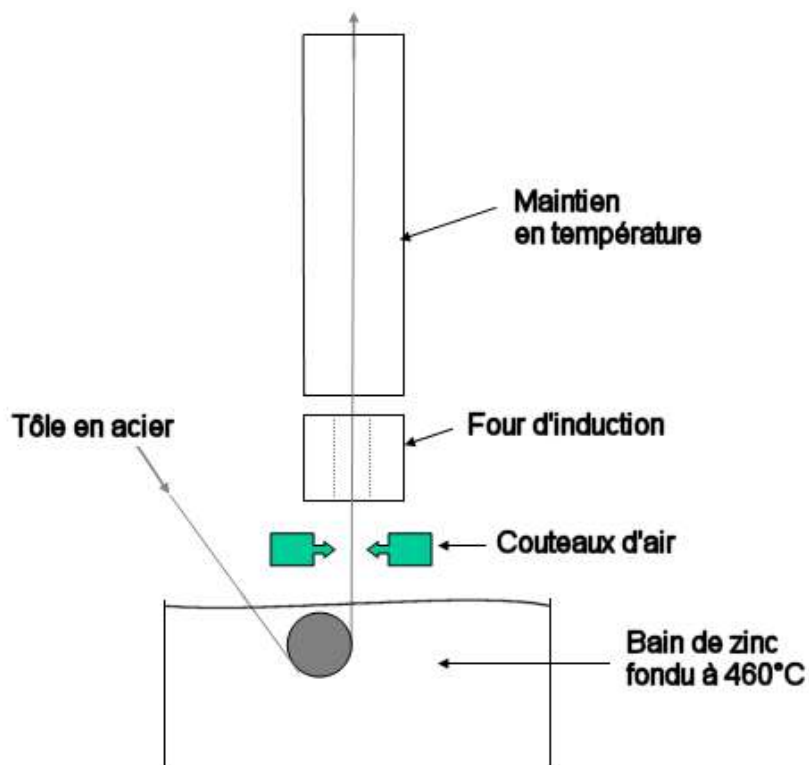


Fig. I.21 : Schéma du procédé de *galvannealing*.
Fig I.21 : *Galvannealing process*.

II.2 La microstructure galvannealed :

La microstructure d'un revêtement *galvannealed* peut être classée en trois catégories :

- Type 0, le revêtement sous-allié contenant majoritairement de la phase ζ .
- Type 1, le revêtement allié optimum constitué successivement d'une couche de Γ d'épaisseur inférieure à 1 μm , d'une couche prépondérante de δ et enfin à la surface du revêtement d'une faible quantité de ζ .
- Type 2, le revêtement sur-allié comportant une couche Γ d'épaisseur supérieure à 1 μm , une couche importante de δ comprenant des plans basaux de fissures perpendiculaires à l'interface tôle / revêtement et accessoirement d'une couche de ζ .

Une étude topographique des revêtements *galvannealed*, réalisée au MEB par van der Heiden et al [1994Van], révèle la présence de "cratères". Ces derniers, caractéristiques du *galvannealing*, sont à l'origine d'importantes fluctuations d'épaisseur dans le revêtement *galvannealed*. Leur origine provient de la croissance rapide et anarchique par *outburst* des composés intermétalliques Fe-Zn, Fig. I.22.

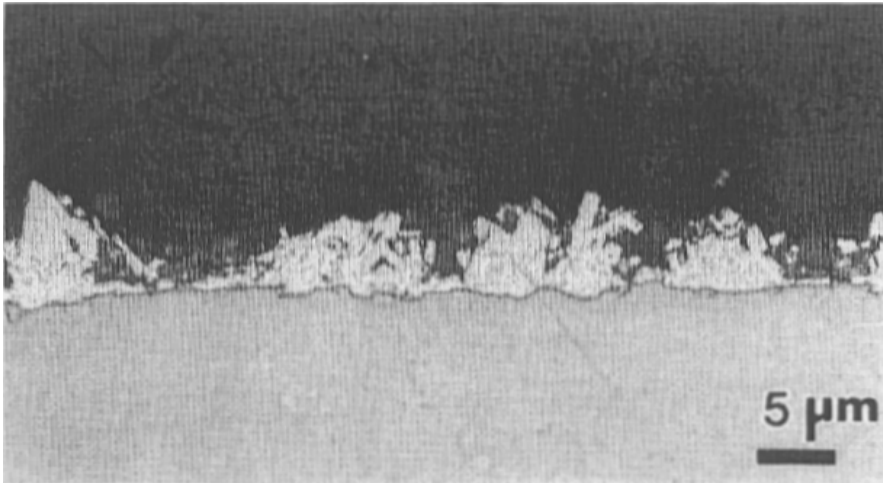


Fig. I.22 : Formation de cratères dans un revêtement *galvannealed* [1994Jor].
Fig. I.22 : Crater formation in *galvannealed* coating, cross-section.

II.3 Formation du revêtement galvannealed :

La cinétique de formation du revêtement *galvannealed* dépend fortement, à la fois, de paramètres liés au *galvannealing* (temps et température du traitement) et de la composition du bain en aluminium.

Le revêtement *galvannealed* va alors se faire en plusieurs étapes, Fig. I.23 et I.24 :

Au temps $t=0$, la tôle d'acier développe à sa surface une couche Fe-Al, lors de son immersion dans le bain de galvanisation. Cette couche a alors comme fonction d'inhiber la formation des composés intermétalliques Fe-Zn. Le reste du revêtement est alors constitué de la phase η . A cette étape de la réaction, le revêtement est de type *galvanized*.

A t_1 , le traitement thermique favorise la diffusion du zinc via les *short circuits*. La couche d'inhibition est alors détruite, provoquant la nucléation et la croissance de la phase δ à l'interface revêtement / tôle en acier. Des précipités de ζ en équilibre avec la phase η sont

également observés. Cette première étape de nucléation des premières phases Fe-Zn, dépend de la composition initiale en aluminium du bain ainsi que la durée du traitement thermique [1995Mas].

A t_2 , le traitement thermique continuant, la croissance par diffusion de δ se fait suivant une croissance colonnaire. De plus, les précipités ζ en contact avec la couche δ , par diffusion conjointe du fer et du zinc, se transforment à leur tour en δ . Toutefois, en raison de la sursaturation en fer dans η , la phase ζ est de nouveau formée. Enfin une couche interfaciale Γ se forme entre le revêtement et la tôle.

A t_3 , la phase η est totalement consommée après une période prolongée du traitement thermique. La teneur en fer dans le revêtement augmente grâce au développement de la phase δ qui "pousse" la phase ζ à la surface et maintient la couche Γ à une épaisseur de $1 \mu\text{m}$.

A t_4 , la croissance par diffusion de δ vers la surface, entraîne une consommation partielle de ζ . L'épaisseur de Γ reste constante à $1 \mu\text{m}$.

A t_5 , la phase δ finit par atteindre la surface. A cette étape, des fissures apparaissent dans le revêtement le long de la phase δ .

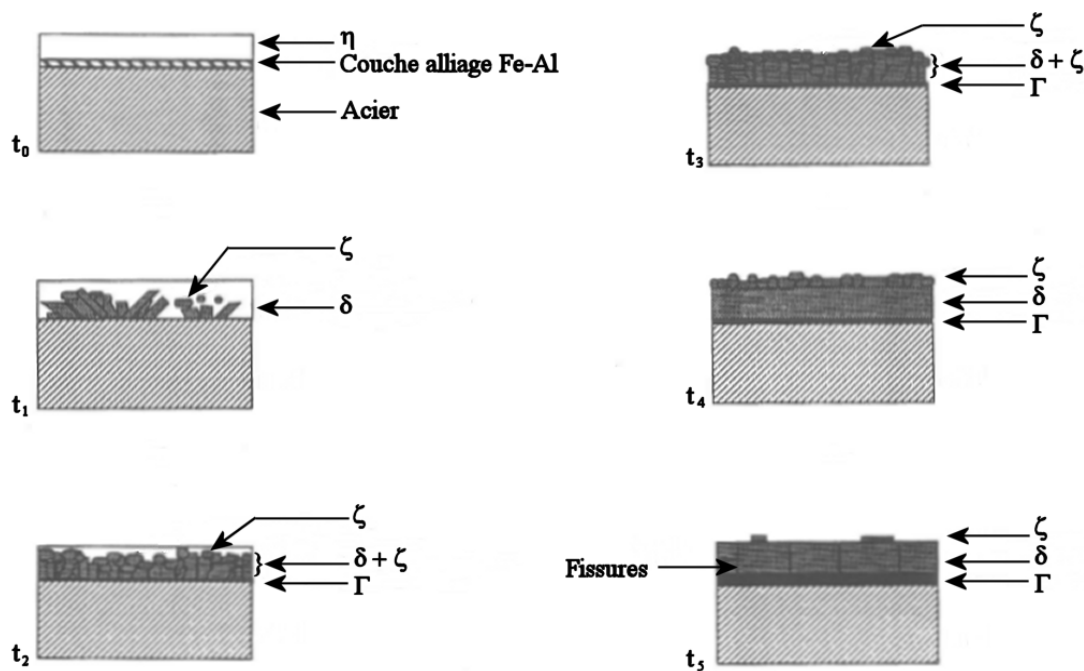


Fig. I.23 : Modèle phénoménologique sur le développement de la morphologie d'un revêtement galvannealed. Le temps t_0 correspond à la structure *galvanized*, $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$ [1994Jor].

Fig. I.23 : Schematic of phenomenological model of galvannealed morphology development.

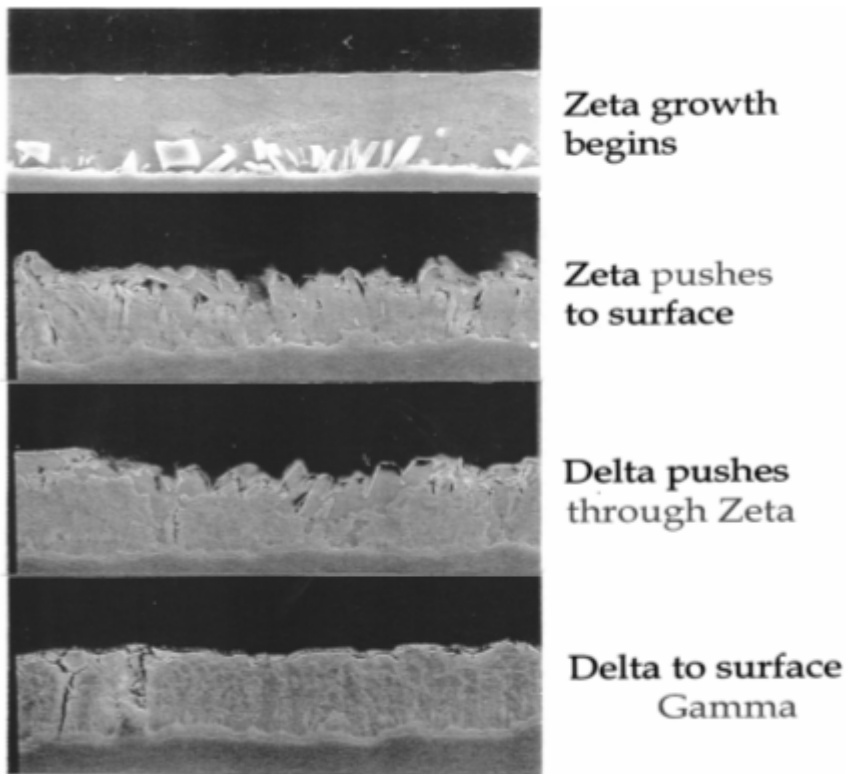


Fig. I.24 : Formation du revêtement *galvannealed*.
 Fig. I.24 : Formation of *galvannealed* coating.

II.4 Structure de la couche *galvannealed* [2000Her] :

Le revêtement *galvannealed* (de type 2) est représenté Fig. I.25. Cette figure permet en outre, de comparer les revêtements *galvannealed* et *galvanized*.

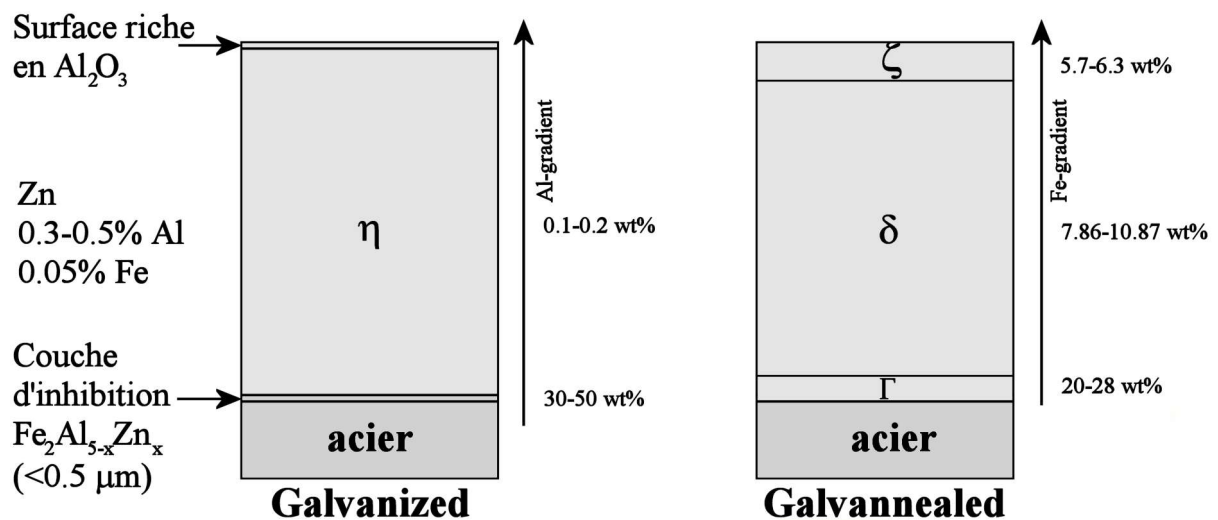


Fig. I.25 : Comparaison des revêtements *galvanized* et *galvannealed* [2000Her].
 Fig. I.25 : Schematic comparing the microstructure of the *galvanized* and *galvannealed* coatings.

Suivant la proportion de composés intermétalliques dans le revêtement *galvannealed*, les propriétés mécaniques de celui-ci peuvent s'en trouver modifier.

Ainsi, une proportion trop élevée de la phase Γ dans un revêtement *galvannealed* est généralement associée à une mauvaise adhérence ainsi qu'à l'effritement par écailles (*flaking*) de la couche de galvanisation.

La phase ζ , dans des proportions excessives, est quant à elle liée à une friction plus élevée que la phase η mais avec moins de perte sous forme de poudre (*powdering losse*).

Le revêtement d'une tôle *galvannealed* est principalement composé de la phase δ , considérée, en raison de la présence de fissures, comme plus fragile. Ces fissures sont provoquées par la différence des coefficients de dilatation thermique entre la phase δ ($\alpha(\delta)=21,78.10^{-6}/K$) et le fer ($\alpha(Fe)=11,3.10^{-6}/K$) [1992Foc].

L'absence de ζ augmente l'effritement ou *powdering* du revêtement, alors que la phase δ améliore la déformabilité grâce notamment à sa dureté et à une rétention d'huile dans les microfissures. Le revêtement *galvannealed* de type 2 est donc utilisé pour les tôles automobiles qui doivent subir un emboutissage.

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques Fe-Zn sont faibles et voisines : ainsi le ΔH varie de $-10,9$ à $-11,7$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et le ΔG à 450°C de $-2,8$ à $-4,5$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1995Gut]. Cette faible variation va avoir pour conséquence l'instabilité des transformations de phases. Le moindre changement sur les paramètres du galvannealing (température et temps du traitement thermique ou composition du bain), peut ainsi avoir des répercussions soudaines et imprévisibles dans la séquence des précipitations des composés intermétalliques Fe-Zn. Une structure non stratifiée peut alors se former. La réaction devient linéaire et plus rapide qu'une réaction en mode parabolique (épaisseur = Kt^n).

II.5 Les propriétés du revêtement galvannealed :

II.5.1 Les points forts du galvannealing :

Le revêtement *galvannealed* est caractérisé particulièrement par trois points forts :

- un comportement excellent lors du soudage par points ;
- une belle apparence après peinture ;
- une très bonne résistance à la corrosion ;

Pour ces 3 raisons, le marché automobiles représentent la destination principale des tôles *galvannealed*.

II.5.1.1 La soudabilité [1995Mat] :

La soudabilité de tôles *galvanized* représente, aujourd'hui, un paramètre important. En effet cette technique est la plus utilisée pour réunir des pièces *galvanized* entre elles, notamment dans l'industrie automobile.

Toutefois dans le cas du soudage par points, il a été observé que la durée de vie des électrodes de soudage, baissait fortement lorsqu'elles étaient utilisées sur une tôle recouverte de zinc par rapport à une pièce non revêtue. La durée de vie d'une électrode de soudage sur de l'acier sans revêtement est de 2000 points de soudage, contre seulement 600 points pour un acier galvanisé. Cette forte différence provient de la réaction suivante : la température à l'interface entre l'électrode et le revêtement monte jusqu'à 800°C, la température de fusion du zinc étant de 420°C, celui-ci s'allie avec le cuivre de l'électrode Cu/Cr/Zr pour donner du laiton. La formation de ce nouvel alliage va alors avoir des répercussions négatives sur les tôles, altérant fortement la soudabilité.

Le recours au *galvannealing*, permet de pallier la mauvaise durée de vie des électrodes lors du soudage par points. Le revêtement est alors constitué de composés intermétalliques Fe-Zn dont les températures de fusion sont plus élevées que celle du zinc pur (voir diagramme Fe-Zn Fig. I.7). L'utilisation du *galvannealing* a alors pour conséquence d'augmenter la durée de vie des électrodes à 3500 points.

II.5.1.2 La mise en peinture [1992Jag] :

La mise en peinture des tôles est un paramètre esthétique important notamment pour les tôles qui sont utilisées pour la carrosserie des voitures. Ainsi dans l'industrie automobile il est notoirement accepté que, plus le fleurage en surface du revêtement est important, plus les tôles sont difficiles à peindre. L'utilisation de tôles, avec un fleurage de faible dimension, est alors préconisée. La mise en peinture d'une tôle est également facilitée par le caractère rugueux de la surface. Ainsi les revêtements *galvannealed*, caractérisés par la présence de cratères issus du phénomène d'*outburst*, présentent de meilleures aptitudes pour l'application d'une peinture que les revêtements *galvanized*.

II.5.1.3 La lutte anti corrosion :

La comparaison des propriétés anti-corrosion entre les revêtements galvanisés et *galvannealed* ne semble pas évidente concernant la protection par barrière, (cf. le paragraphe 1.2.1. *la protection par barrière*). En effet, une grande majorité des tôles *galvannealed* est recouverte d'une couche de peinture. L'application quasi systématique de cette dernière est le fruit de considérations purement esthétiques. En effet la corrosion des 10 masse % de fer contenu dans le revêtement entraîne une coloration "rouille" de la surface de la tôle *galvannealed*. Cette couleur n'est simplement qu'un indicateur de l'oxydation du fer du revêtement et non du substrat en acier.

Néanmoins les 2 types de revêtement, *galvannealed* et galvanisé, peuvent être comparés pour la protection galvanique active en cas d'entailles (voir I.2.2. protection galvanique). Ainsi, un autre avantage du *galvannealing* par rapport à la galvanisation, réside dans la diminution de la différence du potentiel électrochimique entre l'acier et la couche de galvanisation. Cette baisse est, en effet, occasionnée par le remplacement du zinc pur, spécifique à la galvanisation, par les composés intermétalliques Fe-Zn constituant le revêtement *galvannealed*. Cette diminution va alors provoquer une amélioration de la résistance contre la *corrosion de surface*. Un revêtement de 7 µm d'épaisseur, obtenu par *galvannealing*, est ainsi équivalent à un revêtement de 10 µm, obtenu par galvanisation [1995Mat].

Ces deux avantages, sur le soudage et l'épaisseur du revêtement, font du *galvannealing* le procédé utilisé majoritairement par l'industrie automobile pour les pièces non exposées.

Toutefois, ce procédé possède aussi ses inconvénients : le revêtement *galvannealed* est en effet reconnu pour ses mauvaises propriétés mécaniques. La dureté et la fragilité des composés intermétalliques Fe-Zn [1992Jan], et plus particulièrement ζ , rendent ce type de revêtement fortement sensible à l'effritement ou *powdering* et au manque d'adhésion en particulier lors d'application de compressions comme l'emboutissage.

II.5.2 Les points faibles du galvannealing :

Alors que le revêtement galvanisé est plus mou, et facilement rayable, le revêtement *galvannealed* est beaucoup plus dur et ainsi moins rayable lors des manipulations.

Le bon comportement en friction et la ductilité du zinc, associés à la bonne adhérence entre le revêtement et l'acier permettent aux pièces galvanisées de subir des déformations plus ou moins compliquées sans aucune perte d'adhérence. Ces revêtements sont cependant sujets aux rayures et doivent être manipulés avec précaution.

Quant au revêtement *galvannealed* la réaction qui a lieu entre le fer et le zinc implique certes une meilleure dureté mais également une plus grande fragilité. Toutefois, bien que le revêtement issu de ce procédé soit plus fragile, les tôles *galvannealed* peuvent être pliées ou embouties en utilisant des paramètres de déformation appropriés. Ainsi de nombreuses applications de *galvannealed* impliquent des déformations importantes. La principale différence, qu'entraîne le *galvannealed* par rapport au *galvanized*, est l'effritement du revêtement lorsque celui-ci est soumis à de fortes compressions, comme dans le cas d'emboutissages profonds. Heureusement, en alliant les bons paramètres lors du *galvannealing* avec des paramètres de déformation adéquats, l'effritement du revêtement peut être minimisé tout en gardant de bonnes propriétés anti-corrosion.

Ainsi, l'épaisseur du revêtement, indiqué en poids ou en masse, est l'une des caractéristiques qui influence le plus la friabilité du *galvannealed*. La quantité d'effritement augmente directement avec l'épaisseur du revêtement. Pour ces raisons, le poids maximum pour une pièce *galvannealed* est restreint à 180 g/m².

En règle générale, hormis l'effritement, il n'y a pas de différences notables des propriétés de l'acier galvanisé ou *galvannealed*. Les paramètres de déformation doivent simplement être adaptés aux différences de dureté entre les deux revêtements. Ainsi lors d'estampages de tôles galvanisées et *galvannealed* la différence de dureté va influencer sur le type de matrice, la force de maintien d'emboutissage, le type de lubrification.

D'autres inconvénients peuvent apparaître lors de traitements post-galvanisation :

- L'écaillage ou *flaking* pendant l'emboutissage des tôles *galvannealed*,
- L'apparition de petits trous ou *pin holling*, après une mise en peinture cataphorétique, qui va alors nuire à l'aspect visuel des tôles.

Nb : La mise en peinture cataphorétique se caractérise par l'utilisation d'une peinture soluble dans l'eau et l'application d'une tension électrique continue assurant le dépôt sur la pièce à traiter.

Alors que le "pin holling" peut être maîtrisé en ajustant les paramètres du procédé cataphoretique, l'écaillage du revêtement est "intimement" lié à la microstructure et à la quantité de composés intermétalliques formés dans le revêtement *galvannealed*.

Il existe deux types d'effritement ou *peeling off* pour les revêtements *galvannealed*, Fig. I.26 :

- le *flaking* caractérisé par un effritement de la couche de galvanisation en particules dont les dimensions sont proches de l'épaisseur du revêtement.
- Le *powdering*, caractérisé par un effritement en particules dont les dimensions sont plus petites que l'épaisseur du revêtement.

Le *flaking* est provoqué par une contrainte en cisaillement excessive produite lors de la friction entre l'équipement et le revêtement, alors que le *powdering* provient généralement de compressions lors d'emboutissage.

La sensibilité au *powdering* a longtemps été associée à la seule présence de la phase Γ dans le revêtement ainsi une corrélation entre l'épaisseur de cette phase et la résistance au *powdering* avait été établie. Toutefois, aujourd'hui avec le contrôle précis des teneurs en fer dans le revêtement l'épaisseur de la phase Γ ne peut, seule, expliquer les différences rencontrées dans la résistance au *powdering*

Selon Maigne [1995Mat] les effets du *powdering* peuvent être atténués par la disparition de la phase ζ .

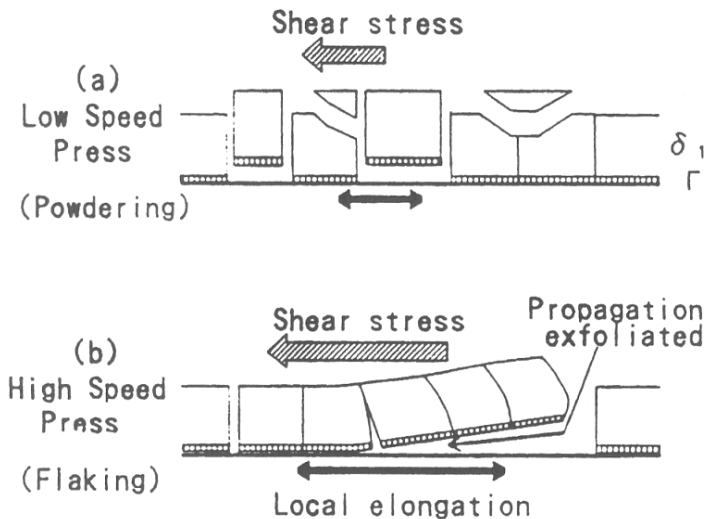


Fig. I.26 : Modèles schématiques du powdering et du flaking [1995Ari].

Fig. I.26 : Schematic model for coating exfoliation process.

La toute petite taille des nanocristaux de δ compact est responsable de l'augmentation de la dureté de la couche, mais son hétérogénéité particulière est également la source de la détérioration de la résistance au powdering du revêtement de galvanisation.

La sensibilité au *flaking* de la couche *galvannealed* est due au manque d'adhérence et au fort coefficient de friction du revêtement. Ainsi lorsqu'il reste trop de phase ζ à la surface du revêtement, le coefficient de friction a tendance à augmenter à cause de la plus faible dureté

de ζ . La présence de discontinuités dans couche de galvanisation favorise également le *flaking* par l'apparition de concentration de contraintes.

Ainsi la suppression de la phase ζ à la surface du revêtement et des discontinuités permet d'obtenir une bonne résistance au *flaking*.

II.5.3 Problèmes rencontrés en galvannealing :

Les phases Fe-Zn peuvent se développer à l'intérieur du revêtement *galvannealed* lors d'une rupture de la couche d'inhibition. Ainsi une réaction directe entre le fer (α) et le zinc (η) peut avoir lieu lorsque la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ est absente. Cette réaction provoque alors la formation de la phase ζ . Cette dernière forme alors une "couche d'inhibition" qui empêche le développement des autres phases solides Fe-Zn. Ce mode de croissance particulier des composés intermétalliques Fe-Zn sur les grains d'acier est à l'origine de discontinuités d'épaisseur détectées dans le revêtement du *galvannealed*. Ces discontinuités doivent être distinguées des vides créés par la rencontre de deux structures en *outburst*.

Pour garantir une bonne continuité de l'épaisseur du revêtement il est préconisé d'optimiser des paramètres clés afin de baisser la stabilité de ζ durant le traitement thermique du galvannealing. L'optimisation se fait en augmentant à la fois la teneur en aluminium dans le bain de zinc et la température, et en ajoutant dans l'acier galvanisé ou le bain de galvanisation des éléments non miscible dans ζ mais qui favorisent δ aux dépens de ζ .

Toutefois dans le cas du galvannealing, une trop forte augmentation de la teneur en aluminium (> 0.135 masse %) va épaissir la couche d'inhibition. La disparition de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ demandera alors une température et une durée du traitement thermique plus élevées.

Le but de cette thèse est de déterminer si l'introduction d'un 4^{ème} élément dans le bain, peut représenter une solution pour améliorer le procédé *galvannealing*, que ce soit au niveau de la couche d'inhibition, de la teneur effective en aluminium ou des équilibres zinc liquide / mattes.

II.5.4 Solution au problème de discontinuité de la couche d'inhibition :

Afin de résoudre les problèmes liés des discontinuités de la couche d'inhibition le centre de recherche d'UMICORE Olen et le Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de Lille ont proposé **d'introduire dans le bain, contenant déjà du zinc, du fer et de l'aluminium, un quatrième élément appelé élément X**, Fig. I.27. L'objectif de cet ajout est de former une nouvelle phase au niveau des interstices afin d'empêcher le phénomène d'*outburst*.

L'élément X examiné jusqu'à présent avait surtout été le silicium, qui forme une couche d'inhibition FeSi et pour lequel on note l'absence de mattes de fond. Toutefois le silicium n'apporte pas d'améliorations notables, et présente même des inconvénients au niveau de la gestion des bains.

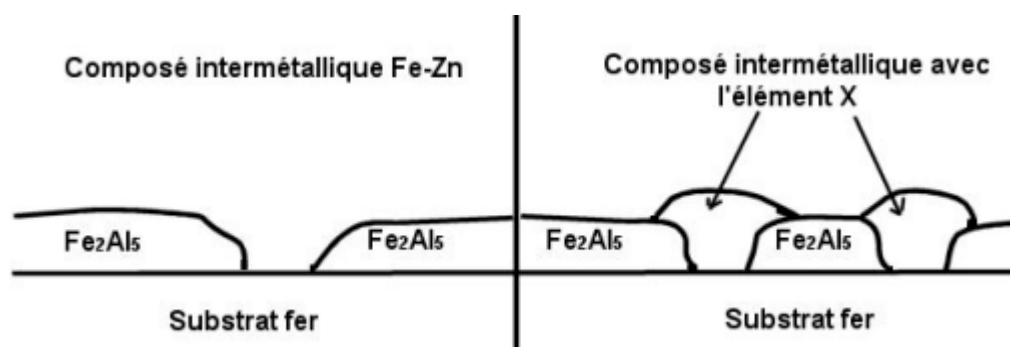


Fig. I.27 : Rôle de l'élément X sur la couche d'inhibition.
 Fig. I.27 : Role of element X on the layer of inhibition.

Il paraît donc essentiel de maîtriser au mieux l'apparition des composés intermétalliques au sein des couches par l'utilisation de diagrammes de phases correspondants aux éléments présents (Fe, Zn, Al et X).

Le diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-X permettra de :

- **Connaître, dans un premier temps, les différents composés intermétalliques présents dans le bain et en équilibre avec la phase liquide suivant les teneurs en fer, zinc, aluminium et en élément X** pour une composition initiale bien déterminée du bain.
- **Maîtriser la solubilité du zinc liquide en fer, aluminium et en élément X**, afin d'éviter une trop forte précipitation de phases solides ou mattes à la surface ou en fond de bain. Entraînées avec la tôle en sortie de bain, ces mattes ont alors l'inconvénient de venir "polluer" le bain en donnant un aspect inesthétique à la surface des tôles.
- **Connaître, dans un second temps, le chemin de diffusion**, qui indique l'ordre d'apparition des composés intermétalliques dans la couche de galvanisation et qui vont être à l'origine des propriétés du revêtement selon leur nature et leur proportion.

Le choix du centre de recherches du groupe UMICORE concernant l'**élément X** s'est pour le moment essentiellement porté sur le **chrome**, déjà présent dans de faibles teneurs en raison de l'utilisation d'équipements en acier inoxydable.

Nous avons également réalisé d'autres bains de galvanisation avec le titane et le nickel comme élément X. Toutefois la "piste" du titane est, pour l'instant, abandonnée à cause de son prix trop élevé. Quant au nickel, il peut représenter une alternative au chrome, mais nous nous sommes surtout focalisés sur ce dernier lors de cette étude.

Le but de cette thèse est donc de reconstituer le coin riche en zinc du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr qui nous aidera à mieux comprendre les réactions qui ont lieu entre l'acier galvanisé et les différents éléments d'alliage du bain.

L'analyse chimique conjointe de la phase liquide des bains de zinc allié par analyse ICP (Inductively Coupled Plasma), et des phases solides en équilibre, par analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), va nous permettre de déterminer les équilibres entre phases dans le diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à la température de 460 °C.

La connaissance de ce diagramme permettra, par la suite, à la société UMICORE d'optimiser les caractéristiques du procédé de galvanisation en continu en maîtrisant la composition des bains industriels.

La modélisation de ce coin riche s'effectuera par l'intermédiaire du logiciel de simulation thermodynamique Thermo-Calc à partir :

- *de données expérimentales obtenues par la galvanisation de plaquettes de fer dans des bains saturés en fer et contenant différentes teneurs en aluminium et en chrome.*
- *Puis de bases de données thermodynamiques décrivant l'ensemble des éléments et composés stœchiométriques mais également l'ensemble des paramètres d'interaction entre ces espèces.*

Chapitre II

Les diagrammes expérimentaux à 460°

SOMMAIRE DU CHAPITRE II

I.Introduction :	49
II.Description des systèmes complémentaires :	50
II.1Le diagramme Cr-Zn :	50
II.2Les diagrammes Cr-Fe et Al-Zn :	50
II.3Le diagramme Al-Cr [1998Mur] :	51
II.4Le diagramme Al-Cr-Zn à 460°C :	52
II.5Le diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :	52
III.Techniques expérimentales et méthodes d'analyse :	53
III.1Le filtrage des bains :	54
III.2L'évaporation sous vide :	54
IV.Etude expérimentale des différents systèmes :	56
IV.1Système Fe-Cr-Zn à 460°C :	56
IV.2Système Al-Cr-Zn à 460°C :	57
IV.2.1L'immersion de barres de chrome :	57
IV.2.2Le dépôt de zinc en phase vapeur :	58
IV.2.3Les bains OLEN UMICORE II :	59
IV.3Système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :	60
IV.3.1La galvanisation :	60
IV.3.2Les bains Olen UMICORE I :	61
IV.3.3Les bains Olen UMICORE II avec ajout de fer :	63
V.Résultats :	64
V.1Etude du système Fe-Zn-Cr à 460°C :	64
V.2Les bains Al-Cr-Zn :	68
V.2.1Les bains Olen UMICORE II :	68
V.2.2Le dépôt de zinc en phase vapeur :	72
V.2.3L'immersion de chrome dans des bains de Zn-Al :	74
V.2.4Synthèse des résultats pour le système Al-Cr-Zn à 460°C :	75
V.3Le système Fe-Zn-Al-Cr :	76
V.3.1Les bains Olen UMICORE II :	76
V.3.2Les bains Olen UMICORE I :	81
V.3.3Les galvanisations :	83
V.3.4Investigations de la phase τ_1 :	86
V.3.4.1 Les clichés de diffraction :	87
V.3.4.2L'analyse EDS des mattes τ_1 au voisinage de couches de galvanisation :	87
V.3.4.3Les analyses EDS :	90
V.3.4.4Les analyses ICP :	91

I. Introduction :

Les travaux de recherches menés au cours de cette thèse ont pour but, l'élaboration du coin riche en zinc du diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Ce diagramme quaternaire doit en effet nous permettre de maîtriser au mieux le procédé de galvanisation en continu avec l'apport de chrome, en accédant aux différents équilibres entre les phases solides et le zinc liquide, ainsi qu'aux chemins de diffusion. L'étude d'un tel diagramme nécessite la connaissance des trois diagrammes ternaires ayant en commun le coin zinc : Fe-Zn-Al [1992Per], Fe-Zn-Cr [2000Reu] et Al-Cr-Zn [2004Fou], Fig. II.1.

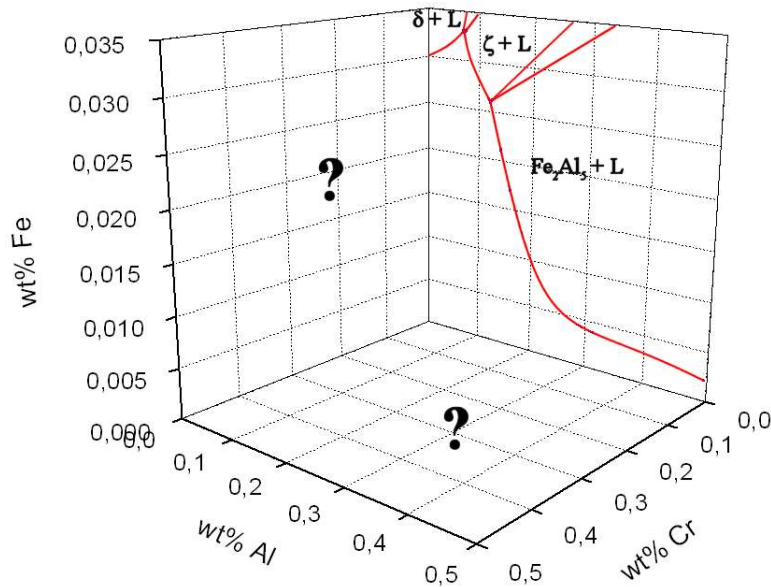


Fig. II.1 : Représentation en 3 dimensions du coin riche en zinc du diagramme de phases Fe-Zn-Al-Cr à 460°C avant notre étude.

Fig. II.1 : 3 D representation of the corner rich in zinc of the phase diagram Fe-Zn-Al-Cr to 460°C before our study.

Toutefois ces deux derniers diagrammes n'étant pas connus, une exploration des systèmes Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn a été entreprise à 460°C. Le diagramme Fe-Zn-Al a pour sa part fait l'objet de nombreuses études expérimentales (voir 1.3.3 L'équilibre Fe-Zn-Al à 460°C) et d'une optimisation sous Thermo-Calc [2001 Dav].

L'élaboration des diagrammes expérimentaux Fe-Zn-Cr, Al-Cr-Zn et Fe-Zn-Al-Cr à 460°C est ensuite suivie d'une optimisation à l'aide du module Parrot du logiciel Thermo-Calc.

Afin d'élaborer les équilibres entre phases dans les ternaires et le quaternaire qui nous intéressent, une série de manipulations (galvanisations, dépôt de zinc en phase vapeur, élaboration de bains Al-Cr-Zn) a été réalisée conjointement au L.M.P.G.M. ainsi qu'aux centres de recherche d'UMICORE et d'OCAS. Ces expériences ont ensuite été accompagnées par différentes techniques d'observation et d'analyse (Microscope Electronique à Balayage, EDS, ICP, diffraction des rayons X) pour identifier les phases en équilibres et constituer les bases de données nécessaires à l'optimisation par Thermo-Calc.

Toutefois, avant d'étudier ces systèmes ternaires et quaternaire, il est important, de revoir les différents systèmes binaires comprenant les éléments fer, zinc, aluminium et chrome ainsi que le système ternaire Fe-Zn-Al à 460°C. Cette investigation doit nous permettre d'énumérer les

composés intermétalliques binaires et ternaires présents dans le système quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

II. Description des systèmes complémentaires :

II.1 Le diagramme Cr-Zn :

Ce diagramme binaire, Fig. II.2, n'est pour l'instant connu que de façon partielle, en effet seule la partie riche en zinc a été découverte à partir des travaux de T. Heuman [1948Heu] et de P. Chiotti [1960Chi].

Ce diagramme binaire inclut deux composés intermétalliques :

- Le composé CrZn_{17} , quasi stoechiométrique, se forme au refroidissement à la température de 464°C grâce à une transformation péritectique. Ce composé possède une structure hexagonale et une teneur en chrome variant autour de 4,4 % atomique.
- Le composé CrZn_{13} , de structure cristallographique monoclinique et de composition également incertaine, se forme à l'aide d'une transformation péritectique. Le pourcentage atomique en chrome varie entre 7 et 8 %.

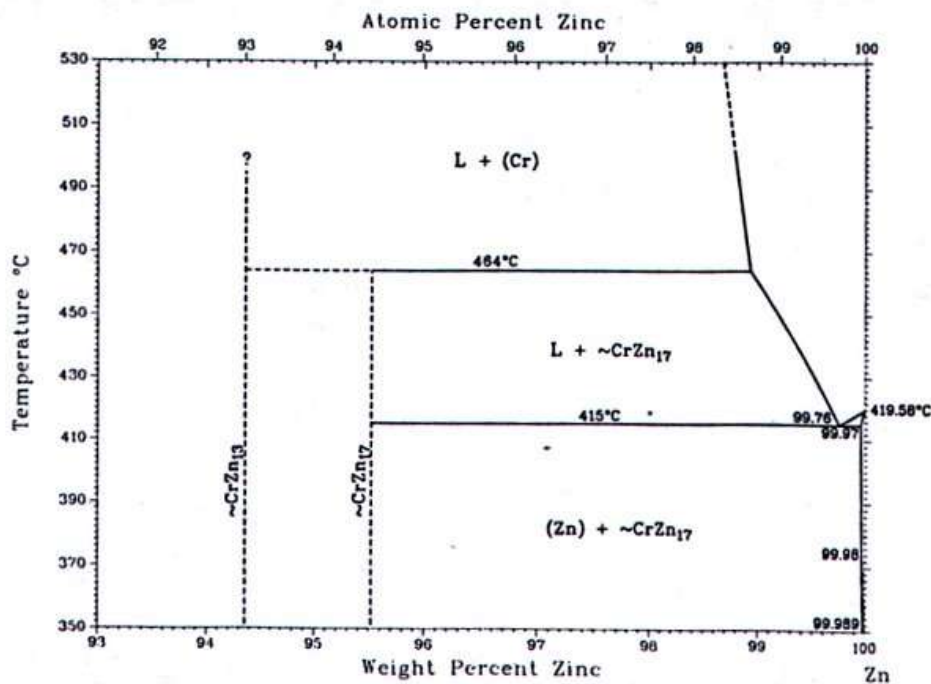


Fig. II.2 : Diagramme de phases binaire du système Cr-Zn [1992Mos].
Fig. II.2 : Phase diagram in the Cr-Zn system.

II.2 Les diagrammes Cr-Fe et Al-Zn :

Ces deux diagrammes seront simplement décrits de façon succincte. Ainsi le diagramme Al-Zn, Fig. II.3.a, ne présente aucune caractéristique particulière à la température de 460°C. Quant au diagramme Fe-Cr, Fig. II.3.b, il existe une démixtion entre αFe et αCr .

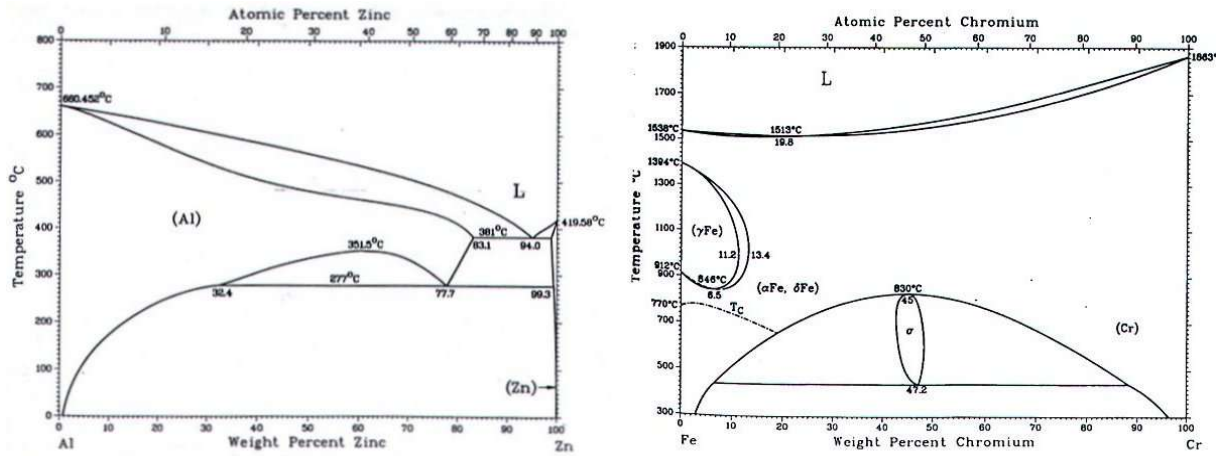


Fig. II.3 : Diagrammes de phases binaires des systèmes Al-Zn (a, gauche) [1983Mur] et Cr-Fe (b, droite) [1990Mas].

Fig. II.3 : Phase diagram in the Al-Zn (left) and Cr-Fe (right).

II.3 Le diagramme Al-Cr [1998Mur] :

Le diagramme binaire du système Al-Cr, Fig. II.4, est essentiellement fondé sur les travaux de Koster [1963Kos] et comporte :

- six transformations péritectiques entre 661,5°C et 1350°C
- une transformation eutectoïde à la température de 870°C
- une fusion congruente à 910°C entre le chrome et le composé intermétallique AlCr_2 .

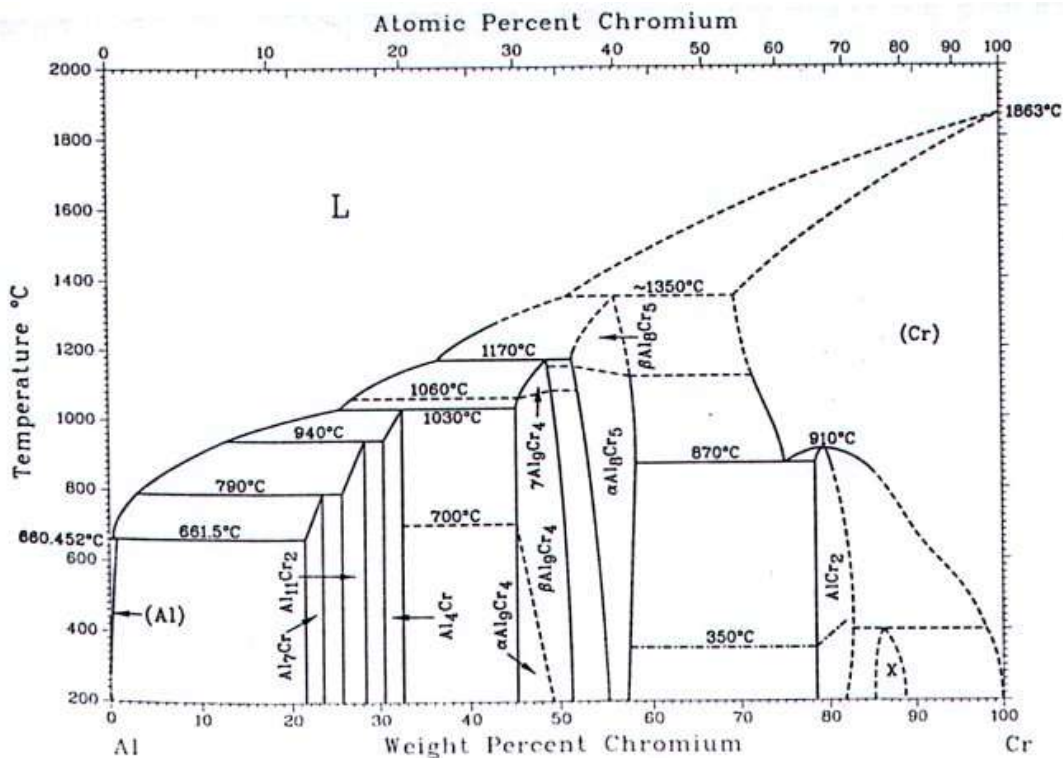


Fig. II.4 : Diagramme de phases binaire du système Al-Cr [1963Kos].

Fig. II.4 : Phase diagram in the Al-Cr system.

Lors de l'étude des diagrammes Al-Cr-Zn et Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, ce diagramme binaire Al-Cr, nous sera fort utile pour identifier les 6 composés intermétalliques Al-Cr : Al_7Cr , $Al_{11}Cr_2$, Al_4Cr , Al_9Cr_4 , Al_8Cr_5 et $AlCr_2$.

II.4 Le diagramme Al-Cr-Zn à 460°C :

Le coin riche en zinc du diagramme Al-Cr-Zn à 450°C, Fig. II.5, a également fait l'objet de recherches de la part de Tang et al [2002Tan].

D'après ces travaux, le liquide se retrouve, avec un aluminium croissant, successivement en équilibre avec $CrZn_{17}$, $Al_2Cr_3Zn_x$ et une phase solide dénommée $Cr_8Al_{12}Zn_{80}$, en référence au composé intermétallique binaire Al_8Cr_5 . Toutefois les travaux de Tang n'ont pas pu déterminer si ces deux phases étaient isomorphes. Lors de notre description du diagramme Al-Cr-Zn à 460°C, la phase $Cr_8Al_{12}Zn_{80}$ de Tang a été désignée par τ_1 afin d'éviter toute confusion avec la phase Al_8Cr_5 .

Tang souligne également le fait que le composé intermétallique $Al_2Cr_3Zn_x$ n'est pas présent dans le système binaire Al-Cr, mais qu'il est stabilisé dans le système Al-Cr-Zn par la présence de zinc liquide. Il s'agit donc d'un composé intermétallique ternaire, à savoir le $Al_2Cr_3Zn_x$, dans lequel l'aluminium et le chrome sont substitués par le zinc.

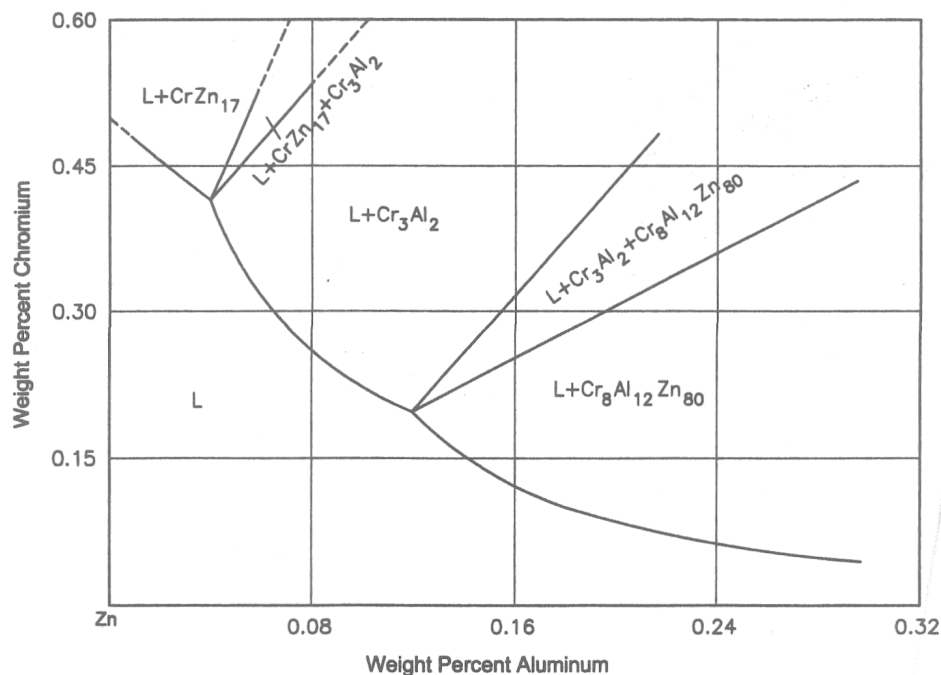


Fig. II.5 : Description du liquidus dans le coin riche en zinc du diagramme Al-Cr-Zn à 450°C [2002Tan].

Fig. II.5 : Al-Cr-Zn liquid phase boundary at 450°C near the Zn corner.

II.5 Le diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :

Le diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C a déjà fait l'objet de travaux réalisés par Tang et al [2002Tan] et d'un *reviewing* par Raghavan [2003Rag]

Tang proposa ainsi une première esquisse du liquidus dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, Fig. II.6.

D'après la description de ce coin riche, pour une teneur en aluminium inférieure à 0,3 masse % le zinc liquide se retrouve en équilibre avec 6 composés intermétalliques : ζ , δ , Fe_2Al_5 , CrZn_{17} , $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ et $\text{Cr}_8\text{Al}_{12}\text{Zn}_{80}$. Les deux derniers ayant été découverts lors de la description du diagramme Al-Cr-Zn par Tang [2002Tang].

En raison de la grande solubilité du Cr dans la phase ζ , une grande partie du liquidus se retrouve en équilibre avec cette phase. Cette description montre également la faible solubilité en fer du liquide en équilibre avec les composés intermétalliques $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ et $\text{Cr}_8\text{Al}_{12}\text{Zn}_{80}$. Quant au liquide en équilibre avec la phase δ , il peut contenir une quantité non négligeable de chrome et d'aluminium.

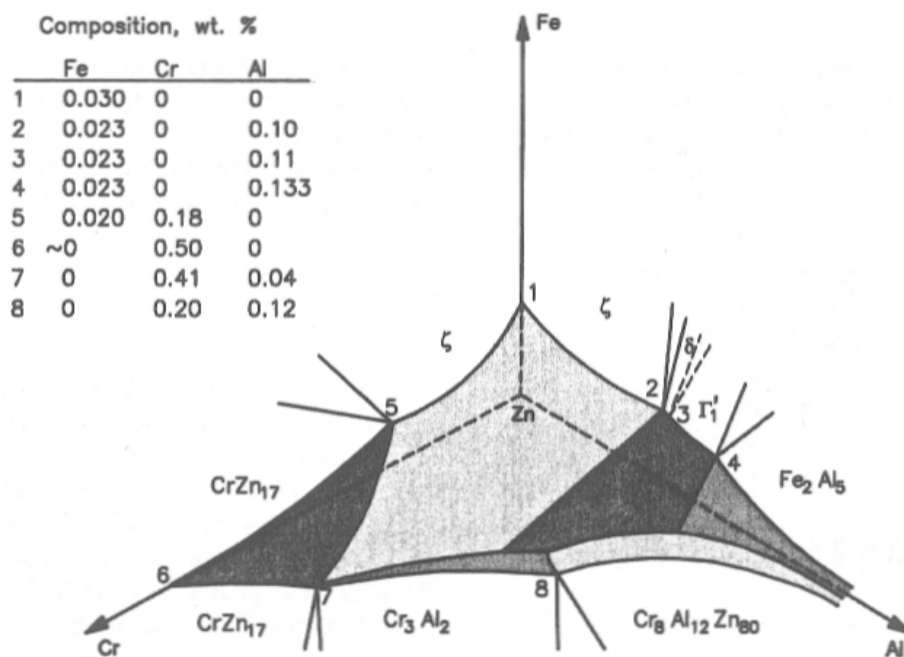


Fig. II.6 : Description schématique du liquidus dans le coin riche en zinc du diagramme de phases dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 450°C [2003Rag].

Fig. II.6 : Fe-Zn-Al-Cr schematic perspective view of the liquid domain near the Zn corner at 450°C.

III. Techniques expérimentales et méthodes d'analyse :

L'identification des phases, par leur composition ou par leur structure cristallographique, est à la base de la description de nos diagrammes de phases expérimentaux. Cependant, certaines techniques, comme la diffraction par diffraction des rayons X ou l'analyse chimique par ICP (Inductively Coupled Plasma) de la phase liquide, nécessitent d'isoler les phases que l'on cherche à identifier. **Ainsi le pompage par filtre en céramique des bains de galvanisation est utilisé pour déterminer la composition du liquidus par analyse ICP.** De son côté l'évaporation sous vide de zinc permet de séparer les mattes de leur gangue de zinc, pour une identification en diffraction des RX.

III.1 Le filtrage des bains :

Pour connaître la composition des bains de galvanisation, nous savons, en étudiant les diagrammes ternaires correspondant, que le zinc fondu allié est en équilibre avec différentes phases solides connues sous le nom de mattes. Désirant obtenir la composition exclusive du liquide, un système de filtrage a été mis au point, Fig. II.7. Une pompe à vide reliée par un tuyau en plastique à un tube en céramique terminé par un embout poreux, nous permet de récupérer le liquide du bain sans les mattes.

L'opération de pompage consiste à préchauffer le tube pendant 5 minutes, pour éviter tout choc thermique, puis de pomper le bain pendant 5 minutes. Les prélèvements ainsi récupérés sont ensuite envoyés à UMICORE pour des analyses chimiques par ICP.

L'analyse chimique par ICP nous donne alors une composition du liquide en équilibre avec les phases solides (mattes). Ces dernières sont quant à elles analysées par EDS (Energy Dispersive Spectrometer). L'utilité de l'ICP réside dans la description du liquidus qui nécessite une précision sur la composition de l'ordre du centième de pourcent, précision que seule l'analyse par ICP peut nous offrir.

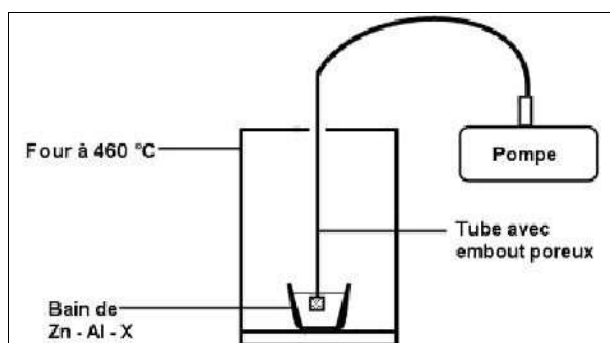


Fig. II.7 : Schéma du dispositif de pompage des bains.

Fig. II.7 : Schematic of the device of pumping of the baths.

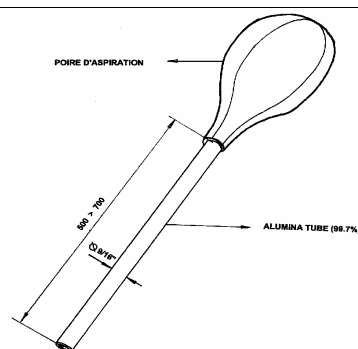


Fig. II.8 : Matériel utilisé dans la récupération du liquide et des mattes.

Fig. II.8 : Material used in the recovery of the liquid and the mattes.

Afin de contrôler la composition globale du bain (phases solides + phase liquide), un système de pompage sans filtre a été mis en place afin de récupérer à la fois le zinc liquide et les mattes. Le matériel utilisé consiste en une poire reliée à un tube en céramique, Fig. II.8. Les échantillons pompés sont ensuite analysés par ICP.

III.2 L'évaporation sous vide :

L'objectif de cette évaporation sous vide, mise au point par Reumont [1990Reu], est de séparer les mattes du bain solidifié, afin de les analyser par diffraction des rayons X.

Le montage de cette manipulation est décrit par la Fig. II.9.

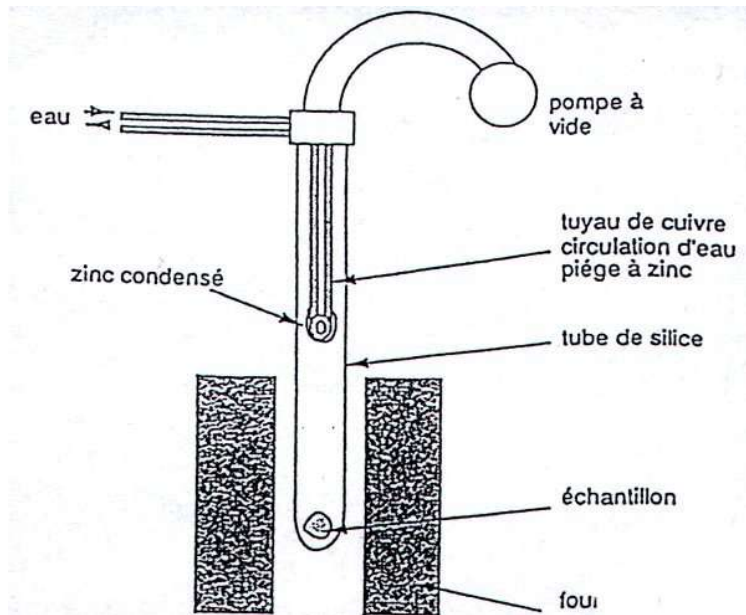


Fig. II.9 : Schéma de la technique d'évaporation sous vide [1997Reu].
 Fig. II.9 : Schematic of the technique of vacuum evaporation.

La partie du bain, dans la quelle nous désirons récupérer les mattes est découpée en cube de 1 cm³ puis poli au drap 80 pour ensuite être placée dans un tube en silice. A l'intérieur du tube, un tuyau en cuivre est introduit dans lequel de l'eau circule, pour ainsi former le circuit de refroidissement. Le vide est alors effectué par l'intermédiaire de deux pompes à vide, une pompe primaire (pompe classique à palettes) et une pompe secondaire (pompe à diffusion). L'utilisation de ces deux pompes de type Alcatel permet d'atteindre un vide de 10⁻⁵ Tor.

Le tube en silice est ensuite placé dans un four vertical à la température de 460°C, de façon à ce que la partie inférieure, où se trouve le morceau de bain solidifié, soit à la température de 460°C. La partie supérieure, où se trouve le circuit de refroidissement, est à une température bien inférieure à 460°C.

En établissant le vide dans le tube, on atteint une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du zinc liquide, ce qui permet d'extraire le zinc vapeur qui se condense sur le circuit de refroidissement du montage. Le tuyau de cuivre est donc utilisé comme "piège" à zinc afin d'éviter toute remontée du zinc dans la pompe et de pouvoir séparer les mattes de la matrice de zinc. Une fois que la totalité du zinc est évaporée et condensée sur le circuit de refroidissement, il ne reste plus que les mattes qui se présentent sous forme de poudre.

La pression de vapeur du zinc liquide est donnée par la relation suivante :

$$P_{Zn/atm} = \exp(22,02929 - 1,2742 \ln T - (15373/T))$$

Ce calcul correspond à 6,5 10⁻⁴ bar à 460°C. L'évaporation sous vide commencera dès que la pression à l'intérieur du tube de silice sera inférieure à 6,5 10⁻⁴ bar. Expérimentalement, le niveau de vide atteint 2 à 5.10⁻⁵ mbar.

La poudre ainsi obtenue est ensuite analysée par diffraction X afin de déterminer la nature des composés intermétalliques. Cette technique nous permet de comparer de nouveaux composés intermétalliques issus des systèmes Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn avec les pics théoriques des composés intermétalliques connus.

IV. Etude expérimentale des différents systèmes :

IV.1 Système Fe-Cr-Zn à 460°C :

L'étude du coin riche en zinc du système Fe-Zn-Cr à 460°C, se fait par galvanisation au trempé d'alliages Fe-Cr dans un bain de zinc contenant 0,5 masse % de chrome et saturé en fer. Une teneur de 0,05 en masse de fer a été visée pour se rapprocher des conditions industrielles.

Ces galvanisations menées à 460°C ont des durées de l'ordre de plusieurs heures, ceci afin d'approcher au maximum les conditions de stabilité thermodynamique.

Les échantillons galvanisés à 460°C dans le bain de Zn + 0,5 masse % Cr + 0,05 masse % Fe sont les suivants :

- des plaquettes de Fer pur de dimensions 30 X 20 X 3 mm, galvanisées pendant 2, 4, 8 et 16 heures,
- des fragments d'alliages Fe-Cr (77 masse % Cr), de volume $\sim 1 \text{ cm}^3$ galvanisés pendant 3 et 16 heures,
- du chrome pur de volume $\sim 1 \text{ cm}^3$ galvanisé 12 heures.

Les composés intermétalliques Fe-Zn-Cr constituant le revêtement sont ensuite observés et analysés respectivement par MEB et par EDS. Les bains de leur côté sont également analysés, pour cela la phase liquide est récupérée par filtration des bains. Quant aux mattes, elles sont isolées de leur gangue de zinc après solidification par la technique dite d'évaporation de zinc. Ces phases, liquide et solides, sont ensuite analysées par ICP et EDS.

Les réglages du Microscope Electronique à Balayage sont les suivants :

- Tension de 20 kiloVolt
- une taille de sonde variant entre 5 et 7 μm
- Une distance de travail de 13,4 mm

Les réglages de la microanalyse par EDS (Spectromètre à Dispersion d'Energie) sont les suivants :

- Taille de sonde de 7 μm
- Temps de comptage de 100 secondes
- 3000 coups par seconde
- Un temps mort de 30 %

L'analyse de la phase liquide en équilibre avec les composés intermétalliques se fera par pompage filtrant des bains à 460°C pour ne récupérer que le liquide qui se solidifiera ensuite. Celui-ci sera alors analysé par ICP au laboratoire d'analyse d'UMICORE à Aubry (59). Ce type d'analyse permet une précision sur les teneurs en Fe, Zn, Al et Cr pouvant atteindre 5 ppm. Du fait de sa meilleure précision par rapport à l'EDS, cette technique a été réservée pour notre étude exclusivement à l'analyse du liquidus.

IV.2 Système Al-Cr-Zn à 460°C :

IV.2.1 L'immersion de barres de chrome :

Des barres de chrome pur (99,99 % massique) sont plongées à 780°C dans des bains de zinc comprenant différentes teneurs en aluminium. La composition de ces bains est répertoriée dans le tableau Tab. II.1.

Bain	Zn % mass.	Al % mass.
1	13	87
2	39	61
3	99	1
4	99,8	0,2
5	99,85	0,15

Tab. II.1 : Les différentes teneurs des bains Zn-Al dans lesquels sont plongées des barres de chrome.

Tab. II.1 : Various contents of the baths Zn-Al in which are dipped chromium bars.

La température de 780°C a été choisie pour les bains comprenant une forte teneur en aluminium comme les bains 1 et 2 (voir Tab. II.1), afin que ces deux bains, à faible teneur en zinc, puissent rentrer en fusion (la T_f de l'aluminium se situe à 660,452°C). Au bout de 36 heures les barres de chrome, recouvertes d'un alliage Al-Cr-Zn obtenu par diffusion, sont ensuite recuites durant 76 heures à la température de 460°C afin d'obtenir les équilibres à la température de galvanisation. Au terme de cette période de recuit, la barre subit un refroidissement à l'air. Une succession de composés intermétalliques Al-Cr-Zn recouvre la barre. Celle-ci est ensuite découpée dans son épaisseur par une tronçonneuse, puis polie jusqu'au drap 3 μm pour finalement être attaquée au Nital 4 %.

L'observation au MEB et l'analyse par EDS de ces composés intermétalliques formés à la surface de la barre de chrome doivent nous permettre de balayer le diagramme Al-Cr-Zn. En effet le coin riche en chrome correspond à la barre de Cr et le côté opposé du diagramme ternaire à la composition des bains zinc-aluminium (Fig. II.10).

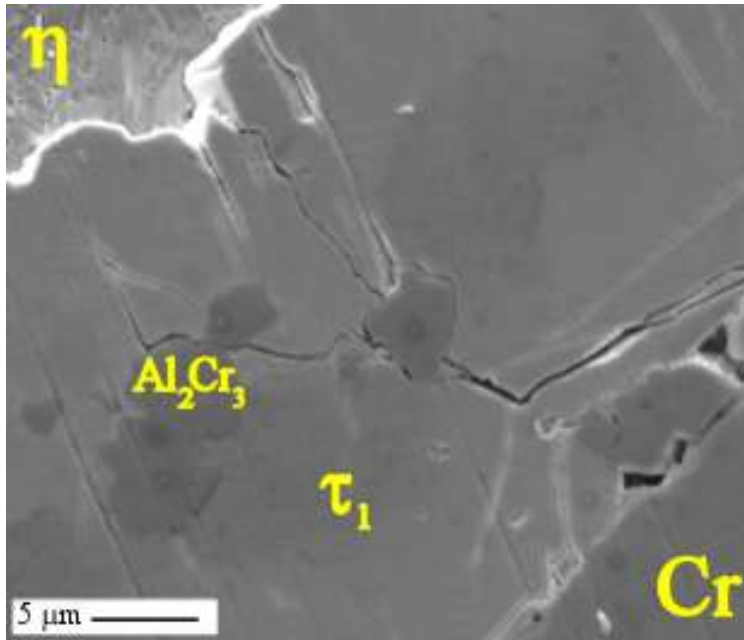


Fig. II.10 : Image MEB des composés intermétalliques Al-Cr-Zn formés à la surface de la barre de chrome.

Fig. II.10 : Intermetallic compounds Al-Cr-Zn formed on the surface of the chromium bar.

IV.2.2 Le dépôt de zinc en phase vapeur :

Pour cette technique une barre de chrome pur a 99,99 % est plongée dans un bain d'aluminium à la température de 780°C durant un temps de 36 heures. A cette température l'aluminium se trouve à l'état liquide. Par diffusion du chrome et de l'aluminium, des composés intermétalliques Al-Cr se forment à la surface de la barre de chrome, (Fig. II.11).

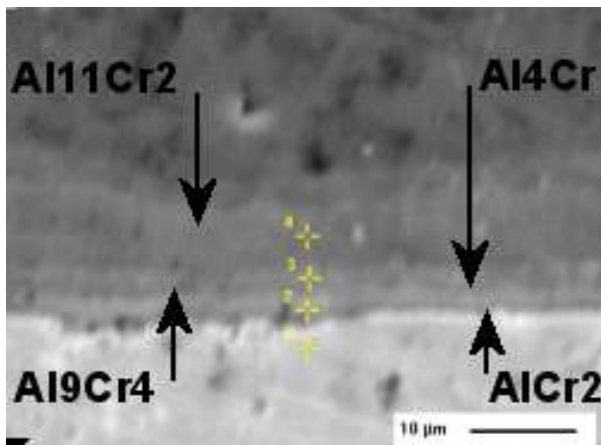


Fig. II.11 : Image MEB de la succession des composés intermétalliques Al-Cr formés à la surface de la barre de chrome.

Fig. II.11 : Succession of the intermetallic compounds Al-Cr formed on the surface of the chromium bar.

La barre de chrome ainsi aluminisée est ensuite découpée dans son épaisseur afin d'obtenir une pastille d'une épaisseur de 4 mm. La vitesse de coupe est très faible, de l'ordre de 0,005 mm/s, afin de préserver les couches de Al-Cr. La même précaution est prise lors du polissage de la pastille jusqu'au drap 3 μm.

La pastille ainsi récupérée est placée à l'extrémité d'une ampoule dont l'autre extrémité contient du zinc pur. Le vide est alors effectué dans l'ampoule à l'aide d'une pompe pour atteindre 10^{-1} atm. L'ampoule, après obturation, est placée dans un four électrique à la température de 460°C , Fig. II.12. Le zinc se retrouve alors dans des conditions de pression et de température telles, qu'il passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Les vapeurs de zinc se déposent sur les différentes couches d'alliages Al-Cr formées autour de la barre de chrome, afin de former des composés intermétalliques Al-Cr-Zn.

Cette technique a pour but de déterminer la solubilité en zinc des composés intermétalliques Al-Cr à 460°C obtenus lors de l'immersion de la barre de chrome dans le bain d'aluminium.

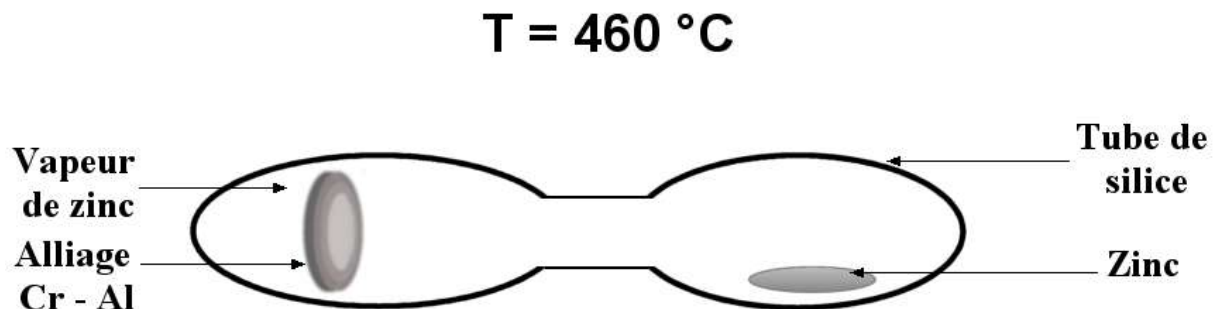


Fig. II.12 : Schéma de la technique de dépôt de zinc en phase vapeur.

Fig. II.12 : Schematic of the technique of zinc Vapour Deposition Procedure.

IV.2.3 Les bains OLEN UMICORE II :

Des bains réalisés au sein du Centre de Recherche d'UMICORE à Olen ont également contribué à notre étude. UMICORE a ainsi produit des bains Zn-Al-Cr avec différentes compositions, Fig. II.13. Les teneurs en aluminium et en chrome ont été sélectionnées en respectant les compositions habituellement choisies en industrie pour le *galvannealing* et le *galvanizing*. La teneur en aluminium varie ainsi de 0,135 masse % (teneur minimale admise pour la formation de la couche d'inhibition en industrie) à 0,60 masse %. La teneur en chrome varie quant à elle de 0,05 masse % à 0,50 masse %. La description du liquidus élaborée par Tang [2002Tang] a été incorporée dans cette figure et a permis d'affiner la composition des bains sélectionnés, Fig. II.13. D'après ce liquidus, les bains sélectionnés se situent majoritairement dans le domaine biphasé *liquide* + τ_1 . Toutefois le bain 10 est localisé dans le domaine triphasé *liquide* + τ_1 + $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ et le bain 12 dans le domaine biphasé *liquide* + $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. Quant aux bains 14 et 15, ils se situent dans le domaine liquide proposé par Tang.

Chaque bain comprend 2 *batches* de 40 kilogrammes désignés par les lettres A et B et le numéro du bain. La fabrication des 2 *batches* par bain permet de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

Le zinc est porté à la température de $450\text{-}460^{\circ}\text{C}$, l'aluminium et le chrome sont ensuite ajoutés après une période de 30 à 40 mn. L'alliage Zn-Al-Cr est alors laissé à cette température durant 1 à 2 heures. Ces temps relativement courts doivent permettre de nous approcher des équilibres métastables entre phases, existant lors de galvanisations en continu dont la durée n'excède pas 3 secondes.

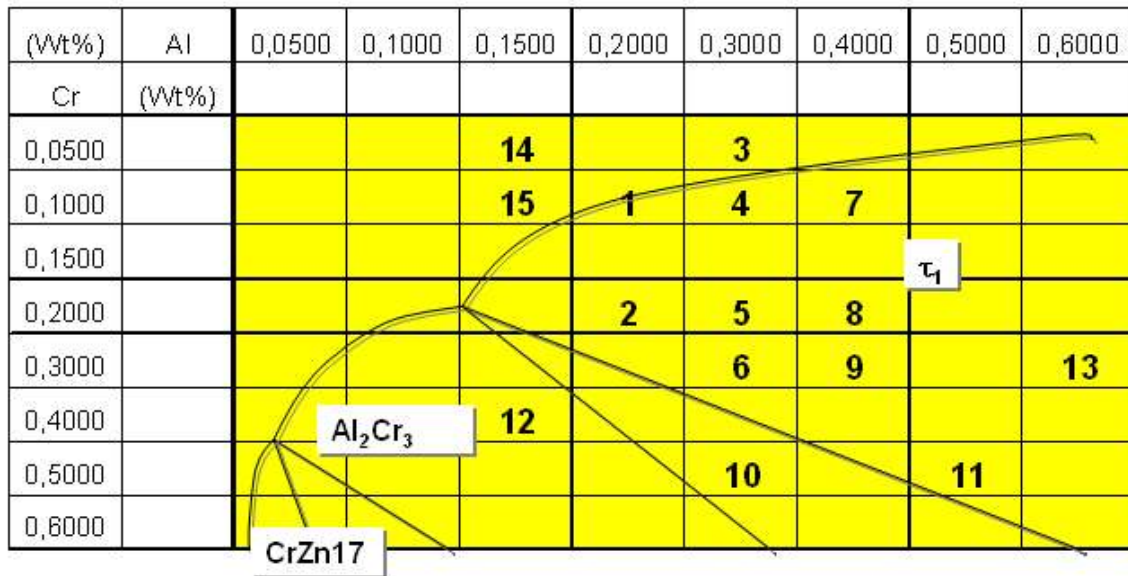


Fig. II.13 : Sélection des bains UMICORE II avec la description du liquidus de [2002Tan].

Fig. II.13 : Selection of baths UMICORE II with the description of the liquidus of [2002Tan].

Les *batches* sont pompés sans filtre, puis analysés par ICP pour connaître les teneurs totales du bain en aluminium et en chrome, afin de contrôler avec exactitude la composition globale du bain (mattes + liquide). Enfin après solidification, les *batches* sont découpés, polis puis attaqués chimiquement afin d'observer au MEB et d'analyser par EDS les mattes présentes.

Les observations et les analyses des bains choisis à proximité du domaine triphasé, doivent nous permettre de valider ou d'affiner la description du liquidus proposée par Tang.

Chaque analyse, par ICP et par EDS des bains, a fait l'objet de rapports métallographiques de la part du Centre de Recherche d'UMICORE.

Dans une seconde étape les bains possédant les résultats d'analyse les plus intéressants, sont sélectionnés pour l'étude du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

IV.3 Système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C :

IV.3.1 La galvanisation :

Les plaquettes utilisées pour les bains sont des aciers Interstitiel Free, c'est-à-dire des aciers à bas carbone assimilable à du fer pur. Celles-ci, avant d'être plongées dans le bain de galvanisation, subissent une série d'opérations de préparation de surface dans le but d'optimiser la réaction entre le zinc liquide et le fer [2003Reu]. Ces opérations comprennent le décapage qui élimine les oxydes en surface, le fluxage qui favorise la réaction entre le fer et le zinc, et l'étuvage qui supprime les projections de zinc lors de l'immersion de la plaquette dans le bain de galvanisation.

Au cours de cette étude, la technique de galvanisation dite *au trempé a été utilisée* : les échantillons de fer pur sont galvanisés par immersion, pendant 24 heures, dans treize bains de zinc allié.

Les compositions en aluminium et en chrome des différents bains utilisés sont regroupées dans le tableau Tab. II.2.

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Al	0,05	0,05	0,10	0,13	0,13	0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,25	0,25
Cr	0,03	0,07	0,20	0,03	0,07	0,20	0,03	0,07	0,20	0,25	0,30	0,25	0,30

Tab. II.2 : Composition en Al et Cr en masse % des bains utilisés pour la galvanisation de plaquettes en fer.

Tab. II.2 : Composition of Al and Cr in wt% of the baths used for the galvanization of iron plates.

Chaque bain a été préalablement saturé en fer par l'introduction de plaquettes de fer pur pendant une durée de 24 heures. Cette saturation des bains permet de se rapprocher au mieux des conditions industrielles de galvanisation en formant directement les phases solides, les mattes, en équilibre avec le zinc allié liquide.

Ces bains de zinc allié ont été préparés à partir de zinc pur et d'alliage de zinc : le Galfan (alliage de Zn – Al avec 5 masse % d'Al) et un alliage de zinc-chrome (1 masse % Cr). Ces alliages, qui se présentent sous forme de plaquettes, nous ont été fournis par UMICORE. Celles-ci ont ensuite été tronçonnées puis pesées pour obtenir les compositions en zinc, aluminium et chrome souhaitées.

Ces galvanisations ont été réalisées à la température de 458°C (mesurée par thermocouple). Cette précision est importante du fait qu'à cette température le composé intermétallique $CrZn_{17}$ est stable et peut donc être présent dans les bains alors que pour des températures plus élevées, de l'ordre de 464°C, $CrZn_{17}$ se décompose en $CrZn_{13}$ et en phase liquide.

Chaque galvanisation dure également 24 heures afin de permettre une bonne diffusion des différents éléments chimiques dans le bain et à travers la couche de galvanisation.

Passé ce délai, les échantillons galvanisés sont retirés du four à 458°C pour être refroidis à la température ambiante. Cette trempe à l'air est suffisante pour figer les précipités de composés intermétalliques, également appelés mattes, qui se sont formés lors de la galvanisation.

Les échantillons sont découpés dans leur épaisseur, polis puis attaqués au nital pour une observation au MEB et une analyse par EDS des composés intermétalliques qui composent le revêtement. Une analyse ICP est effectuée à partir de la filtration de chaque bain. Ces derniers, après refroidissement à l'air, sont découpés, polis, puis attaqués pour l'observation au MEB et une analyse par EDS des mattes. Ces analyses ICP et par EDS, respectivement de la phase liquide et des phases solides, permettent d'obtenir des informations sur la description liquidus dans le système quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

IV.3.2 Les bains Olen UMICORE I :

Une première série de tests rassemblée sous l'appellation UMICORE I, a été effectuée au Centre de Recherches d' UMICORE sur le système Fe-Zn-Al-Cr. Les objectifs initiaux de ce test sont multiples :

- Détermination du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C
- Détermination de la composition des intermétalliques en équilibre avec le bain
- Estimation de la propreté des bains en contrôlant la densité des composés intermétalliques des bains

- Estimation de la corrosivité des bains Fe-Zn-Al-Cr sur un acier inoxydable
- Estimation de la réactivité des bains Fe-Zn-Al-Cr sur le fer ARMCO
- Comparaison de ces résultats avec les bains classiques Fe-Zn-Al à 460°C

Toutefois, seuls les résultats qui ont un rapport direct avec les équilibres entre phases de notre étude seront pris en compte.

Procédure :

- Un cylindre en fer ARMCO et en acier inoxydable sont mis chacun leur tour en rotation dans un bain de galvanisation, Fig. II.14, dans lequel l'aluminium, le fer, et le chrome sont contrôlés et corrigés quotidiennement,
- Le diamètre du cylindre est mesuré avant et après le test,
- La composition des bains est suivie par sonde aluminium et la métallographie des bains filtrés
- Des métallographies sont réalisées sur le cylindre, les mattes et le bain.
- Les mattes sont pesées lors des essais.
- Chaque test dure une semaine et est effectué à la température de 460°C.

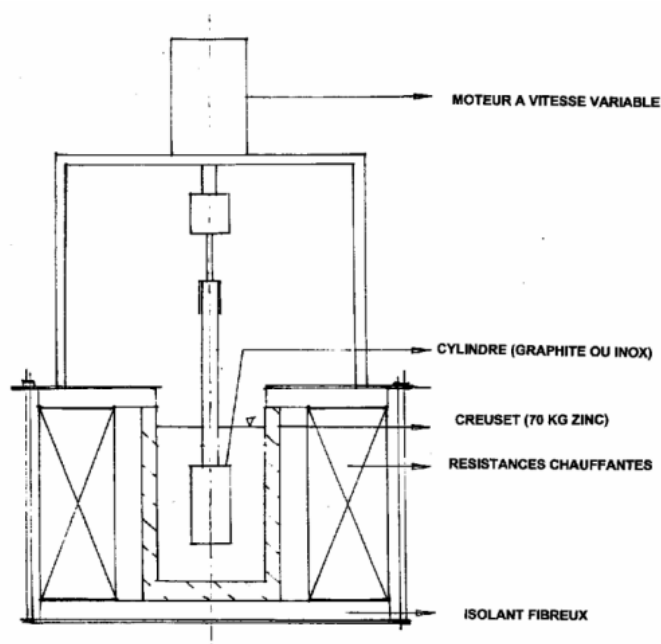


Fig. II.14 : Schéma de l'appareillage utilisé pour la manipulation UMICORE I.

Fig. II.14 : Schematic of the equipment used for the test UMICORE I.

Mode opératoire :

- Vendredi 12 heures : l'alliage Zn-Cr est portée à 460°C. Le bain en fusion est ensuite homogénéisé.
- Vendredi 18 heures, l'agitation neutre est arrêtée.
- Lundi 8 heures, des échantillons du bain, filtrés et non filtrés, sont récupérés. L'aluminium est ensuite ajouté au bain.
- Lundi 14 heures, des échantillons, filtrés et non filtrés, sont de nouveau récupérés. La sonde aluminium est mis en place ainsi que le cylindre en acier (ARMCO et inoxydable).

- Mardi, mercredi et jeudi 8 heures, écumage des mattes, les teneurs en aluminium et en chrome sont contrôlées et corrigées.
- Mardi, mercredi et jeudi 14 heures, des échantillons filtrés et non filtrés, sont récupérés.
- Vendredi 8 heures, le cylindre est retiré du bain, écumage des mattes, échantillons filtrés et non filtrés, sonde aluminium.
- Vendredi 10 heures, vidange du bain (lingotage) avec prise de 3 échantillons du bain final (dessus, milieu et dessous).

IV.3.3 Les bains Olen UMICORE II avec ajout de fer :

Pour l'étude du système quaternaire cinq bains de l'étude du système Al-Cr-Zn UMICORE II, ont été sélectionnés (bains 1, 2, 3, 10 et 12 dont les compositions figurent dans le tableau Tab. II.3.

No	1	2	3	10	12
Al	0,20	0,20	0,30	0,30	0,15
Cr	0,10	0,20	0,05	0,50	0,40

Tab. II.3 : Composition initiale des bains en Al et Cr (masse %).

Tab. II.3 : Initial composition of baths in Al and Cr (weight %).

La procédure d'élaboration des bains Fe-Zn-Al-Cr à 460°C est la suivante :

- Le vendredi à 14 heures les bains sélectionnés, comprenant 2 *batches*, sont mis en fusion à 460°C.
- Les *batches* sont ensuite laissés en décantation durant le week end.
- Le lundi à 8 heures, les *batches* sont écumés, les mattes flottantes et les oxydes formés à la surface sont alors récupérés, leur analyse par EDS permet d'identifier la nature des mattes en équilibre dans le bain. Un pompage filtré / non filtré est réalisé pour récupérer des échantillons nécessaires à l'analyse par ICP de la composition respective du liquide et du bain. La teneur totale du bain en aluminium est vérifiée à l'aide d'une sonde aluminium. Après ces opérations 30 grammes de fer sont ajoutés au bain sous forme d'alliage Zn-5 masse % Fe. Un mélangeur est ensuite utilisé pour homogénéiser le bain.
- Le mardi 8 heures, la même procédure que la veille a été appliquée mais avec cette fois un ajout de 60 grammes de fer.
- Le mercredi 8 heures, même procédure que la veille mais avec un ajout de 360 grammes de fer.
- Le jeudi 8 heures, même procédure que la veille sans ajout de fer, le mélangeur est arrêté pour laisser le bain se décanter.
- Le vendredi 8 heures, écumage et pompage avec et sans filtre. La teneur en Al est de nouveau vérifiée par sonde aluminium. Arrêt du test.

V. Résultats :

V.1 Etude du système Fe-Zn-Cr à 460°C :

Rappel : Cette étude expérimentale a été menée en réalité à une température de l'ordre de 458°C, du fait de la décomposition de la phase CrZn_{17} en CrZn_{13} et en liquide à 464°C. Pour éviter toute disparition du composé CrZn_{17} le choix a été pris de baisser légèrement la température à 458°C.

L'étude de ce diagramme ternaire fut réalisée à partir de galvanisations dans le système Fe-Zn-Cr pour différents temps d'immersion (de 3 mn à 3 h) et différentes compositions de bains. L'ensemble des résultats conduit à l'obtention de la même morphologie de revêtement, à savoir une succession de composés intermétalliques Fe-Zn : Γ , δ , ζ et une couche baptisée ζ' riche en chrome (3,5 masse % maximum).

Bien qu'une interface, Fig. II.15, entre les phase ζ et ζ' , existe et soit toujours visible après une durée de maintien de 3 h à 458°C, ces deux phases forment une solution solide.

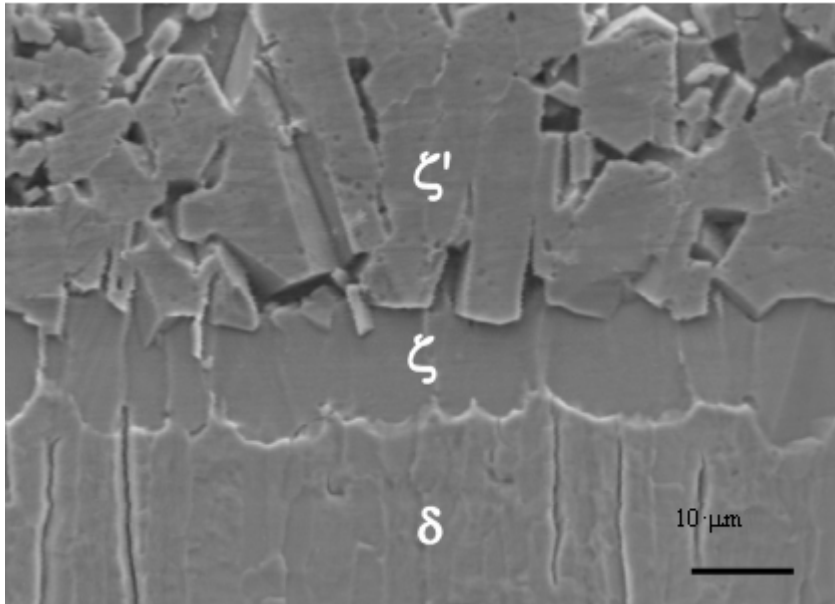


Fig. II.15 : Image MEB du revêtement obtenu après la galvanisation d'un substrat en fer pur dans un bain Zn-0,5 masse % Cr à 460°C et durant 1 heure.

Fig. II.15 : Coating obtained after the galvanization of a pure iron substrate in a bath Zn-0,5 wt.% Cr at 460°C and for 1 hour.

Grâce à la technique d'évaporation du zinc, des mattes de ζ' riche en chrome et des mattes de CrZn_{17} ont pu être récupérées sous forme de poudre, Fig. II.16 et II.17, et être ainsi analysées par diffraction des rayons X. Cette méthode d'analyse sur des mattes de ζ' , a mis en évidence pour ce composé intermétallique ternaire, une structure cristallographique monoclinique isotype des phases CrZn_{13} et ζ .

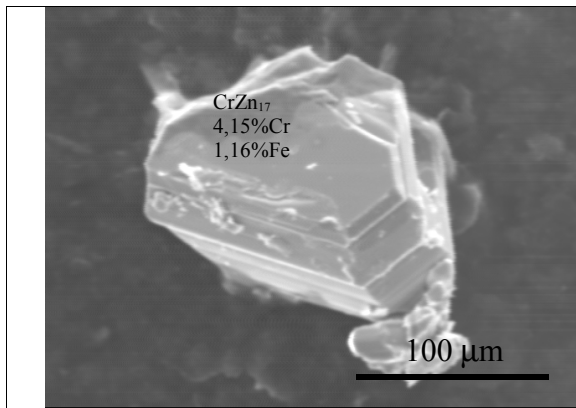


Fig. II.16 : Mattes de CrZn_{17} obtenues par évaporation dans un bain saturé en Cr et en Fe à 458°C .

Fig. II.16 : Evaporated dross of CrZn_{17} obtained in a Cr and Fe saturated zinc bath at 458°C .

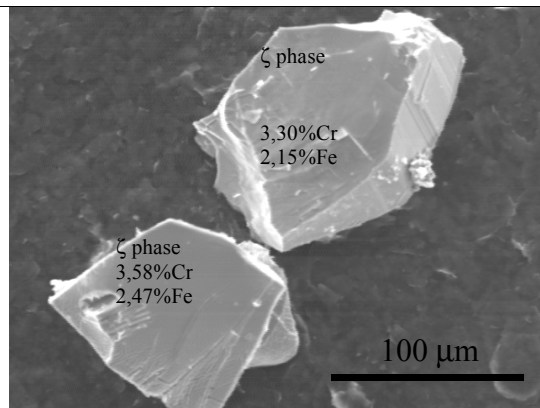


Fig. II.17 : Mattes de ζ' obtenues par évaporation dans un bain saturé en Cr et en Fe à 458°C .

Fig. II.17 : Evaporated dross of ζ' obtained in a Cr and Fe saturated zinc bath at 458°C .

Les mattes CrZn_{17} , localisées en fond de bain et de composition variant de 4,4 masse % à 5,1 masse % en chrome et de 0 masse % à 2 masse % en fer, ont également été séparées de leur gangue de zinc puis analysées par diffraction des rayons X.

Les analyses EDS des composés intermétalliques constituant le revêtement et des mattes en équilibre avec le zinc liquide, ont permis la description du coin en zinc du diagramme. Ce nouveau coin riche en zinc du diagramme Fe-Zn-Cr est présenté Fig. II.19. Ce diagramme métastable Fe-Zn-Cr a été en effet établi expérimentalement à la température de 460°C pour des temps de réaction n'excédant pas 16 heures.

Ainsi, la présence de la phase CrZn_{17} [1992Mos], plus stable à 460°C que ζ' , interdit tout équilibre entre le zinc liquide et le composé CrZn_{13} , Fig. II.19. La solubilité en fer de cette phase CrZn_{17} , a été estimée à 2 masse %.

Les analyses chimiques des revêtements de galvanisation ainsi que des phases en équilibre dans les bains ont amené à modifier le précédent diagramme en supprimant le domaine monophasé ζ' . En effet, dans la micrographie précédente, Fig. II.15, l'interface entre les couches ζ et ζ' est bien visible. Cependant, entre ces deux couches subsiste également la phase liquide qui s'est solidifiée lors du refroidissement, Fig. II.18. Les mattes de la couche externe pouvant être constituées de mattes ζ ou CrZn_{17} , le liquide se trouverait en équilibre avec trois composés intermétalliques: ζ , ζ' et CrZn_{17} . La présence de liquide entre les deux couches ζ et ζ' conforte l'idée d'une solution solide entre ces deux composés.

Ainsi, dans ce diagramme de phase du système Fe-Zn-Cr, la solubilité en chrome de la phase ζ a augmenté pour atteindre 3,5 masse %. Pour cette phase les atomes de chrome viennent se substituer au fer dans la structure monoclinique. Cette substitution mènerait à une solution solide continue entre la phase ζ et CrZn_{13} , si la phase CrZn_{17} n'était pas plus stable à 460°C et venait séparer en deux les domaines de phases de ζ et CrZn_{13} . Ces deux composés intermétalliques sont en effet isotypes : les paramètres réticulaires c de ces deux structures monocliniques ont été établis respectivement dans la littérature à 0,524 nm et 0,5061 nm. Cette similitude des paramètres cristallographiques traduit la substitution entre atomes de fer et de chrome.

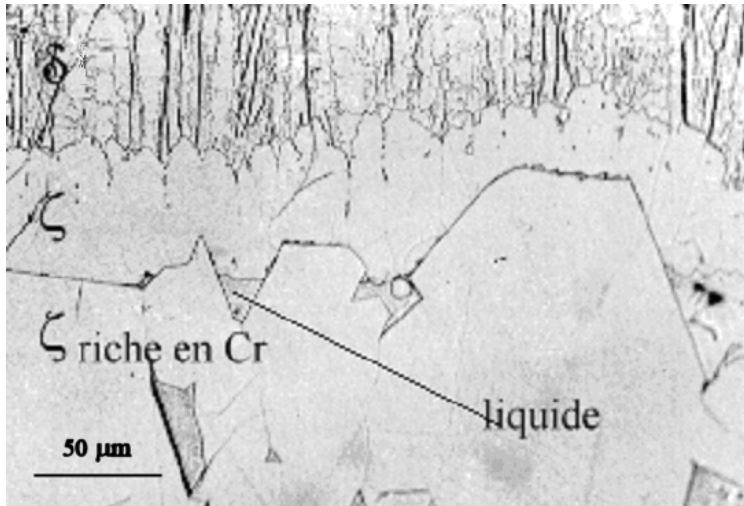


Fig. II.18 : Image MEB du revêtement de galvanisation pour lequel le zinc est en équilibre avec les phases ζ et ζ' (riche en chrome).

Fig. II.18 : Coating of galvanization for which zinc is in equilibrium with the phases ζ and ζ' (rich in chromium)

La solubilité expérimentale en fer dans CrZn_{13} , est de 1 masse %. Les analyses EDS des mattes CrZn_{17} permirent, d'évaluer pour cette phase la solubilité en fer à 2 masse % et en chrome à 4,5 masse %, avec une substitution entre le chrome et le fer. De plus les équilibres entre phases, observés au niveau du revêtement de galvanisation et des bains, montrent que le composé CrZn_{17} est en équilibre avec les phases CrZn_{13} , ζ et δ .

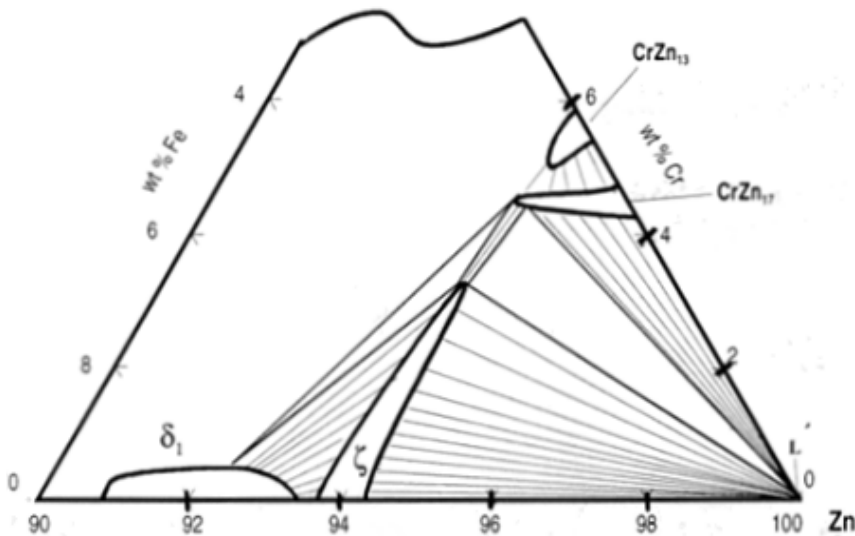


Fig. II.19 : Coin riche en zinc du diagramme de phases du système Fe-Zn-Cr à 460°C.

Fig. II.19 : The experimental Fe-Zn-Cr system at 460°C.

Aussi suivant la durée de galvanisation, la nature des composés intermétalliques constituant le revêtement et des mattes en équilibre avec le liquide, peut différer. Ainsi pour des durées de galvanisation allant de 1 minute à 3 heures :

- la couche externe du revêtement est constituée de mattes de ζ riche en Cr en équilibre avec le liquide
- les mattes de fond en équilibre avec le liquide sont des mattes de CrZn_{17}

Alors qu'après une immersion de 813 heures :

- la couche externe du revêtement est constituée de mattes de ζ riche en Cr et de CrZn_{17} ,
- les mattes de fond en équilibre avec le liquide sont des mattes de ζ riche en Cr et de CrZn_{17} .

Notons que l'interface entre les couches ζ et ζ' riche en Cr est toujours visible ; précédemment après une immersion de 760 heures à 460°C , il y avait eu homogénéisation des deux couches ; la présence persistante de cette interface est liée à la baisse de la température de travail.

Nous pouvons maintenant nous intéresser à l'évolution de la composition du point caractéristique du liquide depuis l'état initial jusqu'à la galvanisation de 813 heures (rappelons que la notion de bain reprend deux éléments à savoir le liquide et les mattes).

- Le bain initial Zn-0,7 masse % Cr-0,106 masse % Fe a été obtenu en saturant d'abord par du chrome puis par du fer. Les mattes en équilibre avec le liquide sont alors des mattes de CrZn_{17} (structure vérifiée par diffraction des rayons X). Le point caractéristique du liquide se situe donc sur la branche du liquidus délimitant l'équilibre liquide – CrZn_{17} à la composition de 0,274 masse % Cr et 0,011 masse % Fe (compositions obtenues par ICP à partir d'échantillons de bain initial filtré).

Après une immersion de 813 heures de Fe dans ce bain, nous avons de nouveau réalisé une filtration du bain afin d'analyser la composition du liquide par ICP. La composition du liquide est alors passée à 0,15 masse % Cr pour une teneur en fer de 0,025 masse %. Le liquide s'est enrichi en Fe (fer diffusant depuis l'échantillon plongé) et appauvri en Cr (chrome diffusant pour former des mattes de ζ riche en Cr et de CrZn_{17}). Par ailleurs, l'expérience ayant montré qu'après 813 heures le liquide est toujours en équilibre avec ζ et CrZn_{17} , cette composition n'est autre que celle du point triple.

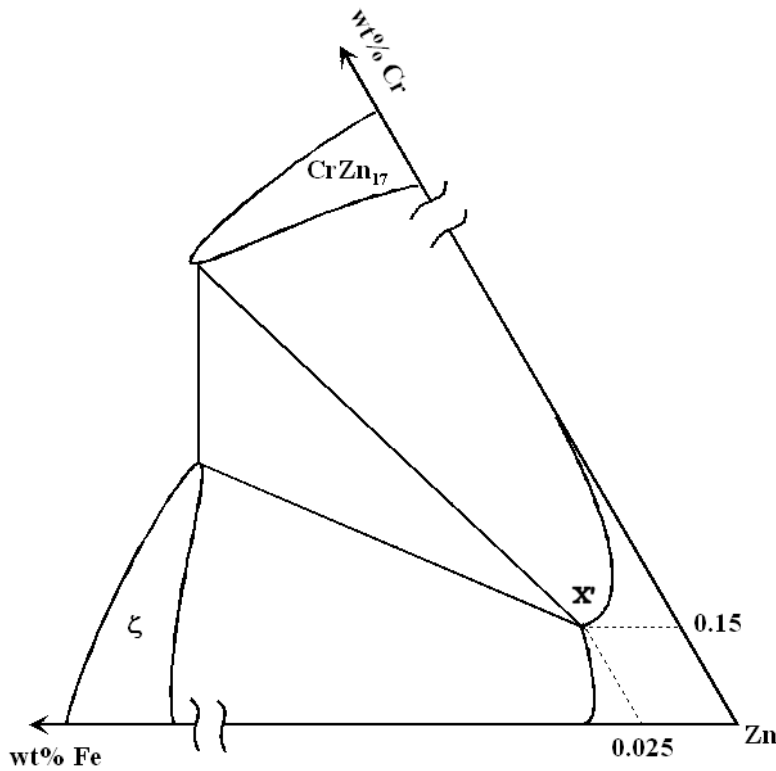


Fig. II.20 : Description du liquidus du système Fe-Zn-Cr à 460°C.

Fig. II.20 : Description of liquidus of the Fe-Zn-Cr at 460°C.

Le zinc liquide se retrouve, avec une augmentation en chrome, successivement en équilibre avec ζ et CrZn_{17} . Ce dernier équilibre empêche tout équilibre à 460°C entre la phase liquide et le composé CrZn_{13} . Le point triple du liquidus, séparant ces deux équilibres, est représenté sur la Fig. II.20 par le point X' et a comme composition 0,025 masse % en fer et 0,15 masse % en chrome.

V.2 Les bains Al-Cr-Zn :

V.2.1 Les bains Olen UMICORE II :

Les compositions des bains utilisés pour les tests UMICORE II sont regroupées dans le Tab. II.4.

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Al	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30	0,40	0,40	0,40	0,30	0,50	0,15	0,60	0,15	0,15
Cr	0,10	0,20	0,05	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30	0,50	0,50	0,40	0,30	0,05	0,10

Tab. II.4 : Composition des bains Al-Cr-Zn (masse %).

Tab. II.4 : Composition of Al-Cr-Zn bath (weight %).

Les résultats obtenus à l'issue de la série de manipulations désignées par UMICORE II confirment la description du liquidus du système Al-Cr-Zn à 460°C proposé par Tang, Fig. II.13.

Les bains 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 et 13 ont une composition en aluminium qui varie de 0,2 à 0,6 masse % en aluminium et de 0,1 à 0,2 masse % en chrome. L'observation et l'analyse des phases solides de ces bains, ont montré un zinc liquide exclusivement en équilibre avec les mattes de τ_1 , conformément au liquidus de Tang. La majorité de ces mattes a une composition moyenne de 84,85 masse % Zn, 8,65 masse % Al et 6,5 masse % Cr. Toutefois deux autres types de τ_1 , minoritaires, ont également été observés :

- Les mattes τ_1 des bains 2, 5, 6 et 11 dont la composition initiale est proche du domaine triphasé, *liquide* + $Al_2Cr_3Zn_x$ + τ_1 , et qui présente la particularité d'être en équilibre avec $Al_2Cr_3Zn_x$. Cette phase de composition 24,4 masse % Cr, 65,6 masse % Al et 10 masse % Zn, se trouve à l'intérieur même de la matte τ_1 , et n'est donc pas en équilibre direct avec la phase liquide, Fig. II.21.

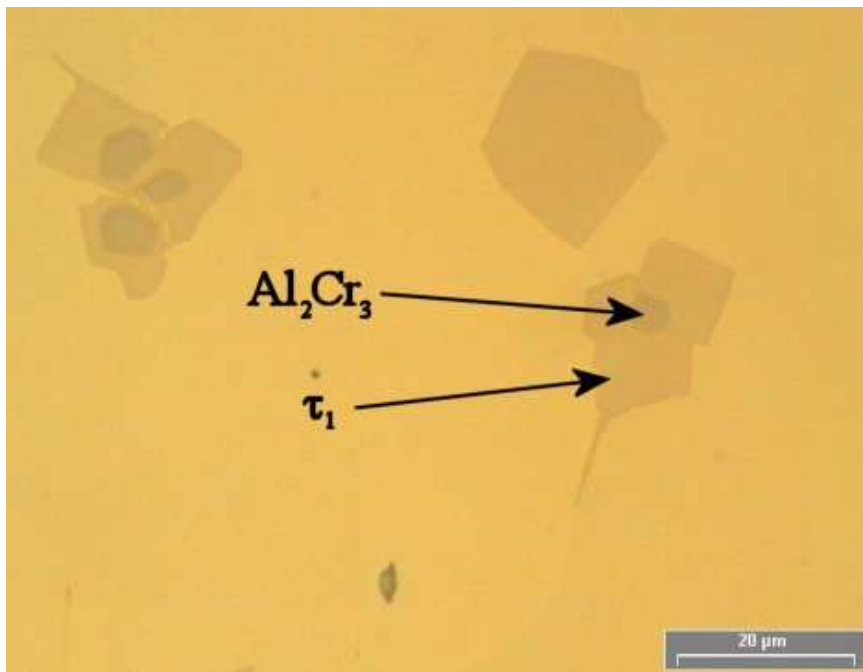


Fig. II.21 : Précipitation de mattes $Al_2Cr_3Zn_x$ et τ_1 dans le bain Olen 5B.

Fig. II.21 : $Al_2Cr_3Zn_x$ and τ_1 Dross precipitation observed in bath Olen 5B.

- Les mattes τ_1' enrichies en aluminium (16,6 masse % d'Al) issues des bains 4 et 7 dont la teneur en aluminium, respectivement 0,3 et 0,4 masse %, est plus élevée que la teneur en chrome, 0,1 masse %. Ces mattes ont une taille plus petite que les autres mattes τ_1 et se forment le plus souvent au niveau des joints de grains du zinc solidifié, Fig. II.22.



Fig. II.22 : Précipitation des mattes τ_1' aux joints de grains.

Fig. II.22 : τ_1' dross precipitation observed in the grain boundaries..

Le bain 3 contient des mattes τ_1 et τ_1' riches en aluminium. Ces mattes, de faibles dimensions, sont également en quantité réduite dans le bain. Ces observations sur la rareté ainsi que sur les dimensions des mattes τ_1 , indiquent bien que la composition du bain 3 se trouve dans le domaine biphasé *liquide* + τ_1 à proximité du liquidus.

L'observation des bains 14 et 15, montre une relative "propreté" au niveau des mattes. La présence de phases solides y est très rare, toutefois les mattes qui ont pu être identifiées l'ont été comme étant de composition τ_1 . La composition de ces 2 bains se trouve très proche du liquidus.

Les bains 10, Fig. II.23, et 12, Fig. II.24, présentent la particularité de fournir un équilibre triphasé *liquide* + $Al_2Cr_3Zn_x$ + τ_1 . Les mattes $Al_2Cr_3Zn_x$ identifiées, des bains 10 et 12, sont respectivement de composition moyenne 2,66 masse % Zn, 73,7 masse % Cr et 23,64 masse % Al et 9,13 masse % Zn, 68,53 masse % Cr et 22,44 masse % Al. Ces mattes $Al_2Cr_3Zn_x$ sont également de teintes plus sombres, alors que les mattes τ_1 sont plus claires et de forme polygonale. De plus les mattes $Al_2Cr_3Zn_x$ du bain 10, Fig. II.23, donnent l'impression d'avoir d'abord précipité à l'intérieur des mattes τ_1 , pour ensuite être en contact avec le liquide après croissance.

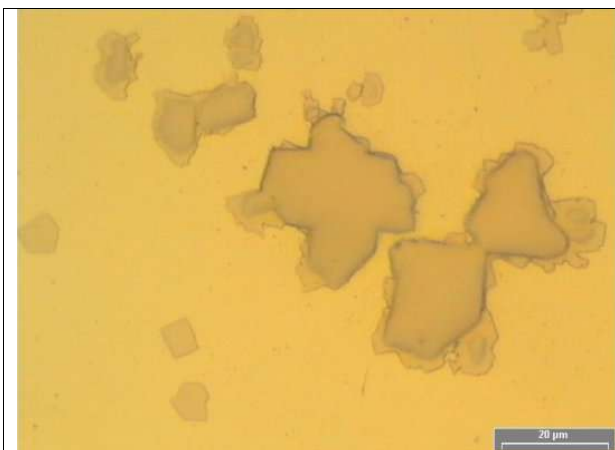


Fig. II.23 : Précipitation de mottes $Al_2Cr_3Zn_x$ et τ_1 du bain 10.

Fig. II.23 : $Al_2Cr_3Zn_x$ and τ_1 dross precipitation observed in the bath 10.

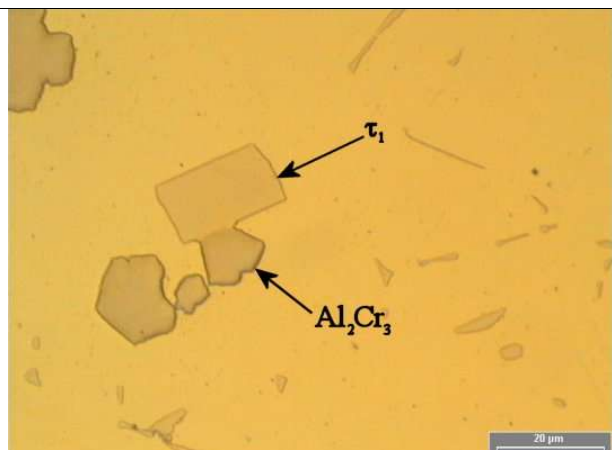


Fig. II.24 : Image au MO des mottes $Al_2Cr_3Zn_x$ et τ_1 du bain 12.

Fig. II.24 : $Al_2Cr_3Zn_x$ and τ_1 dross precipitation observed in the bath 12.

D'après Tang, le bain 12 devait se trouver dans le domaine biphasé *liquide* + $Al_2Cr_3Zn_x$. Le domaine doit donc être élargi pour englober la composition du bain 12.

Conclusion :

Dans leur ensemble, les résultats obtenus de la série d'observations et d'analyses des échantillons UMICORE II, confirment le liquidus proposé par Tang, du moins dans la partie se rapportant aux équilibres entre le liquide, $Al_2Cr_3Zn_x$ et τ_1 . En effet aucune composition des bains UMICORE II ne correspond aux domaines biphasés, *liquide* + $Al_2Cr_3Zn_x$ ou *liquide* + $CrZn_{17}$. L'objectif de ces expériences était de rester dans les compositions de la galvanisation en continu pour la formation de la couche d'inhibition Fe_2Al_5 , qui nécessite une teneur en aluminium comprise entre 0,135 et 0,20 masse %.

A l'issue de cette série de manipulation, une nouvelle description du liquidus du diagramme de phases du système Al-Cr-Zn à 460°C, Fig. II.25, fut proposée par le Centre de recherche d'UMICORE :

- Le liquidus fut "reculé" afin de tenir compte de la présence de phases solides dans le bain 3, et accessoirement dans les bains 14 et 15.
- Le domaine triphasé *liquide* + τ_1 + $Al_2Cr_3Zn_x$ fut élargi à cause de la présence de mottes τ_1 et $Al_2Cr_3Zn_x$ en équilibre avec le zinc liquide dans les bains 10 et 12.

Equilibres mis en évidence :

Liq / τ_1
(Olen 1, 2A, 3, 4, 5A, 6A, 7, 8, 9, 13, 14 et 15)

τ_1 / $Al_2Cr_3Zn_x$
(Olen 2B, 5B, 6B, 10A, 11, 12B)

Liq / $Al_2Cr_3Zn_x$

(Olen 10B, 12)

Liq / τ_1 / $Al_2Cr_3Zn_x$
(Olen 12)

Ces expériences réalisées dans le système Al-Cr-Zn à 460°C ont permis d'affiner le coin riche en zinc du diagramme ternaire Al-Cr-Zn.

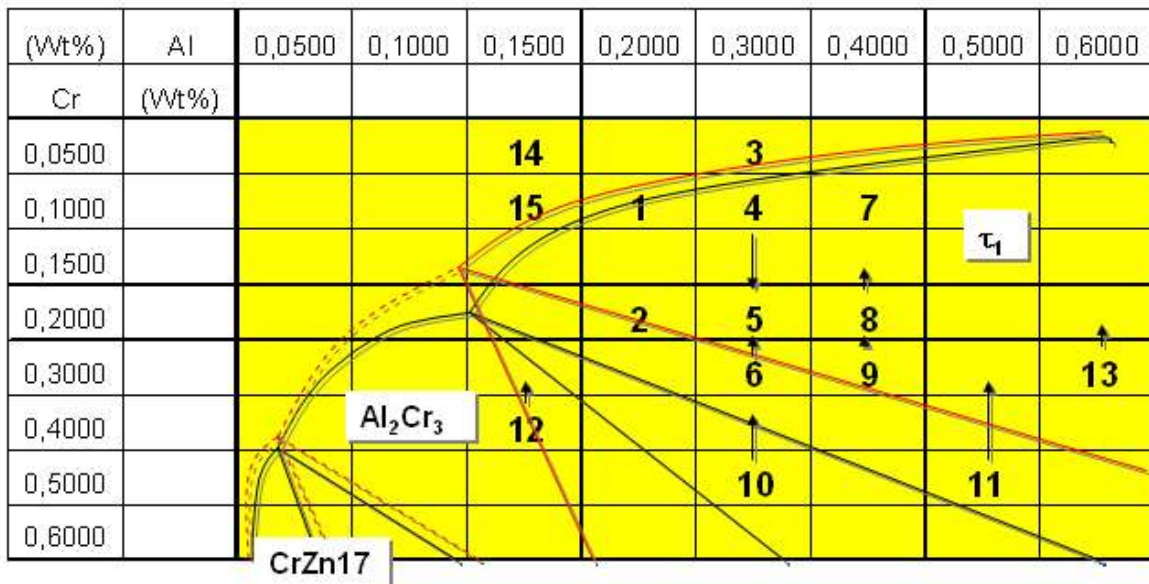


Fig. II.25 : Description du liquidus du diagramme de phases du système Al-Cr-Zn à 460°C après les résultats des tests UMICORE II.

Fig. II.25 : Description of the liquidus of the phase diagram in the Al-Cr-Zn system at 460°C after the UMICORE II results.

V.2.2 Le dépôt de zinc en phase vapeur :

Le dépôt de zinc en phase vapeur sur des alliages Al-Cr a mis en évidence une solubilité maximale en zinc de 3,53 masse % dans le composé binaire $Al_{13}Cr_2$ (ou Al_7Cr). Cette technique nous a permis de découvrir un équilibre entre la phase $Al_{13}Cr_2$ riche en zinc et une nouvelle phase ternaire dénommée τ_2 . Ces deux phases se distinguent par leur contraste micrographique, Fig. II.26, mais également par leur différence de composition en zinc, Fig. II.27.

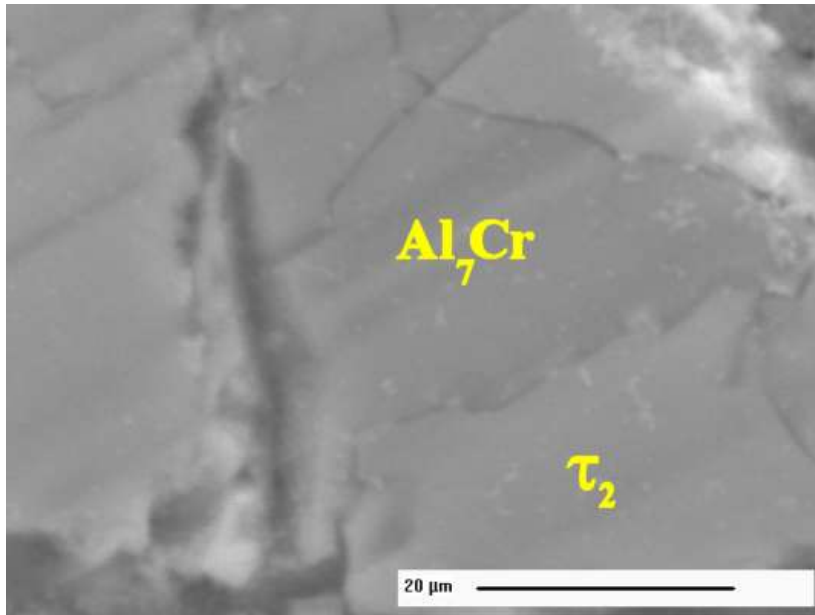


Fig. II. 26 : Image MEB des phases Al₇Cr et τ₂ obtenues par dépôt de zinc en phase vapeur.

Fig. II.26 : Al₇Cr and τ₂ phases got by zinc physical vapour deposition.

Les résultats des analyses par EDS effectuées à l'interface τ₂ / Al₁₃Cr₂ ont été regroupés dans le diagramme Al-Cr-Zn, Fig. II.27. Cette description permet ainsi de discerner l'intervalle de composition entre les phases τ₂ et Al₁₃Cr₂.

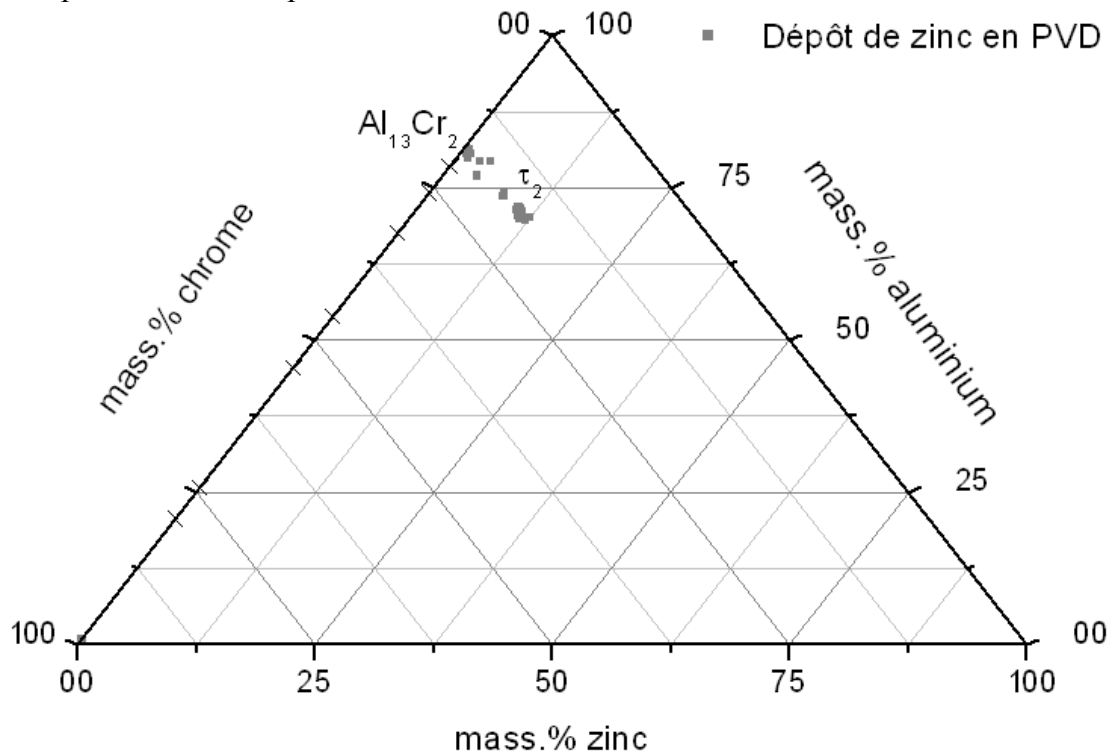


Fig. II.27 : Analyses chimiques réalisées par EDS sur les phases obtenues par dépôt de zinc en phase vapeur.

Fig. II.27 : Chemical EDS analysis on the phases got by zinc physical vapor deposition.

V.2.3 L'immersion de chrome dans des bains de Zn-Al :

L'immersion de chrome dans des bains de zinc-aluminium a confirmé la présence de τ_2 , mais a également révélé la formation de deux nouvelles phases τ_3 et τ_4 en équilibre entre elles.

Les résultats de cette manipulation sont regroupés dans le diagramme ternaire Al-Cr-Zn de la figure Fig. II.28.

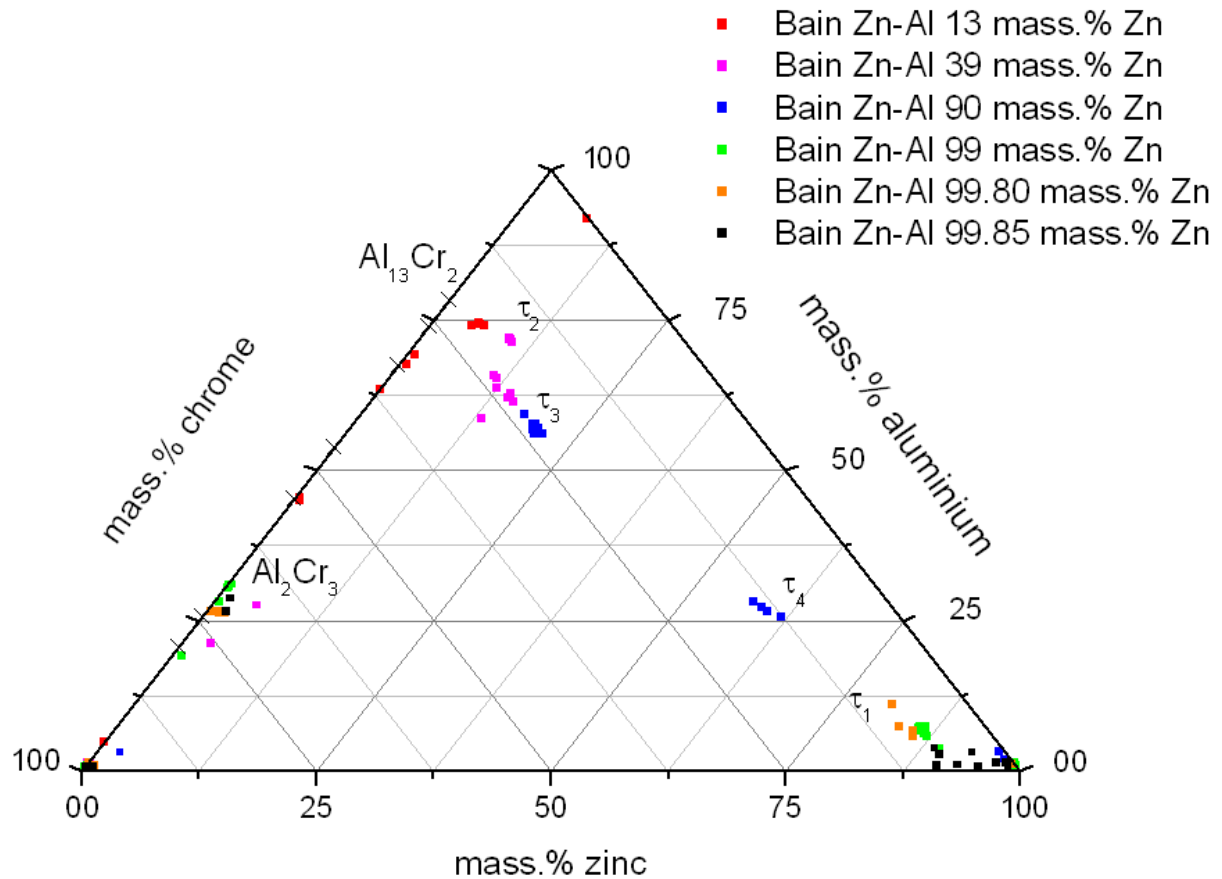


Fig. II.28 : Analyses chimiques réalisées par EDS de l'immersion du chrome pur dans les différents bains Zn-Al.

Fig. II.28 : Chemical EDS analysis on the pur chromium immersion in the various Zn-Al baths.

V.2.4 Synthèse des résultats pour le système Al-Cr-Zn à 460°C :

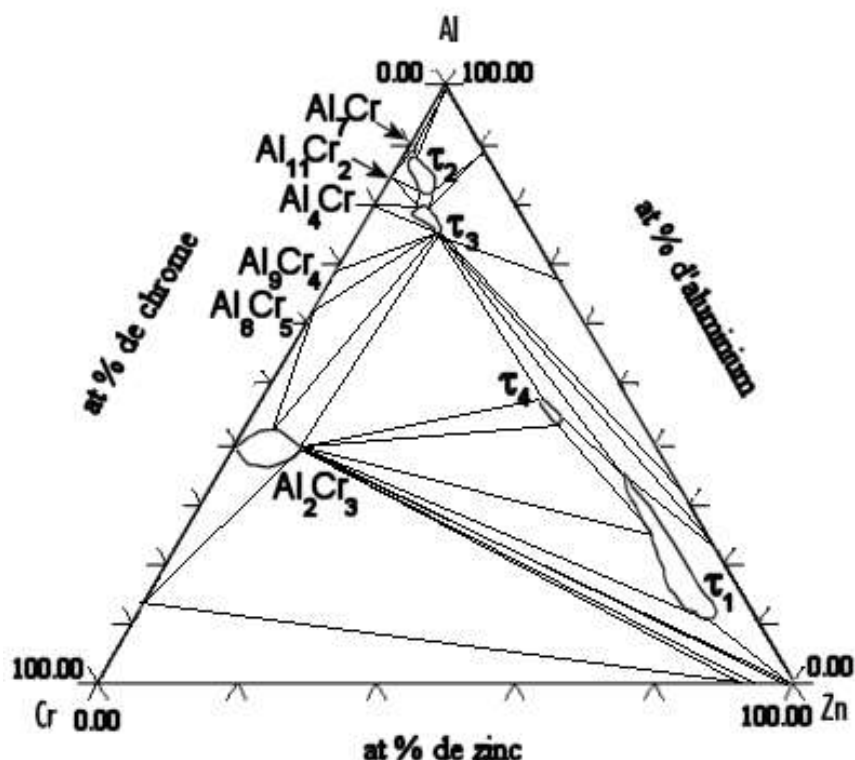


Fig. II.29 : Diagramme de phases expérimental du système Al-Cr-Zn à 460°C.

Fig. II.29 : *Experimental phase diagram in the Al-Cr-Zn system at 460°C.*

Au cours de l'exploration de ce diagramme de nouvelles phases ternaires, Fig. II.29, ont ainsi été découvertes à 460°C : τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 et $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. Cette dernière phase présente la particularité d'être stabilisée à partir d'une faible teneur en zinc lorsqu'elle se trouve en équilibre avec le zinc liquide dans un système Al-Cr-Zn. Le composé intermétallique $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ n'est en effet pas présent dans le diagramme Al-Cr. La solubilité en zinc de ce composé intermétallique est de 10 masse %.

Les analyses chimiques effectuées par EDS, nous ont également permis de déterminer la solubilité du zinc dans Al_7Cr à 3,5 masse %.

Quant au liquide, il se trouve en équilibre, avec un chrome croissant, avec Al, τ_3 , τ_1 , $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ et CrZn_{17} .

D'après ce diagramme le composé intermétallique τ_1 est la principale phase ternaire. Sa solubilité en aluminium atteint 20 masse % pour une teneur en chrome de 8 masse %, et son domaine s'étend de 71 masse % à 93,5 masse % en zinc pour une composition en chrome variant entre 5 masse % et 8 masse %. τ_1 est également en équilibre avec la phase liquide, $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, CrZn_{17} , CrZn_{13} , le chrome, τ_3 et τ_4 .

En raison de l'étendue de son domaine et de son équilibre avec le zinc liquide ainsi qu'avec les autres phases ternaires, nos investigations se sont plus particulièrement intéressées au composé intermétallique τ_1 . Ainsi la technique de l'évaporation de zinc a été effectuée sur des échantillons de bain riche en mattes τ_1 , pour que celles-ci soient ensuite analysées par diffraction des rayons X afin de caractériser la structure cristallographique.

V.3 Le système Fe-Zn-Al-Cr :

V.3.1 Les bains UMICORE II :

La seconde partie des expériences sur les bains UMICORE II a pour but l'étude du liquidus dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Pour cela, 5 bains UMICORE II sont sélectionnés (1, 2, 3, 10 et 12). Du fer est ensuite additionné quotidiennement durant une semaine. Chaque ajout de fer est accompagné d'analyses chimiques par ICP de la phase liquide provenant de la filtration des bains, et d'analyses par EDS des phases solides présentes sous forme de mattes. L'objectif est d'obtenir la description du liquidus et des équilibres entre phases à l'aide des isoplèthes à concentration en fer constant.

Les bains UMICORE II sélectionnés, sont indiqués sur la Fig. II.30.

- Les bains 1 et 3 se situent dans le domaine biphasé *liquide* + τ_1 .
- Il en est de même du bain 2 mais avec des mattes τ_1 également en équilibre avec la phase $Al_2Cr_3Zn_x$.
- Les bains 10 et 12 se situent dans le domaine triphasé *liquide* + τ_1 + $Al_2Cr_3Zn_x$.

De plus, les bains 1, 2, 10 et 12 ont été choisis en raison de leur teneur en aluminium, entre 0,15 et 0,20 masse %, utilisée en galvanisation. L'objectif final de ces manipulations est d'approfondir la description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, proposée par Tang [2002Tan]. A terme, cette nouvelle description du liquidus doit nous permettre de connaître les phases solides en équilibre avec le liquide dans les intervalles de composition en aluminium, 0,12 (0,135) – 0,20 masse % d'Al, et en fer que l'on retrouve en galvanisation.

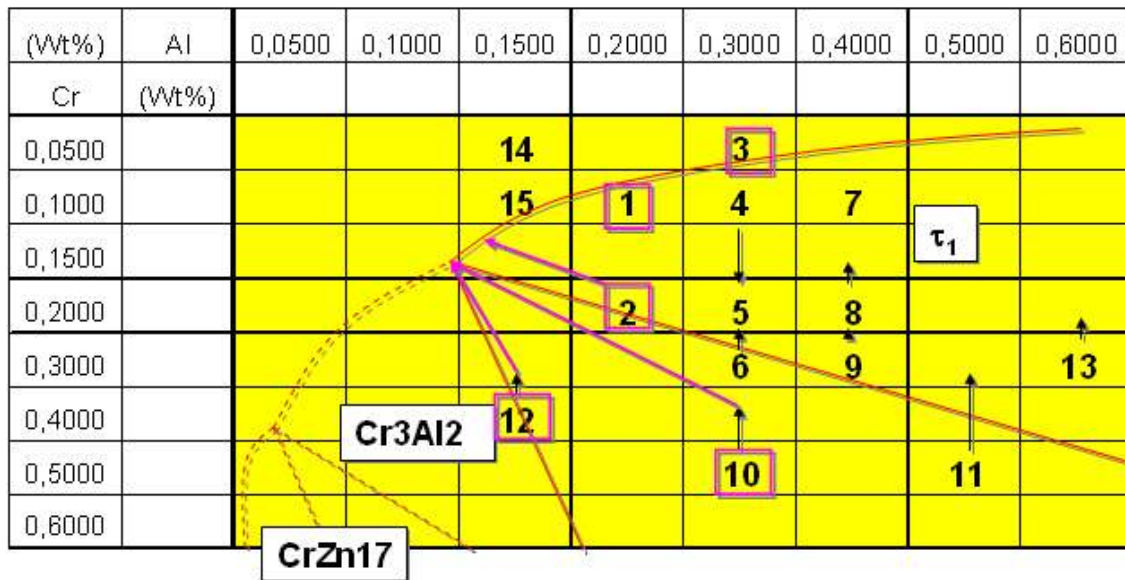


Fig. II.30 : Bains UMICORE II sélectionnés pour l'ajout de fer.

Fig. II.30 : UMICORE II baths selected for the iron addition.

Les résultats sont regroupés dans des tableaux où figurent pour chaque bain :

- La composition par analyses ICP des bains non filtrés, c'est-à-dire la composition totale en aluminium, en chrome, en fer et en zinc. Cette composition comprend la phase liquide et les phases solides en équilibre.
- La composition par analyses ICP des bains filtrés, c'est-à-dire uniquement la composition du liquidus.
- La nature des phases solides, déterminée par analyses EDS, en équilibre avec la phase liquide.

Pour les bains 1 (Tab. II.6), 2 (Tab. II.7) et 3 (Tab. II.8), situés à l'origine dans le domaine biphasé *liquide* + τ_1 du système Al-Cr-Zn, l'apport graduel en fer entraîne la précipitation de Fe_2Al_5 à l'intérieur des mattes τ_1 , Fig. II.31. Ainsi a l'image d' $Al_2Cr_3Zn_x$ dans les bains Al-Cr-Zn 2, 5, 6 et 11, la phase Fe_2Al_5 est exclusivement en équilibre avec τ_1 et non pas avec le liquide. Toutefois pour le bain 3, moins riche en chrome, une teneur effective en fer de 0,0216 masse % du bain finit par entraîner un équilibre triphasé *liquide* + τ_1 + Fe_2Al_5 , Fig. II.32.

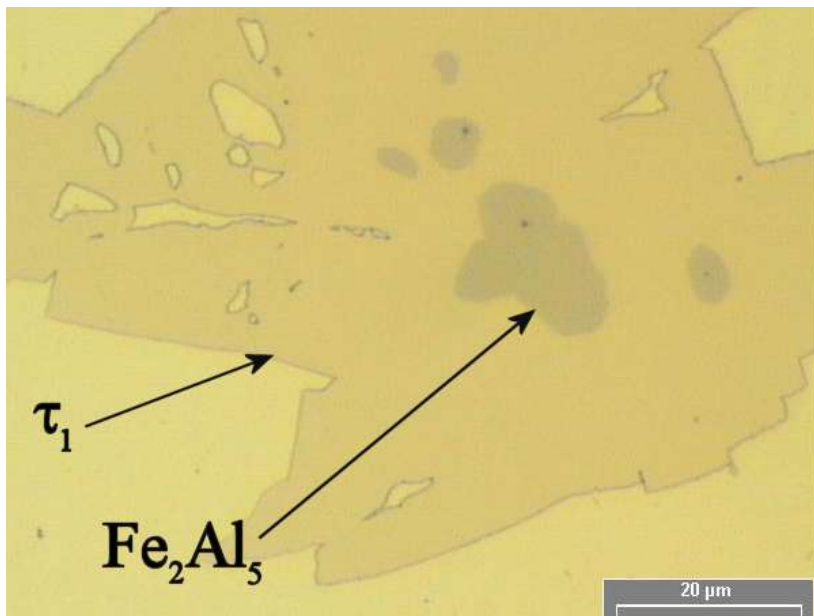


Fig. II.31 : Précipitation de mattes Fe_2Al_5 et τ_1 dans le bain Olen 1 (jeudi).

Fig. II.31 : Fe_2Al_5 and τ_1 dross precipitation in the Olen 1 bath.

Olen 1 0,2 Al - 0,1 Cr Jour	Comp. ICP Masse % non filtré			Comp. ICP Masse % filtré			Natures des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	Al	Fe	Cr	
Lundi	0,196	0,0006	0,087				τ_1 + (τ_1 riche en Al)
Mardi	0,195	0,0021	0,083	0,189	0,0016	0,081	τ_1 + (τ_1 riche en Al) + Fe_2Al_5 dans τ_1
Mercredi	0,191	0,005	0,083	0,189	0,0039	0,078	τ_1 + (τ_1 riche en Al) + Fe_2Al_5 dans τ_1
Jeudi	0,183	0,0254	0,078	0,163	0,0096	0,061	τ_1 + (τ_1 riche en Al) + Fe_2Al_5 dans τ_1
Vendredi	0,19	0,0281	0,082	0,166	0,0103	0,061	τ_1 + (τ_1 riche en Al) + Fe_2Al_5 dans τ_1

Tab. II.6 : Composition par ICP du bain Olen 1 filtré et non filtré et les équilibres observés.

Tab. II.6 : ICP composition of the filtered and no filtered baths Olen 1 and the observed equilibria.

Olen 2 0,2 Al-0,2 Cr Jour	Comp. ICP Masse % non filtré			Comp. ICP Masse % filtré			Natures des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	Al	Fe	Cr	

Lundi	0,198	0,0017	0,189	0,153	0,0005	0,108	τ_1
Mardi	0,191	0,0038	0,176	0,147	0,0007	0,107	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al})$
Mercredi	0,187	0,0066	0,17	0,144	0,0013	0,103	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al}) + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$
Jeudi	0,174	0,0255	0,163	0,132	0,005	0,099	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al}) + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$
Vendredi	0,167	0,0219	0,151	0,134	0,0056	0,099	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al}) + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$

Tab. II.7 : Composition par ICP du bain Olen 2 filtré et non filtré et les équilibres observés.

Tab. II.7 : ICP composition of the filtered and no filtered baths Olen 2 and the observed equilibria.

Olen 3 0,3 Al-0,05 Cr Jour	Comp. ICP Masse % non filtré			Comp. ICP Masse % filtré			Natures des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	Al	Fe	Cr	
Lundi	0,338	0,0054	0,103	0,306	0,001	0,049	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al})$
Mardi	0,297	0,0025	0,048	0,305	0,0017	0,045	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al}) + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$
Mercredi	0,296	0,0054	0,047	0,287	0,0028	0,042	$\tau_1 + (\tau_1 \text{ riche en Al})$
Jeudi	0,285	0,0235	0,044	0,267	0,0081	0,039	$\tau_1 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$
Vendredi	0,285	0,0216	0,046	0,264	0,0075	0,037	$\tau_1 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe}_2\text{Al}_5 \text{ dans } \tau_1$

Tab. II.8 : Composition par ICP du bain Olen 3 filtré et non filtré et les équilibres observés.

Tab. II.8 : ICP composition of the filtered and no filtered baths Olen 3 and the observed equilibria.

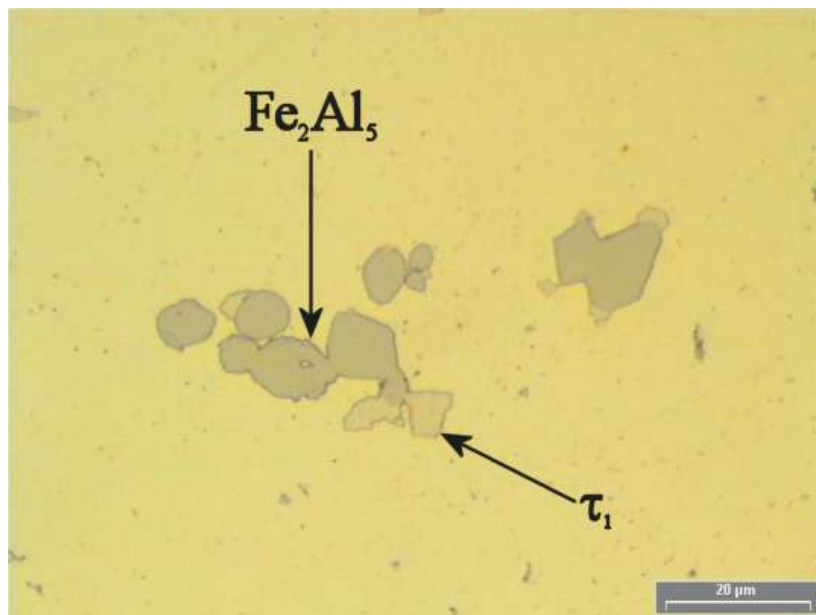


Fig. II.32 : Précipitation de mattes Fe_2Al_5 et τ_1 dans le bain Olen 3 avec ajout de fer (vendredi).

Fig. II.32 : Fe_2Al_5 and τ_1 drosses precipitation in the Olen 3 bath with iron addition.

Pour le bain 10, Tab. II.9, dont la composition se trouvait dans le domaine triphasé *liquide* + $\tau_1 + \text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, l'ajout de fer ne favorise pas la formation de mattes $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. En effet, quelle que soit la teneur globale en fer, 0,0017 à 0,0308 masse %, seules les mattes τ_1 sont en équilibre avec le liquide. L'apport de fer ne permet que la précipitation de la phase Fe_2Al_5 à l'intérieur même des mattes τ_1 . L'absence de mattes $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ en équilibre avec le liquide s'explique par la composition du bain 10, $\approx 0,30$ masse % Al – 0,30 masse % Cr, qui se situe à la limite du domaine triphasé *liquide* + $\tau_1 + \text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. Ainsi, pour ces teneurs en Al et Cr, un faible ajout de fer provoque le passage de l'équilibre triphasé à l'équilibre biphasé, *liquide* + τ_1 .

Olen 10 0,3 Al-0,5 Cr Jour	Comp. ICP Masse % non filtré			Comp. ICP Masse % filtré			Natures des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	Al	Fe	Cr	
	Lundi	0,3	0,0017	0,338	0,193	0,0005	
Mardi	0,287	0,0036	0,333	0,152	0,0005	0,102	τ_1
Mercredi	0,299	0,0085	0,381				$\tau_1 + (Fe_2Al_5 \text{ dans } \tau_1)$
Jeudi	0,272	0,0337	0,344	0,142	0,003	0,104	$\tau_1 + (Fe_2Al_5 \text{ dans } \tau_1)$
Vendredi	0,266	0,0308	0,318				$\tau_1 + (Fe_2Al_5 \text{ dans } \tau_1)$

Tab. II.9 : Composition par ICP du bain Olen 10 filtré et non filtré et les équilibres observés.

Tab. II. 9 : ICP composition of the filtered and no filtered baths Olen 10 and the observed equilibria.

La composition du bain 12 en aluminium et en chrome, permet tout en ajoutant progressivement du fer, de rester dans le domaine triphasé *liquide* + τ_1 + $Al_2Cr_3Zn_x$ (Fig. II.33). Ainsi, excepté pour les analyses effectuées sur le bain du 4^{ème} jour, plus pauvre en chrome, pour lesquelles seules les mattes τ_1 ont été identifiées, les autres analyses quotidiennes confirment l'équilibre triphasé. Le liquide est ainsi en équilibre avec les mattes τ_1 et $Al_2Cr_3Zn_x$ pour une teneur maximale en fer de 0,0424 masse % avec 0,135 masse % Al et 0,289 masse.% Cr.

Olen 12 0,15 Al-0,4 Cr Jour	Comp. ICP Masse % non filtré			Comp. ICP Masse % filtré			Natures des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	Al	Fe	Cr	
	Lundi	0,144	0,0011	0,309	0,11	0,0011	
Mardi	0,15	0,0033	0,342	0,101	0,003	0,141	$\tau_1 + Al_2Cr_3Zn_x$
Mercredi	0,114	0,0066	0,2				τ_1
Jeudi	0,135	0,0424	0,289	0,083	0,008	0,154	$\tau_1 + (Al_2Cr_3Zn_x)$
Vendredi	0,099	0,015	0,209	0,081	0,0084	0,155	$\tau_1 + Al_2Cr_3Zn_x$

Tab. II.10 : Composition par ICP du bain Olen 12 filtré et non filtré et les équilibres observés.

Tab. II.10 : ICP composition of the filtered and no filtered baths Olen 12 and the observed equilibria.

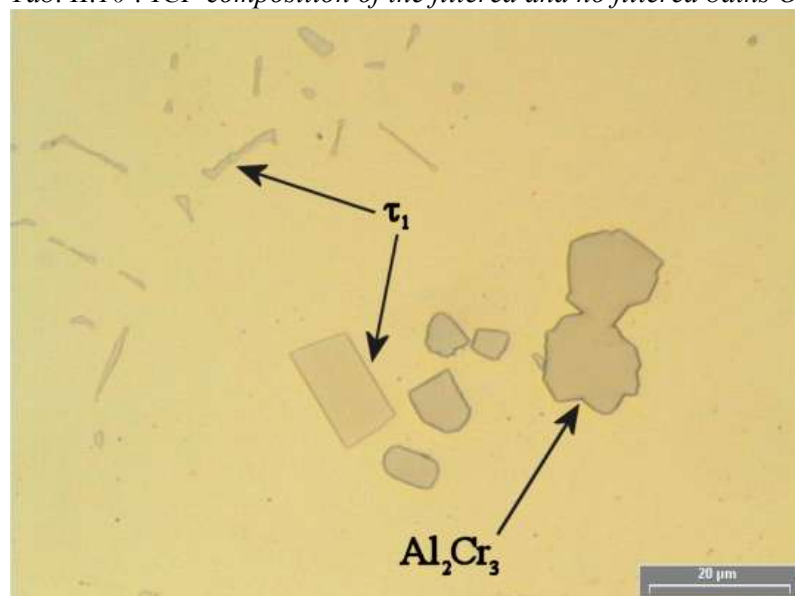


Fig. II.33 : Précipitation de mattes Fe_2Al_5 et τ_1 dans le bain Olen 3 avec ajout de fer (vendredi).

Fig. II.33 : Fe_2Al_5 and τ_1 drosses precipitation in the Olen 3 bath with iron addition.

Les résultats des analyses ICP de la phase liquide ont ensuite été regroupés dans une 1^{ère} esquisse en trois dimensions du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, Fig. II.34, dans laquelle figurent également la description des liquidus des systèmes ternaires Fe-Zn-Al, Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn à 460°C.

Dans la description en 3 dimensions d'un système à quatre constituants :

- Le liquidus en équilibre avec un solide se manifeste par une simple surface.
- Le liquidus en équilibre avec deux phases solides, se traduit par la rencontre de 2 surfaces, soit une courbe.
- un équilibre entre le liquide et 3 phases solides, est représenté par un point sur le liquidus, qui est le point de concours de 3 surfaces adjacentes.

Les analyses ICP de la phase liquide issues d'un équilibre triphasé, bain 12, sont ainsi alignées, triangle blanc Fig. II.34, jusqu'à une teneur de 0,0084 en fer. Cette ligne délimite alors les surfaces du liquidus respectivement en équilibre avec τ_1 et $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$.

Les analyses ICP provenant d'un équilibre *liquide* + τ_1 (carrés blancs) sont plus dispersées et forment effectivement une surface qui s'étend jusqu'à 0,0103 masse % en fer.

Quant aux analyses ICP du bain 3, symbolisées par des ronds blancs, elles délimitent les surfaces du liquidus respectivement en équilibre avec τ_1 et Fe_2Al_5 . Ainsi pour une teneur en fer de 0,0075 masse %, la composition maximale en chrome admise par le liquide en équilibre avec Fe_2Al_5 est de 0,037 masse %. Au-delà de ces teneurs, les mattes τ_1 se forment aux dépens des mattes Fe_2Al_5 .

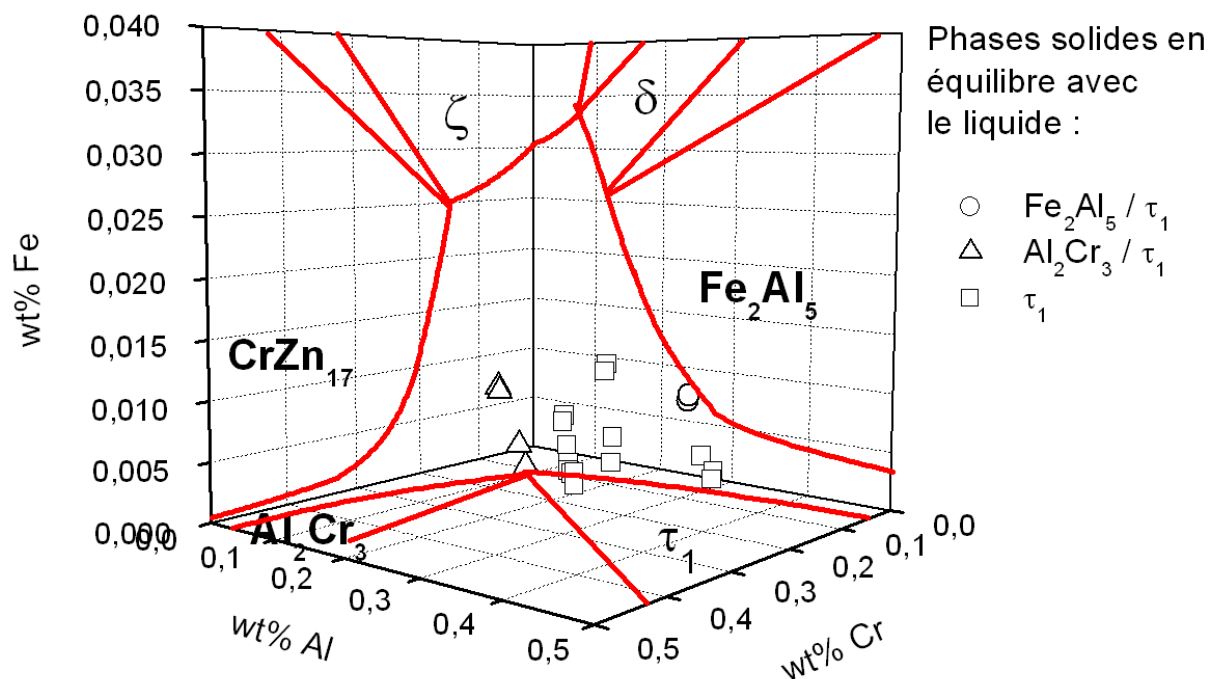


Fig. II.34 : Analyses ICP dans le liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.
Fig. II.34 : ICP analysis in the liquidus of the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

Cette observation est importante pour notre étude, car les analyses EDS des mattes Fe_2Al_5 révèlent une absence totale en chrome. Ainsi un faible apport de chrome dans les bains de

galvanisation entraîne une modification significative des équilibres *liquide + solides* à l'origine de la couche d'inhibition Fe_2Al_5 , par la précipitation de τ_1 .

V.3.2 Les bains Olen UMICORE I :

Pour cette expérience réalisée au sein du centre de recherche d'UMICORE, seuls les résultats concernant le cylindre en fer ARMCO ont été pris en compte pour le système quaternaire Fe-Zn-Al-Cr. L'immersion d'un cylindre en acier inoxydable introduit, en effet, dans le bain un 5^{ème} élément à savoir le nickel.

Pour l'observation et les analyses des phases solides, le bain solidifié a été découpé suivant 3 épaisseurs : supérieure, médiane et inférieure. Cette division du bain permet d'obtenir une vue globale des différents équilibres existant entre les phases liquide et solides dans le bain. En outre, la composition des mattes peut jouer sur leur densité et donc sur leur localisation dans le bain, à l'instar de l'aluminium sur les mattes *flottantes* ou de *fond* en galvanisation.

La composition initiale du bain mesurée par ICP est de : 0,0002 masse % Al, 0,0005 masse % Fe et 0,037 masse % Cr. A cette composition, les observations au MEB et les analyses ICP de bains filtrés et non filtrés, montrent que seule la phase liquide est présente dans le bain. Il n'y a donc aucune précipitation de composés intermétalliques quaternaires. Les solubilités en Fe, en Zn, en Al et en Cr n'ont donc pas encore été atteintes dans le liquide. L'aluminium est ensuite ajouté au bain après 72 heures et le fer diffuse en provenance du cylindre immergé dans le bain.

Quelle que soit l'épaisseur du bain examinée, supérieure, médiane ou inférieure, les analyses chimiques des mattes révèlent à chaque fois des mattes δ enrichies en aluminium et en chrome, ainsi que des mattes Fe_2Al_5 , en équilibre avec le liquide (Fig. II.35). Les deux types de mattes se distinguent essentiellement grâce à leur teinte, foncée pour Fe_2Al_5 et plus claire pour δ . La composition moyenne pour Fe_2Al_5 est de 16,5 masse % en zinc, 33 masse % en fer et 50,5 masse % en aluminium ; la solubilité en chrome pour cette phase est très faible, de l'ordre de 0,4 masse %. Quant à la phase δ , en équilibre avec Fe_2Al_5 et le liquide, sa composition moyenne est de : 88 masse % en zinc, 5 masse % en fer, 5 masse % en aluminium et 2 masse % en chrome.

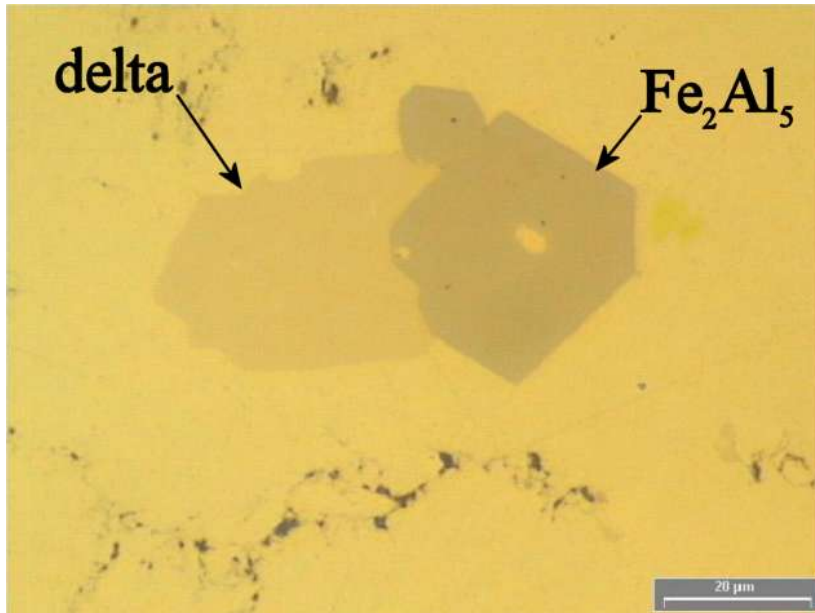


Fig. II.35 : Mattes δ et Fe_2Al_5 en équilibre avec le liquide.

Fig. II.35 : δ and Fe_2Al_5 drosses in equilibrium with the liquid phase.

Les analyses ICP effectuées sur des bains filtrés à partir de l'ajout d'aluminium et de fer, sont regroupées dans la description en 3 dimensions du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr 460°C (Fig. II.36).

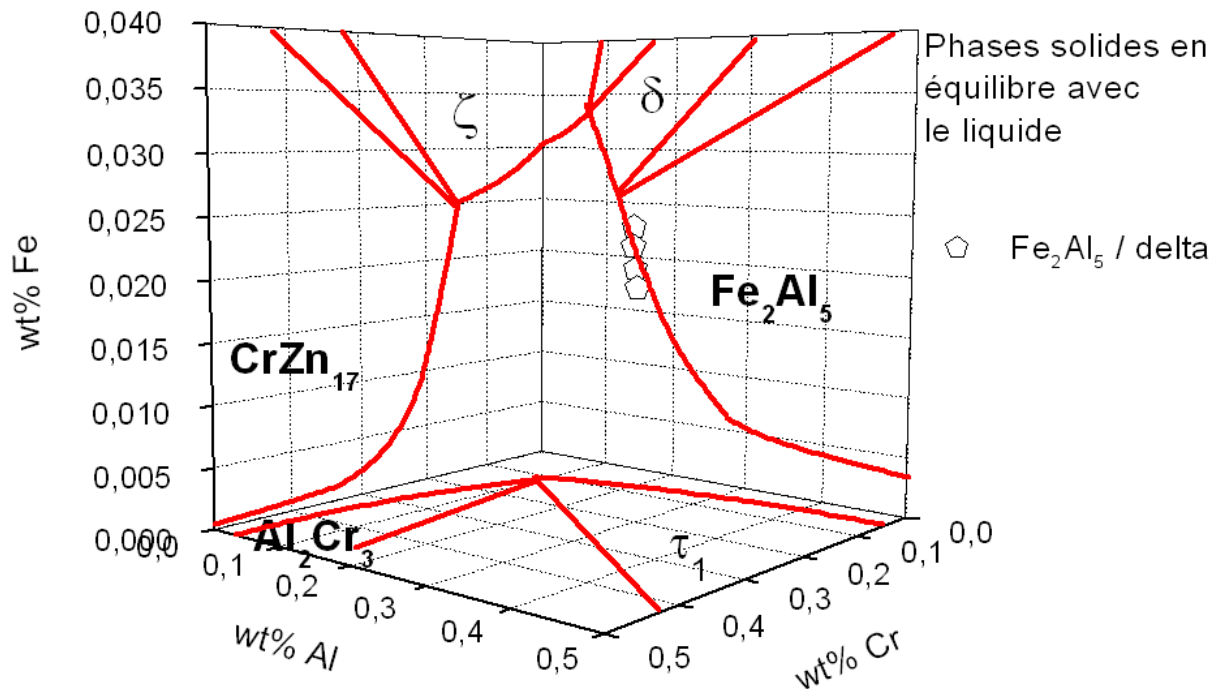


Fig. II.36 : Analyses ICP dans le diagramme quaternaire du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. II.36 : ICP analysis in the Fe-Zn-Al-Cr quaternary phase diagram at 460°C.

Les pentagones blancs symbolisent les compositions obtenues par ICP de la phase liquide en équilibre avec les phases solides δ et Fe_2Al_5 . Ces pentagones décrivent une courbe qui sépare les surfaces du liquidus respectivement en équilibre avec δ et Fe_2Al_5 . La faible solubilité du chrome dans les mattes de Fe_2Al_5 (0,4 masse % maxi) et dans le liquide en équilibre avec Fe_2Al_5 , (0,04 masse %) indique que, comme précédemment, l'ajout de chrome dans un bain de

galvanisation, contenant plus de 0,0174 masse % en fer, va rapidement provoquer la précipitation de mattes δ aux dépens de la phase Fe_2Al_5 .

Ainsi suivant la teneur effective en fer, l'ajout de chrome favorise soit la précipitation de δ , pour 0,0677 masse % en fer, soit la formation de la phase τ_1 , pour 0,0226 masse % en fer, en lieu et place de la phase Fe_2Al_5 .

V.3.3 Les galvanisations :

Les résultats des galvanisations sont regroupés dans le tableau Tab. II.11. Dans la première colonne figurent les compositions initiales en Al et en Cr des bains. La deuxième colonne rassemble les analyses ICP de la phase liquide obtenue par filtration des bains de galvanisation. Enfin la dernière colonne renseigne sur la nature des mattes observées par MEB et analysées par EDS présentes dans le bain et en équilibre avec le liquide. Dans ce tableau les phases solides fortement minoritaires sont mises entre parenthèses.

L'ensemble des analyses EDS a ensuite été regroupé suivant leurs coordonnées en Al, en Cr et en Fe, dans le graphique en 3 dimensions représentant le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C (Fig. II.37).

Composition des bains en mass. %	Analyse ICP Masse % filtré			Nature des mattes présentes
	Al	Fe	Cr	
0,05 Al - 0,03 Cr	0,0360	0,0081	0,0750	δ riche en Cr
0,05 Al - 0,07 Cr	0,0290	0,0065	0,0990	CrZn_{17}
0,10 Al - 0,20 Cr	0,0105	0,0005	0,1880	CrZn_{17}
0,13 Al - 0,03 Cr	0,0760	0,0120	0,0140	δ riche en Cr
0,13 Al - 0,07 Cr	0,0672	0,0077	0,0458	δ riche en Cr
0,13 Al - 0,20 Cr	0,0634	0,0038	0,0620	$\tau_1 + (\delta \text{ riche en Cr})$
0,20 Al - 0,03 Cr	0,0952	0,0090	0,0226	δ riche en Cr
0,20 Al - 0,07 Cr	0,1260	0,0086	0,0190	$\tau_1 + (\delta \text{ riche en Cr})$
0,20 Al - 0,20 Cr	0,0749	0,0042	0,0525	$\tau_1 + (\delta \text{ riche en Cr})$
0,20 Al - 0,25 Cr	0,0600	0,0020	0,0710	τ_1
0,20 Al - 0,30 Cr	0,0422	0,0029	0,1000	$\tau_1 + (\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x)$
0,25 Al - 0,25 Cr	0,0427	0,0032	0,0878	τ_1
0,25 Al - 0,30 Cr	0,0762	0,0038	0,0804	δ riche en Cr et en Al

Tab. II.11 : Composition ICP des bains filtrés Fe-Zn-Al-Cr utilisés pour la galvanisation et les équilibres observés.

Tab. II.11 : ICP Composition of the filtered bath used in the galvanisation in the Fe-Zn-Al-Cr system and the observed equilibria.

Dans cette description du coin riche en zinc, les domaines des phases : ζ (FeZn_{13}), δ , CrZn_{13} , CrZn_{17} et τ_1 , délimités en traits pleins, ont été ajoutés dans les plans Fe-Zn-Al et Fe-Zn-Cr. Cette méthode de représentation en 3 dimensions du coin riche en zinc a permis de mettre en évidence des nuages de points, délimité chacun par des courbes en pointillés :

- Un premier nuage de la forme d'un "tunnel", représenté par des triangles, reliant CrZn_{13} et ζ (FeZn_{13}), qui symbolise la solution solide monoclinique ζ , et qui est coupé pour des teneurs en aluminium inférieures à 0,5 masse % par un domaine CrZn_{17} assez "plat".
- Un deuxième nuage de points, représenté par des étoiles, qui se trouve au dessus du "tunnel" et qui relie le domaine de phase δ riche en aluminium et en chrome du système Fe-Zn-Al au domaine de phase τ_1 , représenté par des carrés, du système Al-Cr-Zn. Ce deuxième nuage fera par la suite, l'objet d'une étude plus approfondie lors de la comparaison des phases δ et τ_1 .

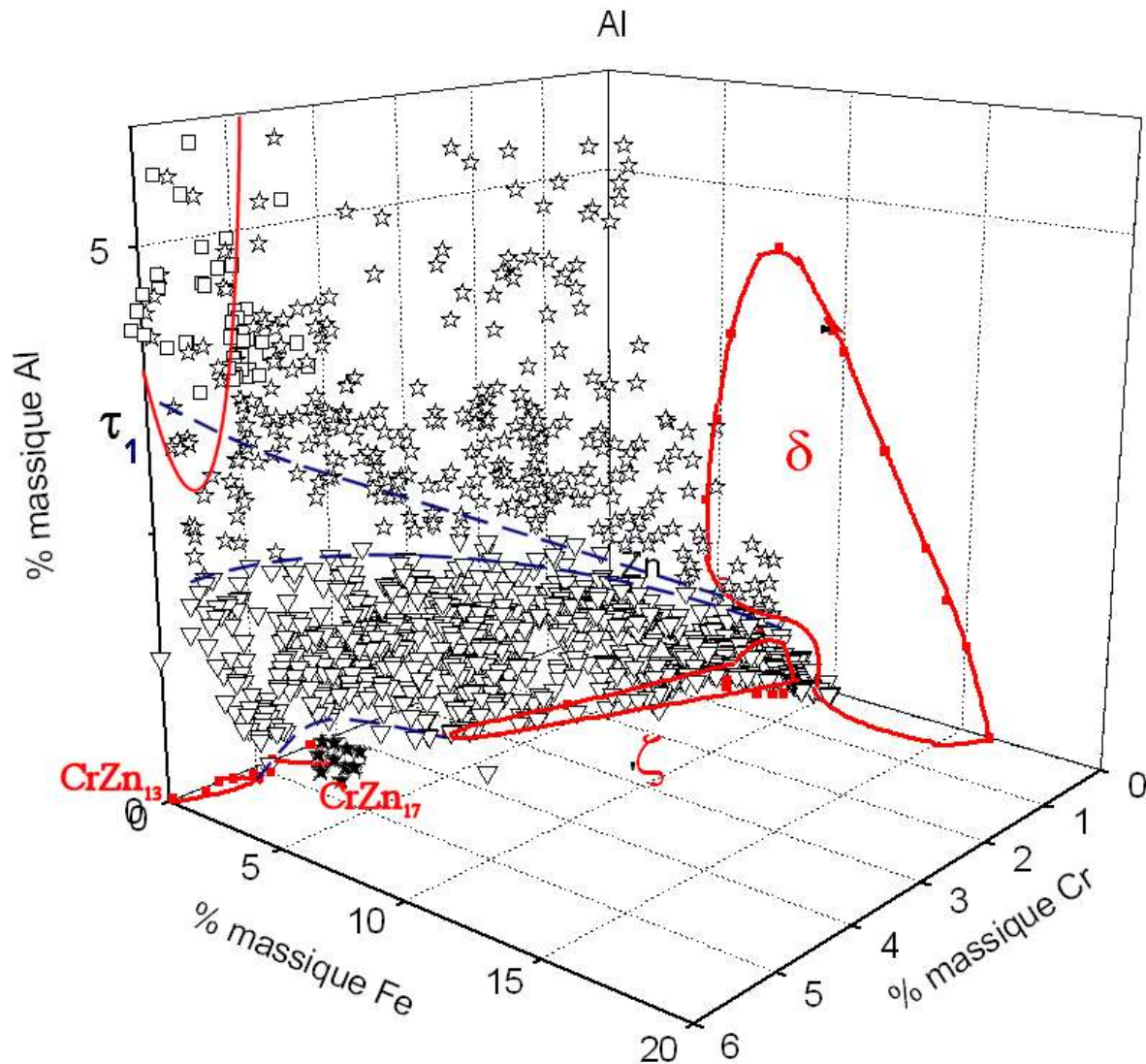


Fig. II.37 : Ensemble des pointés d'analyse EDS dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. II.37 : EDX analysis in the corner rich in zinc of the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

L'observation par MEB et les analyses, par EDS et ICP, Tab. II.9, des phases en équilibre dans les bains de galvanisation ont pu compléter la description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

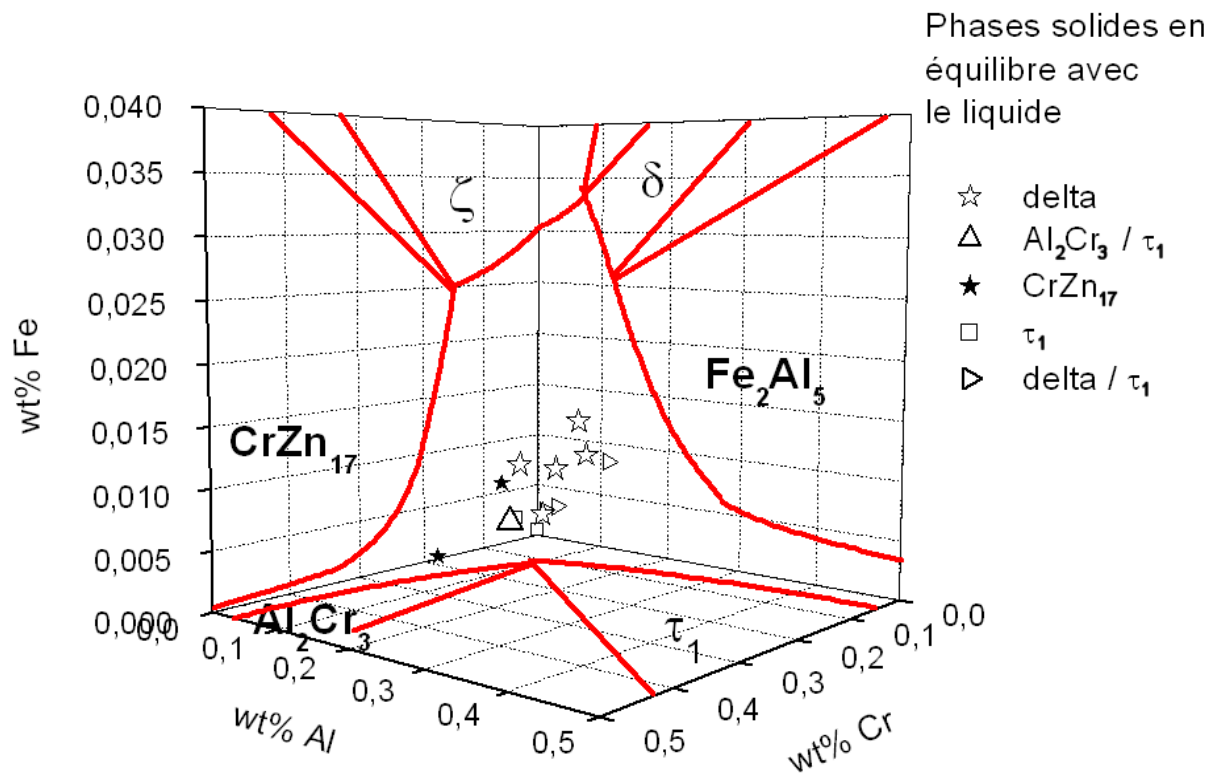


Fig. II.38 : Analyses chimiques ICP des bains filtrés issus de la galvanisation dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. II.38 : Chemical ICP analyses of filtered baths from the galvanization in the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

La surface du liquidus en équilibre avec la phase δ est représentée par des étoiles blanches et s'étend de 0,0077 masse % à 0,0120 masse % en fer.

Les étoiles noires renvoient à la surface du liquidus en équilibre avec la phase CrZn_{17} . L'éloignement de ces étoiles par rapport au côté Fe-Cr-Zn met en évidence la teneur en aluminium, 0,029 masse % pour 0,0065 masse % Fe et 0,099 masse % Cr, que peut dissoudre la phase liquide en équilibre avec la phase CrZn_{17} .

De la même manière que les surfaces du liquidus en équilibre avec les phases δ et τ_1 , la surface en équilibre avec CrZn_{17} va également délimiter la partie du liquidus *liquide* + $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. L'étendue de ces surfaces implique alors, que la surface voisine, en équilibre avec $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, soit étroite et n'admet, dès lors qu'une infime quantité de fer est ajoutée, que de très faibles variations en chrome et en aluminium.

Le regroupement de la totalité des analyses ICP, issues des tests UMICORE I et II, et des différentes galvanisations, de la phase liquide permet une description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C plus aboutie sans toutefois être achevée. Ainsi, bien que partiellement dévoilée cette description expérimentale amène un premier constat :

Les surfaces, correspondant aux équilibres biphasés *liquide* + τ_1 et *liquide* + δ , se chevauchent sans forcément la création d'une ligne représentant l'équilibre triphasé *liquide* + τ_1 + δ .

Devant cette "anomalie", des investigations plus poussées ont également été réalisées sur la phase τ_1 . D'autant plus, que cette phase τ_1 présente également plusieurs avantages dans le cadre de notre étude :

- En équilibre avec le liquide, le domaine d'existence de τ_1 est très large ; sa composition en zinc s'étend de 71 à 93,5 masse % pour une teneur moyenne en chrome d'environ 7 masse %.
- La phase τ_1 est, en outre, en équilibre avec la phase Fe_2Al_5 . De ce fait, en raison de la faible solubilité du chrome dans Fe_2Al_5 (0,4 masse %), mais également dans le liquide en équilibre avec cette même phase Fe_2Al_5 (0,04 masse %), un faible apport de chrome entraîne inéluctablement la précipitation de τ_1 aux dépens de Fe_2Al_5 .
- Enfin, par comparaison de la composition moyenne en aluminium de Fe_2Al_5 qui tourne autour de 50 masse %, la phase τ_1 consomme "peu" d'aluminium, de 2,5 à 15 masse %. Cet aspect a également son importance, car la présence de l'aluminium dans les bains de galvanisation doit être "réservée" à la formation de la couche d'inhibition.

V.3.4 Investigations de la phase τ_1 :

Nos investigations de la phase τ_1 se sont faites en deux temps :

- Une comparaison du cliché de diffraction des rayons X des mattes τ_1 avec les clichés des composés intermétalliques Fe-Zn.
- L'analyse chimique par EDS de mattes localisées à proximité du revêtement de galvanisation.

V.3.4.1 Les clichés de diffraction :

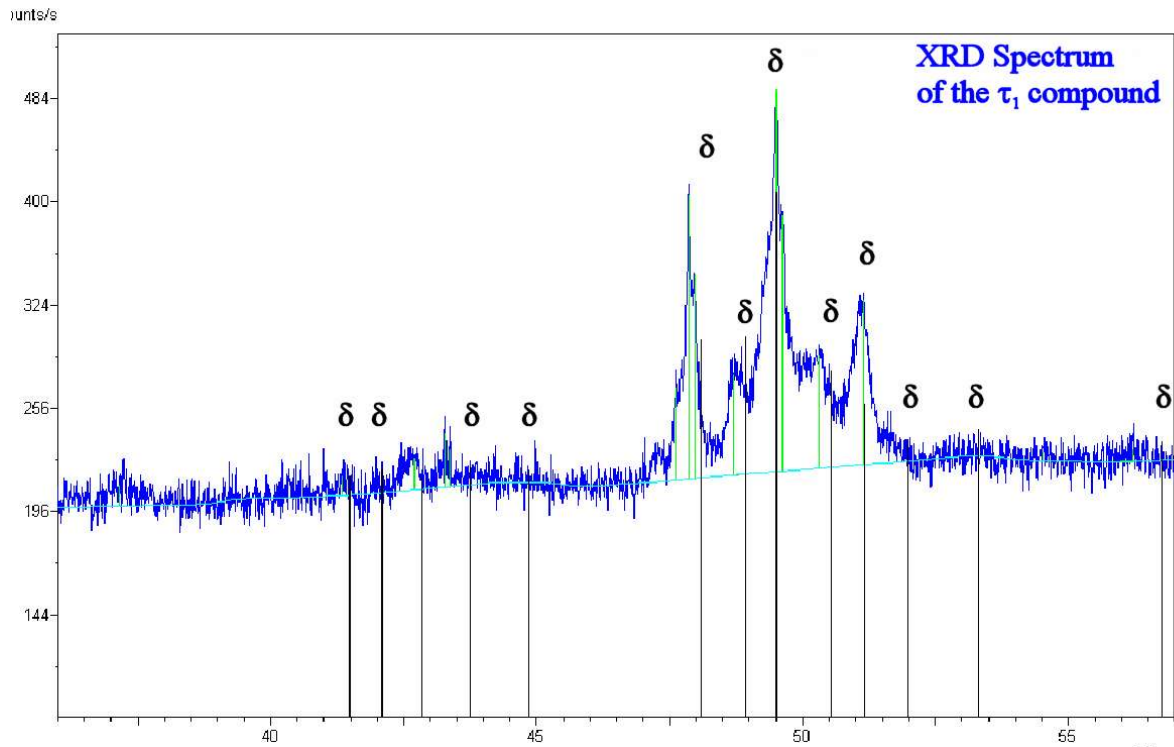


Fig. II.39 : Cliché de diffraction de la phase τ_1 superposé avec le cliché de la phase δ .

Fig. II.39 : *Diffraction patterns of τ_1 and δ phases.*

Nos investigations nous ont amenés, dans un premier temps, à caractériser la structure cristallographique de la phase τ_1 . Pour cela, des mattes τ_1 ont été isolées de leur gangue de zinc par la technique d'évaporation de zinc à partir de bains solidifiés, puis récupérées sous forme de poudre. Cette dernière fut ensuite analysée par diffraction des rayons X. Le spectre RX obtenu, fut alors comparé aux spectres des différents composés intermétalliques Fe-Zn. Le résultat de ces comparaisons montre une similitude entre les spectres des phases τ_1 et δ , avec une légère translation due à la différence de composition des deux phases notamment en terme de chrome et d'aluminium, (Fig. II.39).

V.3.4.2 L'analyse EDS des mattes τ_1 au voisinage de couches de galvanisation :

Pour valider le résultat précédent, l'identification de τ_1 et de δ , des analyses EDS ont également été effectuées sur des mattes se trouvant au voisinage des couches de galvanisation, Fig. II.40 et II.41.

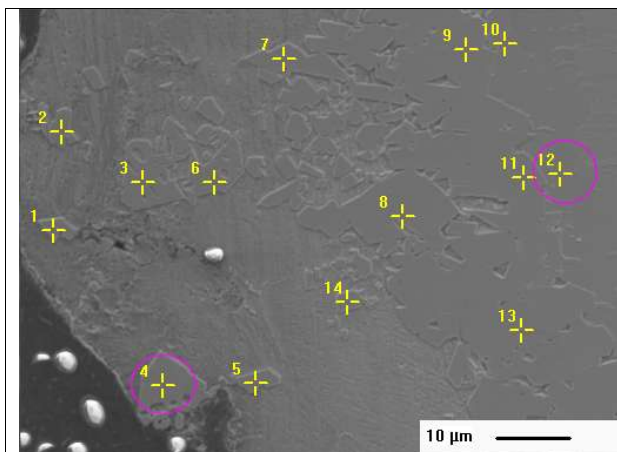


Fig. II.40 : Image MEB du voisinage de la couche de galvanisation du bain 0,25 masse % Al – 0,25 masse % Cr.

Fig. II.40 : Vicinity of the zinc coating of the 0,25 wt% Al – 0,25 wt% Cr bath.

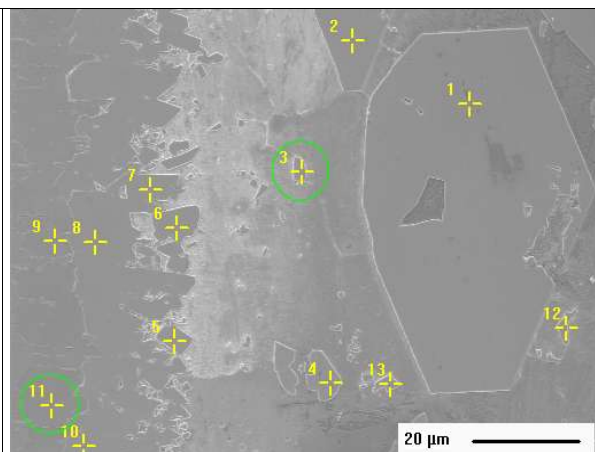


Fig. II.41 : Image MEB du voisinage de la couche de galvanisation du bain 0,25 masse % Al – 0,30 masse % Cr.

Fig. II.41 : Vicinity of the zinc coating of the 0,20 wt% Al – 0,30 wt% Cr bath.

Pour mener cette expérience, 2 plaquettes en fer provenant de 2 bains utilisés lors des galvanisations ont été sélectionnées :

- Bain A : 0,25 masse % Al - 0,25 masse % Cr, Fig. II.40.
- Bain B : 0,20 masse % Al – 0,30 masse % Cr, Fig. II.41.

Le système étudié est donc quaternaire, Fe-Zn-Al-Cr. Une fois galvanisées, les plaquettes sont découpées, polies puis attaquées au Nital pour une observation au MEB de la partie du revêtement en contact avec le zinc. Ce dernier a en effet, été entraîné lors de la sortie de la plaquette du bain. Les phases solides analysées par EDS sont les mattes incorporées dans le revêtement, mais également les mattes, se trouvant à proximité et qui sont en équilibre directe avec la phase liquide.

Les analyses EDS obtenues sont ensuite représentées graphiquement dans la description en 3 dimensions du coin riche du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, Fig. II.42.

Afin de suivre l'évolution de la composition, pour chaque bain, 2 pointés d'analyse situés respectivement dans le revêtement, pointés 12 (bain A) et 11 (bain B), ainsi que dans une matte, pointés 4 (bain A) et 3 (bain B), sont sélectionnés.

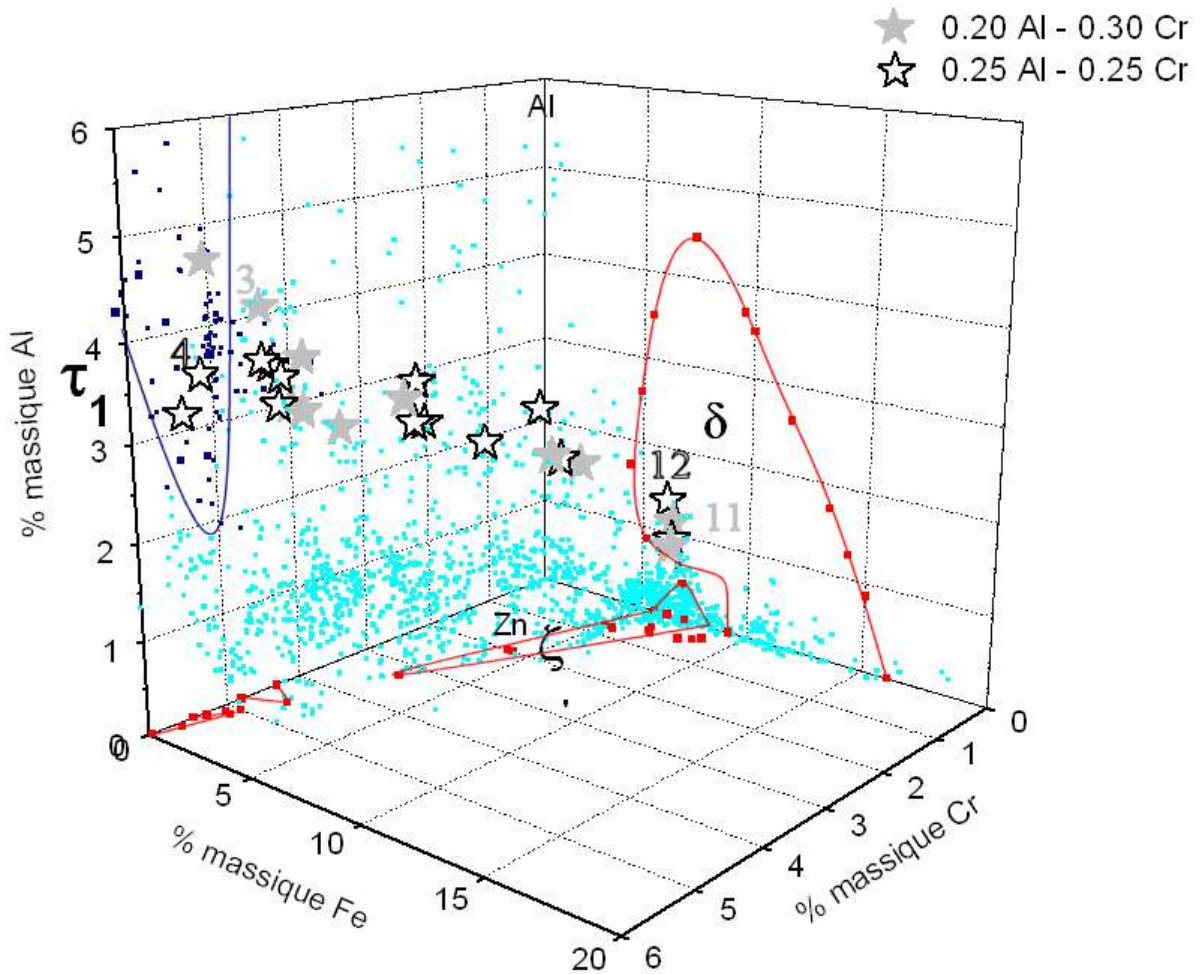


Fig. II.42 : Représentation graphique des analyses EDS des bains 0,25 masse % Al – 0,25 masse % Cr et 0,20 masse % Al – 0,30 masse % Cr dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.
 Fig. II.42 : EDS analyses of 0,25 wt% Al – 0,25 wt% Cr and 0,20 wt% Al – 0,30 wt% baths in the zinc-rich corner of the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

Les points d'analyse, Tab. II.12, localisés dans le revêtement (pointés 12 et 11) sont situés sur le graphique, à proximité du domaine δ riche en chrome. Les analyses des mattes en équilibre avec le liquide (point 4 et 3) sont caractéristiques de la composition de la phase τ_1 .

Bain	Point é	Analyse EDS des mattes (masse %)				Nature des mattes
		Al	Fe	Cr	Zn	
A (0,25 Al-0,25 Cr)	4	3,61	0,91	5,36	90,12	τ_1 riche en Fe
	12	1,38	6,18	0	92,45	δ riche en Al
B (0,20 Al-0,30 Cr)	3	4,22	1,63	4,78	89,37	τ_1 riche en Fe
	11	1,14	6,44	0	92,42	δ riche en Al

Tab. II.12 : Composition des mattes 4 et 12 (bain A) et 3 et 11 (bain B).
 Tab. II.12 : Dross composition, 4 and 12 (bath A) and 3 and 11 (bath B).

Quant aux autres pointés effectués sur les phases solides qui séparent les 2 paires de pointés (4 et 12 (bain A)) et (3 et 11 (bain B)), leur représentation graphique dessine un nuage de points continu qui relie les domaines δ et τ_1 .

Ainsi, la continuité de localisation des mattes observée au MEB se traduit par une continuité de composition analysée par l'EDS. En outre, quelles que soient leur composition et leur localisation par rapport au revêtement, ces mattes sont également de forme et de teinte identiques.

Toujours dans l'optique d'identifier les phases solides δ et τ_1 , les analyses EDS et ICP de bains de galvanisation, saturés en fer et réalisés au LMPGM, ont de nouveau été utilisées :

- Les analyses EDS des phases solides présentes dans ces bains, Tab. II.13, et en équilibre avec le liquide ont été insérées dans le coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460° C, Fig. II.44. Ces analyses concernent, non plus les mattes situées à forte proximité de la couche de galvanisation, mais des mattes entourées exclusivement de zinc liquide. Ce choix doit permettre de comparer l'évolution de la composition de ces mattes, et du zinc liquide correspondant, suivant les bains.
- Les analyses ICP de la phase liquide des bains de galvanisation filtrés ont, quant à elles, été insérées dans la description expérimentale du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460° C, Fig. II.45.

Bain	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Al	0,25	0,20	0,13	0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,25
Cr	0,25	0,30	0,07	0,20	0,03	0,07	0,20	0,25	0,30

Tab. II.13 : Composition en Al et en Cr en masse % des bains de galvanisation utilisés pour la comparaison entre les phases δ et τ_1 .

Tab. II.13 : Composition in Al and Cr in wt% of the galvanizing baths used for the comparison between the δ and τ_1 phases.

V.3.4.3 Les analyses EDS :

Les analyses EDS des mattes présentes dans les bains, forment un nuage continu, correspondant au domaine d'existence des phases δ et τ_1 , suivant leur teneur en chrome et en fer. Ainsi, les bains à faible teneur initiale en chrome, bains E et F, ont formé des mattes δ riches en Cr. A l'opposé, les bains, H et A, dont la composition initiale était marquée par un chrome plus élevé, > 0,20 masse %, ont donné des mattes identifiées comme τ_1 riches en fer.

En outre, la projection de ces analyses chimiques dans le plan Al-Cr-Zn, ronds roses, met en évidence une concentration de points dans une zone étroite et continue, révélant ainsi une substitution entre le chrome et le fer pour les phases δ et τ_1 .

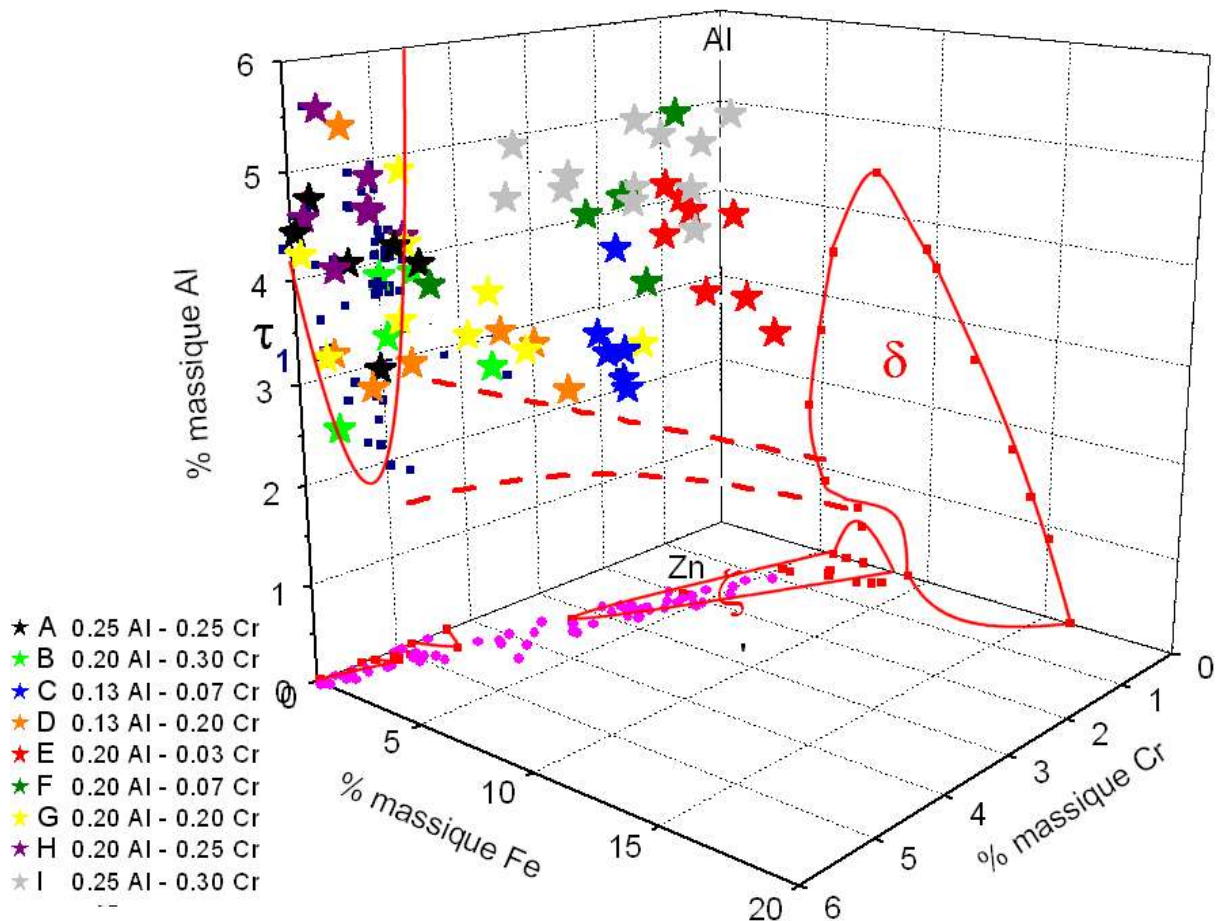


Fig. II.43 : Coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C avec les analyses EDS des mattes des bords de galvanisation.

Fig. II.43 : Zinc-rich corner of the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C with the EDS analysis of the drosses from the galvanizing bath.

V.3.4.4 Les analyses ICP :

La deuxième partie de l'étude des bords de galvanisation, consiste à introduire les analyses ICP des bords filtrés dans la description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Plusieurs observations peuvent être faites :

- Les points d'analyse situés à proximité du domaine τ_1 riche en fer (bains H et A) sont en équilibre avec un liquide dont la teneur en fer est faible, respectivement 0,002 et 0,0032 masse %.
- A l'inverse les points d'analyses EDS, localisés au voisinage du domaine δ riche en chrome, bain E, sont en équilibre avec un liquide plus riche en fer, 0,009 masse %.
- Bien que dans les bords D et G, il y ait formation de mattes proches du domaine τ_1 , il y a également précipitation de mattes plus riches en fer (≈ 5 masse %) et plus pauvres en Cr (entre 3 et 4 masse %) dont la composition est proche de celle des mattes du bain C. Cependant, la teneur en fer de la phase liquide de ce bain C est plus élevée (0,077 masse

%) que celle de la phase liquide des bains D et G, respectivement 0,0038 et 0,0042 masse %.

Ces observations permettent de mettre en évidence que les différences de teneur en fer des phases liquides, révélées par l'analyse ICP des bains filtrés, ne renvoient pas à des différences de composition des mattes correspondantes. Ceci confirme l'hypothèse d'une surface unique du liquidus en équilibre avec une solution solide dont la composition dans le diagramme quaternaire s'étend de δ à τ_1 .

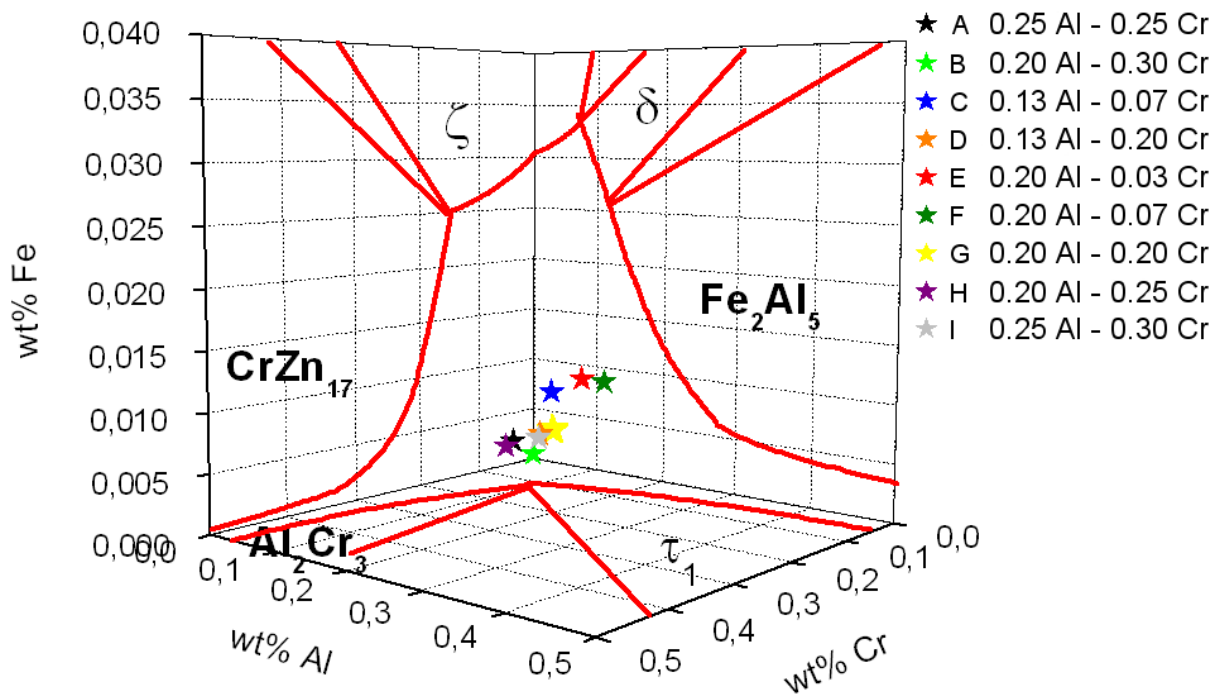


Fig. II.44 : Analyses ICP de la phase liquide des bains de galvanisation dans la description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. II.44 : ICP analysis of liquid phase of the galvanizing bath, in the liquidus of Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

Le regroupement de la totalité des analyses ICP de la phase liquide, issues des tests UMICORE I et II, et des différentes galvanisations, permet une description du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C plus aboutie sans toutefois être achevée, Fig. II.45. En effet, les manipulations effectuées dans le système quaternaire, se sont plus particulièrement intéressées à des variations de teneurs en aluminium et en fer qui sont usuellement utilisées en galvanisation.

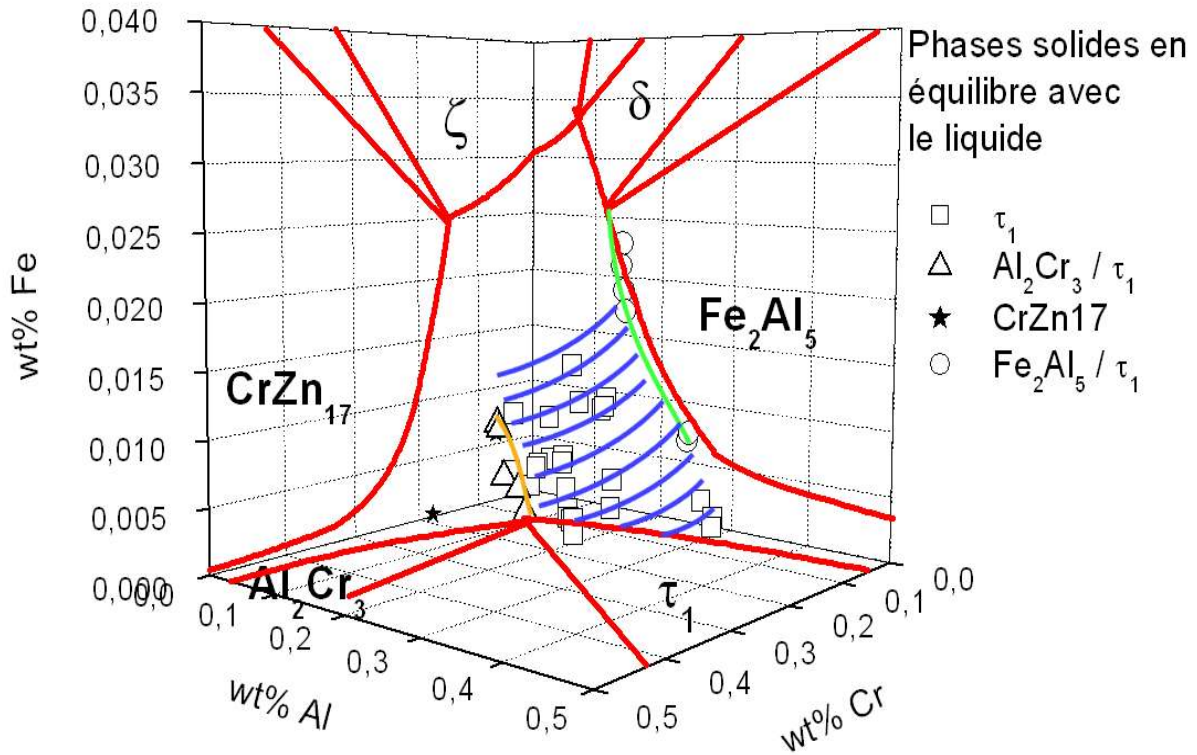


Fig. II.45 : Description du liquidus expérimental du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.
 Fig. II.45 : *Experimental liquidus of the Fe-Zn-Cr-Al system at 460°C.*

Ainsi la surface du liquidus, du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, en équilibre avec δ (τ_1) est large et entourée par les surfaces en équilibre avec les composés intermétalliques $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ et Fe_2Al_5 . Cette phase δ (τ_1) semble donc être prédominante pour des teneurs en aluminium variant entre 0,15 et 0,20 masse %. En effet, à partir d'un équilibre entre le zinc liquide et la phase Fe_2Al_5 , dès lors qu'une faible quantité de chrome est ajoutée, la solubilité en chrome du liquide et de Fe_2Al_5 est respectivement de 0,04 et 0,4 masse %, la phase δ (τ_1) précipite. Cette dernière, dont la teneur en chrome varie de 5 à 7 masse %, se trouve en équilibre avec un liquide pouvant contenir jusqu'à environ 0,2 masse % en chrome. Enfin, pour des teneurs en fer dans le liquide inférieures à 0,010 masse %, l'addition de chrome finit par provoquer la précipitation d' $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$.

Cette description expérimentale du liquidus montre que dans le cas de la galvanisation, c'est-à-dire pour des teneurs en aluminium oscillant entre 0,135 et 0,20 masse % l'ajout de chrome dans les bains de galvanisation va inévitablement entraîner dans un premier temps, la précipitation de phase δ (τ_1) sous forme de mattes en équilibre direct avec le liquide, ou à l'intérieur même de la couche d'inhibition en équilibre avec la phase Fe_2Al_5 .

Toutefois, suivant la quantité de chrome ajouté au bain, et suivant la teneur initiale en aluminium, de nouvelles phases solides peuvent également précipiter : $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, CrZn_{17} , et ζ .

Chapitre III

La modélisation thermochimique
des différents systèmes
binaires, ternaires et quaternaire

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

I. La modélisation thermochimique par Thermo-Calc :	100
I.1 Présentation :	100
I.2 L'optimisation :	101
I.3 Les formalismes thermodynamiques :	102
I.3.1 Les éléments purs :	102
I.3.2 Les solutions :	103
I.3.3 Les composés stœchiométriques :	104
I.4 Les données expérimentales :	105
I.5 Construction des bases de données :	105
I.5.1 Le fichier SETUP :	105
I.5.2 Le fichier POP [2003Luk] :	106
II. Optimisations :	107
II.1 Les diagrammes binaires :	107
II.1.1 Al-Cr [2001Dup] :	107
II.1.2 Cr-Zn [2003Reu1] :	108
II.1.3 Al-Zn :	109
II.1.4 Fe-Zn :	110
II.2 Les diagrammes ternaires :	110
II.2.1 Fe-Zn-Al :	111
II.2.1.1 Le diagramme de phases :	111
II.2.1.2 Le liquidus :	112
II.2.2 Fe-Cr-Zn :	113
II.2.2.1 Travail préparatoire :	114
II.2.2.2 Le diagramme de phases :	115
II.2.2.3 Le liquidus :	116
II.2.3 Al-Cr-Zn :	117
II.2.3.1 Travail préparatoire :	118
II.2.3.2 Le diagramme de phases :	119
II.2.3.3 Le liquidus :	120
II.3 Le diagramme quaternaire :	122
II.3.1 Fe-Zn-Al-Cr :	122
II.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux :	124

I. La modélisation thermochimique par Thermo-Calc :

Le recours à la modélisation trouve son utilité dans la nécessité de caractériser des systèmes thermodynamiques complexes du fait de leur nombre élevé de constituants. Dans notre cas, la description du système thermodynamique Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, s'est effectuée grâce à l'optimisation de l'enthalpie libre des différentes phases de ce système, à l'aide du module PARROT du logiciel Thermo-Calc. Le principal avantage de l'optimisation thermodynamique par Thermo-Calc, réside dans la possibilité d'aboutir à la description de diagrammes de phases de systèmes définis, à partir d'informations expérimentales restreintes.

I.1 Présentation :

Thermo-Calc est un logiciel de simulations thermodynamiques polyvalent développé en 1981 notamment par le professeur Bo Sundman du Royal Institute of Technology de Stockholm. Thermo-Calc peut également manipuler de nombreux modèles et formalismes thermodynamiques [1985Sun] dont celui de Redlich-Kister, utilisé dans la modélisation de l'enthalpie libre d'excès des solutions désordonnées liquides ou solides. En outre, Thermo-Calc est capable de décrire les phases solides ordonnées grâce au modèle dit "en sous-réseaux" développé par Hillert et Staffanson [1997An1].

Ce logiciel, dans le cadre de systèmes d'alliages, est utilisé pour calculer :

- Les diagrammes de phases.
- Des données thermodynamiques comme l'enthalpie, la capacité calorifique et les activités.
- Les simulations de solidification avec le modèle de Scheil-Gulliver pour les diagrammes de solidification temps/température.
- Les diagrammes de Pourbaix.

Les calculs opérés par Thermo-Calc, pour la construction des diagrammes de phases, reposent sur la minimisation des énergies de Gibbs. Ces calculs nécessitent toutefois l'utilisation de bases de données regroupant les descriptions thermodynamiques des phases en équilibres dans le système sélectionné. Actuellement il existe différents types de bases de données suivant la nature des phases modélisées. Certaines bases de données sont comprises dans le logiciel comme la banque SSOL qui compile les données S.G.T.E. (Scientific Group Thermodata in Europe) qui contient des valeurs thermodynamiques de composés stoechiométriques et de solutions solides. D'autres bases de données, plus spécifiques, existent aussi et portent sur les alliages métalliques (IRSID), les aciers, ou les céramiques. Cependant pour les systèmes vierges de toute investigation, l'utilisateur de Thermo-Calc peut élaborer sa propre base en optimisant les paramètres thermodynamiques. Cette opération requiert le traitement de données expérimentales par le module PARROT de Thermo-Calc.

1.2 L'optimisation :

L'optimisation d'un système multiphasé a pour objectif de déterminer les variables ajustables des formalismes mathématiques utilisés dans la description de l'enthalpie libre des phases, afin d'être la plus fidèle aux résultats expérimentaux. Pour notre étude, l'objectif final est de nous permettre, grâce au module PARROT [2003Luk], d'optimiser le diagramme de phases du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. De la même manière que la description expérimentale, avant de commencer toute optimisation du système quaternaire, il est nécessaire de débiter les optimisations par les diagrammes de phases ternaires inconnus : les systèmes Fe-Cr-Zn et Al-Cr-Zn à 460°C. Chaque optimisation sera ensuite validée par la description expérimentale correspondant.

L'ensemble des calculs et des optimisations a été effectué à pression constante ($p = 101\,325$ Pa) et à une température de 460°C (733 K) à l'aide du module PARROT. L'ensemble des valeurs optimisées se trouve en annexes.

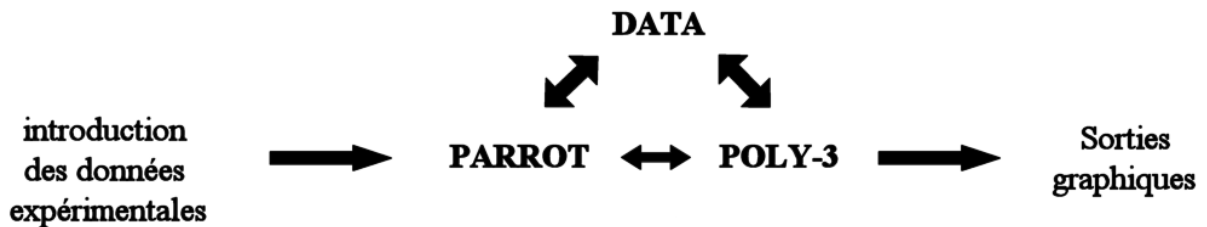


Fig. III.1 : Schéma d'utilisation du logiciel Thermo-Calc.

Fig. III.1 : Schematic of use of the Thermo-Calc software.

L'optimisation est effectuée en plusieurs étapes et en interaction entre 3 modules de Thermo-Calc, comme indiqué dans la Fig. III.1 :

- Le module PARROT peut travailler avec différents types de données expérimentales (T° de fusion, C_p , composition chimique), afin d'optimiser les paramètres ajustables des modèles utilisés dans la description des phases. Les données expérimentales, utilisées durant notre étude, sont exclusivement des compositions chimiques des phases en équilibre, analysées par EDS, pour les phases solides, et par ICP, pour la phase liquide. L'optimisation du diagramme par le module PARROT se fait par la minimisation de la somme des carrés et la description du liquidus par le formalisme de Redlich-Kister.
- La gestion des différentes bases de données se fait à l'aide du module DATA. Ces bases de données regroupent les informations utilisées lors de la description d'une phase qui a été modélisée.
- Les calculs d'équilibres sont réalisés dans le module POLY-3. Ce dernier permet de calculer les variations de toutes les grandeurs thermodynamiques du système, et les différents types de diagrammes de phases qui en résultent. Les sorties graphiques se font à partir d'un sous module appelé POST.

L'utilisation du module PARROT nécessite, cependant l'élaboration de deux fichiers. Ainsi, les analyses chimiques des phases solides et liquide en équilibre, sont regroupées dans un premier fichier d'expériences, le fichier POP. Un second fichier, appelé fichier SETUP, est élaboré et comprend les informations thermodynamiques et cristallographiques des différentes phases du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°.

Ainsi pour chaque nouveau composé intermétallique, un système de substitution en sous réseaux a été élaboré en tenant compte de la description expérimentale des phases solides. Les équilibres entre phases présentes dans le fichier d'expériences sont pondérés suivant la pertinence des valeurs introduites, puis rentrés un par un dans le module PARROT. Ce dernier optimise ensuite par itérations successives les enthalpies libres de formation à 460°C de chaque nouvelle phase introduite.

Les diagrammes Fe-Cr-Zn et Al-Cr-Zn sont optimisés à 460°C dans leur ensemble en tenant compte des solubilités dans les composés intermétalliques binaires, de l'extension des domaines ternaires, puis des différents équilibres entre le zinc liquide et les phases solides.

1.3 Les formalismes thermodynamiques :

Thermo-Calc utilise différents formalismes thermodynamiques [2001Hil] suivant la structure de la phase à modéliser. L'ensemble des modèles [1997Ans2], adoptés dans la caractérisation des différentes phases intervenant dans les équilibres observés dans le chapitre II, sont décrits dans ce paragraphe.

1.3.1 Les éléments purs :

Devant l'absence de toute échelle absolue d'enthalpie, contrairement à l'entropie, il est important qu'un état de référence soit défini dans la description de l'enthalpie libre. Ainsi, pour l'ensemble des calculs d'équilibre, l'état de référence d'un élément i , i pouvant être du Fe, du Zn, de l'Al ou du Cr, correspond à son état standard de référence Φ (Standard Element Reference). Ce dernier est défini pour la structure de la phase stable (liquide, Cubique à Faces Centrées, Hexagonale Compacte), sous une pression P° de 10^5 Pa et à la température T de 298.15 K. A un élément dans son état standard de référence (SER) est associée une enthalpie $^\circ H_i^\Phi(298,15)$ qui représente l'enthalpie de formation du constituant i à 298,15 K à partir de ses éléments pris dans leur état standard de référence. Pour un équilibre donné, l'état de référence de l'élément i est considéré à la température T de l'équilibre. Une enthalpie libre GHSE*R* i est donc ajoutée afin de corriger l'enthalpie libre molaire de i de cette différence de température.

$$GHSE*R* $i = {}^\circ G_i^\Phi(T) - {}^\circ H_i^\Phi(298,15)$$$

$$\text{avec } {}^\circ G_i^\Phi(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + hT^{-9}$$

L'entropie absolue ainsi que la capacité calorifique sont obtenues respectivement à partir des dérivées premières et secondes de GHSE*R* i par rapport à la température. L'optimisation des valeurs expérimentales de mesures de C_p détermine alors les coefficients c , d , e , f , g et h .

Cette description permet, en outre, la représentation des phases solides et liquides, au voisinage du point de fusion, dans leur état métastable.

Ainsi pour notre système quaternaire, les énergies libres des éléments fer, zinc, aluminium et du chrome dans leur état de référence sont :

$$GHSEFFE = G_{Fe}^{bcc} (T) - H_{Fe}^{SER}$$

$$GHSEFZN = G_{Zn}^{hcp} (T) - H_{Zn}^{SER}$$

$$GHSEFAL = G_{Al}^{fcc} (T) - H_{Al}^{SER}$$

$$GHSEFCR = G_{Cr}^{bcc} (T) - H_{Cr}^{SER}$$

Pour notre étude, les énergies de Gibbs proviennent des données S.G.T.E. de [1991Din].

I.3.2 Les solutions :

L'enthalpie libre pour les différents types de solution ϕ , s'écrit sous la forme de 3 termes :

$$G\phi = G^{\phi, \text{réf}} + G^{\phi, \text{id}} + G^{\phi, \text{ex}}$$

Avec :

- $G^{\phi, \text{réf}}$, l'enthalpie libre de référence de la phase ϕ . Cette enthalpie libre désigne la somme des enthalpies libres des différents constituants i purs représentatifs de la situation avant mélange.
- $G^{\phi, \text{id}}$, l'enthalpie libre de mélange idéal qui désigne une absence d'interactions énergétiques entre les constituants i . L'unique contribution est alors l'entropie de configuration correspondant au désordre maximum.
- $G^{\phi, \text{ex}}$, l'enthalpie libre d'excès de mélange. Ce terme définit l'écart de l'enthalpie libre de mélange par rapport au mélange idéal, et tient compte des interactions énergétiques répulsives (enthalpie de mélange $H^{\text{mél}} > 0$) ou attractives (enthalpie de mélange $H^{\text{mél}} < 0$) entre les différents constituants.

Alors que les deux premiers termes, $G^{\phi, \text{réf}}$ et $G^{\phi, \text{id}}$, sont parfaitement définis suivant le type de solution, le terme d'excès, $G^{\phi, \text{ex}}$, peut se décrire suivant différents modèles qui impliquent un formalisme thermodynamique ainsi qu'une détermination des coefficients ajustables appropriés.

Dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, les solutions sont considérées comme désordonnées de substitution, les enthalpies libres molaires de référence et d'idéalité s'écrivent alors :

$$G^{\phi, \text{réf}} = \sum_i x_i G_i^{\phi}$$

et

$$G^{\phi, \text{id}} = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Dans le cadre de notre optimisation, la description du terme d'excès est faite à partir d'un développement polynomial de Redlich-Kister [1948Red] de la forme, pour une solution binaire (i, j) :

$$G^{\phi, \text{ex}} = x_i x_j \sum_v L_{i,j}^{v,\phi} (x_i - x_j)^v$$

$L_{i,j}^{v,\phi}$ étant un paramètre d'interaction binaire entre les éléments i et j dans la phase ϕ . Ce paramètre dépend du degré de développement v (entier positif) du polynôme, et est en général une fonction linéaire de la température :

$$L_{i,j}^{v,\phi} = a_{i,j}^v + b_{i,j}^v T$$

I.3.3 Les composés stœchiométriques :

L'énergie libre molaire de formation d'un alliage binaire i_{mj_p} s'exprime sous la forme :

$${}^{\circ}G_m^{i_{mj_p}}(T) = G_m^{i_{mj_p}}(T) - mH_i^{\text{SER}} - pH_j^{\text{SER}}$$

$${}^{\circ}G_m^{i_{mj_p}}(T) = mGH^{\text{SER}}_i + pH^{\text{SER}}_j + \Delta_f G^{i_{mj_p}}$$

Où le terme $\Delta_f G^{i_{mj_p}}$ représente l'énergie libre molaire de formation du composé intermétallique i_{mj_p} .

$$\Delta_f G^{i_{mj_p}} = \Delta_f H^{i_{mj_p}} - T\Delta_f S^{i_{mj_p}}$$

En raison de l'absence de toute mesure expérimentale réalisée à des températures autres que celle de 460°C, la loi de Neumann-Kopp a été appliquée sur les capacités calorifique. De ce fait, les termes enthalpiques $\Delta_f H^{i_{mj_p}}$ et entropiques $\Delta_f S^{i_{mj_p}}$ sont considérés comme indépendants de la température.

1.4 Les données expérimentales :

Il existe deux catégories de données expérimentales utilisables par Thermo-Calc pour l'optimisation de diagrammes de phases :

- Les grandeurs thermodynamiques, qui peuvent être les potentiels chimiques, les enthalpies de formation ou de réaction, ou les chaleurs spécifiques. Elles présentent alors l'avantage d'être directement reliées aux grandeurs qui sont modélisées, l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique.
- Les données diagrammatiques, issues comme leur nom l'indique des diagrammes de phases et qui décrivent les équilibres entre plusieurs phases. Ces données sont largement répandues dans la littérature car facilement accessibles d'un point de vue expérimental. Ces informations peuvent être de différentes natures : mesures d'analyses thermiques, analyses métallographiques, analyses microsondes, analyses structurales de type diffraction des rayons X. Durant notre optimisation ce sont les données expérimentales diagrammatiques qui ont été utilisées et plus particulièrement les analyses chimique EDS, pour les phases solides, et ICP, pour la phase liquide, ainsi que des informations d'origine cristallographiques provenant de la diffraction des rayons X.

1.5 Construction des bases de données :

1.5.1 Le fichier SETUP :

Ce fichier SETUP regroupe les descriptions thermodynamiques et cristallographiques des phases présentes dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Chacune des phases est définie par :

- Les éléments qui la composent, dans notre cas le fer, le zinc, l'aluminium et le chrome.
- Le mode de substitution entre les différents éléments. Les diagrammes de phase expérimentaux des systèmes ternaires et quaternaire à 460°C, nous ont ainsi permis de déterminer les modes de substitution pour chacune des nouvelles phases observées et analysées. Pour simplifier les calculs, les substitutions sont limitées à 2 éléments pour l'optimisation des ternaires et à 3 pour le quaternaire.
- La solubilité en éléments des différentes phases, c'est-à-dire la teneur maximale d'un élément que peut contenir une phase. Cette information nous est également fournie par les diagrammes de phases expérimentales.

A l'inverse des phases des diagrammes déjà étudiés, les phases solides des diagrammes ternaires Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn ainsi que du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr ont une énergie de Gibbs inconnue. L'objectif de l'optimisation est de déterminer l'énergie libre de formation. Pour chaque nouveau composé intermétallique, l'énergie de Gibbs est alors scindée en deux variables : v_i le terme enthalpique, et v_{i+1} le terme entropique. Le travail de PARROT, consiste à optimiser ces 2 variables pour chacune des phases solides par l'introduction

pondérée d'équilibres thermodynamiques entre phases, solides et/ou liquide, dont la composition a été déterminée par analyses chimiques (EDS et/ou ICP).

Exemple de description dans le fichier SETUP de la phase δ (τ_1)

```
(1) PHASE DELTA1 % 3 .295 .125 .58 !
(2) CONSTITUENT DELTA1 :AL,ZN : FE,CR,AL : ZN : !
(3) PARAMETER G(DELTA1,AL,ZN:FE:ZN;0) 298.14 -51480; 3000 N !
(4) PARAMETER G(DELTA1,AL:CR:ZN;0) 2.98150E+02 v1+.295*GHSERAL#
+.125*GHSERCR#+.58*GHSERZN#; 6.00000E+03 N REF294 !
(5) PARAMETER G(DELTA1,ZN:CR:ZN;0) 2.98140E+02 +v2+.125*GHSERCR#
+.875*GHSERZN#; 3.00000E+03 N REF0 !
```

- (1) La phase solide δ est introduite. Le premier chiffre indique le nombre de sous-réseaux appliqué à cette phase, les trois derniers chiffres indiquent la teneur atomique respective de chaque sous-réseaux.
- (2) Cette ligne insère les éléments présents dans chaque sous-réseaux.
- (3) Cette ligne introduit le paramètre d'interaction $L_{i,j}^{v,\phi}$, ici $L_{Al,Fe,Zn}^{0,\delta}$.
- (4) Cette ligne introduit la variable enthalpique $v1$ qui doit être optimisée pour la description de la phase δ riche en chrome et en aluminium dans le système ternaire Al-Cr-Zn.
- (5) Cette ligne introduit la variable enthalpique $v2$ qui doit être optimisée pour la description de la phase δ riche en chrome et en aluminium dans le système ternaire Cr-Zn.

Pour la constitution du fichier SETUP il est important d'avoir au départ une description réaliste des phases inconnues (mode de substitution, nombre de sous réseaux) afin d'obtenir des résultats les plus satisfaisants possible avec Thermo-Calc, et les plus proches de l'expérimental.

Après solidification à l'air libre, les analyses chimiques effectuées par EDS ou ICP sont considérées comme représentatives des compositions à la température de galvanisation à 460°C.

I.5.2 Le fichier POP [2003Luk] :

Le fichier POP est constitué de sous-groupes correspondant aux équilibres entre phases observés et analysés. Chaque sous-groupe comprend :

- L'introduction des éléments présents dans les phases participant à l'équilibre.
- Les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les équilibres, à savoir une température de 460°C (733 K), une pression de 1 atmosphère.
- Les différentes valeurs des compositions chimiques en pourcentage atomique des phases en équilibre. Chaque valeur est introduite avec une incertitude de mesure qui est de 1 masse % pour la technique par EDS et de 0,0005 masse % pour l'ICP.

Un exemple de sous-groupe correspondant à un équilibre liquide / δ :

- (1) CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 10, 1
- (2) CHANGE_STATUS COMPONENT VA AL CR ZN = ENTERED
- (3) CHANGE_STATUS PHASE LIQ, DELTA1=FIX 1
- (4) SET-CONDITION T=733, P=P0 x(LIQ,AL)=.0029
- (5) EXPERIMENT X(LIQ,CR)=.00251:DX
- (6) EXPERIMENT X(DELTA1,AL)=.1026:DX X(DELTA1,CR)=.125:DX

La commande CREATE NEW EQUILIBRIUM, (1), définit le numéro de l'équilibre ainsi que son incrément. C'est ensuite ce numéro qui sera utilisé pour faire appel à cet équilibre lors de l'optimisation sous le module PARROT. Ce numéro est suivi par un chiffre qui désigne le code d'initialisation. Le chiffre "1" signifie que tous les constituants sont pris en compte dans les calculs de thermo-Calc mais que l'ensemble des phases sont "suspendues", c'est-à-dire qu'elles ne rentrent pas dans les calculs.

La commande CHANGE_STATUS, (2) et (3), permet de choisir les éléments, CHANGE_STATUS COMPONENT, ou les phases, CHANGE_STATUS PHASE, qui interviennent dans l'équilibre de phases calculé. Ainsi, les phases qui interviennent dans l'équilibre, et qui étaient auparavant suspendues, sont sélectionnées pour être intégrées dans les calculs. L'opération consistant à suspendre la totalité des phases puis à entrer les phases intervenant dans l'équilibre, a pour but de simplifier les calculs.

La commande SET-CONDITION, (4), définit les conditions expérimentales de l'équilibre, température, pression et composition.

La commande EXPERIMENT, (5) et (6), permet d'introduire les données expérimentales provenant des analyses ICP ou EDS. Le "DX" correspond à l'incertitude liée à la technique d'analyse, elle est de 1 masse % pour l'EDS.

Les fichiers POP sont ensuite compilés par le module PARROT avec la fichier SETUP pour donner un fichier *.PAR utilisé pour l'optimisation.

II. Optimisations :

II.1 Les diagrammes binaires :

II.1.1 Al-Cr [2001Dup] :

L'optimisation du diagramme de phases du système Al-Cr, Fig. III.2, donne des résultats satisfaisants. Les 6 composés intermétalliques, Al_7Cr ou $Al_{13}Cr_2$, $Al_{11}Cr_2$, Al_4Cr , Al_9Cr_4 , Al_8Cr_5 et $AlCr_2$ sont décrits à 460°C ainsi que les différentes transformations de phases données par le diagramme binaire proposé par Koster [1963Kos].

Remarque : D'après le diagramme de phases Al-Cr, la composition de la phase $Al_2Cr_3Zn_x$ correspondrait à la composition de l'eutectoïde à 870°C. Toutefois nos observations de cette phase au MEB, ne nous ont pas permis d'identifier un constituant eutectique.

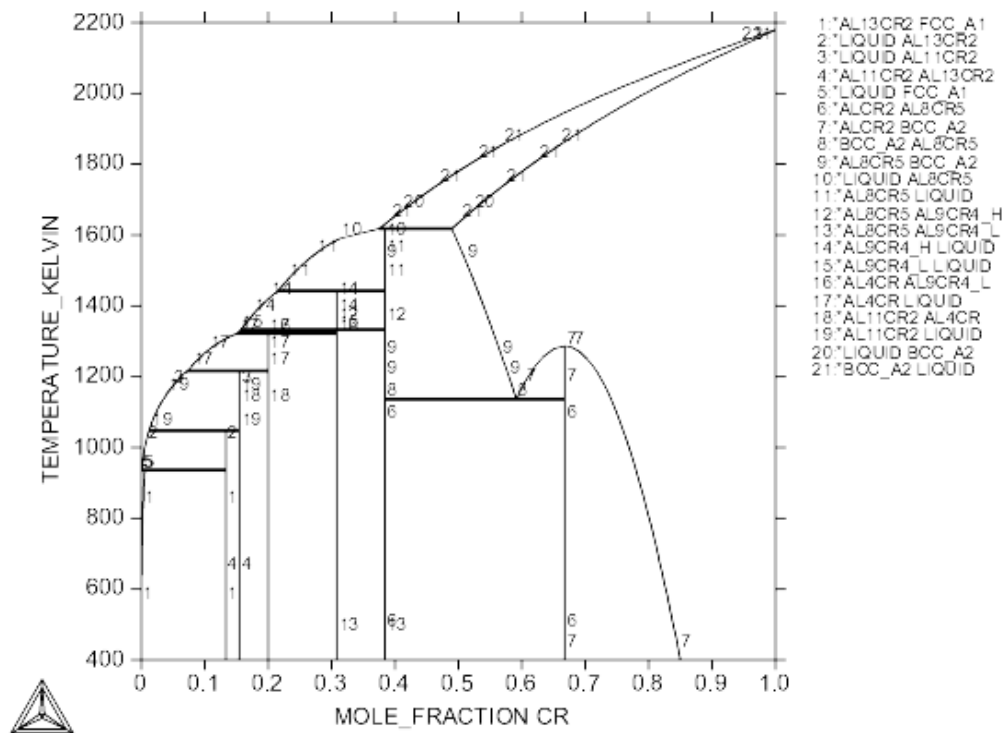


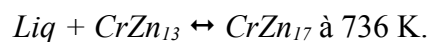
Fig. III.2 : Optimisation du diagramme de phases du système Al-Cr.

Fig. III.2 : Optimization of the phase diagram in the Al-Cr system.

II.1.2 Cr-Zn [2003Reu1] :

L'optimisation du diagramme binaire Cr-Zn, Fig. III.3, proposé par Reumont [2002Reu], permet de retrouver le liquide en équilibre avec $CrZn_{13}$ et $CrZn_{17}$, conformément aux résultats expérimentaux ainsi que les transformations de phases suivantes :

_ Péritectiques, $Liq + Cr \leftrightarrow CrZn_{13}$ à 754 K et



_ Eutectique, $Liq \leftrightarrow CrZn_{17} + \eta$ à 691 K.

A 460°C (733 K), la phase liquide est en équilibre avec le composé intermétallique $CrZn_{17}$.

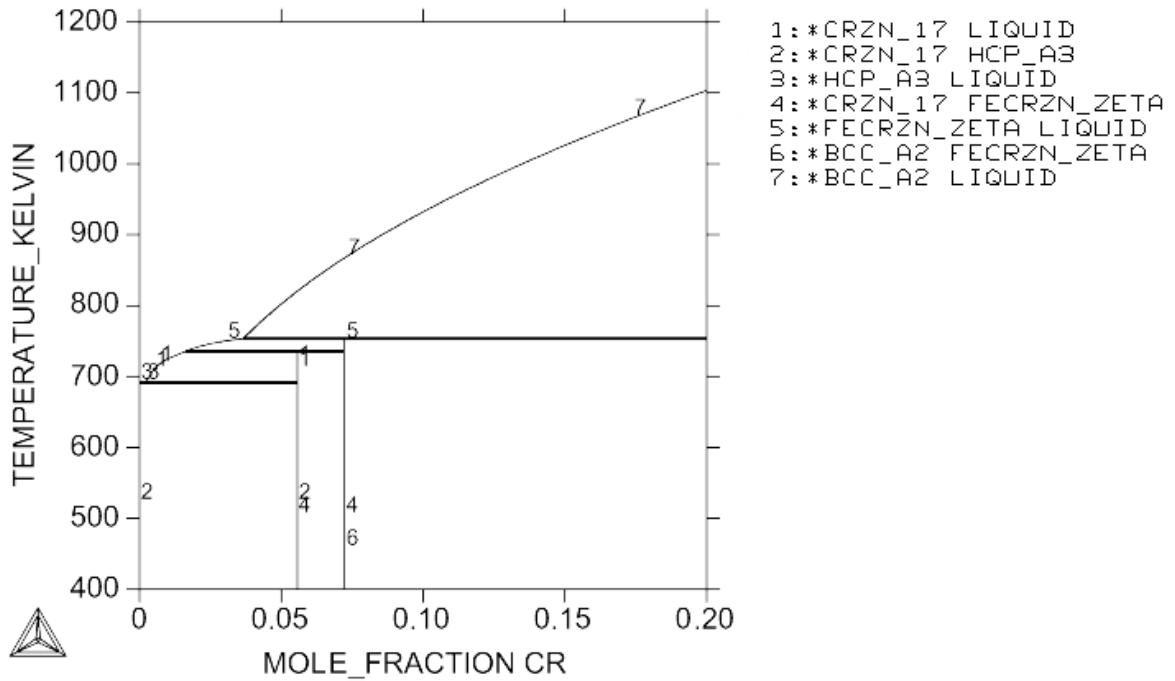


Fig. III. 3 : Optimisation du coin riche en zinc du diagramme de phases du système Cr-Zn.

Fig. III.3 : Optimization of the zinc-rich corner of the phase diagram in the Cr-Zn system.

II.1.3 Al-Zn :

L'optimisation du diagramme de phases du système Al-Zn (Fig. III.4) permet de retrouver une description proche du diagramme expérimental.

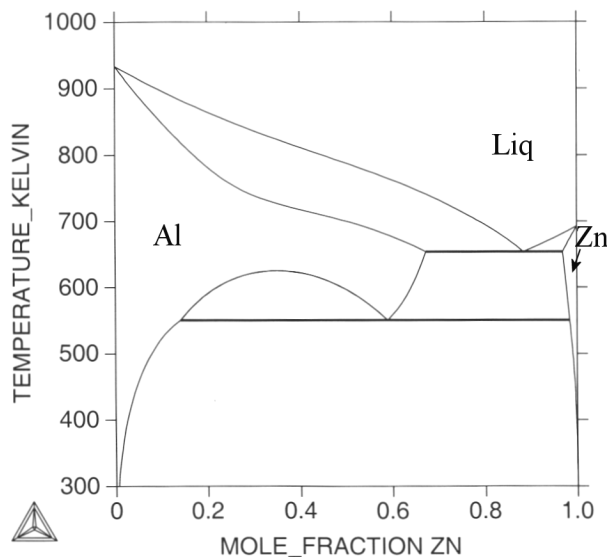


Fig. III.4 : Optimisation du diagramme de phases du système Al-Zn.

Fig. III.4 : Optimization of the phase diagram in the Al-Zn system.

Ainsi à la température de galvanisation, 460°C, il n'y a pas formation de composés intermétalliques Al-Zn. De plus, à cette température la solubilité en aluminium de la phase zinc liquide atteint près de 40 at.%.

II.1.4 Fe-Zn :

Dans le diagramme Fe-Zn, Fig. III.5, les quatre composés intermétalliques ζ , δ , Γ_1 et Γ_2 , sont considérés comme stoechiométriques. Les paramètres d'interaction binaires entre le fer et le zinc dans le liquide, dans la phase hcp η , ainsi que l'énergie de Gibbs de formation des composés intermétalliques Fe-Zn ont été optimisés en utilisant les différentes solubilités du fer dans le liquide et les activités du zinc à différentes températures.

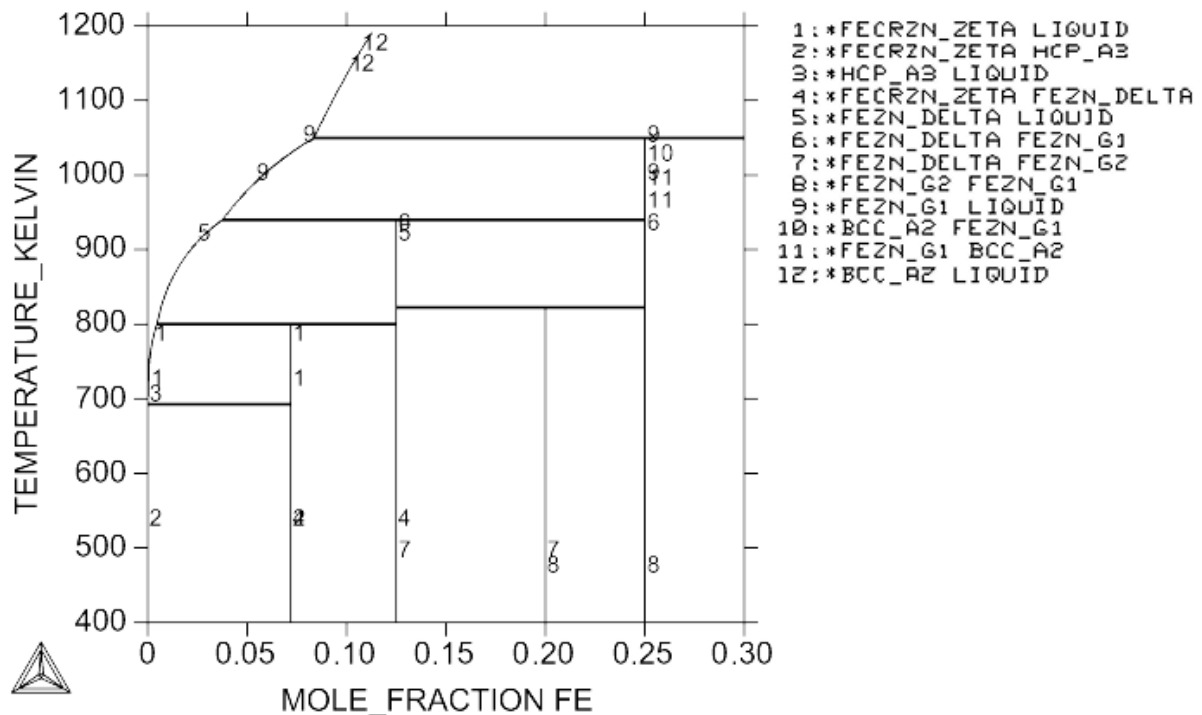


Fig. III.5 : Optimisation du coin riche en zinc du diagramme de phases du système Fe-Zn.

Fig. III.5 : Optimization of the zinc-rich corner of the phase diagram in the Fe-Zn system.

A 460°C, la phase liquide se retrouve en équilibre avec le composé intermétallique ζ , les trois autres phases solides sont également présentes et en équilibre entre elles à cette température. A noter le calcul de ce système binaire Fe-Zn par [2001Su] qui introduit une description non stoechiométrique des composés intermétalliques.

II.2 Les diagrammes ternaires :

L'optimisation par PARROT des diagrammes ternaires Fe-Zn-Al, Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn à 460°C, est primordiale pour l'optimisation finale du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. En effet, les bases de données ainsi élaborées pour calculer ces 3 diagrammes de phases sont ensuite reprises dans une dernière base de données afin de décrire les phases unaires, binaires et ternaires comprenant les éléments fer, zinc, aluminium ou chrome. Cette *database* sera ensuite complétée par la description thermodynamique des phases quaternaires. Ces dernières peuvent être de 2 natures :

- Soit une phase solide ternaire déjà décrite, mais qui possède une solubilité dans un quatrième élément, comme le composé intermétallique Fe_2Al_5 dont la solubilité en zinc est de 20 masse % et en chrome de 0,4 masse %.
- Soit un nouveau composé intermétallique exclusivement quaternaire à 460°C. Cependant, durant nos investigations dans le système Fe-Zn-Al-Cr aucune phase exclusivement quaternaire n'a été mise en évidence.

Des 3 diagrammes de phases ternaires seul le Fe-Zn-Al n'a pas été optimisé au sein du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux de Lille. La description de ternaire de [2001Dav] a donc été acceptée, en simplifiant toutefois les données afin d'obtenir une description stœchiométrique des composés binaires Fe-Zn-Al.

Dans le cadre de notre étude qui porte sur les équilibres solides/liquide dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, ce sont surtout les descriptions du liquidus et du coin riche en zinc des systèmes ternaires et quaternaire qui nous intéressent. Pour l'étude des liquidus, les compositions en fer, aluminium et chrome ne dépassent pas les 0,5 masse % afin de donner une description qui reste dans les conditions expérimentales avec en galvanisation une teneur en aluminium qui varie entre 0,15 et 0,20 masse %.

II.2.1 Fe-Zn-Al :

II.2.1.1 Le diagramme de phases :

L'optimisation du diagramme Fe-Zn-Al à 460°C a été réalisée par [2001Dav]. Le diagramme optimisé dans sa totalité, Fig. III.6, permet de retrouver les composés intermétalliques décrits expérimentalement : $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ (FeAl_3), Fe_2Al_5 , FeAl_2 , Fe_4Al_5 (FeAl), Γ , δ , ζ et la phase liquide.

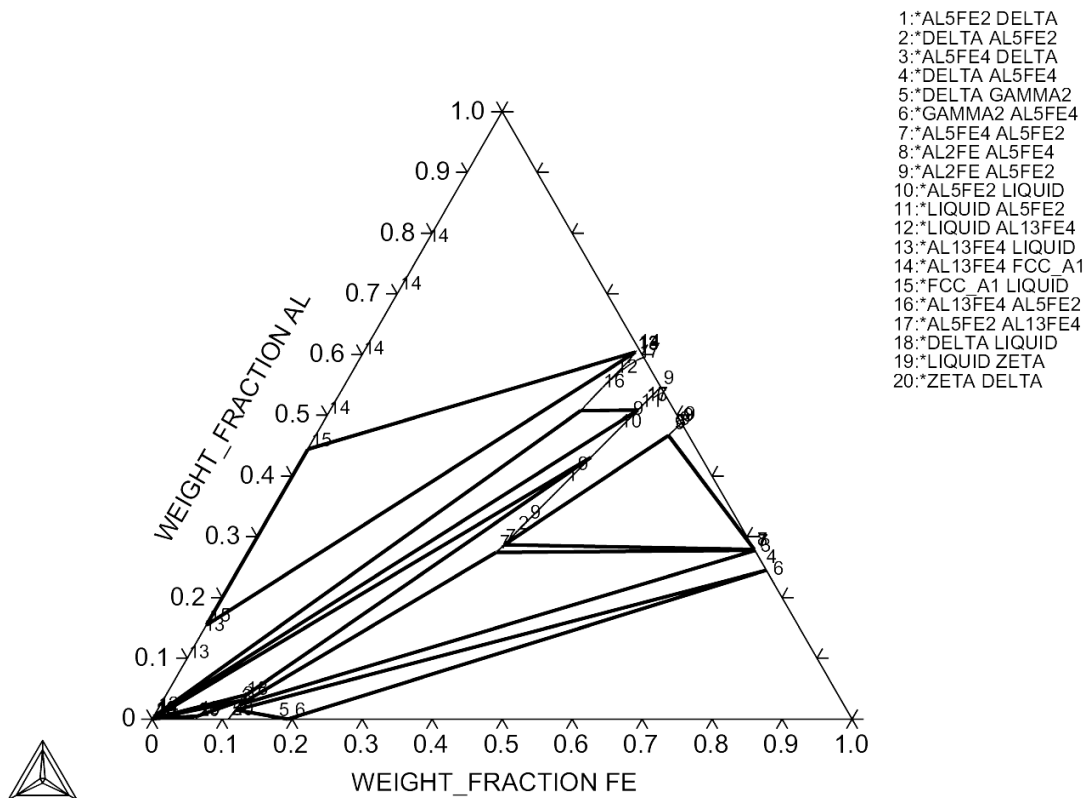
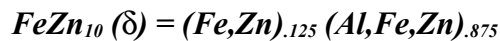
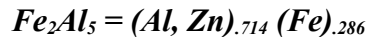


Fig. III.6 : Optimisation du diagramme de phases du système Fe-Zn-Al à 460°C.

Fig. III.6 : Optimization of the phase diagram in the Fe-Zn-Al system at 460°C.

Les modèles de substitution choisis pour la description pour les phases solides en équilibre avec le liquide :



L'optimisation du liquidus à 460°C, Fig. III.7, donne des résultats tout aussi satisfaisants ; la phase liquide pour une teneur en aluminium croissante, se retrouve en équilibre avec les composés intermétalliques : ζ , δ et Fe_2Al_5 .

II.2.1.2 Le liquidus :

Il est essentiel lors de la description du liquidus d'obtenir la teneur en aluminium du point triple, caractéristique de l'équilibre *liquide* + δ + Fe_2Al_5 , en conformité avec les 0,12 masse % Al [1992Per], pour une teneur en fer de 0,026 masse %. Les teneurs en aluminium et en fer du point triple optimisé sont de 0,129 masse % et 0,026 masse %. Le liquidus du système Fe-Zn-Al à 460°C est donc décrit de façon satisfaisante en bon accord avec l'observation expérimentale.

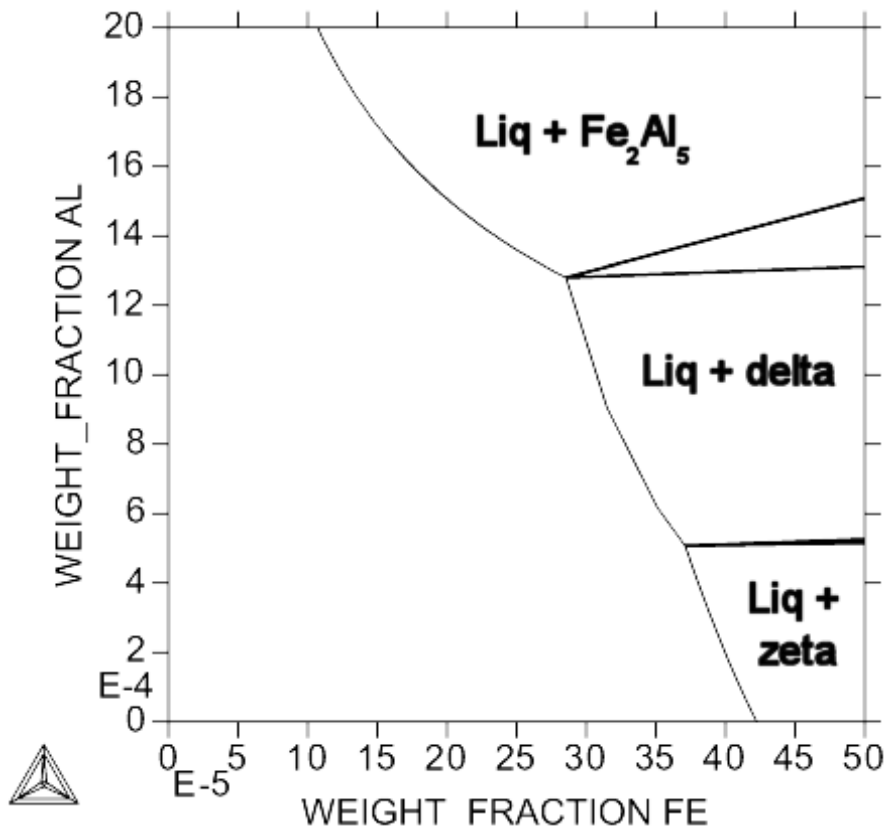


Fig. III. 7 : Optimisation du liquidus du diagramme de phases du système Fe-Zn-Al à 460°C

Fig. III.7 : Optimization of the liquidus of the phase diagram in the Fe-Zn-Al à 460°C.

Phase solide	Description Thermo-Calc	$\Delta_f H$ (J/mol)	$\Delta_f S$ (J/mol.K)	$\Delta_f G$ (460°C) (J/mol)
Fe ₄ Al ₁₃ (Al,Zn : Fe : Al,Zn)	(Fe) _{,235} (Al) _{,765}	-30714	7,44	-25260,88
	(Fe) _{,235} (Al) _{,1375} (Zn) _{,6275}	-27781	7,2566	-22462,21
Fe ₂ Al ₅ (Fe : Al,Zn)	(Fe) _{,286} (Al) _{,714}	-33254	6,99929	-28123,22
	(Fe) _{,286} (Zn) _{,714}			-2050,00
FeAl ₂ (Fe : Al,Zn)	(Fe) _{,337} (Al) _{,663}	-32836	6,2501	-28254,98
	(Fe) _{,337} (Zn) _{,663}			7500,00
Fe ₄ Al ₅ (Fe,Al)	(Fe)			2001,80
	(Al)			5009,03

Tab. III.1 : Valeurs thermodynamiques optimisées à 460°C.

Tab. III.1 : Optimized thermodynamical values at 460°C.

II.2.2 Fe-Cr-Zn :

L'optimisation du diagramme ternaire Fe-Cr-Zn à 460°C présentée dans ce chapitre a été réalisée à partir :

- des énergies de Gibbs des éléments purs fournies par Dinsdale [1991Din] et disponibles dans la base données SGTE SSOL,
- du diagramme binaire Fe-Cr optimisé par Andersson et al. [1987And],
- du diagramme Cr-Zn optimisé par Reumont et al. [2002Reu],
- d'une optimisation du diagramme binaire Fe-Zn dans lequel les quatre composés intermétalliques sont définis comme stoechiométriques,
- de paramètres supplémentaires ajustés lors de la description du coin riche en zinc du diagramme ternaire expérimental à 460°C.

II.2.2.1 Travail préparatoire :

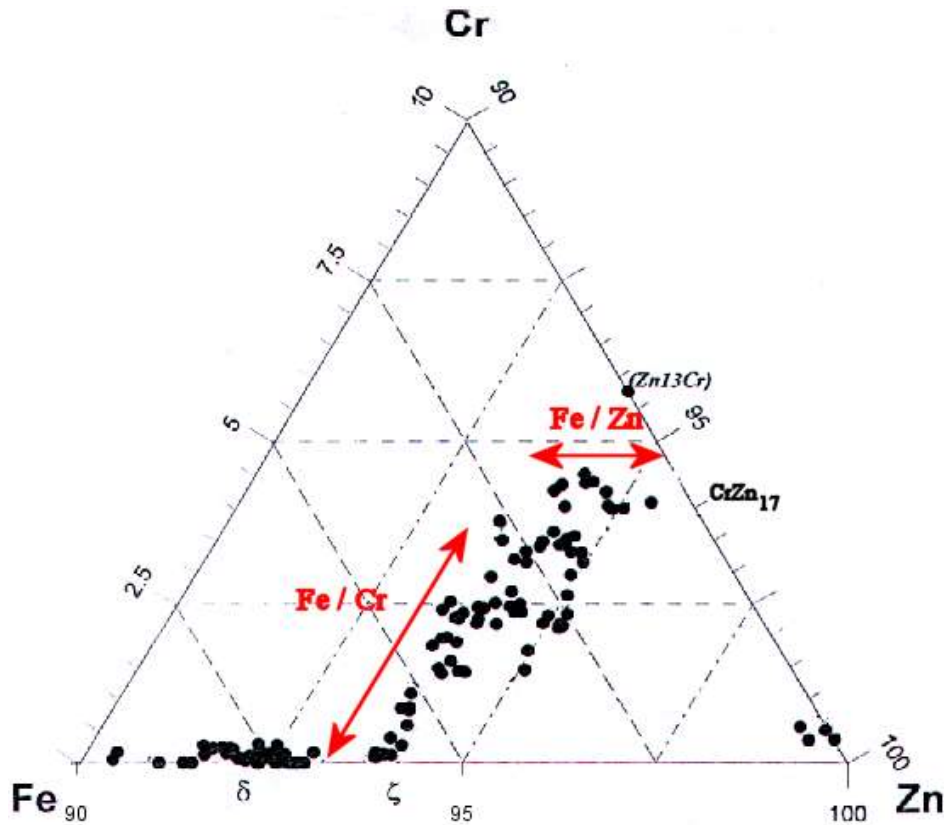


Fig. III.8 : Coin riche en zinc du diagramme de phase expérimentale du système Fe-Cr-Zn à 460°C avec les modes de substitution. Pourcentage massique.

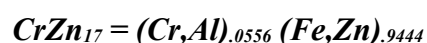
Fig. III.8 : Zinc-rich corner of the experimental phase diagram in the Fe-Cr-Zn system at 460°C with the substitutional modes. Weight percent.

Le coin riche en zinc du diagramme de phases expérimental du système Fe-Zn-Cr à 460°C, Fig. III.8, permet de déterminer les modes de substitution des différents composés intermétalliques Fe-Zn-Cr, ainsi que leur solubilité en fer, en chrome et en zinc. Ces informations, issues des analyses par EDS, sont ensuite utilisées pour la constitution du fichier SETUP.

II.2.2.2 Le diagramme de phases :

Ainsi pour la phase ζ, le chrome se substitue au fer pour atteindre une solubilité voisine de 3,5 masse %.

Quant à la phase CrZn₁₇, la substitution se fait entre le fer et le zinc et la solubilité en fer est de 2 masse %.



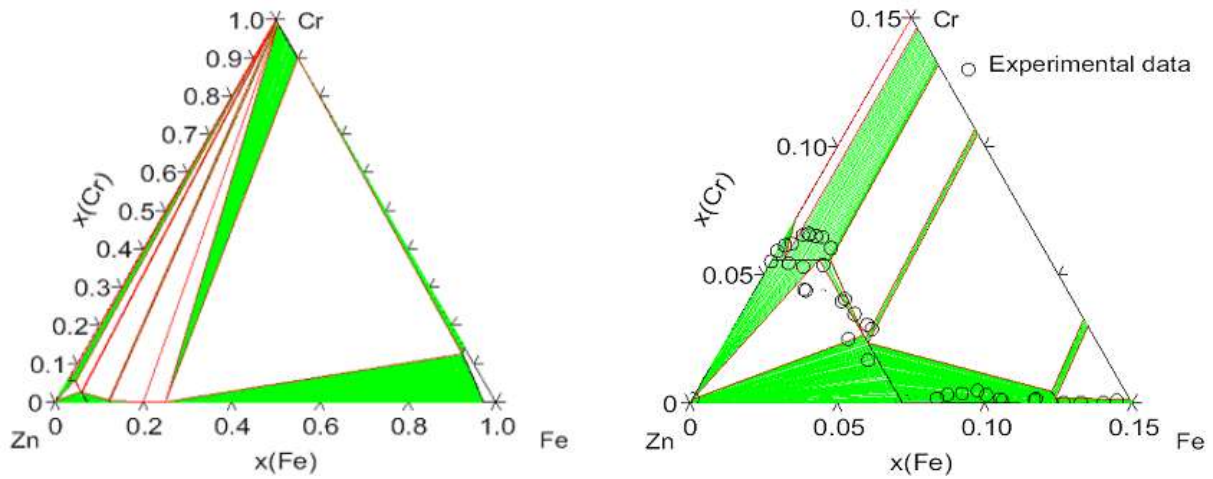


Fig. III.9 : Optimisation du diagramme de phases du système Fe-Zn-Cr dans sa totalité et de son coin riche en zinc à 460°C [2003Re]

Fig. III.9 : Optimization of the whole phase diagram (left) and the zinc-rich corner (right) in the Fe-Zn-Cr at 460°C.

II.2.2.3 Le liquidus :

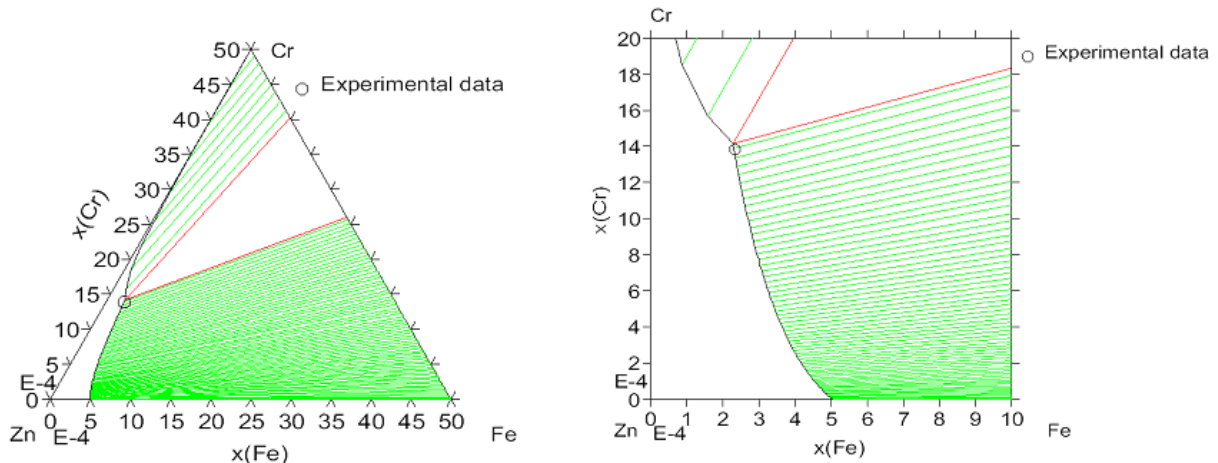


Fig. III.10 : Optimisation du liquidus du diagramme Fe-Zn-Cr à 460°C [2003Reu2].

Fig. III.10 : Optimization of the liquidus of the Fe-Zn-Cr system at 460°C.

L'optimisation du diagramme de phases Fe-Zn-Cr à 460°C donne des résultats satisfaisants par rapport à la description expérimentale :

- La description du coin riche en zinc à l'aide du module PARROT, Fig. III.9, confirme la disposition des phases solides étudiées expérimentalement. CrZn_{17} vient ainsi séparer, pour un chrome constant à 5,5 at.%, la phase ζ en deux, CrZn_{13} et FeZn_{13} .
- La description du liquidus optimisé (Fig. III.10) permet de retrouver les équilibres pour une teneur en fer croissant entre le liquide et respectivement CrZn_{17} et ζ (FeZn_{13}). De plus la composition du point triple rejoignant ces deux équilibres est en parfaite adéquation avec la valeur expérimentale.

Phase solide	Description Thermo-Calc	$\Delta_f H$ (J/mol)	$\Delta_f S$ (J/mol.K)	$\Delta_f G$ (460°C) (J/mol)
ζ (Cr,Fe,Al : Al,Zn)	(Fe) _{0,072} (Al) _{0,928}			-4300,00
	(Cr) _{0,072} (Zn) _{0,928}	-595	-0,282	-801,71
	(Fe) _{0,072} (Zn) _{0,928}			-3035,00
	(Al) _{0,072} (Zn) _{0,928}			-1250,00
CrZn ₁₇ (Cr,Al : Fe,Zn)	(Cr) _{0,0556} (Fe) _{0,9444}			4500,00
	(Cr) _{0,0556} (Zn) _{0,9444}	-565	-0,382	-845,01
	(Cr) _{0,0556} [(Zn) _{0,9975} (Al) _{0,0025}] _{0,9444}			-500,00
	(Al) _{0,0556} (Zn) _{0,9444}			-300,00

Tab. III.2 : Valeurs thermodynamiques optimisées à 460°C.

Tab. III.2 : Optimized thermodynamical values at 460°C.

II.2.3 Al-Cr-Zn :

L'optimisation du diagramme Al-Cr-Zn à 460°C à l'aide du module PARROT a nécessité la construction d'une nouvelle base de données regroupant les descriptions thermodynamiques des phases binaires Al-Cr, Al-Zn et Cr-Zn déjà étudiées, mais également les descriptions des phases ternaires Al-Cr-Zn qu'il nous a fallu élaborer. Pour cela, le diagramme de phases expérimental du système Al-Cr-Zn à 460°C a été utilisé. Les descriptions des nouvelles phases ternaires τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 et $Al_2Cr_3Zn_x$ sont alors introduites dans les fichiers POP et SETUP.

Toutefois, pour limiter la complexité des calculs effectués par PARROT plusieurs simplifications ont été réalisées :

- les phases τ_2 et τ_3 ont été considérées comme étant la prolongation de la phase Al₇Cr. Cette simplification a pu se faire grâce au fait que les compositions des 3 phases sont voisines et que la phase Al₇Cr n'entre pas en équilibre avec le liquide pour les teneurs en aluminium (0,13 à 0,20 masse %) qui intéressent les galvanisateurs.
- Etant donné que toutes les analyses ont été effectuées sur des équilibres de phases existant à la température de 460°C, le module PARROT n'optimise seulement que la variable enthalpique. Le terme entropique v_{2i} est en effet constant et est alors intégré à la variable enthalpique v_{2i+1} .
- Le mode de substitution des différentes phases ternaires se fait exclusivement entre deux éléments. Lors de la représentation graphique du diagramme de phases du système Al-Cr-Zn issu de l'optimisation, les domaines des différentes phases ternaires seront ainsi représentés par un simple trait. Cette simplification pour le système Al-Cr-Zn, vaut surtout pour la description du composé intermétallique $Al_2Cr_3Zn_x$, (Fig. III.11).

II.2.3.1 Travail préparatoire :

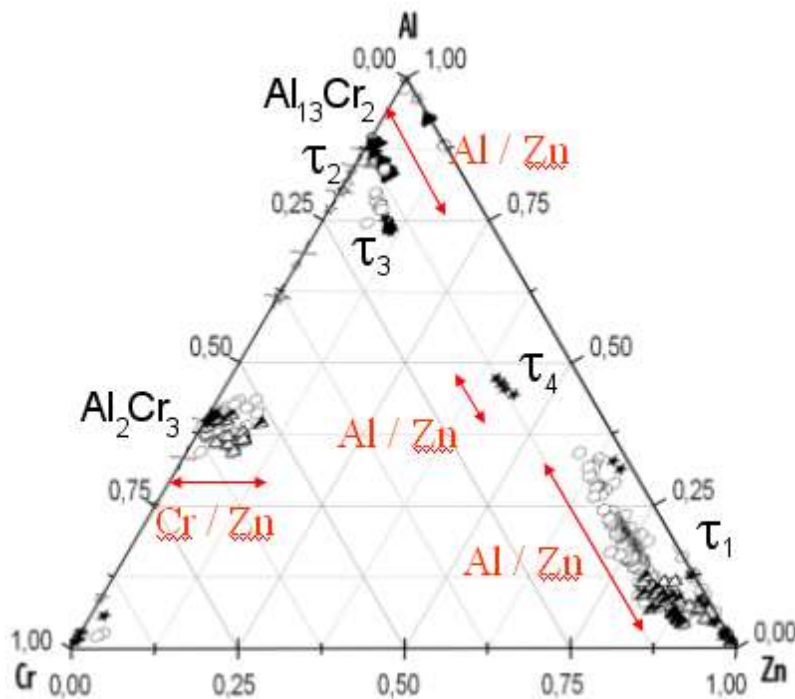
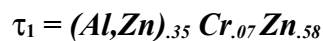


Fig. III.11 : Diagramme de phases du système Al-Cr-Zn à 460°C montrant les modes de substitution des composés intermétalliques.

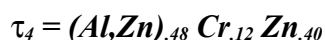
Fig. III.11 : Phase diagram in the Al-Cr-Zn at 460°C showing substitutional modes of the intermetallic compounds.

Le diagramme obtenu expérimentalement permet de déterminer les modes de substitution des différents composés intermétalliques Al-Cr-Zn à 460°C. Ces informations sont en effet très utiles pour la description de ces nouveaux composés intermétalliques dans le fichier SETUP.

La phase τ_1 a par exemple un mode de substitution entre l'aluminium et le zinc, sa teneur en chrome restant constante à 7 at.%. Sa teneur maximale en aluminium et en zinc sont respectivement de 35 at.% et de 93 at.%.



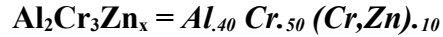
Pour la phase τ_4 , la substitution se fait également entre l'aluminium et le zinc. La solubilité en Al est de 48 at.% et la teneur en chrome reste constante à 12 at.%.



Le composé intermétallique $Al_{13}Cr_2$ ou Al_7Cr englobe aussi les phases ternaires τ_2 et τ_3 . Sa solubilité en zinc est de 11,7 at.%, pour un chrome constant à 13,3 at.%.



Le composé $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, instable, est stabilisé par la présence du zinc, dont la teneur peut atteindre 10 at.%. Le mode de substitution se fait entre le chrome et le zinc pour une teneur en aluminium fixée à 40 at.%.



II.2.3.2 Le diagramme de phases :

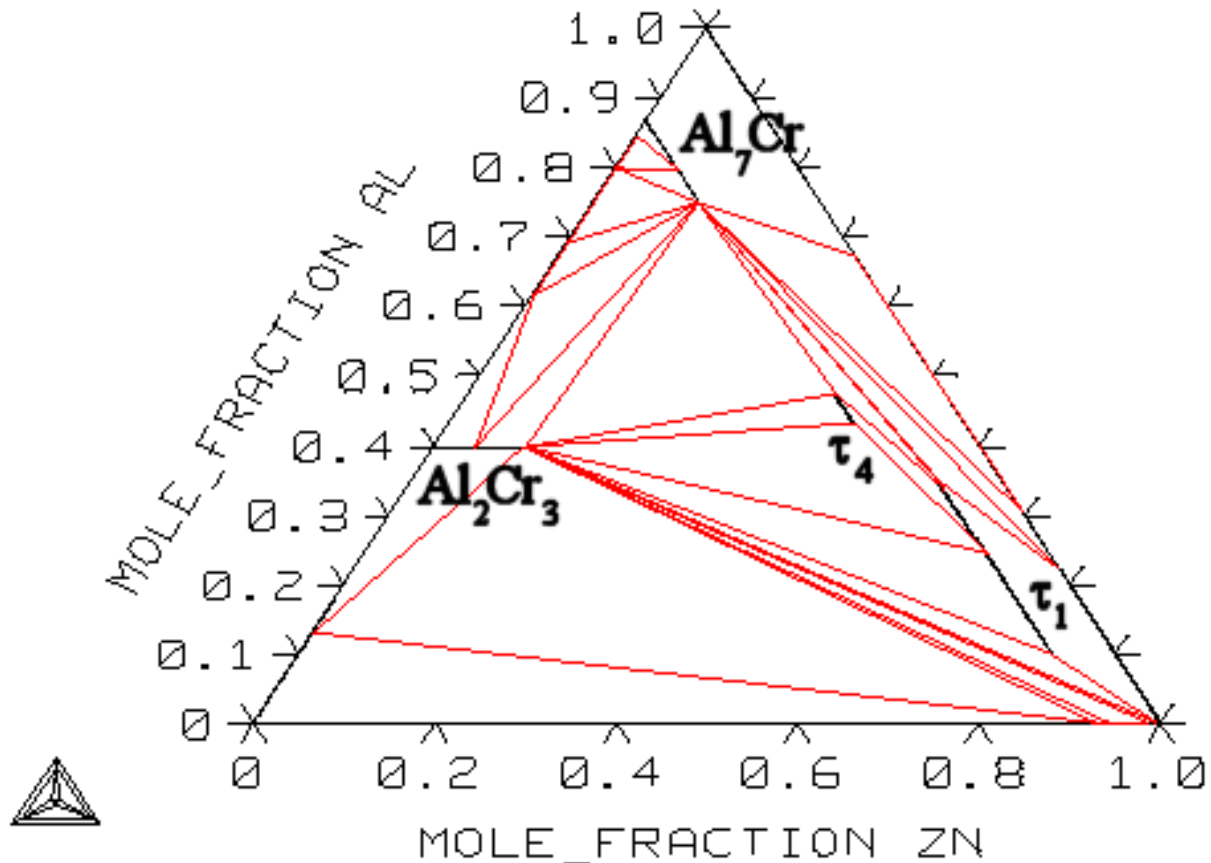


Fig. III.12 : Optimisation du diagramme de phases dans le système Al-Cr-Zn à 460°C.

Fig. III.12 : Optimization of the phase diagram in the Al-Cr-Zn system at 460°C.

L'optimisation du diagramme Al-Cr-Zn à 460°C, par le module PARROT, (Fig. III.12) donne une bonne description du diagramme expérimental.

Le liquide est successivement en équilibre avec les composés intermétalliques CrZn_{17} , $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, τ_1 et Al_7Cr pour des teneurs croissantes en aluminium.

Les limites de solubilité des phases solides sont aussi respectées. τ_1 a une teneur minimale en aluminium de 10 % atomique permettant ainsi un équilibre entre la phase liquide et le composé intermétallique $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. Cette dernière phase présente une solubilité en zinc proche de 10 % atomique. Quant à Al_7Cr sa solubilité en zinc est de 12 % atomique. Le composé intermétallique ternaire τ_4 se trouve en équilibre avec $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$, Al_7Cr et τ_1 . L'équilibre entre la phase liquide et le composé Al_7Cr riche en zinc interdit tout équilibre entre τ_4 et le liquide.

II.2.3.3 Le liquidus :

Afin de valider les résultats de cette optimisation, les premières analyses ICP filtrées des bains Olen 1, 2, 3, 10 et 12 issus des essais UMICORE II avec ajout de fer, ont été introduites dans la description optimisée du liquidus. L'intérêt de ces analyses réside dans le fait que la teneur en fer y est très faible, inférieure à 0,0016 masse %, et que donc les analyses ICP filtrées peuvent être représentatives d'un système ternaire Al-Cr-Zn à 460°C.

Les analyses ICP sont regroupées dans le Tab. III.3, dans lequel figurent également les équilibres entre phases observés. Ainsi, alors que les bains 1, 2, 3 et 10 permettent de connaître les différentes compositions du liquide en équilibre avec la phase δ (τ_1), le bain Olen 12 se situe dans un équilibre triphasé *liquide* + δ (τ_1) + $Al_2Cr_3Zn_x$. C'est donc sa teneur en aluminium et en chrome qui va nous permettre de déterminer le point triple.

Bain	mass.% Al	mass.% Cr	mass.% Zn	mass.% Fe	Composés intermétalliques en équilibre avec la phase liquide
Olen1	0,189	0,081	99,7284	0,0016	δ (τ_1)
Olen2	0,153	0,108	99,7385	0,0005	δ (τ_1)
Olen3	0,306	0,049	99,644	0,001	δ (τ_1)
Olen10	0,193	0,152	99,6545	0,0005	δ (τ_1)
Olen12	0,11	0,139	99,7499	0,0011	δ (τ_1) + Al_2Cr_3

Tab. III.3 : Composition des bains Olen utilisés pour la description expérimentale du liquidus du système Al-Cr-Zn à 460°C.

Tab. III.3 : Composition of Olen baths used for the liquidus description in the Al-Cr-Zn system at 460°C.

La description optimisée par PARROT du liquidus du système Al-Cr-Zn à 460°C (Fig. III.13) donne des résultats tout aussi satisfaisants en accord avec la description expérimentale. Ainsi, le liquidus optimisé met en évidence un équilibre entre la phase liquide et les composés intermétalliques δ (τ_1) et $Al_2Cr_3Zn_x$ pour des intervalles de teneur en chrome et en aluminium compris entre 0 et 0,5 masse %.

Plusieurs commentaires peuvent être faits sur cette description du liquidus optimisé :

- Les points des analyses ICP des bains correspondant aux bains Olen 1, 2, 3 et 10 filtrés sont bien localisés dans la partie du liquidus en équilibre avec la phase δ_1 (τ_1).
- Mis à part le point d'analyse ICP filtré du bain Olen 10, les 3 autres points d'analyse se situent à forte proximité du liquidus calculé par Thermo-Calc.
- Le point triple expérimental, mesuré sur le bain Olen 12, se trouve également au voisinage du point triple optimisé.

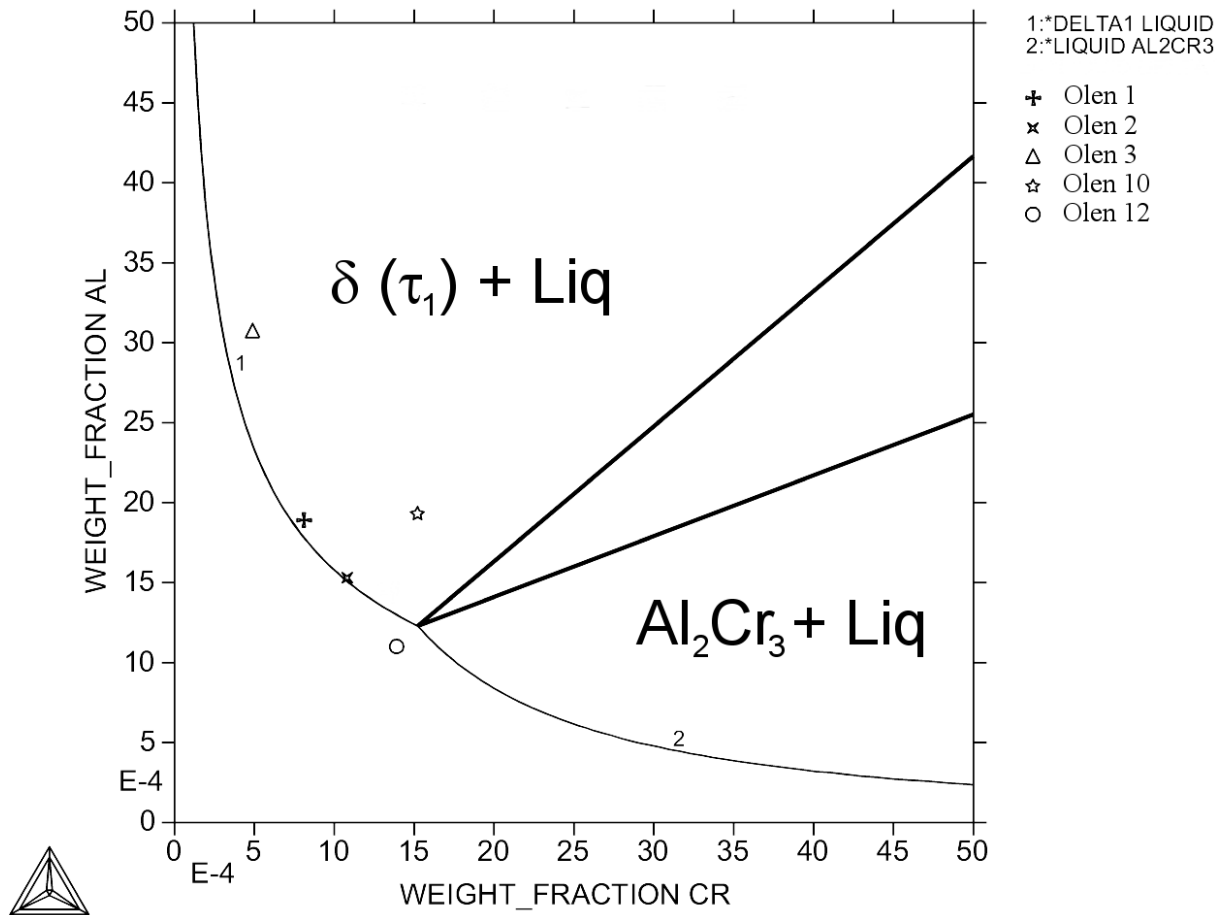


Fig. III.13 : Optimisation du liquidus du système Al-Cr-Zn à 460°C.

Fig. III.13 : Optimisation of the liquidus in the Al-Cr-Zn system at 460°C.

Phase solide	Description Thermo-Calc	$\Delta_f H$ (J/mol)	$\Delta_f S$ (J/mol.K)	$\Delta_f G$ (460°C) (J/mol)
AlCr ₂ (Al : Cr)	(Al) _{,333} (Cr) _{,667}	-10878	-8,299	-16961,17
Al ₂ Cr ₃ Zn _x (Al : Cr : Zn,Cr)	(Al) _{,4} (Cr) _{,6}			-19500,00
	(Al) _{,4} (Cr) _{,5} (Zn) _{,1}			-18000,00
Al ₈ Cr ₅ (Al : Cr)	(Al) _{,616} (Cr) _{,384}	-15062	-8,496	-21289,57
Al ₉ Cr ₄ (Al : Cr)	(Al) _{,692} (Cr) _{,308} (high temperature)	-12903	-7	-18034,00
	(Al) _{,692} (Cr) _{,308} (low temperature)	-15900	-5,5	-19931,50
Al ₄ Cr (Al : Cr)	(Al) _{,8} (Cr) _{,2}	-17154	0,25	-16970,75
Al ₁₁ Cr ₂ (Al : Al : Cr)	(Al) _{,846} (Cr) _{,154}	-15062	0,486	-14705,76
Al ₇ Cr / Al ₁₃ Cr ₂ (Al : Cr : Zn,Al)	(Al) _{,8667} (Cr) _{,1333}	-13389	0,479	
	(Al) _{,750} (Cr) _{,1333} (Zn) _{,1167}			-15000,00
δ (τ_1) (Al,Zn : Fe,Cr,Al : Zn)	(Cr) _{,125} (Zn) _{,875}			-400,00
	(Fe) _{,125} (Zn) _{,875}	-4353	0,6074	-3907,38
	(Al) _{,295} (Cr) _{,125} (Zn) _{,58}			-9000,00

Tab. III.4 : Valeurs thermodynamiques optimisées à 460°C.

Tab. III.4 : Optimized thermodynamical values at 460°C.

II.3 Le diagramme quaternaire :

II.3.1 Fe-Zn-Al-Cr :

Le liquidus du système quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C (Fig. III.14) a été obtenu à partir de la description des composées intermétalliques en équilibre avec le liquide dans le système quaternaire : δ (τ_1), Al₂Cr₃Zn_x, ζ , CrZn₁₇ et Fe₂Al₅. En outre l'obtention de ce diagramme quaternaire optimisé s'est faite à partir de paramètres ternaires issus des descriptions ternaires. Aucun paramètre quaternaire n'a donc été introduit.

Cette description en 3 dimensions fait ressortir qu'une grande part du liquidus est en équilibre avec la solution solide δ (τ_1). Cette surface s'étend alors de l'équilibre *liquide* + δ du système Fe-Zn-Al à 460°C jusqu'à l'équilibre *liquide* + τ_1 du système Al-Cr-Zn. Cette description permet ainsi une bonne corrélation avec le coin riche en zinc du diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, qui montre un domaine de phase δ continu s'étendant de δ du système Fe-Zn-Al à τ_1 du système Al-Cr-Zn, et avec la similitude des clichés de diffraction des rayons X des phases δ et τ_1 .

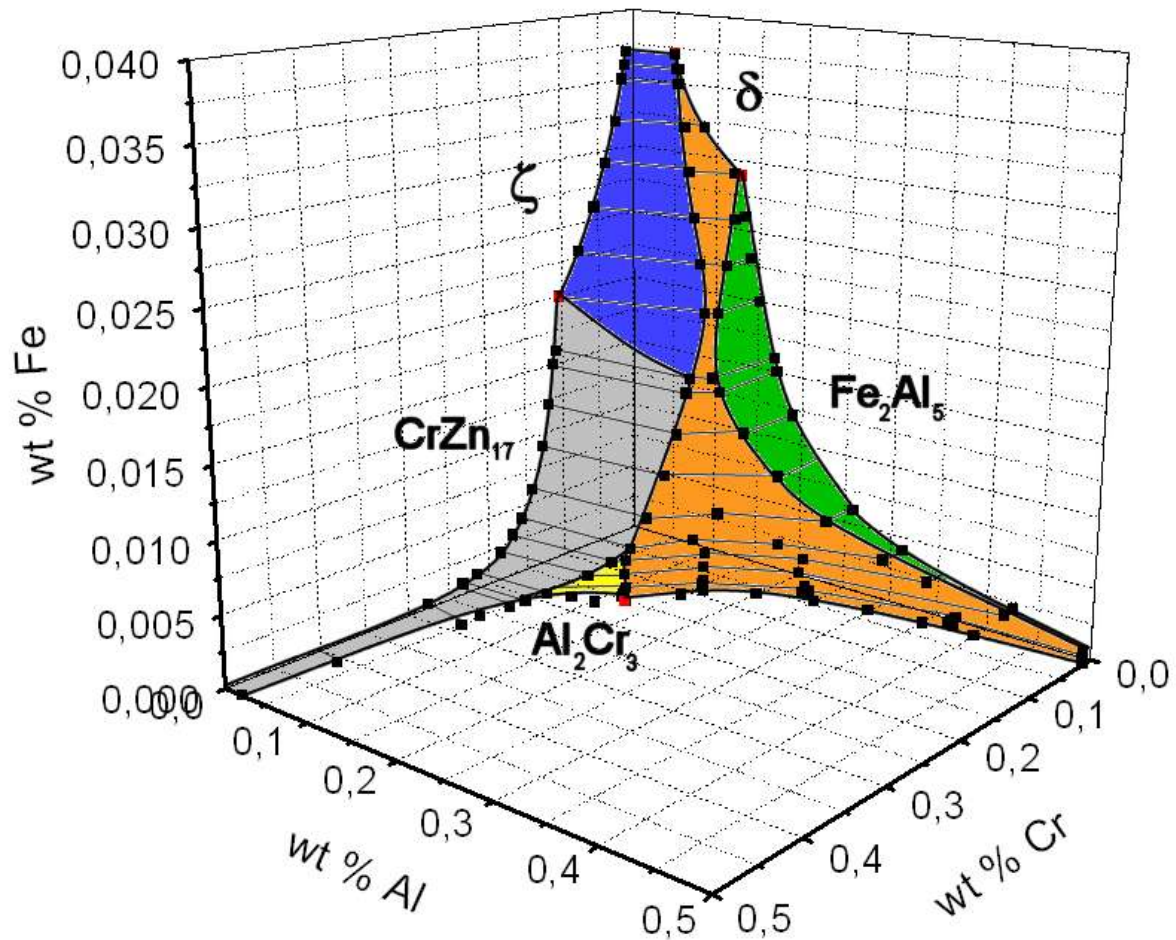


Fig. III.14 : Optimisation du liquidus dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. III.14 : Optimization of the liquidus in the Fe-Zn-Al-Cr system at 460°C.

La surface du liquidus en équilibre avec la phase δ (τ_1), très large en l'absence de fer (équilibre *liquide* + τ_1), se rétrécit au fur et à mesure que la teneur en fer augmente. En outre, cette surface présente un minimum au voisinage de 0,015 masse % en fer, puis augmente à nouveau. Quant à la teneur en chrome du liquidus en équilibre avec la phase δ (τ_1), elle diminue lorsque la teneur en fer augmente.

II.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux :

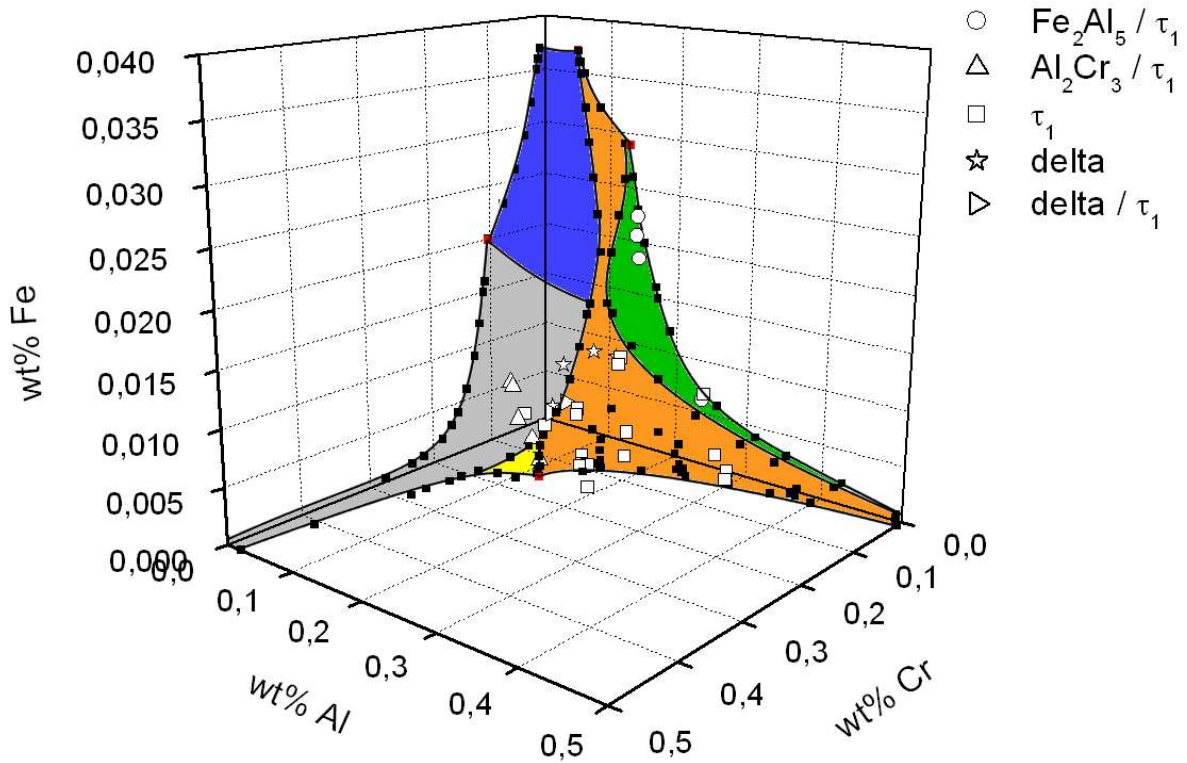


Fig. III.15 : Analyses ICP des bains filtrés intégrées dans l'optimisation du liquidus du diagramme de phases du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Fig. III.15 : ICP analysis of filtered baths in the optimization of the phase diagram in the system Fe-Zn-Al-Cr at 460°C.

La comparaison de la description du liquidus optimisé avec les résultats expérimentaux issus des analyses ICP (Fig. III.15) du bain filtré est globalement satisfaisante :

- La grande majorité des points d'analyse correspondant à des équilibres $\delta(\tau_1) + \text{liquide}$, symbolisés par des étoiles blanches ($\delta + \text{liquide}$) ou des carrés blancs ($\tau_1 + \text{liquide}$), est localisée dans la partie du liquidus en équilibre avec $\delta(\tau_1)$.
- Les cercles blancs représentant la frontière du liquidus en équilibre avec Fe_2Al_5 et δ sont localisés à proximité de la frontière calculée par Thermo-Calc. Toutefois il est important de noter, que pour la partie du liquidus calculé pour laquelle la solubilité en chrome augmente, pour 0,015 masse % en fer, il n'y a pas de données expérimentales permettant de confirmer cette description optimisée.
- La partie du liquidus optimisé en équilibre avec $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ ne dépasse pas les 0,005 masse % en fer, alors que les analyses ICP de ce même liquide ont montré un teneur en

fer proche de 0,010 masse %. Cette différence notable provient de la description de la phase $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ introduite dans la base de données utilisée par Thermo-Calc. En effet, dans celle-ci le composé intermétallique $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ ne contient pas de fer ce qui est vérifié expérimentalement mais ce qui diminue l'étendue en fer du liquide en équilibre avec $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$

Malgré les quelques imperfections détaillées ci-dessus, cette description du liquidus du diagramme de phases Fe-Zn-Al-Cr à 460°C optimisée à partir de données expérimentales, représente un outil thermodynamique qui nous doit permettre de maîtriser les équilibres de phases, qui ont lieu dans un bain de galvanisation comprenant les éléments fer, zinc, aluminium et chrome. Les équilibres observés sont de deux sortes :

- Les équilibres à proximité de l'interface tôle en acier / zinc liquide, qui sont à l'origine des composés intermétalliques qui constituent la couche de galvanisation.
- Les équilibres qui ont lieu au sein même du bain de galvanisation entre les phases solides quaternaires et la phase liquide. Ces équilibres sont à l'origine des mattes présentes dans le bain et dont le contrôle de la nature, de la composition et du nombre est un point important pour la galvanisation.

Chapitre IV

L'impact du chrome sur les procédés de galvanisation

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

I.Introduction :	128
II.La galvanisation de fer dans un bain de Zn-Cr :	130
II.1Rappel sur le diagramme Fe-Cr-Zn :	130
II.2Le modèle de précipitation :	131
III.Les équilibres liquide/solides dans le bain :	132
III.1Technique expérimentale (RHESCA) :	133
III.1.1Configuration :	133
III.1.2Mode opératoire :	133
III.1.3L'évolution de la réactivité en fer :	135
III.1.4L'échantillonnage d'aciers testés :	137
III.1.4.1Les aciers Dual Phases (DP) :	138
III.1.4.2Les aciers riches en phosphore :	139
III.1.4.3Les aciers TRIP :	141
III.1.5Les bains expérimentaux :	145
III.1.5.1Les bains des aciers IF :	145
III.1.5.2Les bains des aciers TRIP, aciers au P, Dual Phases :	146
III.2Etude des mattes obtenues après galvanizing ou galvannealing :	147
III.2.1Modèle de cinétique de croissance des mattes :	148
III.2.2Gestion des mattes dans un bain de galvanisation :	150
III.3Etudes des revêtements "galvannealed" et "galvanized" :	151
III.3.1Résultats sur les aciers IF :	151
III.3.1.1Influence du traitement thermique :	151
III.3.1.2Influence de la teneur en Al :	152
III.3.2Influence de la teneur en Cr sur la couche d'inhibition :	154
III.3.2.1Le bain OCAS 13 :	154
III.3.2.2Le bain OCAS 15 :	155
III.4Modèles corrigés par addition de Cr sur les revêtements :	157
III.4.1Les aciers IF :	157
III.4.2Interpolation aux aciers DP, riches en P et TRIP :	159
III.4.2.1Les aciers riches en phosphore :	159
III.4.2.2Les aciers TRIP :	160

I. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, différents modèles de solidification de la couche de galvanisation ainsi que des mattes, sont proposés dans les nouveaux systèmes ternaires et quaternaire. Ces modèles, confrontés à des analyses chimiques ou à des observations issues de tests, doivent nous permettre de valider notre description du liquidus et du coin riche en zinc du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Réalisés à l'aide d'un appareil RHESCA, permettant la simulation expérimentale d'une galvanisation suivie d'un éventuel traitement thermique, ces tests sont ainsi représentatifs des procédés de *galvanizing* ou de *galvannealing*.

Ce chapitre débute par un modèle de solidification des composés intermétalliques du système Fe-Zn-Cr. Ce modèle est proposé afin d'expliquer la précipitation du revêtement de galvanisation qui a lieu à l'interface tôle en acier / zinc liquide, lorsque le bain de zinc, saturé en fer, contient du chrome. Ensuite, après une description détaillée du simulateur RHESCA, l'ensemble des résultats des tests issus de cet appareil dans le système Fe-Zn-Al-Cr est exposé puis expliqué à l'aide d'un modèle provenant de la description du diagramme quaternaire.

Le grand intérêt des tests effectués grâce au RHESCA réside dans la possibilité de jouer sur différents paramètres industriels existant : la composition du bain (en aluminium et en chrome), la durée et la température du traitement thermique, ou la nuance de l'acier.

La nécessité de maîtriser les équilibres liquide/solides dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C se justifie par deux points :

- D'une part, la connaissance des équilibres qui ont lieu à l'intérieur même du bain entre la phase liquide et les phases solides. Ces dernières, en effet, précipitent sous forme de mattes, leur présence doit alors être connue et contrôlée avec la meilleure précision lors de la galvanisation. Ces mattes, en effet, vont avoir un impact important à la fois, sur la qualité visuelle de la tôle galvanisée ainsi que sur la "propreté" et la régulation de la composition des bains. L'objectif pour les galvanisateurs est de minimiser la formation de mattes dites "flottantes", c'est-à-dire qui se trouvent à la surface du bain et donc facilement récupérables. **Pour atteindre cet objectif, l'ajout de l'aluminium, à partir de 0,135 masse %, permet alors la précipitation de mattes Fe_2Al_5 , moins denses que des mattes Fe-Zn, et donc flottantes.**
- D'autre part, les équilibres à l'interface zinc liquide / fer (tôle en acier) qui sont à l'origine des composés intermétalliques constituant la couche d'inhibition $Fe_2Al_5Zn_x$. La prévision et le contrôle de la nature de cette couche sont essentiels, car c'est elle qui va influencer directement, dans le cas du *galvanizing*, ou indirectement, pour le *galvannealing* lors de sa disparition, sur les caractéristiques du revêtement. Ainsi dans le cas du *galvannealing*, il est nécessaire d'obtenir une couche d'inhibition fine et donc perméable, facilitant la migration conjointe de fer et de zinc lors du traitement thermique. Cette double diffusion conduit ensuite à l'éclatement de la couche d'inhibition et à la précipitation des composés intermétalliques Fe-Zn caractéristiques d'un revêtement *galvannealed*. Aussi, afin d'obtenir une couche d'inhibition la plus perméable possible, il est nécessaire de diminuer dans les bains de galvanisation les teneurs en aluminium sous 0,135 masse %. Cependant, cette

baisse va engendrer la précipitation de mattes Fe-Zn-Al moins riches en aluminium et donc moins denses. Ces nouvelles mattes ainsi formées et appelées "mattes de fond" ou *bottom dross*, viennent se déposer sur la tôle en sortie de bain, provoquant une altération de l'aspect visuel.

Le diagramme quaternaire du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C et son coin riche en zinc, à travers les chemins de diffusion, doivent nous servir de supports afin de connaître l'incidence du chrome sur la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, et sur sa destruction lors du traitement thermique du *galvannealing*, ceci quelle que soit la nuance de l'acier galvanisé.

Dans le cas du *galvannealing*, il est donc crucial de maîtriser avec la plus grande précision le pourcentage d'aluminium contenu dans le bain de zinc allié. La teneur en aluminium doit, en effet, se trouver dans un intervalle très restreint, autour de 0,135 masse %, qui doit permettre à la fois la précipitation de mattes flottantes et la formation d'une couche d'inhibition perméable. Les tests effectués au simulateur RHESCA ont pour objectif de déterminer l'incidence du chrome sur cet intervalle, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

NB : Les pourcentages massiques d'aluminium donnés dans ce chapitre sont représentatifs du bain dans sa globalité, comprenant la phase liquide mais également les phases solides dues à la présence d'impuretés (mattes ou fines précipitation).

L'étude expérimentale (chapitre II) nous a donné une première description du coin riche en zinc du diagramme de phases des systèmes ternaires Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn, et quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Ces différents diagrammes de phases nous ont ainsi permis de connaître les équilibres existant entre la phase liquide et les phases solides. Ces résultats expérimentaux nous ont également permis l'élaboration de bases de données, nécessaires à l'optimisation par Thermo-Calc (chapitre III) des liquidus dans les systèmes Fe-Zn-Cr, Al-Cr-Zn et Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

Ces descriptions thermodynamiques, coins riches en zinc et liquidus des différents systèmes ternaires et quaternaire, nous donnent la possibilité de déterminer avec exactitude l'influence du chrome sur les procédés de *galvanizing* et de *galvannealing* à travers les équilibres entre le zinc liquide et les phases solides contenant du chrome.

Dans cette perspective, les travaux effectués durant notre étude, accompagnés des tests réalisées par UMICORE et OCAS sur les revêtements et les bains issus d'essais au RHESCA (simulateur expérimental du procédé de *galvannealing*), doivent nous aider à déterminer :

- L'influence du chrome sur la formation et la croissance des mattes en équilibre avec le zinc liquide, et les conséquences sur la gestion de la composition des bains de galvanisation, notamment en terme de pourcentage d'aluminium.
- L'influence du chrome sur les composés intermétalliques qui se forment à l'intérieur du revêtement et plus précisément au niveau de la couche d'inhibition. Celle-ci, en effet, joue un rôle essentiel dans le *galvanizing*, en empêchant la formation des composés intermétalliques Fe-Zn, ainsi que dans le *galvannealing*, en régulant cette fois la formation de ces mêmes composés intermétalliques Fe-Zn.

- L'incidence de ces nouvelles phases solides quaternaires Fe-Zn-Al-Cr sur le mécanisme de diffusion du zinc durant le *galvannealing*, qui se traduit en terme de temps et de température du traitement thermique, suivant la nature de l'acier (IF, Dual-Phase, enrichis en Phosphore, TRIP).

II. La galvanisation de fer dans un bain de Zn-Cr :

II.1 Rappel sur le diagramme Fe-Cr-Zn :

Ce diagramme, élaboré à l'aide d'expériences dans le système Fe-Zn-Cr à 460°C, a été étudié Chapitre II (IV.1 Système Fe-Cr-Zn à 460°C). L'utilisation du diagramme Fe-Zn-Cr à 460°C permet une meilleure compréhension des réactions de formations des différents composés intermétalliques, lors de l'immersion d'un substrat en fer dans un bain de zinc saturé en fer et en chrome. En effet, l'interprétation de la précipitation des mattes au voisinage de ces couches peut se faire grâce au diagramme ternaire Fe-Zn-Cr et plus particulièrement à son coin riche en zinc (Fig. IV.1). Notons qu'à 460°C, le liquide est alors en équilibre avec 2 composés intermétalliques : ζ , isotype à CrZn_{13} , et CrZn_{17} . Les solubilités en fer et en chrome dans le zinc pur sont données par les points (1) et (2) du diagramme de phases de composition respective 0,035 masse % en fer et 1 masse % en chrome. Quant au point triple τ du liquidus, sa composition est de 0,15 masse % en chrome et 0,025 masse % en fer.

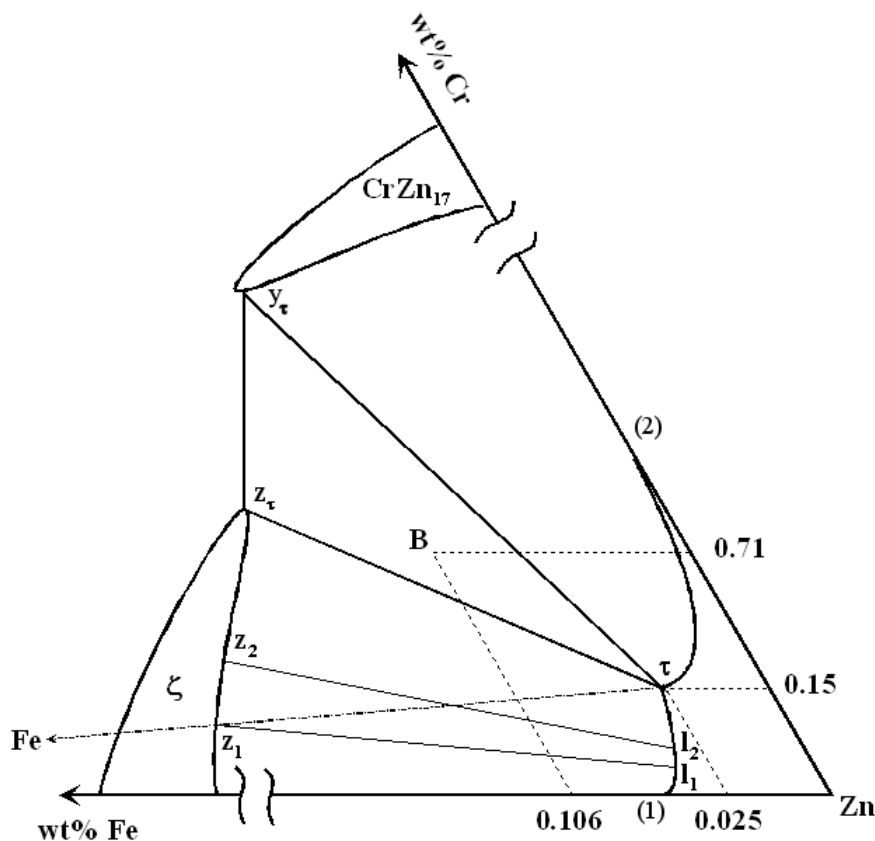


Fig. IV.1 : Chemin de diffusion dans le coin riche en zinc du diagramme de phase dans le système Fe-Zn-Cr à 460°C.

Fig. IV.1 : Diffusion path in the zinc rich corner of the phases diagram in the Fe-Zn-Cr system at 460°C.

II.2 Le modèle de précipitation :

Le schéma de modélisation proposé Fig. IV.2 permet de suivre les différentes étapes qui se produisent lors de l'immersion de la tôle dans le bain, de l'entrée de la tôle (temps $t=0$) à un temps (temps $t=\infty$), pour lequel l'équilibre est considéré comme atteint.

En premier lieu, la composition initiale B du bain, 0,106 masse % Fe, 0,71 masse % Cr, (Fig. IV.1) est supposée être représentative de l'ensemble des résultats des analyses expérimentales. Ce point B se trouve ainsi en plein milieu du domaine triphasé $\zeta + CrZn_{17} + \text{liquide}$. Le liquide en équilibre a donc une composition correspondant au point triple τ (0,025 masse % Fe, 0,15 masse % Cr) figurant dans la représentation du coin riche en zinc (Fig. IV.1). Les phases solides en équilibre, ζ et $CrZn_{17}$, ont alors respectivement comme composition z_τ et y_τ .

Au temps $t=0$, correspondant à l'immersion de la tôle dans le bain de galvanisation de composition B à 460°C, le substrat en fer est en équilibre avec le zinc liquide de composition τ . La ligne reliant le point τ et le coin riche en fer du diagramme traverse le domaine de la phase ζ riche en zinc en z_1 , entraînant ainsi la formation de la phase ζ de composition z_1 à la surface du substrat en fer au temps $t=t_1$. A l'aide des conodes reliant le liquidus et le domaine de phase ζ , la composition du liquide situé au voisinage du substrat et en équilibre avec la phase ζ de composition z_1 , est ensuite déterminée par l_1 . La composition totale du liquide reste toutefois constante à la valeur initiale τ .

Pour une période plus longue ($t=t_2$), selon le diagramme Fe-Cr-Zn à 460°C, la phase δ se forme à l'interface entre le substrat en fer et la phase ζ . Dans le même temps le liquide de composition l_1 tend vers la composition générale du liquide τ . Au temps t_2 , alors qu'apparaissent des mattes ζ dans le liquide, la composition du liquide passe alors de l_1 à l_2 , et celle de la phase ζ de z_1 à z_2 . Les mattes ζ nouvellement formées, en équilibre avec la phase liquide τ , ont une composition z_τ .

Au temps t_3 , grâce à la diffusion mutuelle du fer et du chrome à travers δ et ζ (z_2), les mattes ζ forment une nouvelle couche de composition z_τ . Il y a alors une succession de deux couches de ζ de morphologies différentes. Bien qu'elles aient des compositions différentes, z_2 et z_τ , du fait de leur temps de formation, t_2 et t_3 , ces types de composés intermétalliques de ζ ont la même structure monoclinique.

Enfin pour des temps très long d'immersion, la structure solide s'homogénéisant difficilement les deux morphologies de ζ persistent dans le revêtement. De plus, en accord avec la composition initiale B du bain de galvanisation, qui se trouve dans un domaine triphasé, des mattes de $CrZn_{17}$ se retrouvent également en équilibre avec le liquide.

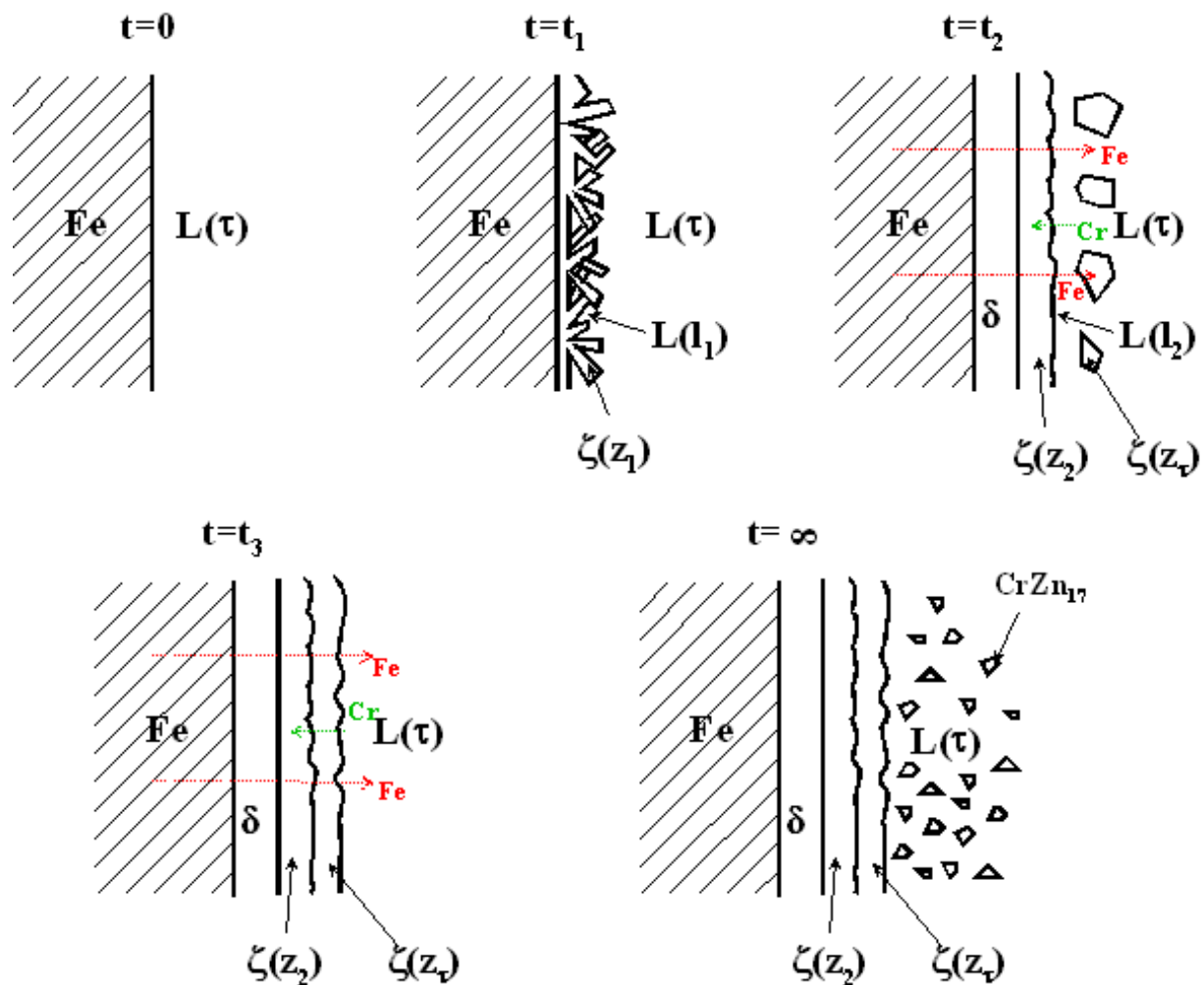


Fig. IV.2 : Schéma de la modélisation de la croissance du revêtement de la formation des mattes lors du galvanizing d'un fer pur et dans un bain de zinc chrome à 460°C [2003Reu].

Fig. IV.2 : Modelling the growth of the coating and dross formation when galvanizing pure iron in a Cr-added zinc bath at 460°C.

Ce modèle de solidification, Fig. IV.2, proposé dans le système Fe-Zn-Cr, permet alors d'expliquer la présence de mattes CrZn_{17} en équilibre avec le liquide et d'une interface au niveau de la couche ζ . Cette dernière, est donc composée de sous-couches, $\zeta(z_2)$ et $\zeta(z_\tau)$, de compositions hétérogènes et qui se forment pour des temps différents mais qui renvoient à la même phase monoclinique ζ . Ce modèle est en parfait accord avec la micrographie de la Fig. II.15 montrant la coexistence de deux couches, ζ et ζ' , de composition différente.

III. Les équilibres liquide/solides dans le bain :

Afin d'étudier la formation de mattes dans le bain de zinc allié, mais aussi les mécanismes de formation des couches de galvanisation, l'étude des équilibres liquide / solides a été réalisée avec l'utilisation d'un appareil simulant la galvanisation, le RHESCA.

Ainsi, avant d'aborder en profondeur les équilibres entre phases qui ont lieu lors de la galvanisation d'une tôle en acier, les caractéristiques du RHESCA sont décrites ainsi que les

conditions expérimentales permettant de reproduire les réactions qui se produisent dans un système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C.

III.1 Technique expérimentale (RHESCA) :

Ces galvanisations ont été réalisées, au Laboratoire de Métallurgie de l'Université de Gent en Belgique, à l'aide d'un l'outil de simulation, fabriqué par la compagnie japonaise RHESCA. Cet appareil permet de simuler les traitements thermiques (préchauffages, et *galvannealing*), et l'immersion à chaud dans un bain de zinc d'une plaque d'acier (120 x 200 mm).

III.1.1 Configuration :

L'appareil est divisé en plusieurs parties (Fig. IV.3) :

1. L'unité de contrôle du four.
2. L'unité de contrôle du four à infra rouge.
3. Le contrôleur du *process* comprenant l'ordinateur et le panneau de contrôle.
4. L'unité centrale constituée de :
 - i. La partie supérieure comprenant une chambre dans laquelle l'échantillon est placé et peut être refroidi. Dessous, se trouvent le four à infra rouge, qui va simuler le *galvannealing*, et un emplacement pour un four à induction.
 - ii. La partie inférieure comprend le four à fusion où se trouve le zinc fondu.

Ces deux parties sont séparées par une valve.

5. La station des gaz qui permet la gestion des flux de gaz et du point de rosée.

III.1.2 Mode opératoire :

Les lingots de zinc sont fondus dans un creuset en graphite maintenu dans un second creuset en acier inoxydable entouré par des résistances chauffantes. Placé entre les deux creusets, un thermocouple permet de contrôler avec précision la température du bain de zinc en fusion. Un thermocouple supplémentaire est également présent afin d'éviter tout problème de surchauffe. Lorsque le bain de zinc est fondu, un nouveau thermocouple y est plongé afin d'ajuster au mieux la température. Lorsque ce dernier atteint la température escomptée, le bain est dematté manuellement.

Les dimensions maximales de l'échantillon sont de 200 mm x 120 mm x 0,1 à 3,2 mm. Un thermocouple en chromel / alumel y est soudé afin de suivre et de contrôler la température de la pièce lors de la simulation avec le RHESCA. L'échantillon et le thermocouple sont ensuite fixés à un axe central situé dans la partie supérieure de l'appareil pour l'immersion dans le bain. Afin d'éviter tout phénomène de corrosion, l'oxygène est chassé en purgeant les différentes parties avec du N₂.

Le traitement thermique sur l'échantillon se déroule alors en plusieurs étapes. L'échantillon se déplace grâce à l'axe central à travers les différentes sections de l'appareil RHESCA avec une vitesse maximale de 1000 mm/s.

Le four à infra rouge fonctionne sous atmosphère protectrice composée d'azote et d'hydrogène (5 vol% H₂ – 95 vol% N₂) dans les conditions opératoires normales). Le point de rosée peut aussi être atteint dans un intervalle de -60 à +10°C avec l'aide d'un humidificateur. La vitesse de chauffage est limitée à 35°C/s pour des échantillons d'épaisseur de 0,7 mm.

Le refroidissement des échantillons se fait sous N₂ avec une vitesse de refroidissement maximale de 20°C/s pour des échantillons d'épaisseur de 0,7 mm.

Après immersion, l'épaisseur du revêtement est ajustée par :

- la vitesse de l'échantillon lorsque celui-ci émerge du bain et traverse les *wippers* ou couteaux de gaz (un système d'essorage pneumatique)
- la quantité de gaz *wipping*, ainsi plus cette quantité sera importante plus l'épaisseur du revêtement sera fine
- la distance entre les *wipers* et l'échantillon.

Le gaz *wipping* est composé de N₂ pur et est habituellement préchauffé à une température de 110°C.

Après immersion et *wipping*, l'échantillon est transféré dans une zone de refroidissement. Lorsqu'un *galvannealing* est requis, l'échantillon a la possibilité de subir un traitement thermique à l'intérieur même du four à infra rouge. Après la fin du cycle thermique, l'échantillon est retiré de l'appareil de simulation RHESCA.

L'ensemble des opérations effectuées lors d'une simulation au RHESCA a comme objectif de rester le plus fidèle possible au *process* industriel.

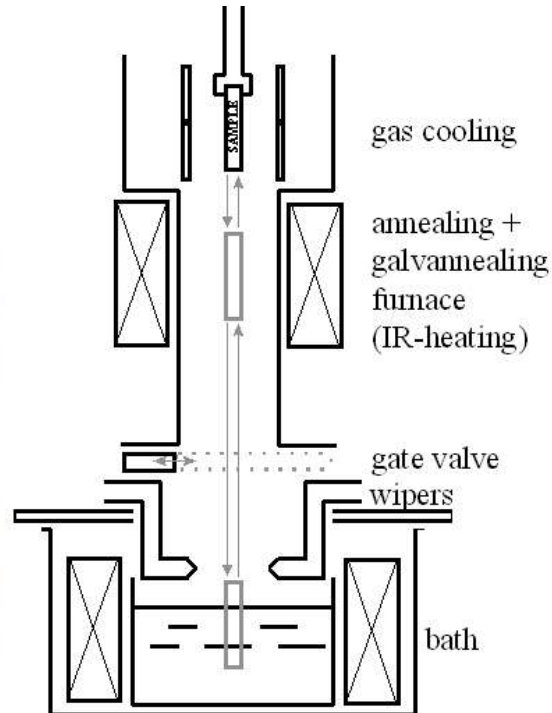


Fig. IV.3 : Appareil de simulation RHESSCA.

Figure IV.3: Appareil de simulation RHESSCA

Afin de déterminer l'influence du chrome sur la couche d'inhibition et donc sur la capacité à former des composés intermétalliques Fe-Zn lors du traitement thermique du *galvannealing*, des essais au simulateur RHESSCA à 460°C ont ainsi été réalisés avec des bains Fe-Zn-Al-Cr dans les conditions du *galvannealing*.

III.1.3 L'évolution de la réactivité en fer :

L'efficacité du traitement thermique post galvanisation, est mesurée par la quantité de fer contenue par unité de surface du revêtement [g/m^2]. En effet, par ce biais, il est possible d'accéder à la capacité de la couche d'inhibition à se détruire, par diffusion du zinc lors du traitement thermique, et donc à l'aptitude du *galvannealing* à former des composés intermétalliques Fe-Zn caractérisés par leur teneur en fer, pour une durée et une température données. Le pourcentage de fer contenu dans le revêtement permet ainsi de suivre la réactivité après traitement thermique. Dans le cas d'un revêtement de type 2, majoritairement constitué de la phase δ , le pourcentage moyen de fer oscille entre 9 et 11 masse %. Ainsi ce pourcentage, pour un revêtement de 7 μm , correspond à une quantité par unité de surface comprise entre 4,5 et 5,5 g/m^2 .

Le suivi de la quantité de fer par unité de surface peut se faire en fonction de plusieurs paramètres :

- Les teneurs en éléments contenus dans le bain de zinc allié, le chrome notamment.
- La température de *galvannealing*, en °C.
- La durée du traitement thermique, en seconde.
- La nuance de l'acier *galvannealed* (aciers TRIP, aciers contenant du phosphore, les aciers Dual Phases).

La réaction qui a lieu lors du *galvannealing*, et qui permet d'obtenir le revêtement *galvannealed*, dépend essentiellement de la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition. Il est donc possible de suivre la teneur en fer contenue dans le revêtement et caractéristique des composés intermétalliques Fe-Zn en fonction de la durée de maintien du traitement thermique, Fig. IV.4. Ainsi après un temps d'activation, l'évolution de la teneur en fer varie rapidement pour une diffusion intergranulaire du zinc par les joints de grains de la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$, symbolisée par le trait plein. Ce type de diffusion est aussi appelé diffusion par *court circuit*. Toutefois, une diffusion intragranulaire du zinc, à travers les grains de la couche d'inhibition, symbolisée par le trait en pointillé, peut également exister, mais avec un temps d'activation plus long.

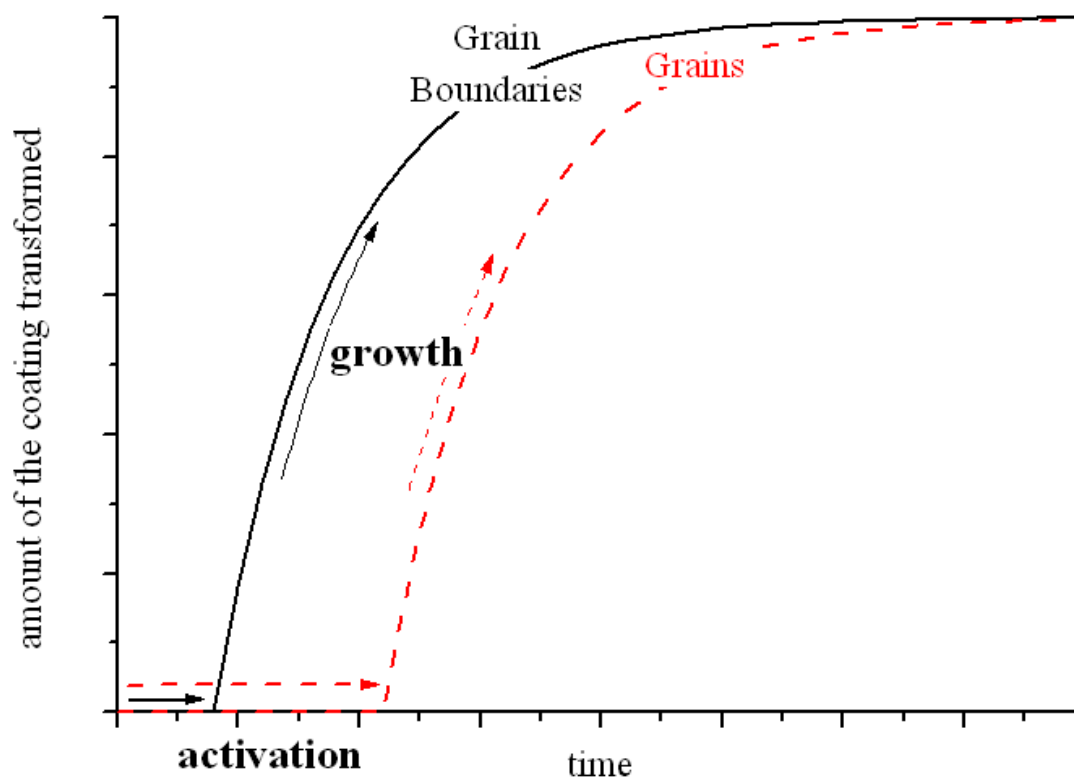


Fig. IV.4 : Différents paramètres influant sur la réactivité du fer lors du *galvannealing*.

Fig. IV.4 : Various parameters influencing iron reactivity during *galvannealing*.

En outre, la réaction entre le substrat et le zinc qui a lieu lors de la galvanisation est extrêmement sensible à la composition de l'acier, à l'état de surface et à la microstructure. Ainsi l'oxydation de la surface est généralement considérée comme un élément perturbateur important pour le phénomène d'*outburst*.

III.1.4 L'échantillonnage d'aciers testés :

Dans un premier temps les aciers sélectionnés pour le RHESCA sont de type Interstitiel Free, c'est-à-dire des aciers à très bas carbone exempts d'impuretés, comme l'azote, afin de nous affranchir au maximum des effets parasites provenant des éléments d'alliage des aciers sur la galvanisation (oxydations sélectives à la surface, ségrégation aux joints de grains).

En effet, lors du *galvannealing*, la réactivité en fer est principalement bridée par deux phénomènes :

- D'une part, le phénomène de ségrégation au niveau des joints de grains à la surface du substrat en acier. Cette ségrégation, qui dépend alors de la composition de l'acier (présence du phosphore), va alors bloquer toute diffusion intergranulaire du zinc à travers la couche $Fe_2Al_5Zn_x$ lors du *galvannealing*. La ségrégation joue ainsi sur la "germination" des *outburst* à l'origine de la disparition de la couche d'inhibition, nécessaire à la formation des composés intermétalliques Fe-Zn. La compréhension et la maîtrise de ce type de réaction sont donc nécessaires pour la disparition de la couche d'inhibition.
- D'autre part, le phénomène d'oxydation sélective qui a lieu au niveau des grains en surface du substrat. Cette réaction est provoquée par la présence dans l'acier d'éléments plus réducteurs comme le silicium, l'aluminium ou le manganèse, présents dans les aciers TRIP. Ainsi durant le *galvannealing*, les conditions thermiques favorisent l'oxydation de ces éléments à la surface du substrat qui, sans prohiber la diffusion du zinc, nuit à la mouillabilité du zinc lors de la galvanisation et donc empêche toute adhérence de revêtements.

La nuance des aciers a donc une influence déterminante sur la diffusion du zinc lors du traitement thermique du *galvannealing*.

Nos choix d'aciers se sont donc portés sur des aciers présentant des propriétés intéressantes pour l'industrie automobile mais qui posent actuellement des problèmes quant à leur galvanisabilité, tels les aciers Dual Phases, les aciers riches en phosphore ou les aciers Transformation Induced Plasticity (Tab. IV.1).

Types d'acier	Composition en masse %	Microstructure	Problèmes de galvanisabilité
Dual Phase	0,35 % Cr, 0,2 % Mo, 0,12 % Si	Ferrite-bainite / martensite	Oxydation sélective à la surface de la tôle d'acier
Riche en phosphore	650 ppm phosphore	Ferrite	Ségrégation au niveau des joints de grains de la tôle
Al-Si TRIP	1,2 % Al, 0,3 % Si, 600 ppm P	Ferrite-bainite-austenite	Oxydation sélective + Ségrégation aux joints de grains

Tab. IV.1 : Caractéristiques des aciers choisis dans la deuxième vague d'essais RHESCA.

Tab. IV.1 : Characteristics of the steels chosen in the second RHESCA tests.

Avant de dévoiler les premiers résultats issus des essais RHESCA, les aciers utilisés lors de ces tests sont présentés.

III.1.4.1 Les aciers Dual Phases (DP) :

Les aciers **Dual Phase** présentent un remarquable compromis résistance / emboutissabilité. Cette ductilité provient de la microstructure, combinaison de phases très dures (martensite ou bainite) dispersées dans une matrice ferritique pure. La capacité de consolidation de ces aciers est considérable. Cette caractéristique leur assure une bonne aptitude à la répartition des déformations et donc une bonne emboutissabilité, mais aussi des caractéristiques sur pièces, notamment la limite d'élasticité, beaucoup plus élevées que sur le métal à plat. Ce fort potentiel de consolidation, l'excellente tenue à la fatigue et la haute résistance mécanique se traduisent par une bonne capacité d'absorption d'énergie, ce qui prédispose ces aciers à l'utilisation pour des pièces de structure et de renfort.

Compte tenu de leur forte capacité d'absorption d'énergie et de leur bonne résistance à la fatigue, les aciers DP se prêtent particulièrement bien à la réalisation de pièces de structures et de sécurité pour l'automobile telles que les longerons, les traverses et les renforts.

Des quantités non négligeables de Mn, Si et Cr sont ajoutées aux aciers Dual Phase afin de garantir leur microstructure ferrite / martensite [2004Ble]. Ces éléments entraînent, cependant, une oxydation sélective localisée à la surface de l'acier (Fig. IV.5.b) qui empêche la mouillabilité du zinc. Les aciers Dual Phase présentent donc à la galvanisation de graves problèmes de surface dus à la mauvaise adhérence du zinc. Contrairement à un acier IF (Fig. IV.5.a), le revêtement de galvanisation n'est pas continu, donnant un aspect inesthétique à la tôle par l'apparition de pores, et altérant par la même occasion les vertus anti-corrosion du zinc.

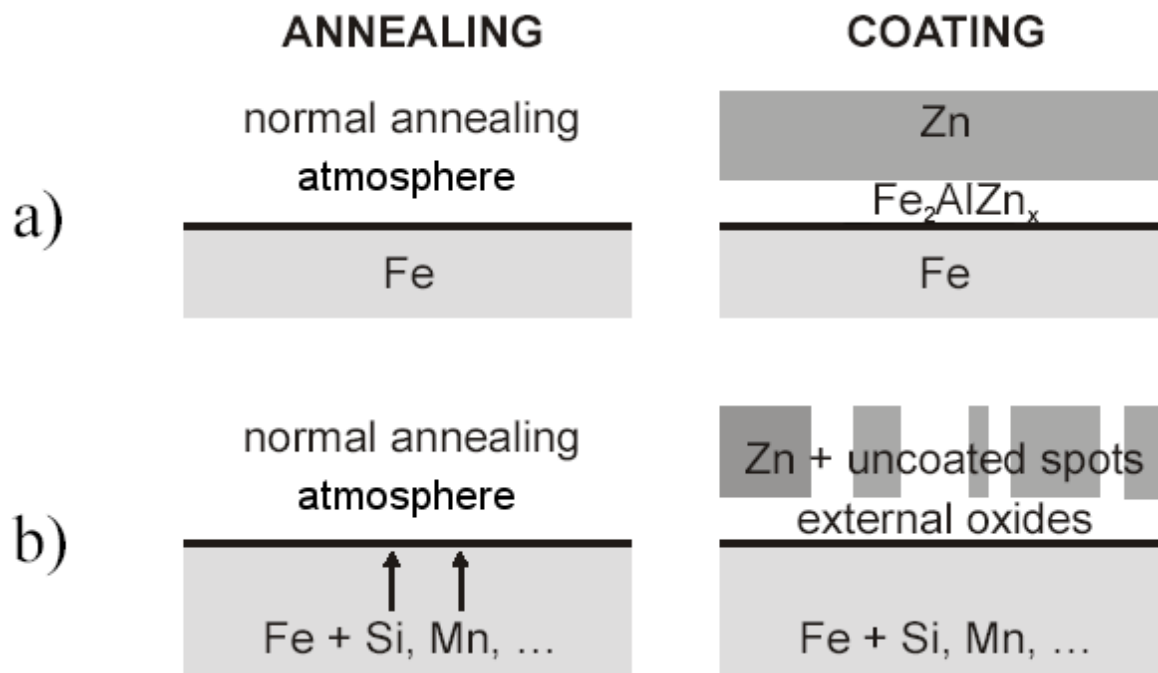


Fig. IV.5 : Représentation schématique des réactions de diffusion durant le recuit et du revêtement de galvanisation obtenu pour différents aciers. a) aciers IF ; b) aciers Dual Phase riches en Si, Mn [2004Ble].

Fig. IV.5 : Schematic representation of diffusion and interface reactions during annealing and Zn-coating for different steels. a) IF steel ; b) Dual Phase steels rich in Si, Mn.

III.1.4.2 Les aciers riches en phosphore :

Les aciers contenant du phosphore sont conçus pour offrir des niveaux de résistance élevés, tout en conservant une bonne aptitude à la mise en forme par emboutissage. Le durcissement est obtenu grâce à la présence en particulier de phosphore en solution solide dans la ferrite. Leur compromis résistance mécanique / emboutissabilité les destine à de multiples usages tels que pièces de structures ou de renforts (longerons, traverses, pied...) : tenue en fatigue, résistance au choc.

Aujourd'hui, le phosphore est connu pour différer voire inhiber, comme la couche $Fe_2Al_5Zn_x$, la diffusion du zinc qui amène la réaction Fe-Zn lors du *galvannealing* [1995Gut].

Ainsi comme le montre la figure Fig. IV.6, l'ajout de 700 ppm dans un acier va avoir pour conséquence de ralentir la réactivité du fer, pour une température de *galvannealing* de 480°C, ou de retarder considérablement la formation de Fe-Zn, pour des températures de *galvannealing* de 500 ou 530°C, et ceci quelle que soit la durée du *galvannealing*.

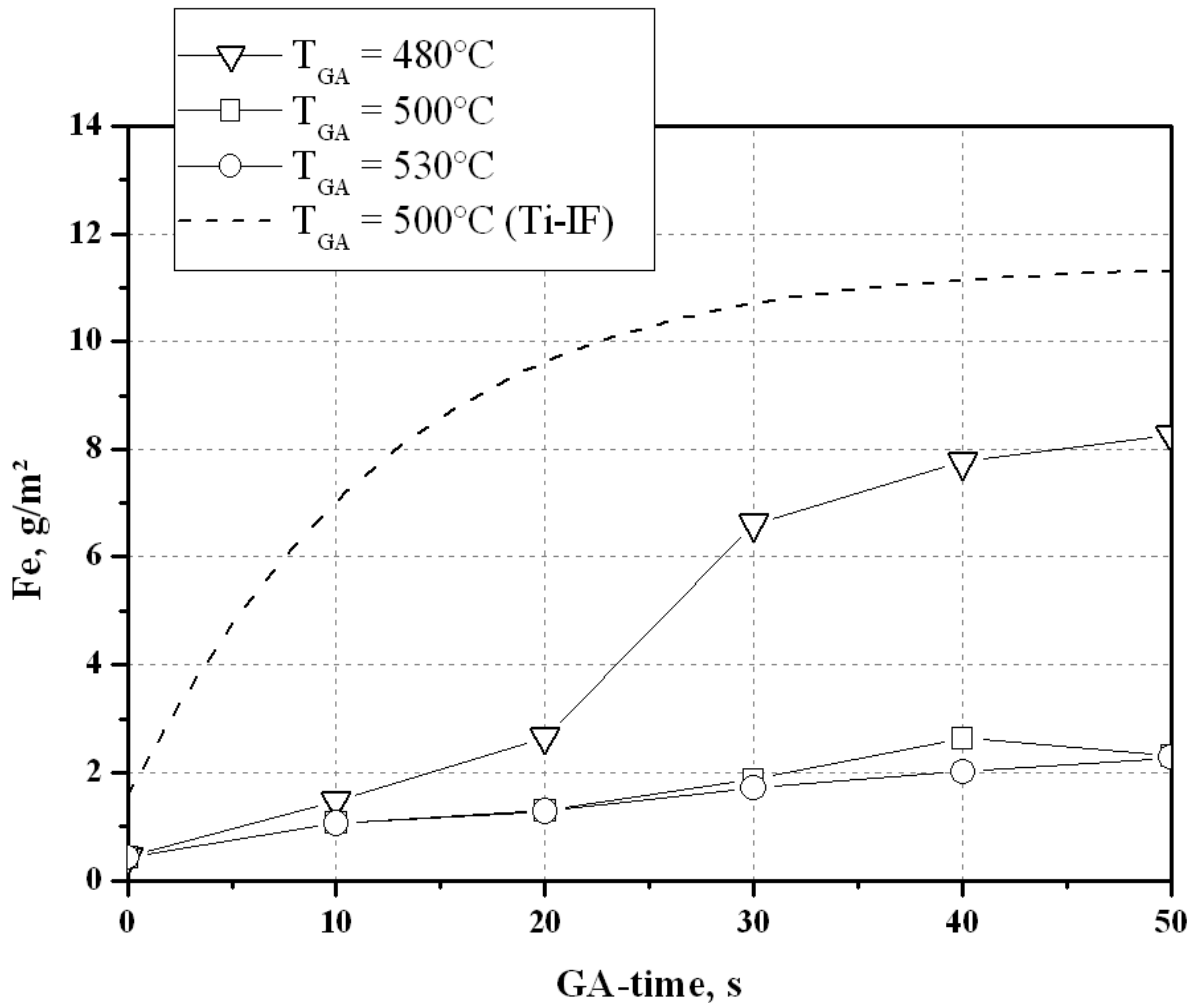


Fig. IV.6 : Influence de 700 ppm de phosphore ajouté dans l'acier sur la réactivité en fer dans le revêtement *galvannealed* en fonction de la durée du *galvannealing*.

Fig. IV.6 : Influence of 700 ppm of phosphorus added in the steel on the iron reactivity in the *galvannealed* coating with the *galvannealing* duration.

Afin d'expliquer l'effet inhibiteur du phosphore, un modèle a été proposé par Guttman [1995Gut] puis confirmé par les travaux de Leprêtre [1998Lep]. Selon ce modèle l'apport de phosphore dans l'acier entraîne une ségrégation au niveau des joints de grains émergeant à la surface de l'acier.

Ainsi localisé le phosphore empêche la diffusion intergranulaire du zinc à travers les *courts circuits* de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ et les joints de grains de l'acier. Etant donné que cette diffusion intergranulaire est à l'origine de la disparition de la couche d'inhibition, lors du traitement thermique du *galvannealing* ; l'apparition des composés intermétalliques Fe-Zn, caractéristiques d'un revêtement *galvannealed*, est alors retardée.

Dès lors que la diffusion intergranulaire est bloquée par la ségrégation du phosphore aux joints de grains, le zinc va alors opérer une diffusion intragranulaire. Cette dernière, certes plus lente, va alors tout de même permettre la formation des composés intermétalliques Fe-Zn par la disparition de la couche d'inhibition, Fig. IV.7.

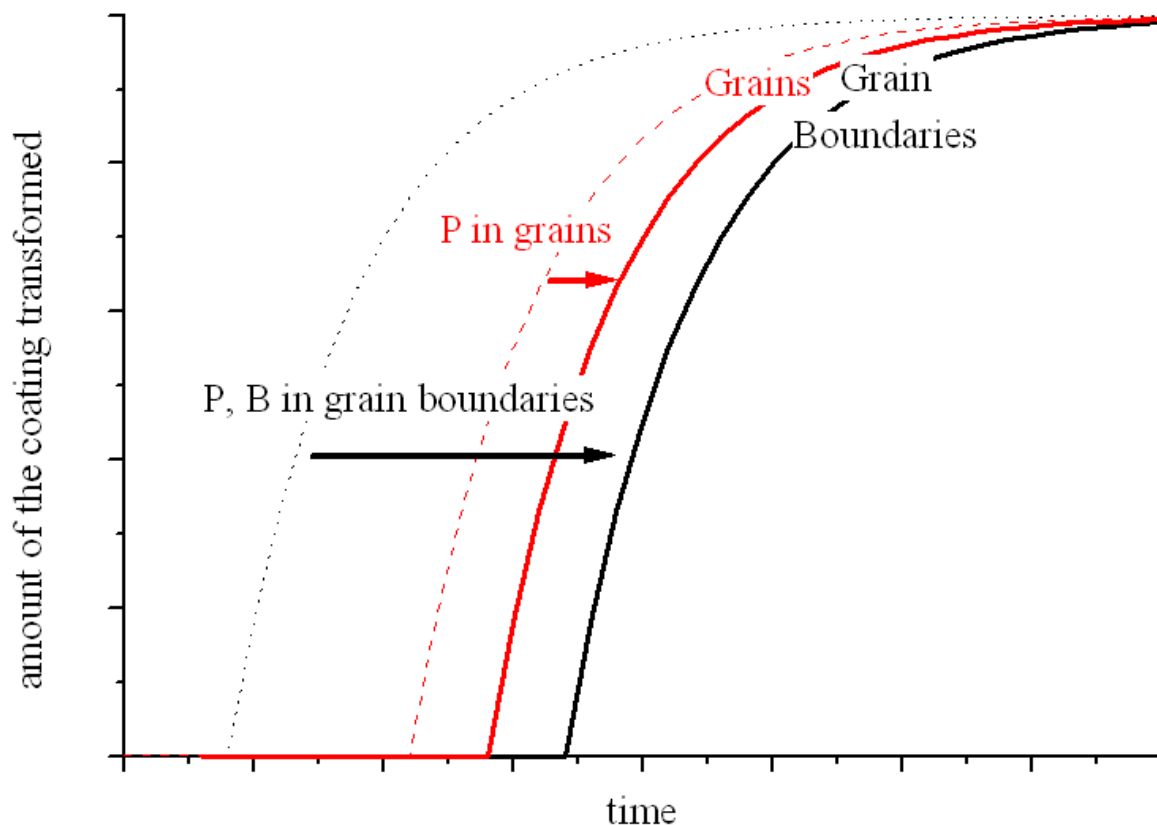


Fig. IV.7 : Influence du phosphore ou du bore sur la diffusion intra et inter granulaire du zinc à travers la couche d'inhibition.

Fig. IV.7 : Influence of phosphorus or boron on the grains and grain boundaries zinc diffusion through the inhibition layer.

Ainsi pour atténuer les effets du P qui entraînent une diffusion plus lente du zinc et du fer à travers la couche d'inhibition, il était donc nécessaire pour ces aciers de diminuer la teneur en Al du bain. Une baisse va avoir pour conséquence de rendre la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$ plus perméable, mais aussi de favoriser la formation de mottes de fond.

Or il a été vérifié que l'apport de chrome dans le bain facilite la diffusion du zinc et du fer à travers la couche d'inhibition, au détriment des composés intermétalliques Fe-Zn constituant le revêtement *galvannealed*. De cette façon le pourcentage en aluminium peut augmenter jusqu'à 0,135 masse %, voire légèrement plus, afin de réduire considérablement la présence dans le bain de mottes de fond ou situées en milieu de bain.

III.1.4.3 Les aciers TRIP :

Depuis quelques années, en raison de l'amélioration du confort des passagers ainsi que des conditions de sécurité, les voitures ont vu leur poids continuellement augmenter. Malheureusement, cette augmentation de poids a été logiquement accompagnée par une surconsommation de carburant, entraînant un développement de la pollution par l'émission de gaz à effet de serre. Ainsi, il est donc nécessaire que l'amélioration des conditions de sécurité et de confort d'une voiture soit suivie d'une diminution du poids de l'automobile.

Le recours aux aciers dits TRIP (*TRansformation Induced by Plasticity*) représente une réponse pertinente à ce problème de poids pour l'industrie automobile. En effet, ces aciers sont reconnus pour leur compromis résistance / ductilité amélioré, qui résulte d'une microstructure particulière. Cette microstructure, composée d'une matrice ferritique ductile dans laquelle se trouvent des îlots de phase bainitique dure et d'austénite résiduelle, permet d'obtenir des allongements plus importants du fait de la transformation de l'austénite en martensite sous l'effet d'un chargement. Cet effet TRIP confère à ces aciers un excellent compromis entre résistance et ductilité. Ces caractéristiques microstructurales et mécaniques sont obtenues en raison de la présence conjuguée ou séparée de silicium, aluminium, manganèse et de phosphore. En outre, ces aciers contiennent tous du manganèse mais peuvent avoir des compositions en silicium, aluminium ou phosphore qui varient.

Cette microstructure complexe, composée de ferrite, d'austénite et de bainite, signifie également une plus forte densité d'interfaces ou de joints de grains. Ces derniers sont à l'origine des courts circuits ou *courts circuits* qui améliorent alors grandement la diffusion dans les aciers TRIP.

Cependant, ces aciers, bien que bénéficiant de propriétés mécaniques hautement intéressantes pour l'industrie automobile, possèdent l'inconvénient de former des oxydes en surface à l'origine d'une mauvaise mouillabilité du zinc. Cette dernière empêche alors ces aciers TRIP d'être galvanisés.

Lors d'une étude sur la mouillabilité du zinc sur un acier CMnSi TRIP [2004Dri], il a été démontré que la teneur en silicium contribuait fortement à l'adhérence du zinc après un traitement thermique à 810°C sous atmosphère contrôlée (N₂-5 % H₂). Ainsi pour un acier à faible teneur en Si (1,28 masse %), le revêtement de zinc ne présente aucun problème de discontinuités ou d'adhérence. Alors que l'augmentation de silicium (2,06 masse %) entraîne inévitablement des problèmes de mouillabilité du zinc, avec un revêtement non uniformément réparti à la surface de l'acier [2004Van].

Des observations et des analyses plus poussées au MET ont mis en évidence pour les aciers TRIP riches en Si (2,06 masse %) la formation lors du recuit de couches d'oxydes de silicium SiO₂, d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, au niveau des zones dépourvues de toute couche de zinc. De plus, les zones sur lesquelles la couche de zinc a pu se former, correspondent à des couches de silice riche en trous (Fig. IV.8).

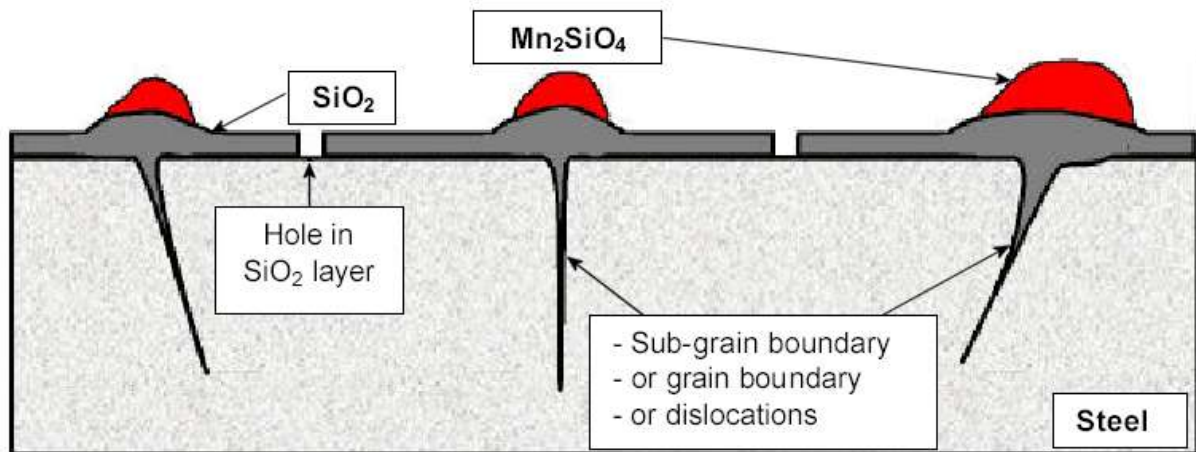


Fig. IV.8 : Schéma de la coupe des différentes oxydations qui ont lieu sur un acier à forte teneur en Si (2,06 masse %) [2004Dri].

Fig. IV.8 : Cross section schematic view of the selective oxidation with high Si (2.06 wt%) steel grade.

L'analyse au MET a également révélé la formation d'oxydes Mn₂SiO₄ sur la couche de SiO₂ et plus particulièrement à l'émergence des joints de grains où la couche de silice est la plus épaisse.

En raison de conditions favorables à la nucléation et à la croissance, la phase SiO₂ est la première à se former à la surface de l'acier au niveau des joints de grains lors de l'élévation de température pour s'étendre ensuite sur toute la surface du grain durant le maintien thermique. La forte consommation de silicium, ainsi occasionnée aux joints de grains, permet également l'oxydation du Mn à la surface.

La teneur en silicium, est donc un paramètre important dans l'apparition du phénomène de non mouillabilité des aciers TRIP. Ainsi la formation d'une couche continue de silice empêche toute adhérence de la couche de zinc sur l'acier TRIP. Seule une importante densité en trous dans la couche de SiO₂ peut permettre l'adhérence du zinc sur la couche de silice formée à la surface de l'acier TRIP.

Dans le cas des aciers CMnAl TRIP, la présence d'aluminium provoque la formation à la surface d'oxydes de nature différente suivant la température de traitement thermique du *galvannealing*. Pour une température inférieure à 850°C, la surface de la tôle est partiellement recouverte d'une couche d'oxyde MnAl₂O₄. La présence de cet oxyde n'affecte en rien la galvanisation de l'acier. En revanche, une augmentation de température à 950°C, entraîne la formation d'un nouvel oxyde, l'alumine Al₂O₃, en lieu et place de MnAl₂O₄. Cette couche d'alumine, dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, entraîne, à l'instar de SiO₂, une mauvaise mouillabilité du zinc. Toutefois, l'influence de l'alumine sur la mouillabilité du zinc dépend de deux paramètres :

- Il existe une épaisseur critique de 6-8 nm, au-delà de laquelle la non mouillabilité est systématique. Les couches d'alumine pour lesquelles la mouillabilité du zinc est observée sont ainsi deux fois plus fines.

- La présence de trous d'environ 10 nm de diamètre à l'intérieur de la couche d' Al_2O_3 . Ces trous permettent, en effet, un contact entre le zinc et l'acier et améliorent la mouillabilité du zinc.

Au vu de ces résultats, l'association des 2 facteurs, l'épaisseur de la couche d'oxyde et la présence de trous, doit permettre d'obtenir la meilleure mouillabilité du zinc possible pour un acier TRIP riche en aluminium.

Les analyses chimiques ont également permis de mettre en évidence la formation d'oxydes MnO au niveau des joints de grains émergeant à la surface de l'acier.

A l'inverse des deux précédents aciers TRIP, l'acier CMnP TRIP possède une surface relativement "propre" dénuée d'oxydes, à l'exception de la présence de particules de MnO au niveau des joints de grains à la surface de l'acier. Cet acier présente donc une bonne aptitude à la galvanisation.

Des trois aciers TRIP, le CMnSi semble donc celui qui pose le plus de problème lors de la galvanisation. En effet, la formation d'une couche épaisse et continue d'oxydes SiO_2 et Mn_2SiO_4 entrave la mouillabilité du zinc en empêchant le Zn de rentrer en contact avec la surface de l'acier (Fig. IV.9). Cette aptitude à former facilement des oxydes peut provenir d'une cinétique germination/croissance favorable dans les aciers TRIP au silicium, en raison d'une plus faible énergie de surface.

A l'inverse, l'impact de la couche d'oxydes sur la mouillabilité du zinc pour les aciers CMnAl et CMnP TRIP est moindre. Pour l'acier CMnAl TRIP, la précipitation d'une couche d'oxydes, qui se forme que partiellement et l'existence de trous ainsi que d'une épaisseur critique rendent perméable cette couche d'oxydes, et donc la galvanisation possible. Toutefois, la formation d'oxydes MnO aux joints de grain, contribue également à freiner la diffusion du zinc lors du *galvannealing*. Les aciers CMnAl TRIP "cumulent" les inconvénients des aciers Dual Phase par la formation d'oxydes à la surface, et des aciers IF + P par la ségrégation d'oxydes au niveau des joints de grains.

Enfin pour l'acier CMnP TRIP, malgré la quasi absence d'oxydes qui doit rendre plus facile la galvanisation, la présence de MnO aux joints de grains va retarder la diffusion du zinc via les courts circuits, lors d'un *galvannealing*.

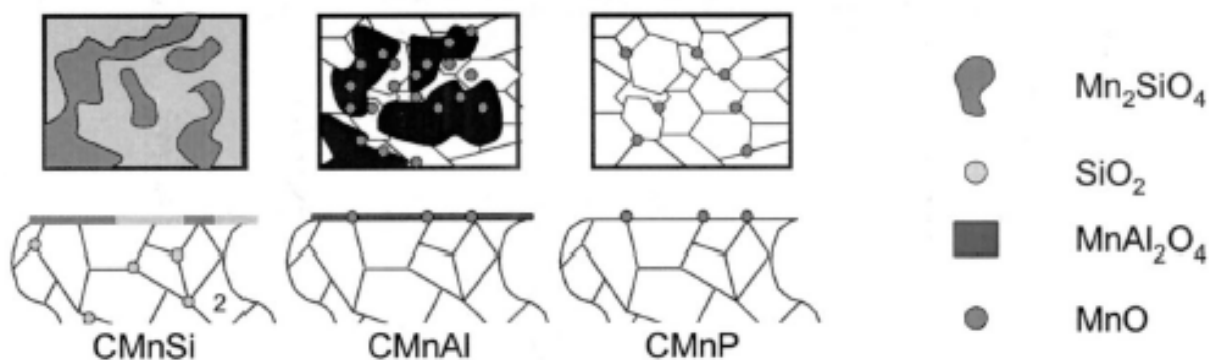


Fig. IV.9 : Influence de la composition d'aciers TRIP après recuit sur l'état de surface [2004Mah].

Fig. IV.9 : Schematic overview of the influence of steel composition on the surface state of intercritically annealed TRIP steels, based on the combined XPS, SEM and GDOES results.

Alors que les résultats concernant les aciers IF nous ont été communiqués et nous ont permis de comprendre le rôle du chrome sur la couche d'inhibition en nous aidant du diagramme Fe-Zn-Al-Cr optimisé à 460°C, les derniers résultats se référant aux aciers riches en phosphore, TRIP et Dual Phases ne nous sont pas encore parvenus. Dans le cas de ces trois derniers aciers, nous nous contenterons de proposer des mécanismes concernant l'influence du chrome sur la couche d'inhibition durant le *galvannealing*.

III.1.5 Les bains expérimentaux :

Les essais réalisés furent au RHESCA dans le système Fe-Zn-Al-Cr (Tab. IV.2 et Tab. IV.3) sur différentes nuances d'acier : dans un premier temps les aciers IF, et dans un second des aciers aux propriétés mécaniques plus intéressantes pour l'industrie automobile, les aciers riches en phosphore, les aciers TRIP, ou les Dual Phases. Ces différents tests au RHESCA doivent nous apporter des premiers éléments de réponse concernant l'impact du chrome sur les procédés de *galvanizing* ou de *galvannealing*, pour différents types d'acier.

III.1.5.1 Les bains des aciers IF :

Les bains sélectionnés, Tab. IV.2, pour les essais RHESCA sur les aciers IF, sont de trois types :

- 0,1 masse % d'aluminium, à cette teneur la couche d'inhibition ne se forme pas, le liquide est en équilibre avec la phase δ .
- 0,135 masse % d'aluminium, qui est la teneur usuellement utilisée en *galvannealing* (bain GA).
- 0,20 masse % d'aluminium, caractéristique des bains employés en *galvanizing* (bain GI).

Bain	Al masse %	Cr masse %	Fe masse %
OCAS 1	0,1350	0,0000	0,0350
OCAS 2	0,1350	0,0300	0,0350
OCAS 3	0,1350	0,0500	0,0350
OCAS 4	0,1350	0,0700	0,0350
OCAS 5	0,1350	0,2000	0,0350
OCAS 6	0,1000	0,0000	0,0350
OCAS 7	0,1000	0,0300	0,0350
OCAS 8	0,1000	0,0500	0,0350
OCAS 9	0,1000	0,0700	0,0350
OCAS 10	0,1000	0,2000	0,0350
OCAS 11	0,2000	0,0000	0,0120
OCAS 12	0,2000	0,0300	0,0120
OCAS 13	0,2000	0,0500	0,0120
OCAS 14	0,2000	0,0700	0,0120
OCAS 15	0,2000	0,2000	0,0120

Tab. IV.2 : Composition des bains utilisés pour des essais RHESCA concernant les aciers IF
 Tab. IV.2 : Baths composition used in the RHESCA on the IF steels.

Ces trois teneurs en aluminium doivent nous permettre de connaître la réelle influence du chrome sur la couche d'inhibition grâce à la comparaison des bains à 0.10 masse % d'Al avec les bains à 0,135 (bain GA) et 0.20 masse % d'Al (bain GI). Puis de déterminer dans quelle mesure le chrome a un impact sur la couche d'inhibition d'un point de vue qualitatif et quantitatif. Pour ces trois types de bains, il existe alors quatre teneurs en chrome : 0,00, 0,03, 0,05 et 0,07. La teneur en fer correspond à celle obtenue après saturation.

Les conditions expérimentales sont celles utilisées industriellement :

- Température de chauffage : 820°C.
- Température d'overageing : 475°C.
- Temps d'immersion dans le bain : 3 secondes.
- Température du bain : 460°C.

Durant ces tests, des séries d'expériences ont été réalisées :

- Un échantillon sans traitement thermique.
- Un échantillon avec traitement thermique : 480°C, 10 secondes.
- Un échantillon avec traitement thermique : 480°C, 30 secondes.
- Un échantillon avec traitement thermique : 480°C, 50 secondes.
- Un échantillon avec traitement thermique : 480°C, 10 secondes.
- Un échantillon avec traitement thermique : 480°C, 30 secondes.

Ces séries ont pour but d'associer les paramètres du *galvannealing*, temps et températures du traitement thermique, avec l'influence du chrome sur la réactivité du fer. Pour chaque test, caractérisé par une composition de bain, une température et une durée de *galvannealing*, la réactivité en fer est mesurée. Les résultats de ces mesures sont ensuite regroupés dans des graphes retraçant, pour une composition de bain, une température et une durée du traitement thermique données, l'évolution de la réactivité en fer en fonction de la teneur en chrome ajouté dans le bain

III.1.5.2 Les bains des aciers TRIP, aciers au P, Dual Phases :

La composition de ces nouveaux bains OCAS, Tab. IV.3, a été choisie pour se retrouver dans le domaine *liquide* + δ (τ_I), pour OCAS 23 et 24, et *liquide* + $Al_2Cr_3Zn_x$ + δ (τ_I), pour OCAS 25. L'analyse et l'observation des bains vont nous donner les premières informations sur la nature, la composition et le nombre de mattes en équilibre avec le zinc liquide.

Bain	Al masse %	Fe masse %	Cr masse %
OCAS 23	0,1800	0,0050	0,0750
OCAS 24	0,1350	0,0025	0,1000
OCAS 25	0,0800	0,0040	0,1500

Tab. IV.3 : Composition des bains utilisés pour les derniers essais RHESCA (aciers Dual Phases, aciers au P et aciers TRIP).

Tab. IV.3 : Baths composition used in the last RHESCA tests (steels Dual Phases, steels rich in P and TRIP steels) .

III.2 Etude des mattes obtenues après galvanizing ou galvannealing :

Les bains de galvanisation représentent des milieux thermodynamiques dans lesquels une phase liquide, le bain de zinc allié en fusion, est en équilibre avec des phases solides : la tôle d'acier et son revêtement, mais également les mattes présentes dans ces bains. La gestion des mattes, leur nombre et leur nature, est un point essentiel pour les galvanisateurs [2004Str]. L'intérêt en galvanisation continu, est d'obtenir en faible quantité des mattes flottantes, c'est-à-dire localisées en surface du bain. Ainsi situés, ces précipités peuvent être facilement récupérés par "écrémage", mais surtout l'altération de l'aspect visuel de la tôle galvanisée est minimisée par ces mattes flottantes. En effet, le zinc entraîné par la tôle en sortie de bain va retomber, sous l'effet de son propre poids, dans le bain et créer par la même occasion un flux qui va repousser les mattes flottantes, mattes grises de la Fig. IV.10. Ces dernières ne se trouvent donc plus en contact avec la tôle. A l'inverse, les mattes situées en milieu de bain (mattes noires de la Fig. IV.10) non écartées par le flux de zinc, peuvent alors être entraînées par la tôle, se déposer et nuire à l'esthétique du revêtement de galvanisation.

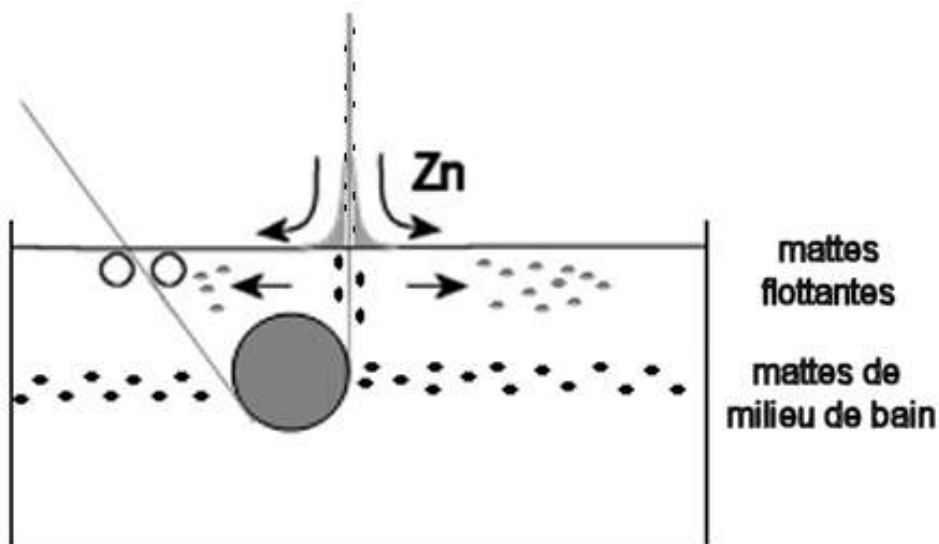


Fig. IV.10 : Schéma sur la problématique des mattes dans un bain de galvanisation.

Fig. IV.10 : Schematic on the dross problem in a galvanizing bath.

En galvanisation, l'ajout d'aluminium, outre la formation de la couche d'inhibition, permet également "d'alléger" les mattes présentes dans le bain de galvanisation en diminuant la densité des précipités par rapport au zinc liquide. Toutefois, une trop forte augmentation de la teneur en aluminium (supérieure à 0,135 masse %) va s'accompagner d'une densification de la couche d'inhibition. Cette dernière, moins perméable à la diffusion du zinc et du fer durant le traitement thermique lors du *galvannealing*, nécessitera un maintien et une température plus élevés pour éclater et laisser place au revêtement *galvannealed*.

Dans le cas du *galvannealing*, il est donc inévitable de devoir diminuer la teneur en aluminium jusqu'à 0,135 masse %. Cette valeur représente en effet pour les galvanisateurs la teneur en Al du point triple du liquidus se reportant à l'équilibre triphasé *liquide* + δ + Fe_2Al_5 . Ainsi, au deçà de cette teneur, la phase δ précipite au détriment de Fe_2Al_5 .

A 0,135 masse % d'Al, la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$ est certes, plus encline à la diffusion conjointe de fer et de zinc, mais ce faible pourcentage est propice à la prolifération de mattes de fond ou situées en milieu de bain.

Durant l'étude au RHESCA, les mattes sont particulièrement étudiées selon deux critères :

- Leur nature, c'est-à-dire leur composition chimique et plus précisément leur teneur en aluminium, qui grâce à sa densité plus faible que le zinc liquide, 2,699 g/cm³ contre 6,48 g/cm³, facilite la formation de mattes flottantes.
- Leur nombre ; le bain de galvanisation doit être le plus "propre" possible, c'est-à-dire éviter au maximum la formation trop importante de précipités solides qui peuvent avoir une incidence sur le revêtement de galvanisation mais qui contribue aussi à de fortes variations de la composition effective du bain de galvanisation. Ce problème trouve son origine dans l'apport continu de fer, provenant de l'immersion de tôles d'acier. Ce flux incessant de fer sature alors le bain de zinc allié et entraîne inévitablement la formation de précipités.

III.2.1 Modèle de cinétique de croissance des mattes :

Pour les bains des systèmes Al-Cr-Zn et Fe-Zn-Al-Cr, il a été observé respectivement la croissance de composés intermétalliques $Al_2Cr_3Zn_x$ et Fe_2Al_5 à l'intérieur même de mattes τ_1 , (Fig.IV.11 et IV.12). Ces mattes internes sont en équilibre exclusif avec la phase δ (τ_1) et non avec la phase liquide.

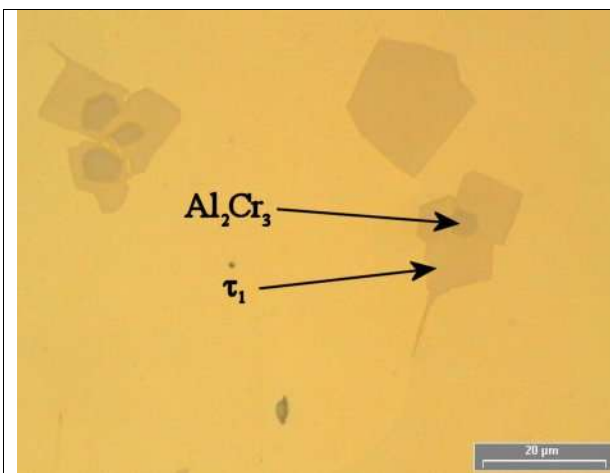


Fig. IV.11 : Précipitation de mattes δ (τ_1) et $Al_2Cr_3Zn_x$ dans le bain Olen 6.

Fig. IV.11 : δ (τ_1) and $Al_2Cr_3Zn_x$ drosses precipitation in the Olen 6 bath.

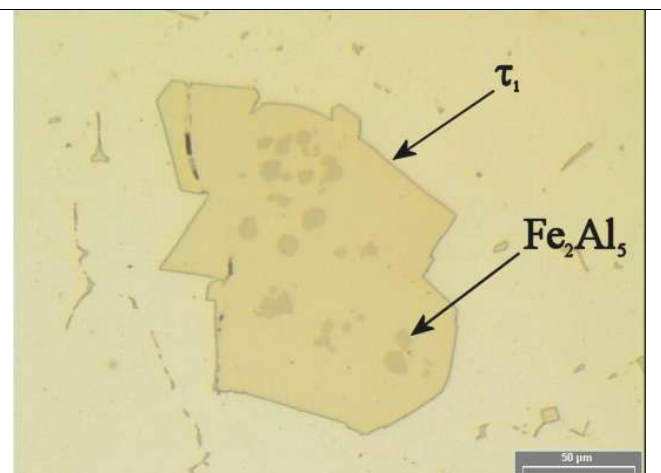


Fig. IV.12 : Précipitation de mattes δ (τ_1) et Fe_2Al_5 dans le bain Olen 6.

Fig. IV.12 : δ (τ_1) and Fe_2Al_5 drosses precipitation in the Olen 6 bath.

Pour expliquer ce type de germination et de croissance des phases Fe_2Al_5 et $Al_2Cr_3Zn_x$ à l'intérieur des mattes δ (τ_1) un modèle a été proposé, (Fig. IV.13).

A $t=0$, dans le système Al-Cr-Zn à $460^\circ C$, la phase liquide se trouve être thermodynamiquement en équilibre avec la phase solide δ (τ_1). A t_1 , le chrome ou le fer sont ajoutés graduellement dans le bain. La forte affinité entre le chrome et l'aluminium, d'une part, et entre le fer et l'aluminium, d'autre part, entraîne respectivement la formation des composés intermétalliques $Al_2Cr_3Zn_x$ et Fe_2Al_5 . D'après le diagramme Fe-Zn-Al-Cr à $460^\circ C$, ces précipités ne sont toutefois pas en équilibre thermodynamique avec le bain de zinc liquide. Afin de remédier à cette instabilité thermodynamique, à t_2 , la phase solide δ (τ_1) se forme autour des premières mattes de $Al_2Cr_3Zn_x/Fe_2Al_5$, pour se retrouver directement en équilibre avec la phase liquide. Cette précipitation de la phase δ (τ_1) est suivie par une période de croissance, t_3 , qui provoque la coalescence des mattes. Cette précipitation et cette croissance entraînent, cependant, localement un appauvrissement en zinc, assimilable à un enrichissement en aluminium et en chrome / en fer. A t_4 , de nouveaux précipités $Al_2Cr_3Zn_x/Fe_2Al_5$ se forment alors au voisinage des mattes δ (τ_1) contenant les premiers composés intermétalliques $Al_2Cr_3Zn_x/Fe_2Al_5$. Enfin à t_5 , toujours pour respecter l'équilibre thermodynamique entre le liquide et la phase δ (τ_1), cette dernière croît de nouveau pour englober les dernières mattes de $Al_2Cr_3Zn_x/Fe_2Al_5$ formées à proximité.

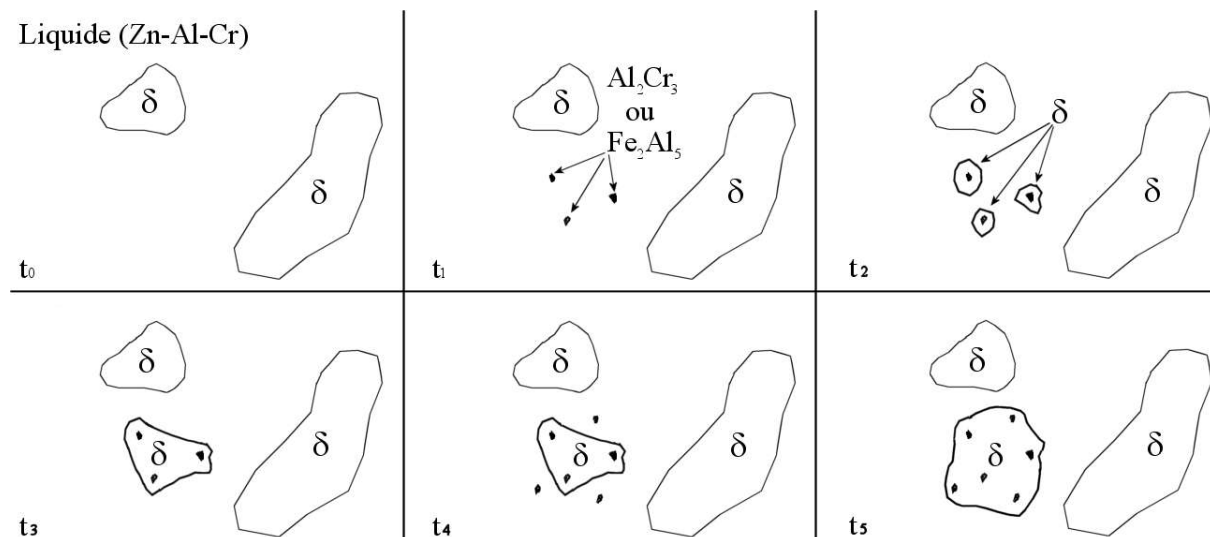


Fig. IV.13 : Modèle de croissance des mattes delta et Fe_2Al_5 ou $Al_2Cr_3Zn_x$ dans un bain Fe-Zn-Al-Cr à $460^\circ C$ avec $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$.

Fig. IV.13 : Modelling the growth of δ and Fe_2Al_5 or $Al_2Cr_3Zn_x$ dross in a Fe-Zn-Al-Cr bath added with Fe or Cr at $460^\circ C$ with $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$.

La formation de phases Al_2Cr_3/Fe_2Al_5 à l'intérieur des mattes δ (τ_1) observées expérimentalement trouve son origine dans ce modèle de germination et de croissance. Un premier modèle, basé sur la diffusion du fer, du chrome et de l'aluminium à l'intérieur des mattes de δ (τ_1), fut dans un premier temps proposé. Mais compte tenue de la taille, supérieure au micron, et à l'emplacement centré des composés intermétalliques $Al_2Cr_3Zn_x/Fe_2Al_5$ dans les mattes δ (τ_1), ce modèle fut rapidement abandonné.

III.2.2 Gestion des mattes dans un bain de galvanisation :

La diffusion de fer à partir des tôles en acier immergées dans le bain de zinc allié peut être assimilée à un ajout progressif de fer dans un bain de zinc contenant initialement de l'aluminium et du chrome. Or l'apport de fer dans un système Al-Cr-Zn à 460°C entraîne la formation d'une couche d'inhibition à l'interface tôle en acier / zinc liquide, mais également la précipitation de Fe_2Al_5 en équilibre avec la phase liquide. Ces mattes qui se forment en raison de la bonne affinité entre le fer et l'aluminium, seraient ensuite entourées par des mattes δ (τ_1), en vertu d'un retour à l'équilibre conformément au diagramme de phases dans le système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, Fig. IV.14.

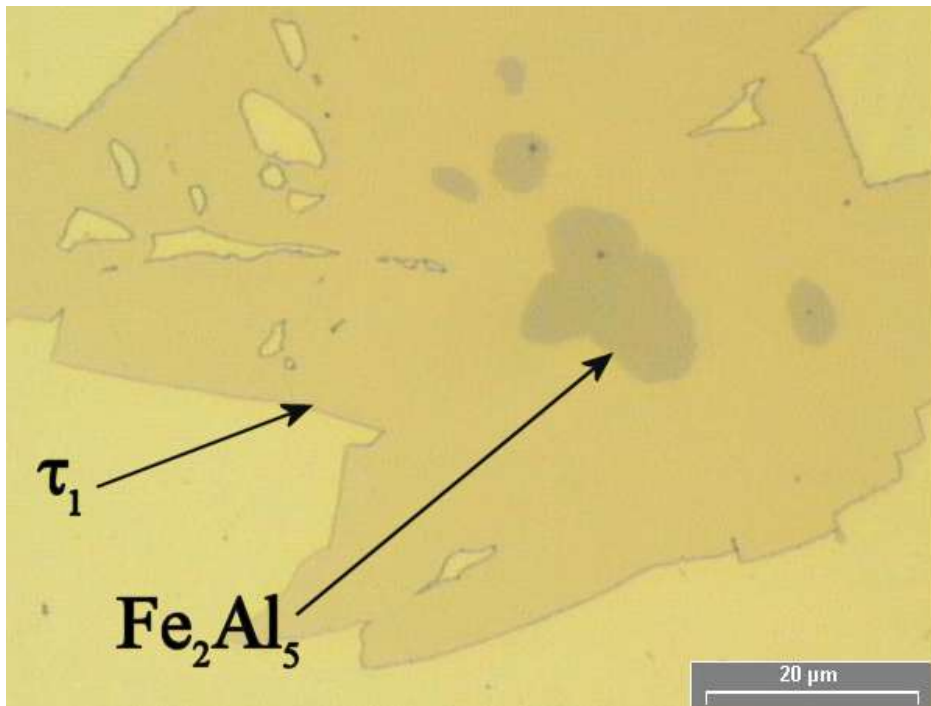


Fig. IV.14 : Précipitation de mattes Fe_2Al_5 à l'intérieur de mattes τ_1 .

Fig. IV.14 : Fe_2Al_5 precipitation inside the τ_1 dross.

Le principal attrait de ce type de mattes, c'est-à-dire des mattes Fe_2Al_5 entourées de δ (τ_1), vient de :

- La forte teneur en aluminium contenue dans Fe_2Al_5 , doit alléger les mattes et les rendre ainsi flottantes, et donc plus facilement récupérables. L'ajout de chrome dans le bain ne pénalise donc pas la précipitation de mattes flottantes, bénéfiques pour l'esthétisme des tôles en sortie de bain.
- La teneur élevée en fer des mattes Fe_2Al_5 , va également permettre de consommer une grande quantité de fer contenu dans le bain et donc de limiter la formation de mattes. Les bains sont donc plus "propres" pour les galvanisateurs.

III.3 Etudes des revêtements "galvannealed" et "galvanized" :

Ces revêtements *galvannealed* sont largement utilisés dans l'industrie automobile pour les pièces qui doivent subir à la fois de fortes déformations et la corrosion (voir Chapitre I, II.5 *Les propriétés du revêtement galvannealed*). La réaction clé de ce procédé est la diffusion du zinc à travers la couche de $Fe_2Al_3Zn_x$ et qui entraîne l'éclatement de la couche d'inhibition. Toutefois, ce procédé présente comme inconvénient une teneur en aluminium contenue dans le bain qui ne supporte pas les variations et doit rester constant autour de 0,135 masse %. Pour connaître l'intérêt de l'ajout de chrome dans les bains de *galvannealing*, il est donc nécessaire de déterminer l'impact du chrome sur la couche d'inhibition et donc sur la teneur en aluminium des bains.

III.3.1 Résultats sur les aciers IF :

III.3.1.1 Influence du traitement thermique :

Pour les teneurs de 0,2 masse % d'Al, les évolutions des réactivités en fer (exprimées en g/m^2) en fonction de l'apport de chrome en ppm ajouté et pour différentes températures et durées du *galvannealing*, sont regroupées dans la figure Fig. IV.15.

Pour des températures élevées, 480°C et 500°C, associées à des durées de traitements thermiques supérieures à 10 secondes, une brusque augmentation de la réactivité est observée à chaque fois, pour un apport de 500 ppm en chrome dans le bain. Ainsi pour des traitements thermiques de 30 secondes à 480°C et à 500°C, les réactivités en fer passent respectivement de 3 à 5,8 g/m^2 , soit une augmentation de plus de 90 %, et de 6,4 à 8,6 g/m^2 (+36 %).

D'après ces premiers résultats, l'apport de chrome n'aurait aucune influence sur la réactivité en fer en *galvanizing* (bain without annealing de la Fig. IV.15).

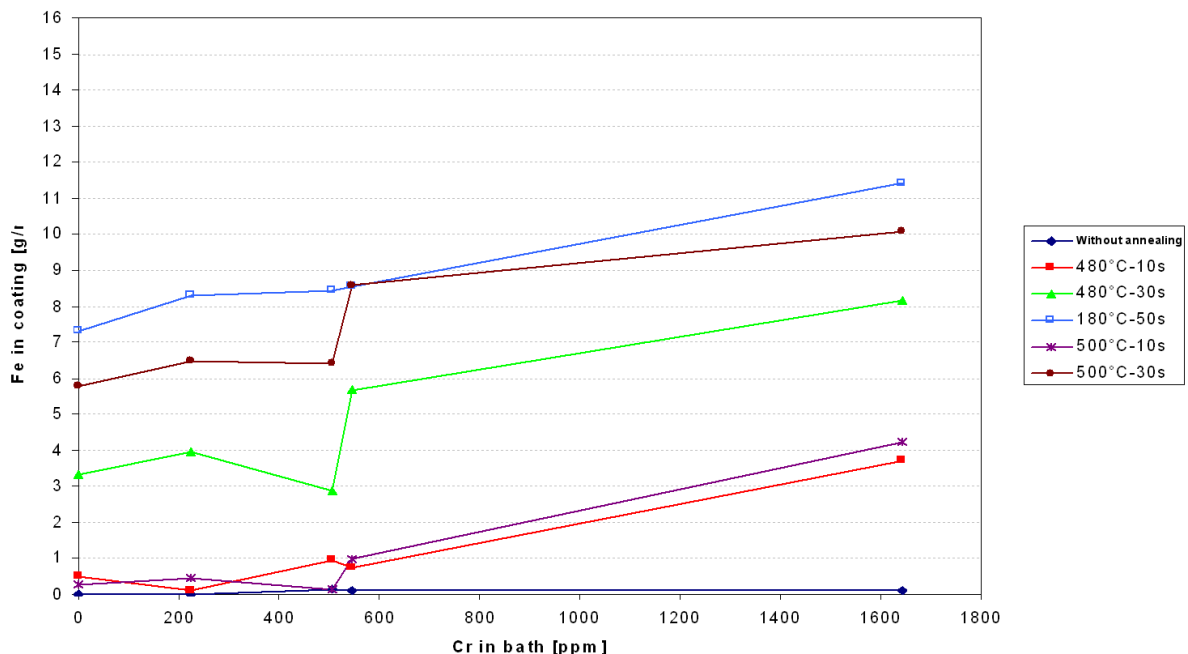


Fig. IV.15 : Réactivité en fer pour des bains à 0,2 masse % Al à différents temps et températures de *galvannealing*.

Fig. IV.15 : Iron reactivity for 0,2 wt % Al baths for various *galvannealing* times and temperatures.

Les résultats précédents ont montré que l'influence de l'apport de chrome dans le bain n'était efficace que pour une température de *galvannealing* élevée, de l'ordre de 480 – 500°C, et pour des temps de maintien long, plus de 30 secondes. Dans ce contexte, il nous a paru judicieux de concentrer notre attention sur les résultats issus des essais RHESCA réalisés pour des temps de 30 secondes et pour des températures de 480°C et 500°C.

III.3.1.2 Influence de la teneur en Al :

Dans la figure Fig. IV.16, ont été regroupés les courbes représentant l'évolution de la réactivité en fer en fonction de la teneur en chrome contenue dans le bain pour ces 3 teneurs en aluminium et pour un traitement thermique à 500°C durant 30 secondes.

Dans le cas du bain à 0,1 masse % Al, l'ajout progressif de chrome ne montre pas de variation significative de la réactivité en fer. Celle-ci varie entre 10,5 et 12,5 g/m².

Pour le bain à 0,135 masse %, l'apport de chrome permet une variation plus conséquente de la réactivité, + 26 %, entre les extrema.

Enfin, l'addition de Cr dans un bain à 0,2 masse % entraîne une forte augmentation de 36 %, entre 500 ppm et 1600 ppm de chrome.

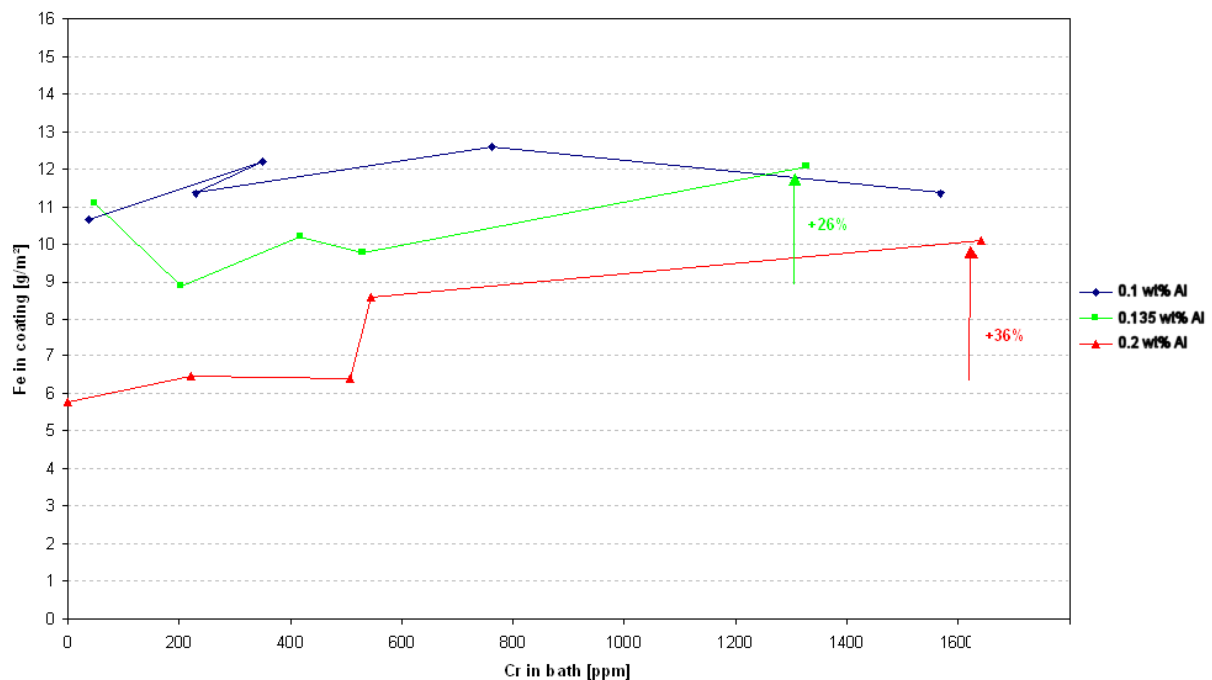


Fig. IV.16 : Réactivité en fer en fonction de la teneur en chrome du bain, pour un *galvannealing* de 30 secondes à 500°C.

Fig. IV.16 : Iron reactivity with the amount of chromium in the galvannealing bath, for 30 seconds at 500°C.

Ces résultats montrent que l'efficacité du chrome sur l'augmentation de la réactivité en fer dépend d'un nouveau paramètre : la teneur effective en aluminium du bain de galvanisation. En effet, les seules variations marquantes de la réactivité en fer mises en évidence, l'ont été

pour des teneurs en aluminium de 0,135 et 0,2 masse %. *A contrario* pour un pourcentage d'Al plus faible, de l'ordre de 0,10 masse %, aucune variation notable n'a été observé. Ces observations sont tout à fait normales, compte tenu du fait que la réactivité en fer du revêtement *galvannealed* dépend de la disparition de la couche d'inhibition aux détriments des composés intermétalliques Fe-Zn. Or d'après le diagramme Fe-Zn-Al à 460°C, pour une teneur de 0,10 masse % en Al la formation de la couche d'inhibition est impossible, à l'inverse des teneurs 0,135 et 0,2 masse %.

De nouveaux essais tests ont été réalisés à 480°C pendant 30 secondes. Les variations de réactivité en fer en fonction de la teneur en chrome présent dans le bain, sont regroupées dans la Fig. IV.17, mais cette fois pour une température de *galvannealing* de 480°C.

Les résultats à 480°C sont similaires à ceux effectués à 500°C d'un point de vue qualitatif :

- Le bain à 0,1 masse % n'occasionne toujours pas d'évolutions notables de la réactivité du fer.
- Les bains 0,135 et 0,2 masse %, quant à eux, entraînent des variations, respectivement de 21,5 % et 56 % entre 200 et 1600 ppm de chrome ajouté.

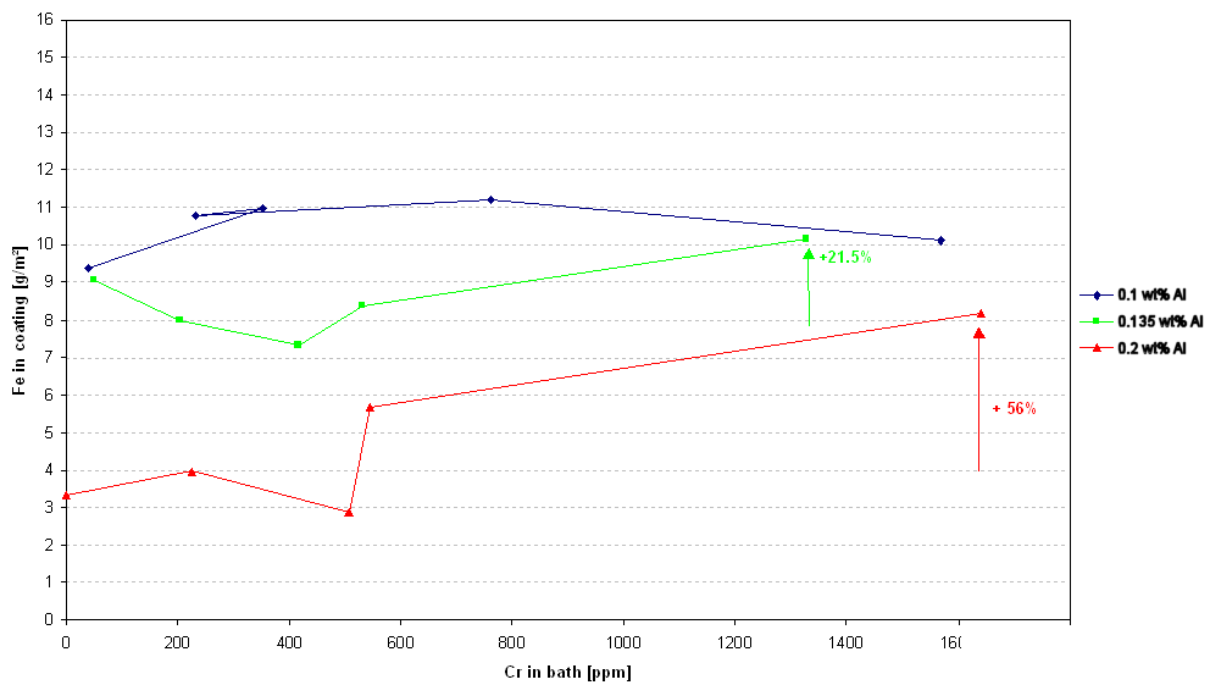


Fig. IV.17: Réactivité en fer en fonction de la teneur en chrome du bain, pour un *galvannealing* de 30 secondes à 480°C.

Fig. IV.17 : Iron reactivity depending on the amount of chromium in the galvannealing bath, for 30 seconds at 480°C.

Ces résultats viennent donc confirmer le rôle de la teneur effective en aluminium contenue dans le bain, sur l'action du chrome concernant la réactivité en fer lors d'un *galvannealing*.

Ainsi à partir de 0.135 masse % d'Al, teneur pour laquelle se forme la couche d'inhibition, plus la teneur effective en Al sera élevée, plus la variation de la réactivité du fer en fer due à la présence du chrome sera importante.

III.3.2 Influence de la teneur en Cr sur la couche d'inhibition :

Afin d'étudier plus en détail le rôle du chrome sur le *galvannealing*, des observations et des analyses ont été réalisées en Microscopie Electronique en Transmission au sein du centre de recherche d'OCAS. L'examen de la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$, s'est faite grâce à la dissolution de la couche de zinc par attaque au NITAL (10 %) sur des échantillons immergés dans des bains Fe-Zn-Al-Cr à 460°C mais n'ayant pas subi de traitement thermique, afin de préserver la couche d'inhibition.

Les bains sélectionnés pour l'investigation MET ont pour composition :

- Bain OCAS 13, 0,200 masse % Al – 0,050 masse % Cr – 0,012 masse Fe. Ce bain présente l'avantage d'avoir une teneur en chrome à partir de laquelle l'influence du chrome se fait sentir sur la réactivité en fer lors du *galvannealing*.
- Bain OCAS 15, 0,200 masse % Al – 0,200 masse % Cr – 0,012 masse Fe. Ce bain, par sa teneur plus élevée en Cr, doit nous permettre de suivre l'évolution de l'action du chrome.

III.3.2.1 Le bain OCAS 13 :

L'observation au MET de la couche d'inhibition provenant du bain OCAS 13, contenant 500 ppm de chrome (Fig. IV.18) permet de distinguer deux zones principales :

- La première, en teinte claire, constitue la matrice même, et a été identifiée comme étant le composé intermétallique $Fe_2Al_5Zn_x$.
- La seconde, plus sombre, se présente sous forme de précipités polyédriques, et qui d'après les analyses serait du δ (τ_1).

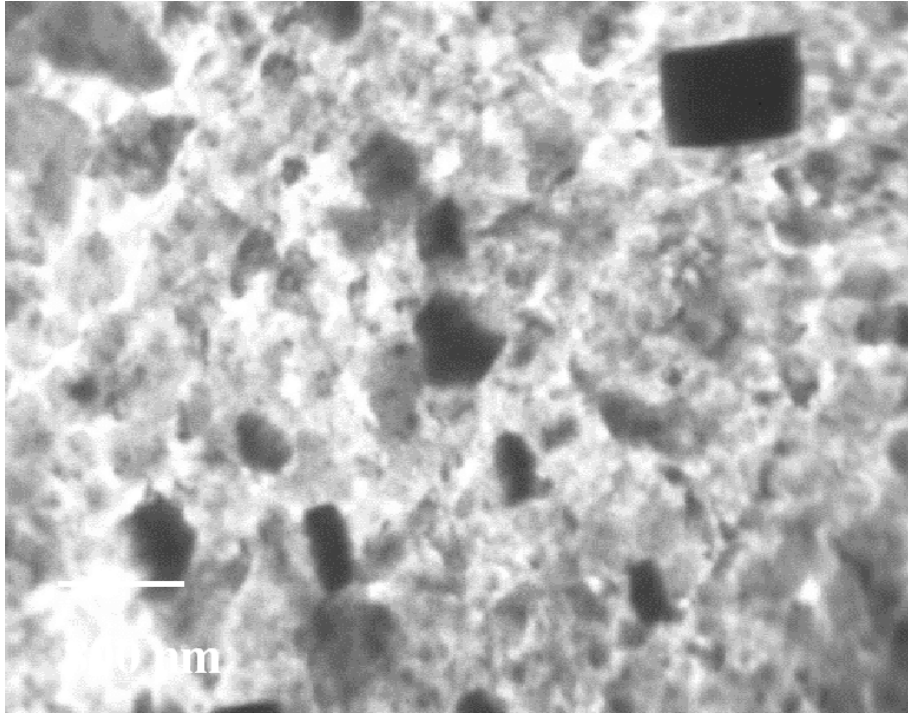


Fig. IV.18 : Vue de dessus d'une couche d'inhibition issue du bain OCAS 13.

Fig. IV.18 : View of the top of a inhibition layer resulting from bath OCAS 13.

La présence de la phase δ (τ_1) à l'intérieur de la couche d'inhibition Fe_2Al_5 , vient confirmer les observations réalisées lors de notre étude du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. En effet, nos résultats ont démontré qu'à partir d'un apport de 500 ppm en chrome dans un bain Fe-Zn-Al, le liquide passait d'un équilibre avec la phase Fe_2Al_5 à un équilibre avec le composé intermétallique δ (τ_1).

III.3.2.2 Le bain OCAS 15 :

L'observation au MET de la couche d'inhibition provenant du bain OCAS 15, contenant 2000 ppm de chrome (Fig. IV.19) permet à nouveau de distinguer les deux zones : sombres, correspondant à δ (τ_1), et claire, $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. A cette teneur en chrome, le nombre de précipités de δ (τ_1) a fortement augmenté. La couche formée à l'interface tôle en acier / zinc liquide est alors constituée à part égale de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ et de δ (τ_1).

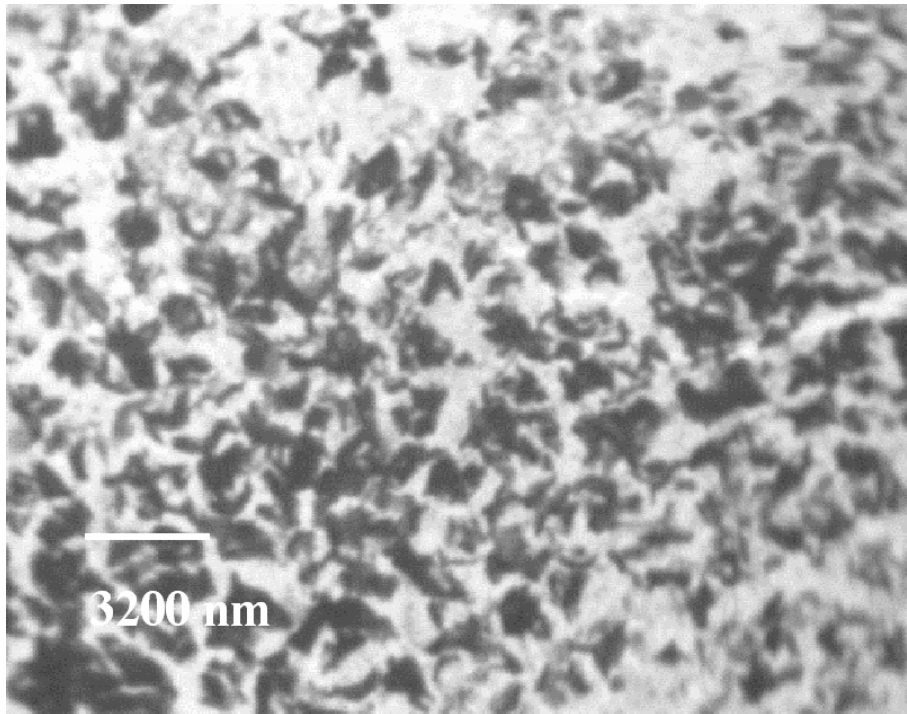


Fig. IV.19 : Vue de dessus d'une couche d'inhibition issue du bain OCAS 15.

Fig. IV.19 : Sight of the top of a inhibition layer resulting from bath OCAS 15.

NB : Les 2 observations au MET ne montrent aucune discontinuité de la couche d'inhibition.

D'après l'optimisation du liquidus du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, pour une teneur en chrome de 0,2 masse % le liquide devrait se retrouver exclusivement en équilibre avec la phase δ (τ_1). Cependant, la forte concentration de fer à l'interface associée à la bonne affinité entre le fer et l'aluminium, font que la phase Fe_2Al_5 se forme à la surface de l'acier lors de la galvanisation.

En outre d'après les Fig. IV.15 à IV.17, l'augmentation de la teneur en chrome dans le bain s'accompagne, au-delà de 500 ppm, d'une augmentation linéaire de la réactivité du fer. Cette observation est essentielle car elle permet de relier :

- Dans un premier temps, la formation du composé intermétallique δ (τ_1), qui précipite à partir de 500 ppm de chrome dans le bain, à l'apparition d'une brusque augmentation de la réactivité en fer lors d'un *galvannealing*.
- Dans un second temps, la croissance de la phase δ (τ_1) au sein de la couche d'inhibition à l'augmentation de la réactivité du fer.

La formation du composé intermétallique δ (τ_1), à partir de 500 ppm, Fig. IV.18, est donc à l'origine de la variation positive de la réactivité en fer après traitement thermique. A la vue de ces premiers résultats, il est indéniable que le chrome représente un élément intéressant pour l'amélioration du procédé *galvannealing*, du moins pour les aciers IF.

III.4 Modèles corrigés par addition de Cr sur les revêtements :

Grâce à l'ensemble des résultats des tests réalisés au RHESCA et avec l'aide du diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, de nouveaux modèles sont présentés afin d'expliquer l'influence du chrome sur la couche d'inhibition et sur le revêtement galvannealed pour les aciers IF. Dans l'attente des derniers résultats du RHESCA ces modèles ont également été transposés aux aciers Dual Phases, riches en P, ou TRIP.

III.4.1 Les aciers IF :

L'ajout de chrome, à partir de 500 ppm, a donc, d'après les premiers résultats, une nette influence sur la réactivité en fer et donc sur l'efficacité même du *galvannealing*. En effet, la présence de chrome va faciliter, pour une durée et une température données du traitement thermique, la formation des composés intermétalliques Fe-Zn.

En outre, l'action du chrome sur la réactivité en fer dépend à la fois de la température et du temps. Ainsi, la brusque variation de la quantité de fer par unité de surface n'est que faiblement observable lorsque la durée diminue (courbe 500°C – 10 secondes, Fig. IV.15), voire même quasiment nulle pour une température moins élevée (courbe 180° - 50 secondes). L'action de l'apport du chrome dans le bain est donc un phénomène cinétique thermiquement activé, dépendant à la fois de la température et du temps.

Or, la réactivité en fer est étroitement liée à la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition via les courts circuits de Guttman (Fig. I.19). En effet, cette diffusion intergranulaire du zinc est à l'origine de la disparition de la couche de Fe₂Al₅, et donc de la formation des composés intermétalliques Fe-Zn qui en résulte, durant le *galvannealing*.

D'après l'ensemble de ces résultats, il paraît maintenant évident que la précipitation de la phase δ (τ_1) a une influence directe sur la diffusion intergranulaire du zinc à travers la couche d'inhibition. Ainsi l'ajout de 0,05 masse % de chrome accélère la diffusion du zinc durant le traitement thermique du *galvannealing* et facilite donc la disparition de la couche d'inhibition aux dépens des composés intermétalliques qui constituent le revêtement *galvannealed*.

Afin d'expliquer cette amélioration de la migration du zinc à travers la couche d'inhibition lors du *galvannealing*, deux hypothèses concernant le type de diffusion ont été proposées :

- La précipitation de la phase δ (τ_1) à l'intérieur de la couche de Fe₂Al₅Zn_x, va par la même occasion former de nouveaux *courts circuits*. La couche d'inhibition est donc plus dense en *court circuit* et la diffusion intergranulaire du zinc grandement favorisée.
- La phase δ (τ_1) très riche en zinc, peut également faciliter la diffusion du zinc. La précipitation de la phase δ (τ_1) au sein de la couche d'inhibition favoriserait alors d'une diffusion intragranulaire.

Bien que ces deux hypothèses soient toutes les deux possibles, devant la forte augmentation de la réactivité en fer après le traitement thermique lors d'un *galvannealing* à 480° ou 500°C pendant 30 secondes, la diffusion intergranulaire semble la plus plausible, (Fig. IV.20). En effet la diffusion par joint de grains est réputée plus rapide que la diffusion intragranulaire.

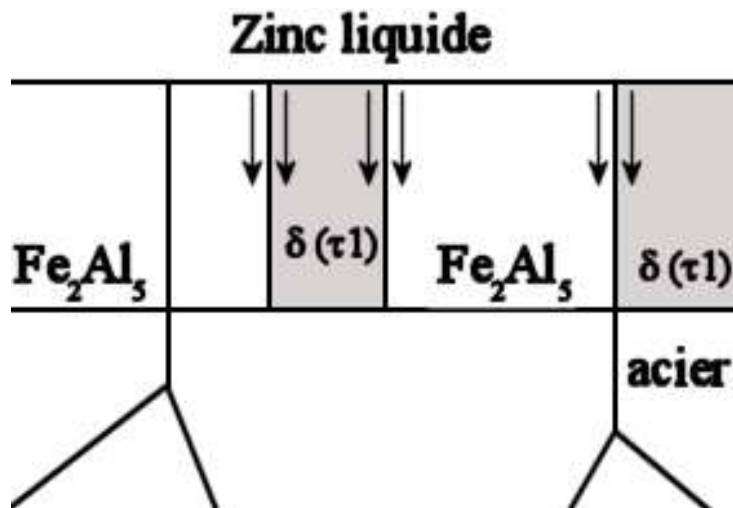


Fig. IV.20 : Structure de la couche d'inhibition avec un bain de galvanisation en continu comportant du chrome sur un acier IF.

Fig. IV.20 : Structure of the inhibition layer with a continuous galvanizing chromium added bath on the IF steel.

Le modèle proposé pour la formation de la couche d'inhibition est comparable à celui utilisé pour la cinétique de croissance des mattes. Lors de l'immersion de la tôle dans le bain de zinc allié, la forte affinité entre le fer et l'aluminium va conduire à la formation de la couche d'inhibition à l'interface de la tôle en acier / zinc liquide. Toutefois, afin de respecter les équilibres thermodynamiques dus à la présence de chrome, la phase $\delta(\tau_1)$ se forme alors au sein de la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$.

L'amélioration de la réactivité en fer grâce à l'apport du chrome dans le bain va avoir un double impact :

- pour une teneur en aluminium et pour une réactivité en fer visée identiques, l'apport de chrome permet la diminution de la température ou de la durée du traitement thermique lors du *galvannealing*. La baisse de ces deux paramètres peut être combinée ou effectuée séparément. De plus en jouant de la sorte sur la durée et la température du traitement thermique, l'énergie consommée dans le four est alors réduite occasionnant des gains économiques. Enfin cette perspective est particulièrement intéressante pour les aciers sensibles à haute température comme les aciers Dual-Phase. De tels aciers perdent, en effet, leurs propriétés mécaniques lorsqu'ils sont sujets à des traitements thermiques à haute température. L'ajout de chrome dans les bains utilisés pour la galvanisation de ces aciers devrait apporter un début de solution.
- Pour une durée et une température identiques, la présence de chrome dans le bain doit permettre d'élever la teneur d'aluminium tout en gardant une bonne diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition lors du traitement thermique. Cette augmentation de la concentration en Al permet alors la formation de mattes flottantes aux dépens de mattes de fond qui précipitent pour des teneurs en Al plus faible. La couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ est certes plus épaisse, mais la densification en courts circuits favorise la diffusion du zinc durant le traitement thermique du *galvannealing*, sans augmenter la température ni la durée de maintien. Cette configuration est intéressante pour les aciers à forte

résistance, riche en phosphore ou en aluminium, pour lesquels la diffusion du zinc est ralentie, et qui doivent donc être galvanisés dans des bains moins riches en aluminium.

III.4.2 Interpolation aux aciers DP, riches en P et TRIP :

Les premiers essais RHESCA sur les aciers IF nous ont permis de définir un modèle. Selon celui-ci, Fig. IV.20, la précipitation de la phase δ (τ_1) au sein de la couche d'inhibition augmenterait de façon ostensible la densité de courts circuits, et donc faciliterait la diffusion du zinc à travers la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Toutefois, bien que les derniers résultats des essais RHESCA ne nous soient pas encore parvenus, ce modèle peut être élargi aux aciers DP, aux aciers riches en P et aux aciers TRIP.

Rappel :

Pour ces trois types d'aciers aux caractéristiques mécaniques intéressantes, leur galvanisabilité présente donc un enjeu important pour l'industrie automobile. Cependant l'origine des problèmes rencontrés lors de leur galvanisation diffère selon les aciers :

- *La ségrégation de phosphore aux joints de grains des aciers riches en P, nuit à la diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition via les courts circuits.*
- *La formation d'oxydes sélectifs lors du recuit, suivant la présence dans l'acier d'Al, de Si ou de P, empêche une bonne mouillabilité du zinc sur les aciers Dual Phase*
- *Les aciers TRIP ont l'inconvénient de cumuler à la fois les problèmes de ségrégation et d'oxydations sélectives.*

Aussi le chrome, en raison de son impact sur l'augmentation "statistique" des *courts circuits* dans la couche d'inhibition, ne peut donc représenter une solution que pour les aciers dont les problèmes de galvanisabilité sont dus à une mauvaise diffusion du zinc à travers la couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Cette observation exclut donc les aciers Dual Phase et les aciers TRIP au silicium d'une quelconque amélioration de leur aptitude à la galvanisation grâce à l'ajout de chrome dans le bain.

III.4.2.1 Les aciers riches en phosphore :

Pour les aciers riches en P, la densification en *courts circuits* dans la couche d'inhibition, provoquée par la précipitation de δ (τ_1), va permettre une meilleure diffusion du zinc. En effet, la ségrégation en P, qui avait lieu au niveau des joints de grains, nuisait fortement à la migration du zinc par l'entremise des premiers *courts circuits*. L'augmentation statistique de ces courts circuits va, selon notre modèle Fig. IV.20, résoudre ce problème en permettant au zinc de diffuser jusqu'à la tôle d'acier.

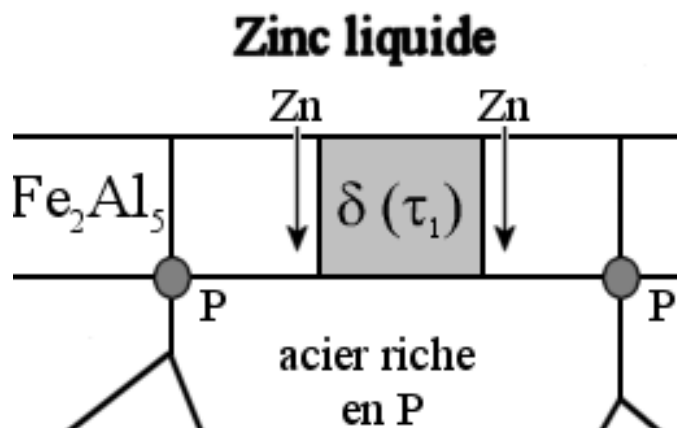


Fig. IV.21 : Structure de la couche d'inhibition avec un bain de galvanisation en continu comportant du chrome sur un acier riche en phosphore.

Fig. IV.21 : Structure of the inhibition layer with a continuous galvanizing chromium added bath on the steel rich in phosphorous.

III.4.2.2 Les aciers TRIP :

Pour les aciers TRIP CMnAl et CMnP, l'addition de Chrome va également permettre d'améliorer la diffusion du zinc et donc la galvanisabilité de ces aciers.

Ainsi pour l'acier TRIP CMnP, la formation d'oxydes MnO aux joints de grains de l'acier s'apparente au cas des aciers riches au P, Fig. IV.21.b. La précipitation de $\delta (\tau_1)$ dans la couche d'inhibition va alors conduire à une densification des *courts circuits*, et donc à une diffusion du zinc.

Quant à l'acier TRIP CMnAl, Fig. IV.21.a, l'oxydation aux joints de grains s'accompagne également de la précipitation d'oxydes surfaciques $MnAl_2O_4$ qui viennent partiellement recouvrir la tôle d'acier. La présence de ces oxydes n'aura comme conséquence que de ralentir, et non de supprimer, la diffusion du zinc. La formation d'un revêtement galvannealed pour ce type d'acier est certes possible, mais avec des conditions en temps et en température revues à la hausse lors du traitement thermique, afin de pallier la présence d'oxydes à la surface.

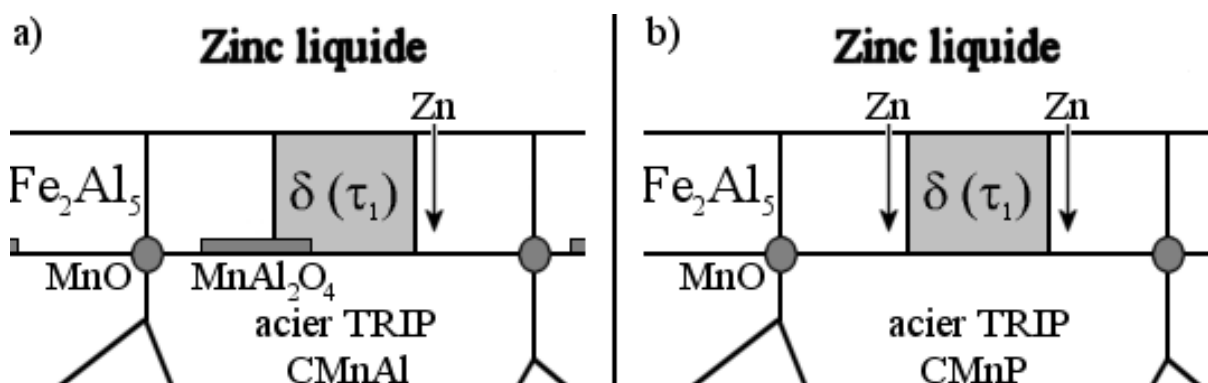


Fig. IV.22 : Structure de la couche d'inhibition avec un bain de galvanisation en continu comportant du chrome sur les aciers TRIP CMnAl et CMnP.

Fig. IV.22 : Structure of the inhibition layer with a continuous galvanizing chromium added bath on the TRIP steels CMnAl and CMnP.

L'ensemble des conclusions de ce chapitre est regroupé dans le tableau Tab. IV.4.

Type d'acier		Origine de la mauvaise galvanisabilité	Conséquence de l'ajout de Cr
IF		Aucun	Densification des <i>courts circuits</i> La teneur en Al peut être augmentée La Température et la durée du traitement thermique peuvent être diminués
Dual Phase		Oxydation sélective	Aucun
Riche en P		Ségrégation de P aux joints de grains	Augmentation de la diffusion de zinc Amélioration du revêtement galvannealed
TRIP	CMnSi	Oxydation sélective surfactive importante ($Mn_2SiO_4 + SiO_2$)	Aucun
	CMnP	Oxydation aux joints de grains (MnO)	Augmentation de la diffusion de zinc Amélioration du revêtement galvannealed
	CMnAl	Oxydation sélective surfactive partielle ($MnAl_4O_2$) Oxydation aux joints de grains (MnO)	Augmentation de la diffusion de zinc (+ lente que pour CMnP) Amélioration du revêtement galvannealed (avec augmentation de la Température et de la durée du traitement thermique)

Tab. IV.4 : Récapitulatif de l'influence du chrome suivant le type d'acier.

Tab. IV.4 : Summary of the influence of chromium following the steel.

Conclusion générale

Lors du procédé de galvanisation de tôles d'acier, couplé éventuellement à un traitement thermique de galvannealing, le contrôle de la teneur effective en aluminium dans le bain est un paramètre des plus importants. Une baisse du pourcentage en aluminium à 0,135 masse % entraîne certes, une couche de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ plus perméable à la diffusion du zinc et donc un revêtement galvannealed plus facilement obtenu, mais les mattes en équilibre dans le bain contiennent moins d'aluminium et sont donc plus denses. Il y a alors précipitation de mattes de fond, ou se situant en milieu de bain, qui sont particulièrement nocives à l'aspect visuel des tôles. De plus il y a également risque d'obtenir des surépaisseurs au niveau de la couche d'inhibition. Une augmentation en aluminium supérieure à 0.135 masse % va privilégier la formation de mattes de surface, moins nuisibles pour les tôles, mais la diffusion de zinc à travers la couche d'inhibition, plus dense, se fait plus difficilement. **Cette maîtrise très pointue de la variation de la teneur en aluminium représente donc un handicap majeur pour l'optimisation du procédé de galvanisation.**

La solution envisagée, consistant à introduire sciemment du chrome, nécessite d'avoir à sa disposition le diagramme de phases du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C ou du moins son coin riche en zinc. Seul cet outil thermodynamique permet, en effet, de connaître l'impact du chrome sur les équilibres thermodynamiques entre le zinc liquide et les phases solides à savoir la couche de galvanisation ou les mattes.

Toutefois, devant la complexité d'un diagramme quaternaire, nos travaux de recherche se sont en premier lieu concentrés sur l'étude des diagrammes ternaires Fe-Zn-Al, Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn à 460°C. Le premier étant connu, nos recherches se sont alors dirigées sur l'investigation des deux derniers à l'aide de différentes techniques d'observation et d'analyse chimique : Microscope Optique, MEB, EDS, diffraction des rayons X. Les diagrammes expérimentaux ainsi obtenus, Fe-Zn-Cr, Al-Cr-Zn et Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, nous ont permis une meilleure description des différentes phases en équilibre avec le liquide, mais également des chemins de diffusion, indispensables à la prévision des composés intermétalliques qui apparaissent dans le revêtement de galvanisation.

L'étude expérimentale à 460°C du diagramme de phases du système **Fe-Zn-Cr**, mit en évidence un liquide respectivement en équilibre, pour un chrome croissant, avec les phases solides ζ et CrZn_{17} . **Cette dernière phase sépare la phase ζ en deux isotypes : les composés intermétalliques FeZn_{13} et CrZn_{13} .**

Quant à l'étude du diagramme de phases expérimental du système **Al-Cr-Zn à 460°C**, elle révéla la formation de nouveaux composés intermétalliques : τ_1 , τ_4 et $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$ (qui a la particularité d'être stabilisé par le zinc liquide) ainsi que la solubilité en zinc de composés intermétalliques Al-Cr comme Al_7Cr . La phase τ_1 , en raison de son large domaine d'existence (71 à 93,5 masse % en Zn) et de ses équilibres avec plusieurs phases du diagramme Al-Cr-Zn (le liquide, τ_4 , Al_2Cr_3 et Al_7Cr), fut considérée comme intéressante dans le cadre de notre étude. Des analyses complémentaires, par diffraction des rayons X, furent ensuite menées. Celles-ci révélèrent une similitude des clichés de diffraction des phases τ_1 et δ . Cette similitude fut ensuite confirmée par des analyses chimiques de mattes. **La phase τ_1 n'est donc que la partie riche en aluminium et en chrome de δ dans le système Al-Cr-Zn à 460°C.**

Des galvanisations complémentaires menées au Centre de Recherche d'UMICORE permirent la description du liquidus du diagramme de phases expérimental du système **Fe-Zn-Al-Cr à 460°C**. D'après ce diagramme et pour des teneurs en Al et en Cr variant entre 0 et 0,5 masse %, le liquide a la possibilité de se trouver en équilibre avec cinq phases solides : Fe_2Al_5 , δ (τ_1),

ζ , CrZn_{17} et $\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{Zn}_x$. Ainsi dans la partie du liquidus qui nous intéresse, entre 0,135 masse % et 0,20 masse % d'Al (pour la formation de la couche d'inhibition) **la solubilité en chrome du liquide en équilibre avec Fe_2Al_5 est de 0,04 masse %**. **Au-delà de cette valeur le liquide se retrouve en équilibre avec la phase δ (τ_1)**.

L'ensemble des équilibres de phases issus de ces diagrammes expérimentaux, a ensuite été intégré dans la construction de bases de données nécessaires à l'optimisation des diagrammes ternaires et quaternaire. L'intérêt de ces optimisations, réalisées par le module Parrot du logiciel Thermo-Calc, réside dans l'aboutissement d'une description thermodynamique des systèmes, à partir d'un ensemble d'informations expérimentales relativement restreint. Les liquidus calculés à 460°C pour différents teneurs en Fe dans le système Fe-Zn-Al-Cr, permettent une description en trois dimensions du liquidus du diagramme quaternaire. Cette nouvelle description confirme l'importance de l'équilibre entre le zinc liquide et la phase δ (τ_1).

Devant l'intérêt de ce composé intermétallique, des tests furent réalisés avec un simulateur expérimental (RHESCA) de la galvanisation, sur des plaquettes d'acier dans les conditions industrielles. Dans un premier temps ces essais furent effectués sur des aciers IF. Des observations au MET de couches de $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, montrèrent que l'ajout de chrome dans les bains de galvanisation provoque la précipitation de δ (τ_1) à l'intérieur même de la couche d'inhibition. Quant aux résultats issus des essais RHESCA sur les aciers IF, ils permirent de mettre en évidence un double avantage de l'introduction de chrome dans les bains :

- D'une part, des analyses chimiques ont montré que les mattes δ (τ_1) en équilibre avec le liquide pouvaient contenir des précipités Fe_2Al_5 . Ce type de mattes régule alors le flux continu de fer, provenant de l'immersion des tôles, mais "allège" aussi les mattes grâce à la densité de l'aluminium contenu dans Fe_2Al_5 . **L'apport de chrome n'est donc pas rédhibitoire à la précipitation de mattes "flottantes"**.
- D'autre part, la précipitation de composés intermétalliques δ (τ_1) au sein de la couche d'inhibition augmente la densité de "courts circuits". La diffusion du zinc est donc grandement facilitée, ce qui favorise la formation des composés intermétalliques Fe-Zn caractéristiques d'un revêtement *galvannealed* après traitement thermique. **L'ajout du chrome dans les bains améliore donc la réactivité du fer en *galvannealing*, pour une température et une durée données**.

L'ajout de chrome, via la combinaison de ces deux avantages permet, pour un type de revêtement galvannealed visé et pour des paramètres du traitement thermique inchangés en temps et en température, d'accroître la teneur effective en aluminium du bain. Cette augmentation va ainsi favoriser la précipitation de mattes flottantes tout en permettant une bonne diffusion du zinc à travers la couche d'inhibition, pour une durée et une température du traitement thermique inchangées. De plus, avec des teneurs en aluminium plus élevées, la composition d'un bain galvannealing va se rapprocher de celle d'un bain galvanizing. Dès lors il ne sera plus nécessaire de passer par une opération consistant à ajouter de l'aluminium dans les bains, pour basculer du galvannealing au galvanizing.

Devant ces premiers résultats encourageants, il nous a ensuite semblé judicieux de connaître l'impact du chrome sur d'autres aciers, dont les propriétés mécaniques intéressent l'industrie automobile mais qui présentent des problèmes de "galvanisabilité" :

- Les aciers contenant une forte teneur en phosphore qui provoque un phénomène de ségrégation au niveau des joints de grain et qui empêche toute diffusion intergranulaire du zinc à travers la couche d'inhibition.
- Les Dual Phase, riches en Mn, Si et Cr, et qui forment lors du recuit, avant la galvanisation, des oxydes qui vont entraver la mouillabilité du zinc et donc l'adhérence du revêtement de galvanisation.
- Les aciers TRIP, qui suivant leur composition en Al, Si et P, cumulent ségrégation et oxydation sélective à la surface.

D'après les résultats issus des tests RHESCA sur les aciers IF, **l'addition de chrome ne peut avoir de réelles incidences que sur les aciers présentant des problèmes de ségrégations ou d'oxydations surfaciques partielles.** La formation de nouveaux *courts circuits* va, en effet, permettre une meilleure diffusion du zinc malgré la ségrégation de phosphore aux joints de grains de l'acier (aciers riches en P + aciers TRIP au P) ou la faible présence d'oxydes (aciers TRIP à l'Al).

L'objectif principal de cette thèse était, dans les premiers temps, de résoudre le problème de surépaisseurs de la couche d'inhibition, par la précipitation d'une phase quaternaire. Cependant les différents tests réalisés ont montré que l'impact du chrome était plus important, en améliorant grandement la diffusion du zinc à travers la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$.

Bibliographie

- [1938Sch] : J. Schramm, *Z. Metallkde*, 30, 122, (1938)
- [1948Heu] : T. Heuman, *Z. Metallkd.*, 39, 45-52 (1948)
- [1948Red] : O. Redlich, A. T. Kister, "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution", *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 2, 345-348, (1948)
- [1960Chi] : P. Chiotti, G.V. Raynor, *J. Inst. Met.*, 80, 435-448, (1960)
- [1963Kos] : W. Koster, E. Wachtel, K. Grube, *Z. Metallkd.*, 54, 393-401, (1963)
- [1970Kös] : W. Köster, Y. Gödecke, "Das Dreistoffsystem Eisen-Aluminium-Zink". *Z. Metallkd*, 61, 642, (1970)
- [1974Bas] : G.F. Bastin, F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck, "A new compound in the iron-zinc system", *Z. Metallkd.*, 65, 656-660, (1974)
- [1979Gel] : P.J. Gellings, E.W. de Bree, G. Gierman. "Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds", *Z. Metallkde*, 70, 312, (1979)
- [1982Kub] : O. Kubaschewski, "Iron based Binary Diagrams", Springer Verlag Ed., Berlin, (1982)
- [1983Mur] : J. L. Murray, "Al-Zn (Aluminium-Zinc)", *Binary Alloy Phase Diagrams*, 239-241, (1983)
- [1983Osi] : K. Osinski, "The influence of aluminium and silicon on the reaction between iron and zinc", Thèse, Technical University of Eindhoven, (1983)
- [1985Sun] : B. Sundman, B. Jansson, J. O. Andersson, "The Thermo-Calc databank system", *Calphad*, 9, 153, (1985)
- [1986Mas] : Massalski, Binary Phase Diagram. ASM International © ASM International, (1986)
- [1986Nis] : A. Nishimoto, J. Inagaki, K. Nakaoka, "Effects of surface microstructure and chemical composition of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing", *Trans ISIJ*, 26 : 807, (1986)
- [1986Van] : P. Vanysek, *Hand Book of Chemistry and Physics weast 66th Edition*, CRC-Press, (1986)
- [1987And] : J. O. Andersson, B. Sundman, *Calphad*, "Thermodynamic properties of the Cr-Fe system", 11, 83, (1987)
- [1987Kir] : J.S. Kirkaldy, M. Urednicek, "Mechanisme of iron attack inhibition arising from additions of aluminium to liquid Zn(Fe) during galvanizing", *Z. Metallkde*, 64, 649, (1987)

[1989Foc] : J. Foct, G. Reumont, J. Y. Dauphin, P. Perrot, "The role of nickel on the galvanizing reaction", *Galvatech'89*, Tokyo, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 443-448, (1989)

[1989His] : Y. Hisamatu, "Science and Technology of zinc and zinc alloys coated sheet steel", *Galvatech'89*, Tokyo, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 3, (1989)

[1989Nis] : A. Nishimoto, J. Inagaki, K. Nakaoka, "Effects of surface microstructure and chemical composition of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing", *Trans ISIJ*, 26:807, (1986)

[1990Mas] : T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagram, ASM editor, (1990)

[1990Reu] : G. Reumont, "Etude thermodynamique et structurale du système Fe-Ni-Zn application a la formation des mattes en galvanisation", Thèse, Université des Sciences et Techniques de Lille, (1990)

[1991Din] : A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements", *Calphad*, 15, 317, (1991)

[1992Foc] : J. Foct, J. Bouffette-Aryani, A. Iost, G. Reumont, P. Perrot, "Microstructure and mechanical behaviour of zinc coating", *Galvatech'92*, Amsterdam, Nederland, Stahl Eisen, 127-131, (1992)

[1992Iso] : M. Isobe, "Initial alloying behaviour in galvannealing process", *CAMP-ISIJ*, 5, 1629, (1992)

[1992Jag] : V. Jagannathan, "The influence of coating characteristics on the powdering and corrosion resistance of galvannealed coated steel sheet", *Galvatech'92*, Amsterdam, Nederland, Stahl Eisen, 127-131, (1992)

[1992Mas] : Massalski, TB. Phase Diagrams, *ASM Metals Handbook*, 3, 206, (1992)

[1992Mos] : Z. Moser, L. A. Heldt, *J. Phase Equilibria* 13, 172, (1992)

[1992Per] : P. Perrot, J.C. Tissier, J.Y. Dauphin, "Stable and metastable equilibria in the Fe-Zn-Al system at 450°C", *Z. Metallkd.*, 83, 785-790, (1992)

[1993Foc1] : J. Foct, P. Perrot, G. Reumont, "Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics", *Scripta Met. Mat.*, 28, 1195-1200, (1993)

[1993Foc2] : J. Foct, A. Iost, G. Reumont, "Mechanical behaviour of zinc coating", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel edited by A. R. Marder*, 21-30, (1993)

[1994Foc] : J. Foct, G. Reumont, A. Iost, A. Hirn, "How do cracks form and propagate in coatings : application to galvanizing", *Euro Mat'94*, Balatonszéplak, Hungary, (1994)

[1994Jor] : C. E. Jordan, A. R. Marder, "A model for galvanneal morphology development", Marder A. R. editor. *The physical metallurgy of zinc coated steel*. Warrendale, PA :TMS, 197, (1994)

[1994Reu] : G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot, J. Foct, "Diagnostic d'un mécanisme de réaction solide-liquide par une réaction solide-vapeur. Application à la galvanisation des aciers", *C. R. Acad. Sci. Paris*, 319, II, 1299-1305, (1994)

[1994Van] : A. van der Heiden, A. J. C. Burghart, W. van Koesveld, E. B. van Perlstein, M.G. J Spanjers, "Galvanneal microstructure and anti-powdering process windows", In : Marder AR, editor. *The physical metallurgy of zinc coated steel*. Warrendale, PA : TMS, 251, (1994)

[1995Ari] : M. Arimura, M Urai, J. Iwaya, M. Iwai, "Effects of press forming factors and flash plating on coating exfoliation of galvanized steel sheets", *Galvatech'95*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 733-738, (1995)

[1995Gut] : M. Guttman, Y. Lepretre, A. Aubry, M.J. Roche, T. Moreau, P. Drillet, J.M. Maigne, H. Baudin, "Mechanism of the galvanizing reaction. Influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing", *Galvatech'95*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 295-307, (1995)

[1995Lin] : C. S. Lin, M. Meshi, "Effect of steel chemistry on the formation of the alloy layers on the commercial hot dip coatings", *Galvatech'95*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 335-342, (1995)

[1995Mas] : W. Maschek, S. P. Hayes, A. R. Marder, "Cross sectional studies of zinc iron phase growth in an environmental scanning electron microscope", *Galvatech'95*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 309-318, (1995)

[1995Mat] : J. M. Maigne, P. Drillet, J. M. Prat, D. Mareuse, P. Terreaux, M. Guttman, "Optimized Galvanized coating microstructure for automotive applications", *Galvatech'95*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 589-595, (1995)

[1995Tan] : N. Y. Tang, "Modeling of enrichment in galvanized coatings", *Met Mater Trans*, 26A, 1669, (1995)

[1996Mae] : Shigeyoshi Maeda, "Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance", *Progress in Organic Coatings*, 227-238, (1996)

[1997Ans1] : I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman, "Thermodynamic assessment of the Al-Ni system", *Journal of Alloys and Compounds*, 247, 20-30, (1997)

[1997Ans2] : I. Ansara, T. G. Chart, A. Fernandez Guillermet, F. H. Hayes, U. R. Kattner, N. Saunders, K. Zeng, Workshop on "Thermodynamic modelling of solutions and alloys", *Calphad*, 21, 2, 171-218, (1997)

[1997Jor1] : C. E. Jordan, A. R. Marder, "Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450°C", Part I 0.00 wt% Al-Zn baths, *J Mater Sci*, 32, 5593, (1997)

[1997Jor2] : C. E. Jordan, A. R. Marder, "Effect of phosphorous surface segregation on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing", *Met Mater Trans*, 28A, 2695, (1997)

- [1997Jor3]** : C.E. Jordan, A. R. Marder, "The effect of substrate grain size on iron-zinc reactions during hot-dip galvanizing", *Met Mater Trans*, 28A, 2683, (1997)
- [1997Reu]** : G. Reumont, P. Perrot, "Fundamental study of lead additions in industrial zinc", *18th International Galvanizing Conference*, Birmingham, Great Britain, (1997)
- [1998Lep]** : Y. Leprêtre, J. M. Maigne, "Reaction mechanisms during hot dip galvanizing : effect of phosphorous on coating development", *Galvatech'98*, Chiba, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, 133-140, (1998)
- [1998Mur]** : J.L. Murray, "The Aluminium-Chromium system", *Journal of Phase Equilibria*, 19, 368-375, (1998)
- [1998Reu]** : G. Reumont, P. Perrot, J. Foct, "Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn-0.1 % Ni Bath", *Journal of materials Sciences*, 33, 4759-4768, (1998)
- [2000Her]** : I. Hertveldt, "Hot-dip galvanizing and galvannealing of Ti and Nb stabilized interstitial free high strength steels", Thèse, Université of Gent, (2000)
- [2000Kat]** : T. Kato, K. Nunome, K. Kaneko, H. Saka, "Formation of the zeta at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al-Zn during galvannealing", *Acta Mater.* 48, 2257-2262 (2000)
- [2000Reu]** : G. Reumont, S. Maniez, B. Gay, P. Perrot, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19, 2081, (2000)
- [2001Dav]** : N. David, "Modélisation thermodynamique du système (Al, Cu, Fe, In, Pb, Sn, Zn)", Thèse, Université Henri Poincaré de Nancy, (2001)
- [2001Dup]** : N. Dupin, I. Ansara, B. Sundman, "Thermodynamic Re-Assessment of the Ternary System Al-Cr-Ni", *Calphad*, 25, 2, 279-298, (2001)
- [2001Gio]** : M.L. Giorgi, J.B. Guillot, R. Nicolle, "Assessment of the Zinc Aluminium Iron Phase Diagram in the zinc-Rich Corner", *Calphad*, 25, 3, 461-474, (2001)
- [2001Hil]** : M. Hillert, "The compound energy formalism", *Journal of Alloys and Compounds*, 320, 161-176, (2001)
- [2001Kös]** : M. Köster, B. Schuhmacher, D. Sommer, "The influence of the zinc content on the lattice constants and structure of the intermetallic compound Fe_2Al_5 ", *Steel Research*, 72, 9, 371-375, (2001)
- [2001Mah]** : J. Mahieu, S. Claessens, B. C. De Cooman, "Influence of the surface state of TRIP steels on their galvanizability", *Galvatech'01*, Bruxelles, Belgique, Stahl Eisen, 644-651, (2001)
- [2001Reu]** : G. Reumont, J. B. Vogt, A. Iost, J. Foct, "The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel", *Surface and Coating Technology*, 139, 265-271, (2001)

- [2001Su] : X. Su, N. Y. Tang, J. M. Toguri, "Thermodynamic evaluation of Fe-Zn system", *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 129-136, (2001)
- [2002Tan] : N. Y. Tang, Y. H. Liu and K. Zhang, "Development of High Order Phase Diagrams for Practical Applications in Galvanizing", in *44th Mechanical Working and Steel Processing Conf. Proc.*, Iron and Steel Society, Warrendale, PA, 40, 815-821, (2002)
- [2002Zha] : X. Zhang, H. Wang, M. Kassem, J. Narayan, C.C. Koch, "Preparation of bulk ultrafine-grained and nanostructured Zn, Al and their alloys by in situ consolidation of powders during mechanical attrition", *Scripta Materiala*, 46, 661-665, (2002)
- [2003Luk] : H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman, "Assessing thermodynamic data and creating multicomponent databases using the Calphad method", *Computational Thermodynamics*, (2003)
- [2003Qua] : D. Quantin, "Galvanisation à chaud", *Techniques de l'Ingénieur*, M 1534, 1-28, (2003)
- [2003Rag] : V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria*, 24, 6, 566-567, (2003)
- [2003Reu1] : G. Reumont, P. Perrot, "Thermodynamic Assessment of the Zinc-Rich Part of the Cr-Zn System", *Journal of phase Equilibria*, 24, 1, 50-54, (2003)
- [2003Reu2] : G. Reumont, M. Mathon, R. Fourmentin, P. Perrot, "The Fe-Cr-Zn system in relation with the galvanizing process in chromium-added zinc bath", *Z. Metallkd.*, 94, 411-418, (2003)
- [2004Ble] : W. Bleck, D. Beste, "Surface conditioning of high strength steels by gas-metal reactions prior to hot-dip galvanising", *Galvatech'04*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 349-360, (2004)
- [2004Dri] : P. Drillet, Z. Zermout, D. Bouleau, J. Maigne, S. Claessens, "Selective oxydation of high Si, Mn and Al steel grade during recrystallization annealing, and steel/Zn reactivity", *Galvatech'04*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 1123-1134, (2004)
- [2004Fou] : R. Fourmentin, G. Reumont, P. Perrot, B. Gay et S. Claessens, "Le diagramme Al-Cr-Zn à 460°C", *J. Phys. IV France*, 113, 65-68, (2004)
- [2004Mah] : J. Mahieu, S. Classens, B. C. de Cooman and F. Goodwin, "Surface and sub-surface characterization of Si-, Al- and P-alloyed TRIP-aided steel", *Galvatech'04*, Chicago, USA : Iron and Steel Society, 529-538, (2004)
- [2004Str] : J. Strutzenberger, R. Pree, W. Maschek, J. Faderl, "Kinetic of dross formation and evolution of particle size distribution during bath transitions", *Galvatech'04*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 529-538, (2004)
- [2004Van] : X. Vanden Eynde, J. P. Servais, M. Lamberigts, "Surface oxide maturation and self-reduction : a new process to ensure TRIP steel hot dip galvanising", Chicago, USA, Iron and Steel Society, 361-372, (2004)

[2004Zha] : H. Zhang, S. Jiao, J. Zheng, H. Qian, J. Li, "The effects of annealing temperature on the alloy surface enrichment and coatability of cold-rolled and hot-dip galvanized DP steels", *Galvatech'04*, Chicago, USA, Iron and Steel Society, 575-582, (2004)

Annexes

ALL DATA IN SI UNITS
 FUNCTIONS VALID FOR 298.15<T< 6000.00 K UNLESS OTHER LIMITS STATED

ELEMENT	STABLE	ELEMENT	REFERENCE	MASS	H298-H0	S298
0	VA	VACUUM			0.0000E+00	0.0000E+00
1	AL	FCC_A1			2.6982E+01	4.5773E+03
2	CR	BCC_A2			5.1996E+01	4.0500E+03
3	FE	BCC_A2			5.5847E+01	4.4890E+03
4	ZN	HCP_A3			6.5390E+01	5.6568E+03

SPECIES	STOICHIOMETRY
1 AL	AL
2 CR	CR
3 FE	FE
4 VA	VA
5 ZN	ZN

LIQUID
 EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 CONSTITUENTS: AL,CR,FE,ZN

G(LIQUID,AL;0) 2.98150E+02 +11005.553-11.840873*T+7.9401E-20*T**7
 +GHSERAL#; 9.33600E+02 Y
 +10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-9)+GHSERAL#;
 2.90000E+03 N

G(LIQUID,CR;0) 2.98140E+02 +24339.955-11.420225*T+2.37615E-21*T**7
 +GHSERCR#+GPCRLIQ#; 2.18000E+03 Y
 +18409.36-8.563683*T+2.88526E+32*T**(-9)+GHSERCR#+GPCRLIQ#;
 6.00000E+03 N

G(LIQUID,FE;0) 2.98150E+02 +GFELIQ#+GPFELIQ#; 6.00000E+03 N

G(LIQUID,ZN;0) 2.98140E+02 +7157.27-10.292343*T-3.58652E-19*T**7
 +GHSERZN#; 6.92730E+02 Y
 +7450.123-10.736234*T-4.70657E+26*T**(-9)+GHSERZN#; 3.00000E+03
 N

L(LIQUID,AL,CR;0) 2.98150E+02 -9552-30*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,CR;1) 2.98150E+02 +2946-14*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,CR;2) 2.98150E+02 -12000; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,FE;0) 2.98150E+02 -91976.5+22.1314*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,FE;1) 2.98150E+02 -5672.58+4.8728*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,FE;2) 2.98150E+02 121.9; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,ZN;0) 2.98150E+02 +10288-3.035*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,AL,ZN;1) 2.98150E+02 -810+.471*T; 6.00000E+03 N

L(LIQUID,CR,FE;0) 2.98140E+02 -14550+6.65*T; 3.00000E+03 N

L(LIQUID,CR,FE,ZN;0) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N
L(LIQUID,CR,ZN;0) 2.98140E+02 4528; 3.00000E+03 N
L(LIQUID,CR,ZN;1) 2.98140E+02 -1000; 3.00000E+03 N
L(LIQUID,FE,ZN;0) 2.98140E+02 +61769.4919-27.2621615*T; 3.00000E+03
N
L(LIQUID,FE,ZN;1) 2.98140E+02 +70131.5078-42.0466672*T; 3.00000E+03
N

AL11CR2

3 SUBLATTICES, SITES .769: .077: .154
CONSTITUENTS: AL : AL : CR

G(AL11CR2,AL:AL:CR;0) 2.98150E+02 -15062+.486*T+.846*GHSERAL#
+.154*GHSERCR#; 6.00000E+03 N

AL13CR2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
3 SUBLATTICES, SITES .75: .1333: .1167
CONSTITUENTS: AL : CR : AL,ZN

G(AL13CR2,AL:CR:AL;0) 2.98150E+02 -13389+.479*T+.8667*GHSERAL#
+.1333*GHSERCR#; 6.00000E+03 N

G(AL13CR2,AL:CR:ZN;0) 2.98150E+02 -15000+.75*GHSERAL#+.1333*GHSERCR#
+.1167*GHSERZN#; 6.00000E+03 N

AL13FE4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
3 SUBLATTICES, SITES .6275: .235: .1375
CONSTITUENTS: AL,ZN : FE : AL,VA

G(AL13FE4,AL:FE:AL;0) 2.98150E+02 -30714.4+7.44*T+.765*GHSERAL#
+.235*GHSERFE#; 6.00000E+03 N

G(AL13FE4,ZN:FE:AL;0) 2.98150E+02 -7500+.6275*GHSERZN#+.235*GHSERFE#
+.1375*GHSERAL#; 6.00000E+03 N

G(AL13FE4,AL:FE:VA;0) 2.98150E+02 -27781.3+7.2566*T+.6275*GHSERAL#
+.235*GHSERFE#; 6.00000E+03 N

PARA G(AL13FE4,ZN:FE:VA;0) 298.15 0; 6000 N!

AL2CR3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES .4: .5: .1
CONSTITUENTS: AL : CR : CR,ZN

G(AL2CR3,AL:CR:CR;0) 2.98150E+02 -19500+.4*GHSERAL#+.6*GHSERCR#;
6.00000E+03 N

G(AL2CR3,AL:CR:ZN;0) 2.98150E+02 -18000+.4*GHSERAL#+.5*GHSERCR#
+.1*GHSERZN#; 6.00000E+03 N

AL2FE

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES .663: .337
CONSTITUENTS: AL,ZN : FE

G(AL2FE,AL:FE;0) 2.98150E+02 -32836.3+6.2501*T+.663*GHSERAL#
+.337*GHSERFE#; 6.00000E+03 N

G(AL2FE,ZN:FE;0) 2.98150E+02 +7500+.663*GHSERZN#+.337*GHSERFE#;
6.00000E+03 N

AL4CR

2 SUBLATTICES, SITES .8: .2
CONSTITUENTS: AL : CR

G(AL4CR,AL:CR;0) 2.98150E+02 -17154+.25*T+.8*GHSERAL#+.2*GHSERCR#;
6.00000E+03 N

AL5FE2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES .714: .286
CONSTITUENTS: AL,ZN : FE

G(AL5FE2,AL:FE;0) 2.98150E+02 -33253.7+6.99929*T+.714*GHSERAL#
+.286*GHSERFE#; 6.00000E+03 N

G(AL5FE2,ZN:FE;0) 2.98150E+02 -2050+.714*GHSERZN#+.286*GHSERFE#;
6.00000E+03 N

AL5FE4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

CONSTITUENTS: AL,FE

G(AL5FE4,AL;0) 2.98150E+02 +2001.8+GALBCC#; 6.00000E+03 N

G(AL5FE4,FE;0) 2.98150E+02 +5009.03+GHSERFE#; 6.00000E+03 N

L(AL5FE4,AL,FE;0) 2.98150E+02 -131649+29.4833*T; 6.00000E+03 N

L(AL5FE4,AL,FE;1) 2.98150E+02 -18619.5; 6.00000E+03 N

AL8CR5

2 SUBLATTICES, SITES .616: .384
CONSTITUENTS: AL : CR

G(AL8CR5,AL:CR;0) 2.98150E+02 -15062-8.496*T+.6*GHSERAL#+.4*GHSERCR#;
6.00000E+03 N

AL9CR4_H

2 SUBLATTICES, SITES .692: .308
CONSTITUENTS: AL : CR

G(AL9CR4_H,AL:CR;0) 2.98150E+02 -12903-7*T+.692*GHSERAL#
+.308*GHSERCR#; 6.00000E+03 N

AL9CR4_L

2 SUBLATTICES, SITES .692: .308
CONSTITUENTS: AL : CR

G(AL9CR4_L,AL:CR;0) 2.98150E+02 -15900-5.5*T+.692*GHSERAL#
+.308*GHSERCR#; 6.00000E+03 N

ALCR2

2 SUBLATTICES, SITES .333: .667
CONSTITUENTS: AL : CR

G(ALCR2,AL:CR;0) 2.98150E+02 -10878-8.299*T+.3333*GHSERAL#
+.6666*GHSERCR#; 6.00000E+03 N

BCC_A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.905299383*TAO**(-1)-.153008346*TAO**3-.00680037095*TAO**9
-.00153008346*TAO**15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0641731208*TAO**(-5)-.00203724193*TAO**(-15)
-4.27820805E-04*TAO**(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3
CONSTITUENTS: AL,CR,FE,ZN : VA

G(BCC_A2,AL:VA;0) 2.98150E+02 +GALBCC#; 2.90000E+03 N
G(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERCR#+GPCRBCC#; 6.00000E+03 N
TC(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -311.5; 6.00000E+03 N
BMAGN(BCC_A2,CR:VA;0) 2.98150E+02 -.01; 6.00000E+03 N
G(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERFE#+GPFEBCC#; 6.00000E+03 N
TC(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 1043; 6.00000E+03 N
BMAGN(BCC_A2,FE:VA;0) 2.98150E+02 2.22; 6.00000E+03 N
G(BCC_A2,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +2886.96-2.5104*T+GHSERZN#;
3.00000E+03 N
L(BCC_A2,AL,CR:VA;0) 2.98150E+02 -55370-10*T; 6.00000E+03 N

L(BCC_A2,AL,CR:VA;1) 2.98150E+02 +1830-10*T; 6.00000E+03 N
 L(BCC_A2,AL,CR:VA;2) 2.98150E+02 -8800; 6.00000E+03 N
 L(BCC_A2,AL,FE:VA;0) 2.98150E+02 +4*LALFEB0#-4*ALFEW1#;
 6.00000E+03 N
 L(BCC_A2,AL,FE:VA;1) 2.98150E+02 +8*LALFEB1#; 6.00000E+03 N
 TC(BCC_A2,AL,FE:VA;1) 2.98150E+02 +8*ETCALFE#; 6.00000E+03 N
 L(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 2.98150E+02 +20500-9.68*T; 6.00000E+03 N
 BMAGN(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 2.98150E+02 -.85; 6.00000E+03 N
 TC(BCC_A2,CR,FE:VA;0) 2.98150E+02 1650; 6.00000E+03 N
 TC(BCC_A2,CR,FE:VA;1) 2.98150E+02 550; 6.00000E+03 N
 L(BCC_A2,CR,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +80*T; 3.00000E+03 N
 L(BCC_A2,FE,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +7.40254406*T; 3.00000E+03 N
 L(BCC_A2,FE,ZN:VA;1) 2.98140E+02 +2688.41702-.286554146*T;
 3.00000E+03 N

CBCC_A12

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature
 +1-.860338755*TAO**(-1)-.17449124*TAO**3-.00775516624*TAO**9
 -.0017449124*TAO**15
 Magnetic function above Curie Temperature
 -.0426902268*TAO**(-5)-.0013552453*TAO**(-15)
 -2.84601512E-04*TAO**(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1
 CONSTITUENTS: AL,CR,FE : VA

G(CBCC_A12,AL:VA;0) 2.98150E+02 +10083.4-4.813*T+GHSERAL#;
 2.90000E+03 N
 G(CBCC_A12,CR:VA;0) 2.98150E+02 +11087+2.7196*T+GHSERCR#;
 6.00000E+03 N
 G(CBCC_A12,FE:VA;0) 2.98150E+02 +4745+GHSERFE#; 6.00000E+03 N

CRZN_17

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
 2 SUBLATTICES, SITES .0556: .9444
 CONSTITUENTS: AL,CR : FE,ZN

PARA G(CRZN_17,AL:FE;0) 298.15 0; 6000 N!
 G(CRZN_17,CR:FE;0) 2.98140E+02 +4500+.0556*GHSERCR#+.9444*GHSERFE#;
 3.00000E+03 N
 G(CRZN_17,AL:ZN;0) 2.98140E+02 -300+.0556*GHSERAL#+.9444*GHSERZN#;
 3.00000E+03 N
 G(CRZN_17,CR:ZN;0) 2.98140E+02 -565-.382*T+.0556*GHSERCR#
 +.9444*GHSERZN#; 3.00000E+03 N
 L(CRZN_17,CR:FE,ZN;0) 2.98140E+02 974132.663; 3.00000E+03 N
 L(CRZN_17,CR:FE,ZN;1) 2.98140E+02 1062315.63; 3.00000E+03 N
 L(CRZN_17,AL,CR:ZN;0) 2.98140E+02 -1500; 3.00000E+03 N

DELTA1
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
3 SUBLATTICES, SITES .295: .125: .58
CONSTITUENTS: AL,ZN : AL,CR,FE : ZN

PARA G(DELTA1,AL:AL:ZN;0) 298.15 0; 6000 N!
PARA G(DELTA1,ZN:AL:ZN;0) 298.15 0; 6000 N!
G(DELTA1,AL:CR:ZN;0) 2.98150E+02 -9000+.295*GHSERAL#+.125*GHSERCR#
+.58*GHSERZN#; 6.00000E+03 N
G(DELTA1,ZN:CR:ZN;0) 2.98140E+02 -400+.125*GHSERCR#+.875*GHSERZN#;
3.00000E+03 N
PARA G(DELTA1,AL:FE:ZN;0) 298.15 0; 6000 N!
G(DELTA1,ZN:FE:ZN;0) 2.98140E+02 -4352.6+.6074*T+.125*GHSERFE#
+.875*GHSERZN#; 3.00000E+03 N
L(DELTA1,ZN:CR,FE:ZN;0) 2.98140E+02 -1206.57397; 3.00000E+03 N
L(DELTA1,ZN:CR,FE:ZN;1) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N
L(DELTA1,AL,ZN:FE:ZN;0) 2.98140E+02 -55380; 3.00000E+03 N

FCC_A1
EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU
ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature
+1-.860338755*TAO**(-1)-.17449124*TAO**3-.00775516624*TAO**9
-.0017449124*TAO**15
Magnetic function above Curie Temperature
-.0426902268*TAO**(-5)-.0013552453*TAO**(-15)
-2.84601512E-04*TAO**(-25)

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1
CONSTITUENTS: AL,CR,FE,ZN : VA

G(FCC_A1,AL:VA;0) 2.98150E+02 +GHSERAL#; 2.90000E+03 N
G(FCC_A1,CR:VA;0) 2.98150E+02 +GCRFCC#+GPCRBCC#; 6.00000E+03 N
TC(FCC_A1,CR:VA;0) 2.98150E+02 -1109; 6.00000E+03 N
BMAGN(FCC_A1,CR:VA;0) 2.98150E+02 -2.46; 6.00000E+03 N
G(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 +GFEFCC#+GPFEFCC#; 6.00000E+03 N
TC(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 -201; 6.00000E+03 N
BMAGN(FCC_A1,FE:VA;0) 2.98150E+02 -2.1; 6.00000E+03 N
G(FCC_A1,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +2969.82-1.56968*T+GHSERZN#;
3.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,CR:VA;0) 2.98150E+02 -63800-5*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,CR:VA;1) 2.98150E+02 8000; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,CR:VA;2) 2.98150E+02 -4000; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,FE:VA;0) 2.98150E+02 -76066.1+18.6758*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,FE:VA;1) 2.98150E+02 +21167.4+1.3398*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,ZN:VA;0) 2.98150E+02 +7297.48+.47512*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,ZN:VA;1) 2.98150E+02 +6612.88-4.5911*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,AL,ZN:VA;2) 2.98150E+02 -3097.19+3.30635*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,CR,FE:VA;0) 2.98150E+02 +10833-7.477*T; 6.00000E+03 N
L(FCC_A1,CR,FE:VA;1) 2.98150E+02 1410; 6.00000E+03 N

L(FCC_A1,CR,FE,ZN:VA;0) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N
L(FCC_A1,CR,ZN:VA;0) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N
L(FCC_A1,FE,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +10861.8262+1.5187374*T;
3.00000E+03 N

FECRZN_ZETA

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES .072: .928

CONSTITUENTS: AL,CR,FE : AL,ZN

PARA G(FECRZN_ZETA,AL:AL;0) 298.15 0; 6000 N!
PARA G(FECRZN_ZETA,CR:AL;0) 298.15 0; 6000 N!
G(FECRZN_ZETA,FE:AL;0) 2.98140E+02
-4300+.072*GHSERFE#+.928*GHSERAL#;
3.00000E+03 N
G(FECRZN_ZETA,AL:ZN;0) 2.98140E+02
-1250+.072*GHSERAL#+.928*GHSERZN#;
3.00000E+03 N
G(FECRZN_ZETA,CR:ZN;0) 2.98140E+02 -595-.282*T+.072*GHSERCR#
+.928*GHSERZN#; 3.00000E+03 N
G(FECRZN_ZETA,FE:ZN;0) 2.98140E+02
-3035+.072*GHSERFE#+.928*GHSERZN#;
3.00000E+03 N
L(FECRZN_ZETA,AL,CR:ZN;0) 2.98140E+02 -1000; 3.00000E+03 N
L(FECRZN_ZETA,CR,FE:ZN;0) 2.98140E+02 -1206.57397; 3.00000E+03 N
L(FECRZN_ZETA,CR,FE:ZN;1) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N

FEZN_G1

2 SUBLATTICES, SITES .25: .75

CONSTITUENTS: FE : ZN

G(FEZN_G1,FE:ZN;0) 2.98140E+02 -8497.68457+3.876259*T+.25*GHSERFE#
+.75*GHSERZN#; 3.00000E+03 N

FEZN_G2

2 SUBLATTICES, SITES .2: .8

CONSTITUENTS: FE : ZN

G(FEZN_G2,FE:ZN;0) 2.98000E+02 -7324.97391+3.02901415*T+.2*GHSERFE#
+.8*GHSERZN#; 3.00000E+03 N

HCP_A3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

+1-.860338755*TAO**(-1)-.17449124*TAO**3-.00775516624*TAO**9

-.0017449124*TAO**15

Magnetic function above Curie Temperature

-.0426902268*TAO**(-5)-.0013552453*TAO**(-15)
 -2.84601512E-04*TAO**(-25)
 2 SUBLATTICES, SITES 1: .5
 CONSTITUENTS: AL,CR,FE,ZN : VA

 G(HCP_A3,AL:VA;0) 2.98150E+02 +5481-1.8*T+GHSERAL#; 2.90000E+03 N
 G(HCP_A3,CR:VA;0) 2.98150E+02 +4438+GHSERCR#+GPCRBCC#; 6.00000E+03
 N
 TC(HCP_A3,CR:VA;0) 2.98150E+02 -1109; 6.00000E+03 N
 BMAGN(HCP_A3,CR:VA;0) 2.98150E+02 -2.46; 6.00000E+03 N
 G(HCP_A3,FE:VA;0) 2.98140E+02 -3705.78+12.591*T-1.15*T*LN(T)
 +6.4E-04*T**2+GHSERFE#+GPFEHCP#; 1.81100E+03 Y
 -3957.199+5.24951*T+4.9251E+30*T**(-9)+GHSERFE#+GPFEHCP#;
 6.00000E+03 N
 G(HCP_A3,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +GHSERZN#; 3.00000E+03 N
 L(HCP_A3,AL,ZN:VA;0) 2.98150E+02 +18820.95-8.95255*T; 6.00000E+03
 N
 L(HCP_A3,AL,ZN:VA;3) 2.98150E+02 -702.79; 6.00000E+03 N
 L(HCP_A3,CR,FE:VA;0) 2.98150E+02 +10833-7.477*T; 6.00000E+03 N
 L(HCP_A3,CR,FE,ZN:VA;0) 2.98140E+02 0.0 ; 3.00000E+03 N
 L(HCP_A3,CR,ZN:VA;0) 2.98140E+02 +80*T; 3.00000E+03 N
 L(HCP_A3,FE,ZN:VA;0) 2.98140E+02 17635.422; 3.00000E+03 N

SIGMA

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES 8: 4: 18
 CONSTITUENTS: FE : CR : CR,FE

G(SIGMA,FE:CR:CR;0) 2.98150E+02 +8*GFEFCC#+22*GHSERCR#+92300-95.96*T
 +GPSIG1#; 6.00000E+03 N
 G(SIGMA,FE:CR:FE;0) 2.98150E+02 +8*GFEFCC#+4*GHSERCR#+18*GHSERFE#
 +117300-95.96*T+GPSIG2#; 6.00000E+03 N

T4

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER_MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES .48: .1207: .3993
 CONSTITUENTS: AL,ZN : CR : ZN

G(T4,AL:CR:ZN;0) 2.98150E+02 +V3#+.48*GHSERAL#+.1207*GHSERCR#
 +.3993*GHSERZN#; 6.00000E+03 N
 G(T4,ZN:CR:ZN;0) 2.98150E+02 +V4#+.1207*GHSERCR#+.8793*GHSERZN#;
 6.00000E+03 N
 FUNCTION GHSERAL 2.98150E+02 -7976.15+137.071542*T-24.3671976*T*LN(T)
 -.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 7.00000E+02 Y
 -11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)+.018531982*T**2
 -5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 9.33600E+02 Y
 -11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)-1.234264E+28*T**(-9);
 2.90000E+03 N!
 FUNCTION GHSERCR 2.98140E+02 -8856.94+157.48*T-26.908*T*LN(T)
 +.00189435*T**2-1.47721E-06*T**3+139250*T**(-1); 2.18000E+03 Y

-34869.344+344.18*T-50*T*LN(T)-2.88526E+32*T**(-9); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GPCRLIQ 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GHSERFE 2.98140E+02 +1225.7+124.134*T-23.5143*T*LN(T)
 -.00439752*T**2-5.8927E-08*T**3+77359*T**(-1); 1.81100E+03 Y
 -25383.581+299.31255*T-46*T*LN(T)+2.29603E+31*T**(-9); 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION GFELIQ 2.98140E+02 +12040.17-6.55843*T-3.6751551E-21*T**7
 +GHSERFE#; 1.81100E+03 Y
 -10839.7+291.302*T-46*T*LN(T); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GPFELIQ 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GHSERZN 2.98140E+02 -7285.787+118.469269*T-23.701314*T*LN(T)
 -.001712034*T**2-1.264963E-06*T**3; 6.92730E+02 Y
 -11070.597+172.344911*T-31.38*T*LN(T)+4.70657E+26*T**(-9);
 3.00000E+03 N!
 FUNCTION GHCPAL 2.98150E+02 +5481-1.799*T+GHSERAL#; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GALBCC 2.98150E+02 +10083-4.813*T+GHSERAL#; 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION GPCRBCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPFEBC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GCRFCC 2.98150E+02 +7284+1.63*T+GHSERCR#; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GFEFCC 2.98140E+02 -1462.4+8.282*T-1.15*T*LN(T)+6.4E-04*T**2
 +GHSERFE#; 1.81100E+03 Y
 -27098.266+300.25256*T-46*T*LN(T)+2.78854E+31*T**(-9); 3.00000E+03 N
 !
 FUNCTION GPFEFCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPFEHCP 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPSIG1 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPSIG2 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION ALFEW1 2.98150E+02 +860*R#; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION LALFEB0 2.98150E+02 -30740+7.9972*T+ALFEW1#; 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION LALFEB1 2.98150E+02 368.15; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION ETCALFE 2.98150E+02 63; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VCRLIQ 2.98150E+02 +7.653E-06*EXP(ACRLIQ#); 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION ECRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(CCRLIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YCRLIQ 2.98150E+02 +VCRLIQ#*EXP(-ECRLIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION XCRLIQ 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRLIQ#)-1; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION ZCRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(XCRLIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VFELIQ 2.98150E+02 +6.46677E-06*EXP(AFELIQ#); 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION EFELIQ 2.98150E+02 +1*LN(CFELIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YFELIQ 2.98150E+02 +VFELIQ#*EXP(-EFELIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION XFELIQ 2.98150E+02 +1*EXP(.8484467*DFELIQ#)-1; 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION ZFELIQ 2.98150E+02 +1*LN(XFELIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VCRBCC 2.98150E+02 +7.188E-06*EXP(ACRBCC#); 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION ECRBCC 2.98150E+02 +1*LN(CCRBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YCRBCC 2.98150E+02 +VCRBCC#*EXP(-ECRBCC#); 6.00000E+03 N
 !

FUNCTION XCRBCC 2.98150E+02 +1*EXP(.8*DCRBCC#)-1; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION ZCRBCC 2.98150E+02 +1*LN(XCRBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VFEBCC 2.98150E+02 +7.042095E-06*EXP(AFEBCC#); 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION EFEBCC 2.98150E+02 +1*LN(CFEBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YFEBCC 2.98150E+02 +VFEBCC#*EXP(-EFEBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION XFEBCC 2.98150E+02 +1*EXP(.7874195*DFEBCC#)-1; 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION ZFEBCC 2.98150E+02 +1*LN(XFEBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VFEFCC 2.98150E+02 +6.688726E-06*EXP(AFEFCC#); 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION EFEFCC 2.98150E+02 +1*LN(CFEFCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YFEFCC 2.98150E+02 +VFEFCC#*EXP(-EFEFCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION XFEFCC 2.98150E+02 +1*EXP(.8064454*DFEFCC#)-1; 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION ZFEFCC 2.98150E+02 +1*LN(XFEFCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION VFEHCP 2.98150E+02 +6.59121E-06*EXP(AFEHCP#); 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION EFEHCP 2.98150E+02 +1*LN(CFEHCP#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION YFEHCP 2.98150E+02 +VFEHCP#*EXP(-EFEHCP#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION XFEHCP 2.98150E+02 +1*EXP(.8064454*DFEHCP#)-1; 6.00000E+03
 N!
 FUNCTION ZFEHCP 2.98150E+02 +1*LN(XFEHCP#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION ACRLIQ 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2; 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION CCRLIQ 2.98150E+02 3.72E-11; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DCRLIQ 2.98150E+02 +1*LN(BCRLIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION AFELIQ 2.98150E+02 +1.135E-04*T; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION CFELIQ 2.98150E+02 +4.22534787E-12+2.71569924E-14*T;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DFELIQ 2.98150E+02 +1*LN(BFELIQ#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION ACRBCC 2.98150E+02 +1.7E-05*T+9.2E-09*T**2; 6.00000E+03 N
 !
 FUNCTION CCRBCC 2.98150E+02 2.08E-11; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DCRBCC 2.98150E+02 +1*LN(BCRBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION AFEBCC 2.98150E+02 +2.3987E-05*T+1.2845E-08*T**2;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION CFEBCC 2.98150E+02 +2.20949565E-11+2.41329523E-16*T;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DFEBCC 2.98150E+02 +1*LN(BFEBCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION AFEFCC 2.98150E+02 +7.3097E-05*T; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION CFEFCC 2.98150E+02 +2.62285341E-11+2.71455808E-16*T;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DFEFCC 2.98150E+02 +1*LN(BFEFCC#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION AFEHCP 2.98150E+02 +7.3646E-05*T; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION CFEHCP 2.98150E+02 +2.62285341E-11+2.71455808E-16*T;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION DFEHCP 2.98150E+02 +1*LN(BFEHCP#); 6.00000E+03 N!
 FUNCTION BCRLIQ 2.98150E+02 +1+4.65E-11*P; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION BFELIQ 2.98150E+02 +1+4.98009787E-12*P+3.20078924E-14*T*P;
 6.00000E+03 N!

FUNCTION BCRBCC 2.98150E+02 +1+2.6E-11*P; 6.00000E+03 N!
 FUNCTION BFEBCC 2.98150E+02 +1+2.80599565E-11*P+3.06481523E-16*T*P;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION BFEFCC 2.98150E+02 +1+3.25236341E-11*P+3.36607808E-16*T*P;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION BFEHCP 2.98150E+02 +1+3.25236341E-11*P+3.36607808E-16*T*P;
 6.00000E+03 N!
 FUNCTION GPCRFCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPCRHCP 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPZNFCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPZNHCP 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPZNLIQ 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION GPZNBCC 298.15 0.0; 6000.00 N!
 FUNCTION UN_ASS 2.98150E+02 0.0 ; 3.00000E+02 N!

MODELISATION THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME Fe-Zn-Al-Cr A 460°C ET SON IMPACT SUR LES PROCEDES DE GALVANISATION

En raison de l'utilisation d'équipements en acier inoxydable lors de la galvanisation de tôles automobiles, le chrome se trouve de façon "naturelle" dans les bains de zinc, qui contiennent également de l'aluminium et du fer. L'objectif de cette thèse est de déterminer l'influence du chrome sur les équilibres thermodynamiques entre la phase liquide et les phases solides, en élaborant le diagramme Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Une série d'expériences a été menée dans les systèmes ternaires Fe-Zn-Cr et Al-Cr-Zn à 460°C. Ces résultats expérimentaux ainsi que le diagramme Fe-Zn-Al à 460°C, grâce au logiciel Thermo-Calc ont permis d'obtenir la modélisation du diagramme Fe-Zn-Al-Cr par l'optimisation des paramètres d'interactions entre atomes dans les différentes phases solides et liquide. Ce diagramme quaternaire a été confronté aux résultats de galvanisations et de *galvannealing* d'aciers IF, afin de proposer un modèle expliquant l'influence de la présence du chrome sur les revêtements obtenus. Ce modèle a également été étendu à des aciers industriels présentant des problèmes de "galvanisabilité".

Mots Clés

Galvanisation – Zinc Alliages - Diagrammes de phases – Thermo-Calc (logiciel)
Acier – Couche d'Inhibition – Acier Inoxydable

THERMODYNAMIC MODELING OF THE Fe-Zn-Al-Cr SYSTEM AT 460°C AND ITS IMPACT ON THE GALVANIZATION PROCESS

Because of the use of stainless steel equipment for automobile sheet galvanization, chromium is in a "natural" state in the zinc baths, which also contain aluminium and iron. The aim of this thesis is to determine the influence of this chromium on the thermodynamic equilibria between the liquid phase and the solid phases, by building the diagram Fe-Zn-Al-Cr at 460°C. A series of experiments thus was carried out in the ternary systems Fe-Zn-Cr and Al-Cr-Zn to 460°C. These experimental results as well as the diagram Fe-Zn-Al at 460°C, allowed with the Thermo-Calc software, the Fe-Zn-Al-Cr diagram modelling by the optimization of interaction parameters between atoms in the various solid and liquid phases. This quaternary diagram was confronted with the results of IF steel galvanizing and galvannealing, in order to propose a model explaining the influence of the presence of chromium on the coatings obtained. This model was also extended to industrial steels presenting problems of "galvanisability".

Key Words

Galvanizing – Zinc Alloys - Phase Diagrams – Thermo-Calc (software)
Steel – Inhibition Layer – Stainless Steel