UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CROISSANCE DE LA COUCHE INHIBITRICE FeAlZn LORS DE LA GALVANISATION EN CONTINU

MAXIME GAUTHIER
DÉPARTEMENT DE MÉTALLURGIE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
JUIN 1996

© Maxime Gauthier, 1996.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26474-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CROISSANCE DE LA COUCHE INHIBITRICE

FeAlZn LORS DE LA GALVANISATION EN CONTINU

présenté par: GAUTHIER Maxime

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PELTON Arthur, Ph.D., président

M. AJERSCH Frank, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre

À Julie, qui m'a si bien supporté (dans tous les sens du mot) durant la rédaction de ce mémoire...

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Tout d'abord, mon directeur de recherche, le professeur Frank Ajersch, avec qui j'ai eu maintes fois le plaisir de me creuser les méninges à propos de cette #*!♠∅¶^# de couche inhibitrice. J'aimerais aussi remercier ses étudiantes, Chantal Binet et Isabelle Picard, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions, scientifiques ou humoristiques, qui ont eu une influence positive sur le travail réalisé au cours de ce projet de maîtrise.

Je souhaite aussi remercier Carole Massicotte, André Desilets, Christian Dallaire et Sylvie Poulin, pour leur aide technique indispensable, ainsi que Serge Bélisle et Martin Gagné du Centre de Technologie Noranda, pour leur collaboration technique (production d'échantillons, etc...) et scientifique (discussions) durant toutes les étapes de ce projet.

Ce projet a été réalisé grâce au support financier de ILZRO (International Lead Zinc Research Organisation) et du Centre de Technologie Noranda. Je tiens à donc à exprimer ma reconnaissance envers ces organismes pour le soutien indispensable qu'ils ont fourni pendant toute la durée du projet.

RÉSUMÉ

La cinétique de croissance de la couche inhibitrice FeAlZn, formée à la surface des tôles d'acier lors de la galvanisation en continu, a été étudiée pour une gamme de durées d'immersion allant d'environ 0.6 à 1 seconde. Des échantillons d'acier calmé à l'aluminium (AKDQ) ont été galvanisés, à l'aide d'un simulateur automatique, dans des bains de zinc (à 450, 465 et 480°C) contenant 0.10 et 0.20 poids % Al et ce, pour deux niveaux de fer dissout dans le métal liquide (sous-saturé et saturé).

Des analyses quantitatives par spectroscopie des photoélectrons effectuées sur la face supérieure de la couche inhibitrice, révélée par dissolution du revêtement Zn(Al), ont permis de constater la présence de nombreux contaminants dans la couche. Certains de ces contaminants (N, S, Sn, Si) n'étaient présents que près de la surface supérieure de la couche, tandis que d'autres (O, C, As, Cu) étaient répartis sur une plus grande distance dans l'intermétallique inhibiteur. Les éléments constituants de la couche (Fe, Al, et Zn) ont aussi été quantifiés, mais les rapports atomiques de ces éléments (Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn) ne correspondaient pas exactement à ceux de Fe_2Al_5 et $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. La très grande proportion de certains contaminants (O, C, As), même après pulvérisation à l'argon, a très certainement faussé les résultats.

La spectrométrie par absorption atomique a été utilisée afin de déterminer la quantité d'aluminium dans l'intermétallique inhibiteur en fonction du temps d'immersion. Les résultats de ces analyses ont révélé que la consommation d'aluminium par la croissance de la couche est influencée de manière différente selon les teneurs en fer et en aluminium du bain de galvanisation. Pour les bains contenant 0.10% Al, la consommation d'aluminium semble plus régulière dans le cas des bains saturés en fer, si on les compare aux bains sous-saturés. Cependant, les quantités d'aluminium mesurées dans ces deux cas sont semblables.

Les échantillons galvanisés en bains à 0.20% Al présentent des quantités d'aluminium à l'interface plus élevées que ceux immergés dans des bains à 0.10% Al, la différence étant d'environ un ordre de grandeur. De plus, la saturation en fer des bains à 0.20% Al augmente la consommation d'aluminium à l'interface acier/$Zn(Al)_{liq}$, comparativement à celle des échantillons galvanisés en bains sous-saturés.

La température du bain de galvanisation a aussi une influence sur la consommation d'aluminium à l'interface: la quantité mesurée diminue avec l'augmentation de la température dans le cas des échantillons provenant de bains à 0.10% Al, tandis qu'elle augmente avec la température du bain dans le cas des spécimens galvanisés en bains à 0.20% Al.

Enfin, la croissance de la couche inhibitrice a été modélisée à partir de différents modèles mathématiques tenant compte de la diffusion des espèces dans l'intermétallique inhibiteur, des réactions interfaciales, et de la redissolution partielle de la couche lors de sa croissance. Ces calculs ont permis de déterminer que la croissance du composé inhibiteur pouvait être modélisée par certains de ces modèles, mais ont aussi révélé que le manque de données expérimentales sur la réaction de formation ainsi que sur la dissolution de Fe_2Al_5 limite l'efficacité et la précision des modèles.

ABSTRACT

The growth kinetics of the FeAlZn inhibition layer formed on steel sheets during hot dip galvanizing was studied for immersion times from 0.6 to 1 second. An automated simulator was used to galvanize AKDQ steel coupons in zinc baths (450, 465 et 480°C) containing 0.10 and 0.20 wt % Al, for two different bath iron contents (unsaturated and saturated).

X-ray photoelectron spectroscopy quantitative analyses were carried out on the surface of the inhibition layer, which was exposed by dissolving the Zn(Al) coating. These analyses revealed the presence of impurities in the intermetallic layer, some located very close to the surface (N, S, Sn, Si), others at much greater depth (O, C, As, Cu). The iron, aluminum and zinc levels of the layer were also quantified, but the elemental ratios of these elements (Fe/Al, Al/Zn and Fe/Zn) did not correspond to the calculated ratios of either Fe_2Al_5 or $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. The very high levels detected of some of the impurities (O, C, As), even after argon sputtering, undoubtly influenced the results to some extent.

Atomic absorption spectrometry was used to determine the aluminum pick up caused by the formation and growth of the inhibition layer as a function of immersion time. These analyses revealed that the bath iron and aluminum contents both influenced the rate of aluminum uptake during the growth of the intermetallic compound. In the case of 0.10%

Al baths, the aluminum pick up seems more regular for iron-saturated baths, as opposed to unsaturated ones. However, the magnitude of the aluminum level in the layer is similar for both bath iron contents.

Samples galvanized in 0.20% Al baths show greater levels of interfacial aluminum than those of 0.10 % Al, the difference being of about an order of magnitude. The iron level of the bath also influenced the Al consumption for 0.20% Al baths, resulting in higher aluminum pick ups for iron-saturated than for unsaturated baths.

Bath temperature also had an effect on the rate of aluminum uptake: the measured aluminum in the layer decreased with increasing bath temperature for samples dipped in 0.10% Al baths, while it increased with temperature for coupons galvanised in 0.20% Al baths.

Finally, mathematical models taking into account the diffusional transport of species through the inhibitive layer, the chemical reactions at the interfaces, and the partial dissolution of the intermetallic compound in the liquid Zn(Al) alloy were used to calculate the growth of the inhibition layer. These calculations indicated that some of the models were suitable for inhibitive layer growth modeling, but also revealed that the lack of experimental data on the chemical reaction and dissolution rates of Fe_2Al_5 severely limits the precision and efficiency of such kinetic models.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT ix

TABLE DES MATIÈRES xi

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES FIGURES xx

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE 3

1.1 La galvanisation en continu 3

1.2 Le bain de galvanisation 4

1.2.1 Bilan de masse dans le bain de zinc 6

1.2.1.1 Procédure d'addition 6

1.2.1.2 Bilan de masse de l'aluminium 7

1.2.2 Équilibre des phases dans le bain de zinc 7

1.2.3 Écoulement dans le bain de zinc 22

1.2.3.1 Transport de l'aluminium dans le bain 28

1.3 Réactions interfaciales lors de la galvanisation en continu 31

1.3.1 Phases formées lors de la galvanisation dans du zinc pur 31

1.3.2 La galvanisation en présence d'aluminium..... 35

1.3.2.1 Nature de la couche inhibitrice..... 36

1.3.2.2 Cinétique de croissance de la couche inhibitrice..... 39

1.3.2.3 Modélisation de la croissance de la couche inhibitrice 43

1.3.3 Influence des éléments présents ou ajoutés dans le bain..... 47

1.3.4 Influence du substrat..... 54

1.3.4.1 Influence de la composition chimique du substrat..... 54

1.3.4.2 Influence de la microstructure du substrat..... 61

1.3.4.3 Influence de la rugosité du substrat..... 62

1.3.4.4 Influence de l'état de surface du substrat..... 63

CHAPITRE 2: ASPECTS EXPÉRIMENTAUX..... 70

2.1 Galvanisation à faible durée d'immersion..... 70

2.2 Techniques de caractérisation et résultats expérimentaux..... 73

2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... 78

2.2.1.1 Observation de coupes transversales (MEB)..... 78

2.2.1.2 Observation de la surface supérieure de la couche inhibitrice (MEB)..... 82

2.2.2 Microanalyse par dispersion d'énergie (MDE)..... 88

2.2.3 Diffraction des rayons-X (DRX)..... 92

2.2.4 Spectroscopie des photoélectrons (SPE)..... 102

2.2.4.1 Échantillons galvanisés dans des bains sous-saturés en fer 103

2.2.4.1.1 Pourcentages atomiques relatifs 104

2.2.4.1.2 Rapports atomiques des éléments 114

2.2.4.2 Échantillons galvanisés dans des bains saturés en fer .. 120

2.2.4.2.1 Pourcentages atomiques relatifs 120

2.2.4.2.2 Rapports atomiques des éléments 131

2.2.4.3 Synthèse et analyse des comparaisons des résultats SPE 134

2.2.5 Spectrométrie par absorption atomique (SAA) 144

2.2.5.1 Échantillons galvanisés dans des bains sous-saturés en fer 145

2.2.5.2 Échantillons galvanisés dans des bains saturés en fer .. 152

CHAPITRE 3: MODÉLISATION MATHÉMATIQUE DE LA CROISSANCE DE LA COUCHE INHIBITRICE 161

3.1 Introduction 161

3.2 Description du modèle de Dybkov 162

3.3 Comparaison entre les données disponibles et le modèle de Dybkov .. 167

3.3.1 Modèle purement diffusionnel 167

3.3.2 Modèle "diffusion et réaction" 184

3.3.3 Raffinement du modèle de Dybkov 193

3.3.3.1 Modèle "diffusion et dissolution"..... 193

3.3.3.2 Modèle "diffusion, réaction et dissolution"..... 201

3.3.3.3 Valeurs de K* requises pour reproduire les résultats expérimentaux..... 208

CHAPITRE 4: DISCUSSION GÉNÉRALE..... 224

4.1 Discussion: résultats expérimentaux..... 224

4.2 Discussion: modélisation mathématique..... 233

CONCLUSION..... 261

RÉFÉRENCES..... 263

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Phases Fe-Zn observées lors de la galvanisation dans du zinc pur (Marder, 1990) 34

Tableau 1.2 Composition des bains de galvanisation industriels pour les différentes expériences (Dubois et Feron, 1993) 47

Tableau 1.3 Identification des oxydes observés près de la surface de l'acier recuit: a) acier calmé à l'aluminium (Netter et al, 1987) et b) acier Ti-IF (Guttmann et al, 1995) 67

Tableau 2.1 Composition de l'acier utilisé lors des expériences de galvanisation à faible durée d'immersion (acier calmé à l'aluminium [AKDQ]) 72

Tableau 2.2 Conditions expérimentales, bain sous-saturé en fer 74

Tableau 2.3 Temps moyens d'immersion, bain sous-saturé en fer 75

Tableau 2.4 Conditions expérimentales, bain saturé en fer 76

Tableau 2.5 Temps moyens d'immersion, bain saturé en fer 77

Tableau 2.6 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al 105

Tableau 2.7 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al 106

Tableau 2.8 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al 109

Tableau 2.9 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al 110

Tableau 2.10 Analyse SPE quantitative, 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10 et 0.20% poids Al 111

Tableau 2.11 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al 115

Tableau 2.12 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al 116

Tableau 2.13 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, 20 et 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al 118

Tableau 2.14 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, 20 et 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al 119

Tableau 2.15 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain saturé en fer, 0.10% poids Al 121

Tableau 2.16 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al 122

Tableau 2.17 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.10% poids Al 126

Tableau 2.18 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al 127

Tableau 2.19 Analyse SPE quantitative, 30 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al 130

Tableau 2.20 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, sans et avec pulvérisation (20 minutes), bain saturé en fer, 0.10% poids Al 132

Tableau 2.21 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, sans et avec pulvérisation (20 et 30 min.), bain saturé en fer, 0.20% poids Al..... 133

Tableau 2.22 Résumé des comparaisons des résultats SPE : effet de la teneur en fer du bain sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments..... 136

Tableau 2.23 Résumé des comparaisons des résultats SPE : effet de la teneur en aluminium du bain sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments..... 138

Tableau 2.24 Résumé des comparaisons des résultats SPE : effet du degré de pulvérisation sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments.... 139

Tableau 2.25 Résumé de l'effet des conditions de galvanisation et de pulvérisation sur la comparaison "rapports atomiques calculés vs rapports atomiques théoriques"..... 141

Tableau 2.26 Résultats d'analyses SAA: quantité d'aluminium par unité de surface de tôle, bain sous-saturé en fer, 0.10 et 0.20% poids Al..... 146

Tableau 2.27 Résultats d'analyses SAA: quantité d'aluminium par unité de surface de tôle, bain saturé en fer, 0.10 et 0.20% poids Al..... 153

Tableau 3.1 Valeurs des constantes utilisées lors des calculs avec un modèle purement diffusionnel..... 175

Tableau 4.1 Comparaison de résultats expérimentaux (t < 1 sec.) avec les données de la littérature ainsi qu'avec les différents modèles (intervalle 0 à 1 sec.)..... 259

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma d'une ligne de galvanisation en continu..... 4

Figure 1.2 Schéma d'un bain de galvanisation (Paré et al, 1995)..... 5

Figure 1.3 Bilan de masse de l'aluminium dans un bain de galvanisation typique (Ajersch et al, 1995)..... 8

Figure 1.4 Isotherme partiel du système Fe-Al-Zn à 450°C (Rennhack, 1961)..... 10

Figure 1.5 Isothermes du système Fe-Al-Zn à 450°C: a) complet et b) coin riche en zinc (Cameron et Ormay, 1961)..... 11

Figure 1.6 Agrandissement du coin riche en zinc de l'isotherme du système Fe-Al-Zn (Cameron et Ormay, 1961)..... 12

Figure 1.7 Isothermes du coin riche en Zn du système Fe-Al-Zn, à 400°C et 500°C (Koster et Gödecke, 1970)..... 13

Figure 1.8 Isotherme du diagramme Fe-Al-Zn à 450°C (Urednicek et Kirkaldy, 1973 no.6), a) coin riche en zinc et b) diagramme complet..... 15

Figure 1.9 Isotherme du diagramme ternaire Fe-Al-Zn à 450°C (Chen, Sharp et Gregory, décembre 1990)..... 16

Figure 1.10 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Bélisle et al, 1991)..... 17

Figure 1.11 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Dauzat et al, 1992)..... 19

Figure 1.12 Isotherme à 450°C, diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn, a) complet et b) coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)..... 20

Figure 1.13 Isotherme à 450°C, diagramme de phases métastables Fe-Al-Zn, a) complet et b) coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)..... 21

Figure 1.14 Isotherme calculé, 450°C , coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)..... 23

Figure 1.15 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Tang et al, 1995):
a) Surface de solubilité;
b) Isotherme partiel à 460°C..... 24

Figure 1.16 Lignes d'écoulement dans un modèle à eau de bain de galvanisation (Gagné et al, 1993):
a) Centre du bain;
b) Près du bord;
c) Juste sous la surface du liquide..... 26

Figure 1.17 Modélisation tri-dimensionnelle par élements finis des lignes d'écoulement dans un bain de galvanisation (Paré et al, 1995):
a) Centre du bain;
b) Près du bord;
c) Juste sous la surface du liquide 27

Figure 1.18 Modélisation tri-dimensionnelle par élements finis des lignes d'écoulement dans un bain de galvanisation (Paré et al, 1995): Détail de l'écoulement dans le museau 29

Figure 1.19 Couple de diffusion Fe-Zn montrant les phases formées lors de la galvanisation dans du zinc liquide pur (Marder, 1990) 32

Figure 1.20 Diagramme binaire Fe-Zn (Kubaschewski, 1982) 33

Figure 1.21 Durée de l'inhibition en fonction de la température et de la teneur en aluminium du bain de galvanisation (Horstmann, 1978) 37

Figure 1.22 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 430°C (Borzillo et Hahn, 1969) 40

Figure 1.23 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 450°C (Borzillo et Hahn, 1969) 41

Figure 1.24 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 470°C (Borzillo et Hahn, 1969) 42

Figure 1.25 Réciproque de la quantité de Fe dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 465°C (Yamagushi et Hisamatsu, 1979) 44

Figure 1.26 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 470°C (Isobe, 1992) 45

Figure 1.27 Quantité d'aluminium et de fer dans la couche inhibitrice en fonction de la masse du revêtement pour differentes lignes/conditions industrielles (Dubois et Feron, 1993) 46

Figure 1.28 Modélisation de la croissance de la couche inhibitrice (Tang, 1995).... 48

Figure 1.29 Microstructure observée pour trois nuances d'aciers commerciaux: ultra bas carbone (IF), extra bas carbone (ELC) et ultra bas carbone rephosphorisé (IFP) (Lin et Meshii, 1995)..... 60

Figure 1.30 Coupe transversale schématisée de la distribution des oxydes près de la surface de l'acier recuit (Guttmann et al, 1995)..... 66

Figure 2.1 Échantillons utilisés lors des simulations de galvanisation (épaisseur ≈ 1 mm) avec les zones de temps moyens d'immersion correspondantes (t_1 à t_5)..... 72

Figure 2.2 Coupe transversale, échantillon PI-8, 0% Al, bain sous-saturé en fer, temps d'immersion moyen ≈ 0.72 secondes (MEB)..... 81

Figure 2.3 Surface d'échantillons après dissolution du revêtement Zn(Al):
a) Échantillon PI-21 (0.10 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.72 s);
b) Échantillon PI-32 (0.20 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.69 s)..... 86

Figure 2.4 Surface d'échantillon après dissolution du revêtement Zn(Al): Échantillon PI-21 (0.10 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.72 s), plus faible grossissement;..... 87

Figure 2.5 Spectre MDE qualitatif, échantillon PI-27 (bain sous-saturé en fer, 0.10 % Al, T_{bain} = 465°C, t_1 = 0.88 s)..... 90

Figure 2.6 Spectre MDE qualitatif, échantillon PI-35 (bain sous-saturé en fer, 0.20 % Al, T_{bain} = 465°C, t_3 = 0.83 s) 91

Figure 2.7 Espaces interplanaires et intensités relatives de Fe_2Al_5 pour $100.7 \leq d < 141.9$ (Chen et al, 1990) 94

Figure 2.8 Espaces interplanaires et intensités relatives de Fe_2Al_5 pour $d \geq 141.9$ (Chen et al, 1990) 95

Figure 2.9 Espaces interplanaires et intensités relatives de $Fe_2Al_5Zn_x$ (Chen et al, 1990) 96

Figure 2.10 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du substrat d'acier 97

Figure 2.11 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du revêtement Zn(Al) pour $85.3 \leq d < 143.8$ 98

Figure 2.12 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du revêtement Zn(Al) pour $d > 143.8$ 99

Figure 2.13 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux pour l'interface de l'échantillon PI-29-t_5 (sous-saturé Fe, 0.10% Al, T_{bain} = 450°C, t_5 = 0.94 s) 100

Figure 2.14 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux pour l'interface de l'échantillon PI-34-t_5 (sous-saturé Fe, 0.20% Al, T_{bain} = 480°C, t_5 = 0.93 s)..... 101

Figure 2.15 Spectre SPE typique, survol sans pulvérisation, échantillon PI-40-t_3 (sous-saturé en Fe, 0.20% Al, T_{bain} = 450°C, t_3 = 0.82 s)..... 107

Figure 2.16 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.10% Al..... 147

Figure 2.17 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.20% Al..... 148

Figure 2.18 Vue détaillée des résultats de la figure 2.16 (bain sous-saturé en fer, 0.10% Al)..... 150

Figure 2.19 Vue détaillée des résultats de la figure 2.17 (bain sous-saturé en fer, 0.20% Al)..... 151

Figure 2.20 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.10% Al..... 154

Figure 2.21 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.20% Al..... 155

Figure 2.22 Vue détaillée des résultats de la figure 2.20 (bain saturé en fer, 0.10% Al) 158

Figure 2.23 Vue détaillée des résultats de la figure 2.21 (bain saturé en fer, 0.20% Al) 159

Figure 3.1 Schéma illustrant la croissance de la couche inhibitrice selon le modèle de Dybkov (1986) 163

Figure 3.2 Diffusivité du fer dans l'intermétallique Fe_2Al_5 (Larikov et al, 1970) 168

Figure 3.3 Comparaison des données de Isobe (1992) et de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel pour différents coefficients de diffusion effectifs du fer dans Fe_2Al_5 173

Figure 3.4 Autodiffusion de l'argent en fonction de la température (Turnbull, 1951) 174

Figure 3.5 Comparaison des données de Isobe (1992) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C 177

Figure 3.6 Comparaison des données de Yamagushi et Hisamatsu (1979) avec un modèle purement diffusionnel, 465°C 178

Figure 3.7 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 450°C 179

Figure 3.8 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C 180

Figure 3.9 Comparaison des données de Dubois et Feron (1993) avec un modèle purement diffusionnel, 467°C 182

Figure 3.10 Comparaison des données de Dubois et Feron (1993) avec un modèle purement diffusionnel, 488°C 183

Figure 3.11 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour différentes sources de la littérature 185

Figure 3.12 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour Dubois et Feron (1993), 467°C 186

Figure 3.13 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour Dubois et Feron (1993), 488°C 187

Figure 3.14 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{0Fe(1)}$ = $K_{Linéaire}$ (à partir des données d'Isobe (1992)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C] 190

Figure 3.15 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{\eta Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C]..... 191

Figure 3.16 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{\eta Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]..... 192

Figure 3.17 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Isobe (1992) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]..... 197

Figure 3.18 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C]..... 198

Figure 3.19 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]..... 199

Figure 3.20 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, $K_{\eta Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$, conditions similaires à Isobe (1992) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]..... 204

Figure 3.21 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Lineaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C]..... 205

Figure 3.22 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Lineaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]..... 206

Figure 3.23 Constante de dissolution en fonction de la teneur en aluminium du bain et du temps d'immersion, 465°C (Yamagushi et Hisamatsu, 1979)..... 209

Figure 3.24 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion et dissolution", d'après les données d'Isobe (1992), [T_{bain} = 470°C]..... 211

Figure 3.25 Détails de la figure 3.24..... 212

Figure 3.26 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 450°C]..... 213

Figure 3.27 Détails de la figure 3.26 214

Figure 3.28 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 470°C] 216

Figure 3.29 Détails de la figure 3.28 217

Figure 3.30 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données d'Isobe (1992), [T_{bain} = 470°C] 218

Figure 3.31 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 450°C] 220

Figure 3.32 Détails de la figure 3.31 221

Figure 3.33 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 470°C] 222

Figure 3.34 Détails de la figure 3.33 223

Figure 4.1 Quantité d'aluminium dans la couche intermétallique en fonction de la teneur en aluminium dans le bain:
a) Faderl et al (1992);
b) Faderl et al (1995)..... 235

Figure 4.2 Corrélation entre les quantités de fer et d'aluminium dans la couche intermétallique (Bilello et al, 1995)..... 236

Figure 4.3 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.10% Al (d'après Fig. 2.16)..... 243

Figure 4.4 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.10% Al (d'après Fig. 2.20)..... 244

Figure 4.5 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.20% Al (d'après Fig. 2.17)..... 245

Figure 4.6 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.20% Al (d'après Fig. 2.21)..... 246

Figure 4.7 Comparaison des données de Isobe (1992) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C [intervalle de 0 à 1 sec.]..... 247

Figure 4.8 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 450°C [intervalle de 0 à 1 sec.]..... 248

Figure 4.9 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C [intervalle de 0 à 1 sec.]..... 249

Figure 4.10 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données d'Isobe (1992)) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 250

Figure 4.11 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 251

Figure 4.12 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 252

Figure 4.13 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Isobe (1992) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 253

Figure 4.14 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 254

Figure 4.15 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 255

Figure 4.16 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$, conditions similaires à Isobe (1992) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 256

Figure 4.17 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 257

Figure 4.18 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]..... 258

INTRODUCTION

L'aluminium est utilisé comme élément d'addition au bain de zinc lors de la galvanisation à chaud depuis les années 1910 (Bablik, 1950). Initialement ajouté pour augmenter la brillance du revêtement galvanisé, l'aluminium s'est révélé capable d'inhiber, pour une certaine période de temps d'immersion, les réactions entre le zinc liquide et le fer des tôles d'acier à galvaniser. Ceci permet d'obtenir un revêtement plus ductile, ne s'écaillant pas lors de la mise en forme.

Plusieurs théories ont été formulées quant au mécanisme produisant cette inhibition: formation d'une couche protectrice d'Al_2O_3 à l'interface Fe-$Zn_{(Liq)}$, effet d'inhibition similaire à un inhibiteur chimique, diminution de l'adhérence des composés Fe-Zn, etc (Hughes, 1950). De nombreuses expérimentations ont permis de confirmer que l'inhibition est due à la formation d'une couche intermétallique Fe-Al ou Fe-Al-Zn à l'interface. La compréhension du phénomène de croissance de cette couche et la connaissance de sa cinétique sont d'une grande importance pour les galvaniseurs, dont les clients exigent continuellement des produits de qualité supérieure à prix compétitifs.

Ce mémoire présente les résultats d'une étude sur la consommation d'aluminium due à la formation et la croissance de la couche intermétallique inhibitrice, et ce lors de la galvanisation en continu. Des résultats expérimentaux sont présentés et comparés aux

données recueillies dans la littérature, et cet ensemble de valeurs est ensuite comparé à un modèle mathématique de croissance tenant compte de la diffusion des espèces, des réactions aux interfaces, et de la redissolution partielle de l'intermétallique Fe-Al-Zn.

CHAPITRE 1: REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 La galvanisation en continu

La galvanisation en continu des tôles d'acier est généralement effectuée sur une ligne de type *Sendzimir*, tel que schématisé à la figure 1.1. Un rouleau de tôle d'acier est débobiné (environ 100 m/min) et la tôle passe par une section de nettoyage dans un bain alkalin afin d'éliminer les résidus d'huile et les particules métalliques provenant du laminage préliminaire. Puis la tôle passe dans un four où elle est chauffée en atmosphère réductrice afin d'en éliminer les oxydes en surface, et aussi pour l'amener à la température requise pour l'étape d'immersion dans le métal liquide. Le fait que ce four puisse aussi servir à effectuer un recuit de recristallisation (≈700°C) sur les tôles laminées à froid rend ce procédé de galvanisation des plus économiques.

La tôle est maintenue sous atmosphère contrôlée jusqu'à ce qu'elle pénètre sous la surface du zinc liquide, et lorsqu'elle quitte le bain, le surplus de zinc est balayé par des jets de gaz (air, vapeur d'eau, azote) provenant de "couteaux" prévus à cet effet. Puis, la tôle zinguée peut subir un recuit suivi d'un refroidissement (revêtement *galvanisé allié*) ou tout simplement être directement refroidie (revêtement *galvanisé*). Enfin, certains traitements peuvent être appliqués à la tôle galvanisée ou galvanisée alliée, comme le phosphatage pour améliorer la formabilité, la passivation chimique (chromate),

l'application d'huile pour faciliter la mise en forme ou comme protection temporaire contre la corrosion lors de l'entreposage, etc.

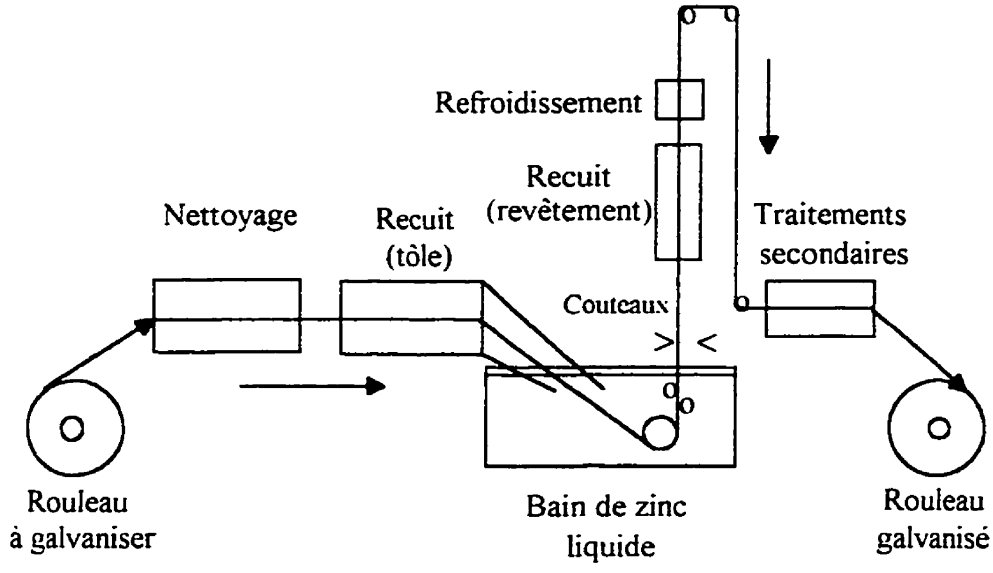
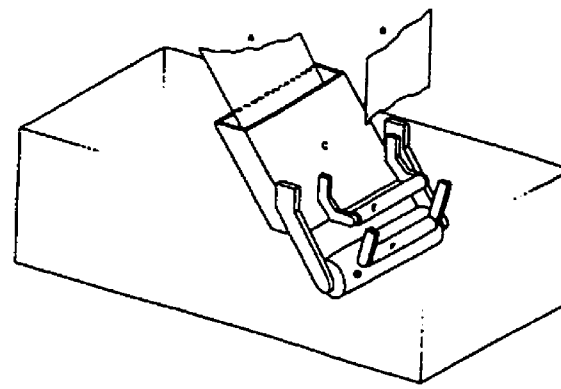


Figure 1.1: Schéma d'une ligne de galvanisation en continu

1.2 Le bain de galvanisation

Le bain de galvanisation est le réservoir qui contient le métal liquide dans lequel la tôle est immergée. Ses parois sont faites d'acier ou de céramique réfractaire, et la température du zinc liquide est maintenue grâce à des brûleurs au gaz ou par un système de chauffage

électrique (résistance ou induction). La capacité du bain varie de 60 à 90 tonnes de Zn pour les bains en acier, et de 120 à 265 tonnes pour les bains en céramique (Guttman et al, 1991). Les pieces mobiles (voir figure 1.2), soit le rouleau immergé et les rouleaux guides, sont généralement faites d'acier inoxydable et sont parfois enduits d'un revêtement protecteur (carbure de tungstène, par exemple) afin de limiter l'attaque du zinc liquide sur l'équipement.



length, 4.00 m
width, 2.25 m
depth, 1.875 m
strip width, 1.0 m
snout width, 1.80 m

A - Strip
B - Strip out
C - Snout
D - Sinkroll
E - Guideroll 1
F - Guideroll 2

Figure 1.2 Schéma d'un bain de galvanisation (Paré et al, 1995)

Le zinc en fusion est typiquement maintenu à une température variant entre 450 et 480°C. Quant au niveau d'aluminium ajouté, celui-ci varie généralement entre 0.10 et 0.22 % poids, les teneurs plus faibles étant choisies pour la production de revêtements galvanisés alliés, et les pourcentages plus élevés pour l'obtention de tôles galvanisées.

1.2.1 Bilan de masse dans le bain de zinc

Comme la galvanisation des tôles d'acier consomme de façon continue le zinc liquide contenu dans le bain, des additions de zinc doivent être faites à intervalles réguliers pour compenser la baisse du niveau du bain de galvanisation. La teneur en aluminium du bain doit aussi être rétablie régulièrement, car cet élément est consommé par la réaction avec le fer des tôles d'acier (formation de la couche inhibitrice), mais aussi par entraînement dans le revêtement de zinc solidifié au dessus de l'intermétallique inhibiteur, ainsi que par la formation d'intermétalliques Fe-Zn (contenant un peu d'aluminium en solution) et/ou Fe-Al-Zn dans le bain lui-même.

1.2.1.1 Procédure d'addition

Les additions de zinc et d'aluminium sont généralement effectuées par l'ajout de lourds lingots de zinc pur ou d'alliage Zn-Al (≈ 1 à 5% poids Al) appelés "jumbos" (≈ 1 tonne métrique) combinés ou non à l'addition de petits lingots (≈ 25 kg) d'alliage plus riche en aluminium (généralement Zn-10% Al). Ces ajouts sont parfois effectués à l'état liquide par la fonte des alliages ci-dessus dans un bain séparé dont le contenu est versé dans le bain de galvanisation (Guttman et al, 1991; Guttman et Gagné, 1992). L'endroit exact où ces ajouts (solides ou liquides) sont effectués n'est pas standardisé, mais est plutôt dicté par l'accessibilité au bain, qui est variable d'une ligne de galvanisation à l'autre.

Cependant, on peut préciser que les ajouts sont généralement effectués à l'arrière du bain (entrée de la tôle), à l'avant du bain (sortie de la tôle) ou aux deux endroits (Guttman et al, 1991; Guttman et Gagné, 1992).

1.2.1.2 Bilan de masse de l'aluminium

Ajersch et al (1995) ont utilisé les données industrielles de Brummitt et al (1992) afin d'évaluer le bilan de masse de l'aluminium lors de la galvanisation en continu. Une partie de l'aluminium ajouté au bain réagit avec la tôle ou quitte le bain avec le zinc liquide entraîné par la feuille. L'aluminium restant est consommé par la formation de mattes FeAlZn ou FeZn (contenant de l'aluminium en solution), qui doivent être périodiquement retirées du bain de galvanisation.

Dans le cas d'un bain contenant 0.18% poids Al, environ 0.045 kg d'alliage Zn-0.5%Al est ajouté pour chaque kg d'acier galvanisé. La consommation d'aluminium par le revêtement et la formation des mattes est schématisée à la figure 1.3.

1.2.2 Équilibre des phases dans le bain de zinc

L'étude du diagramme de phases Fe-Al-Zn est incontournable pour une bonne compréhension des phénomènes se déroulant dans le bain et à la surface des tôles lors de

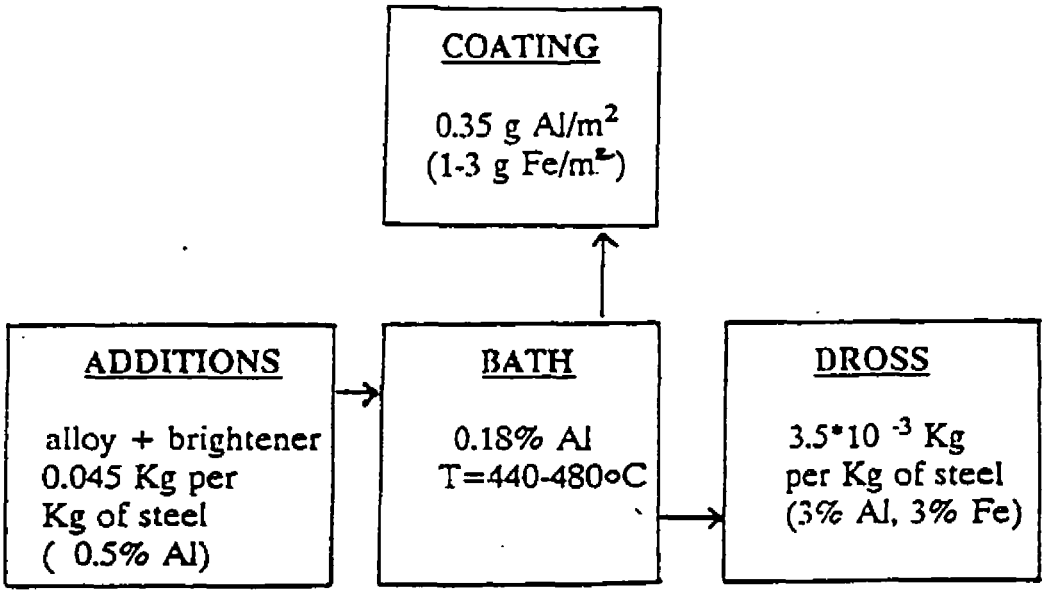


Figure 1.3 Bilan de masse de l'aluminium dans un bain de galvanisation typique (Ajersch et al, 1995)

la galvanisation par immersion. Un intérêt particulier doit être porté au coin riche en zinc de ce diagramme, où l'on peut distinguer les phases en équilibre avec le zinc liquide par l'analyse de coupes isothermes correspondant aux températures de galvanisation.

Rennhack (1961) a déterminé l'équilibre des phases dans la zone riche en zinc du diagramme pour des teneurs en fer et en aluminium allant jusqu'à 20 % poids et ce, pour trois températures (température de la pièce, 450 et 600°C). Cette étude donnait une idée générale de l'équilibre des phases avec le zinc liquide, mais la limite de solubilité du fer et de l'aluminium dans le zinc liquide n'était pas déterminée de façon précise. L'isotherme à 450°C est présenté à la figure 1.4.

Cameron et Ormay (1961) ont tracé un diagramme ternaire approximatif en se basant sur leur travaux et sur les données disponibles à l'époque (Figures 1.5 et 1.6). On remarque la présence de deux composés ternaires, insérés dans le diagramme sur la base des travaux de Hughes (1950).

Koster et Gödecke (1970) ont utilisé la diffraction des rayons-x, l'analyse thermique et la métallographie pour étudier en entier le système ternaire Fe-Al-Zn. Des coupes isothermes à 400 et 500°C tirées de leur travaux sont présentées à la figure 1.7.

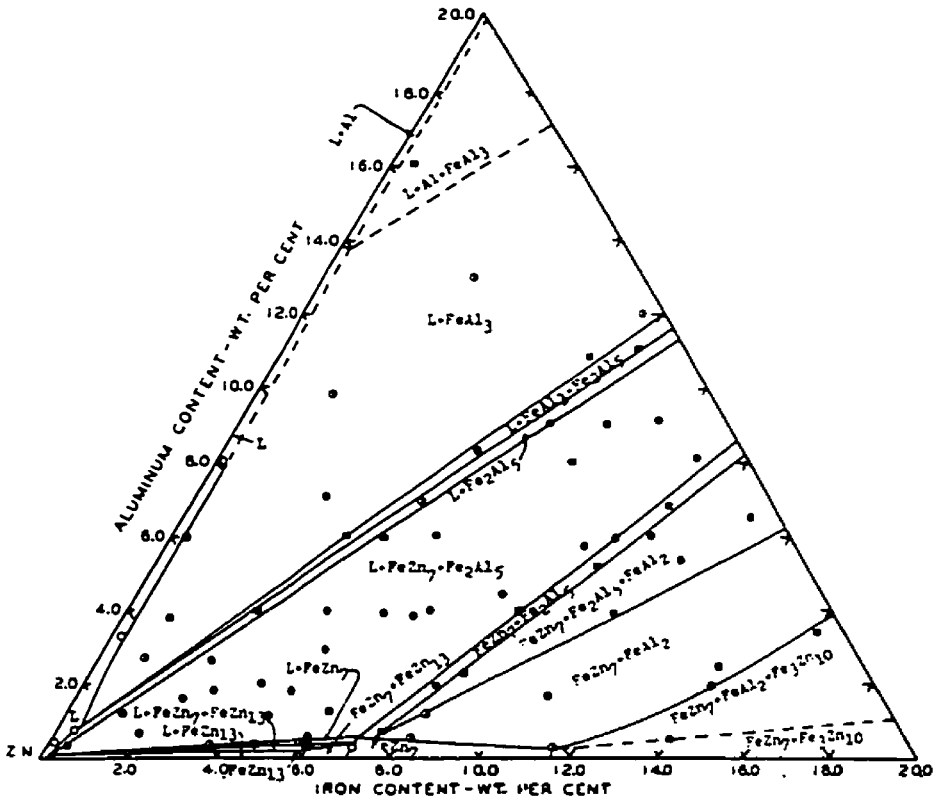


Figure 1.4 Isotherme partiel du système Fe-Al-Zn à 450°C (Rennhack, 1961)

a)

b)

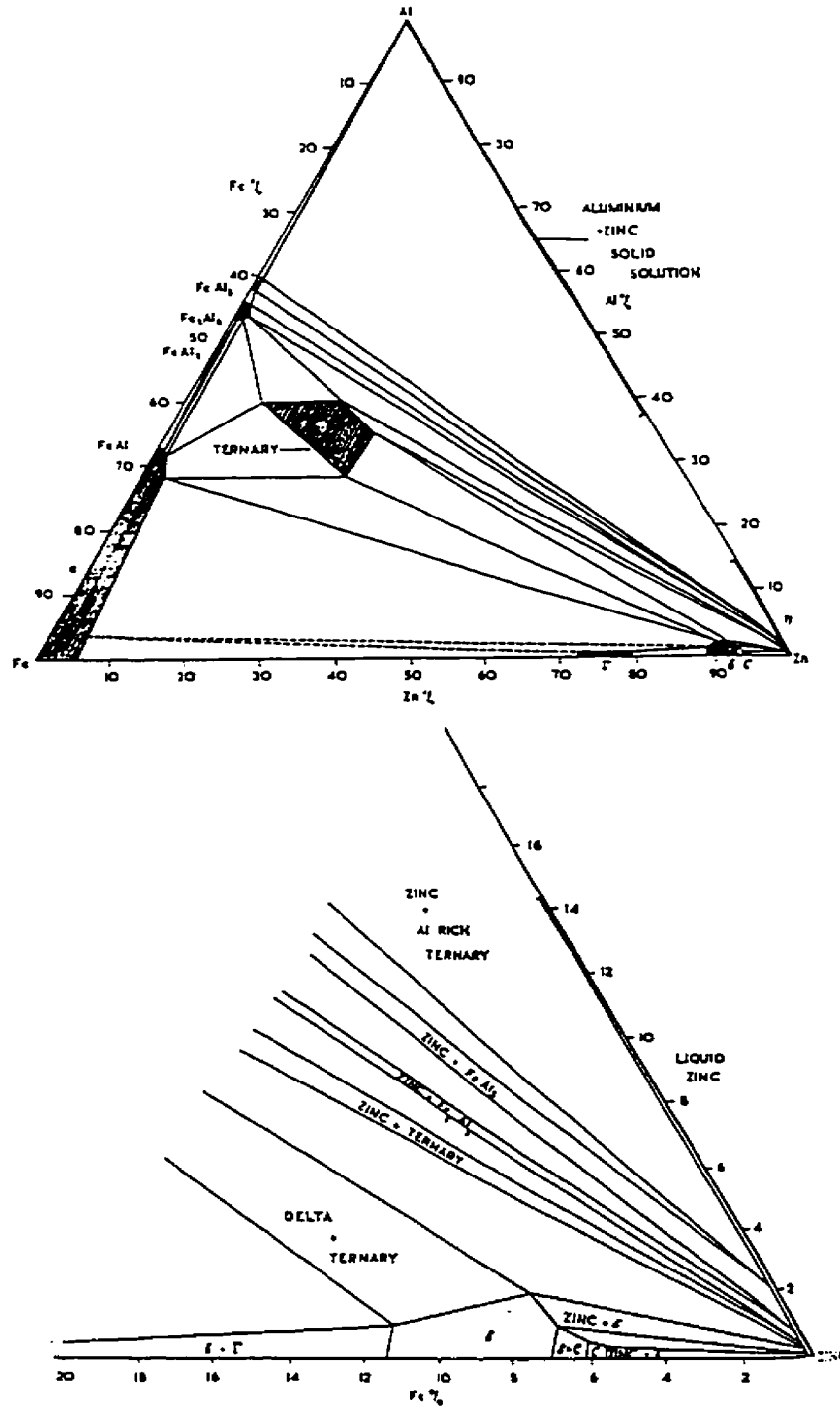


Figure 1.5 Isothermes du système Fe-Al-Zn à 450°C: a) complet et b) coin riche en zinc (Cameron et Ormay, 1961)

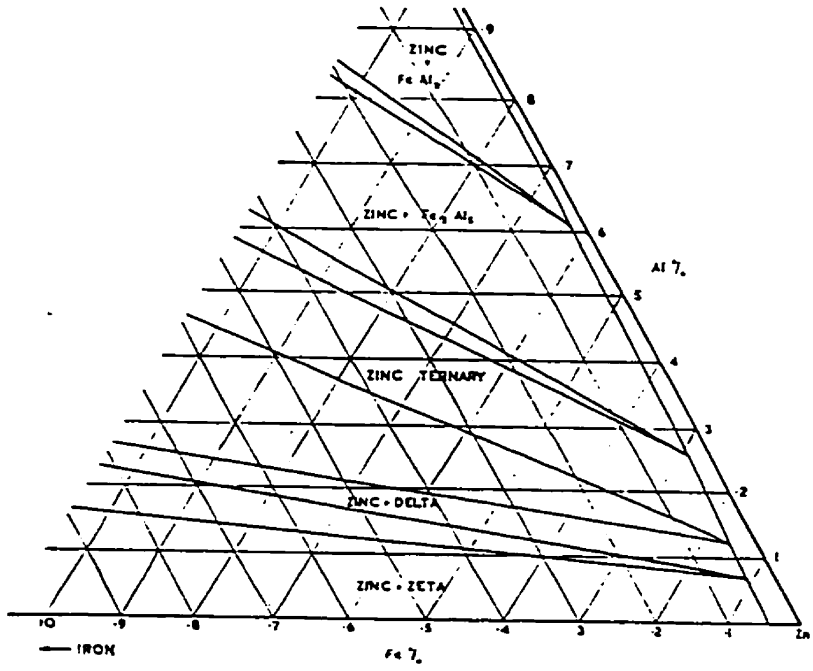
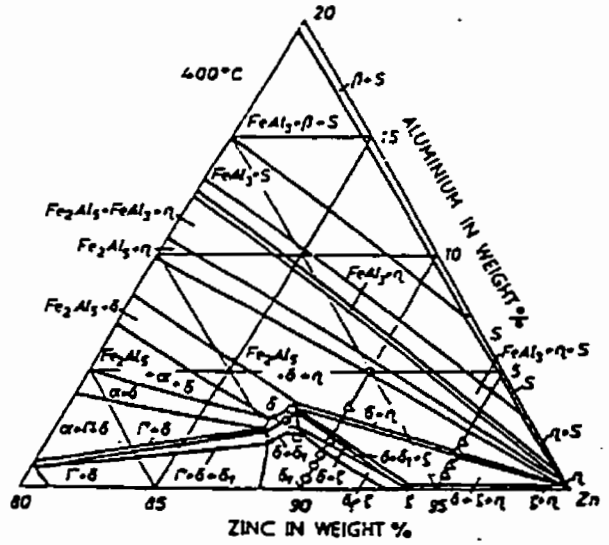


Figure 1.6 Agrandissement du coin riche en zinc de l'isotherme du système Fe-Al-Zn (Cameron et Ormay, 1961)



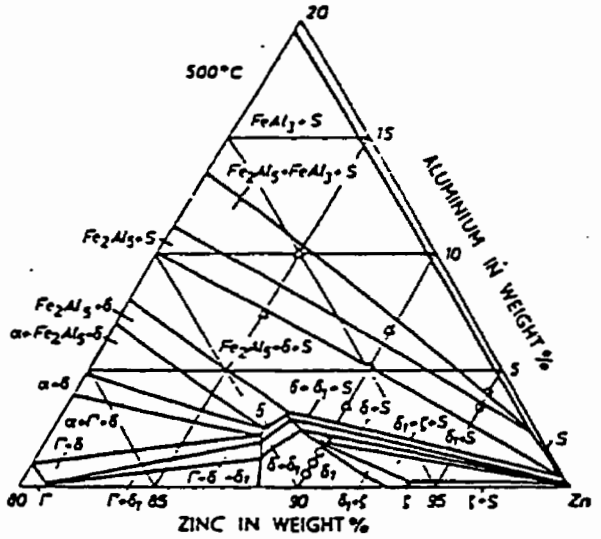


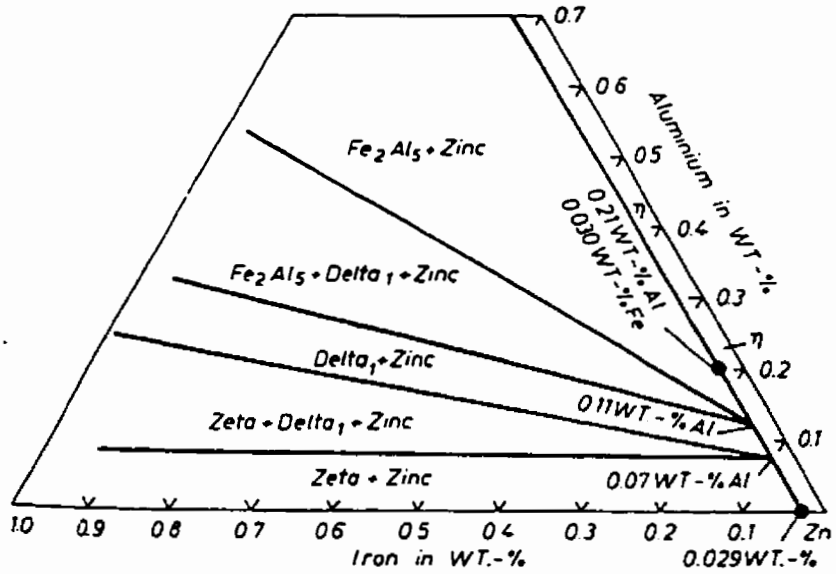
Figure 1.7 Isothermes du coin riche en Zn du système Fe-Al-Zn, à 400°C et 500°C (Koster et Gödecke, 1970)

L'isotherme à 450°C déterminé par Urednicek et Kirkaldy (1973, no.6) est présenté à la figure 1.8. Les auteurs ont trouvé une solubilité du fer de 0.030 % poids Fe dans le zinc liquide en présence d'aluminium (0.21% poids Al); la solubilité du Fe dans le zinc liquide pur étant de 0.029% poids, ils en ont conclu que la solubilité de Fe en présence d'aluminium ne devrait pas varier beaucoup pour des teneurs en Al allant jusqu'à 0.5% poids. L'isotherme de ces auteurs est aussi en meilleur accord avec ceux de Koster et Gödecke (1970) qu'avec le diagramme tracé par Cameron et Ormay (1961).

Chen, Sharp et Gregory (décembre 1990) ont utilisé une technique similaire à celle de Koster et Gödecke (1970) pour tracer un diagramme ternaire complet révisé (figure 1.9). La différence la plus marquante qui caractérise cette version du diagramme par rapport aux versions précédentes est la solubilité plus élevée du Zn dans le composé Fe_2Al_5. En effet, les auteurs ont déterminé que cette solubilité était de 20.9 % poids Zn, comparativement à environ 14% pour Urednicek et Kirkaldy (1973, no.6), et moins de 5% d'après le diagramme de Cameron et Ormay (1961).

Bélisle et al (1991) ont établi des courbes de solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en aluminium et de la température, en se basant sur des résultats expérimentaux ainsi que sur les calculs thermodynamiques de Pelton (1988). Ces courbes, qui sont présentées à la figure 1.10, contredisent l'hypothèse avancée par

a)



b)

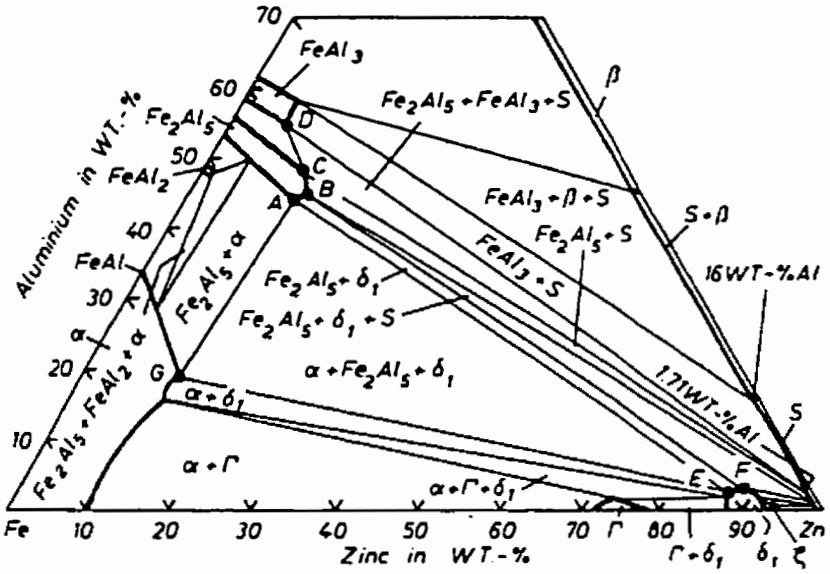


Figure 1.8 Isotherme du diagramme Fe-Al-Zn à 450°C (Urednicek et Kirkaldy, 1973 no.6): a) coin riche en zinc et b) diagramme complet

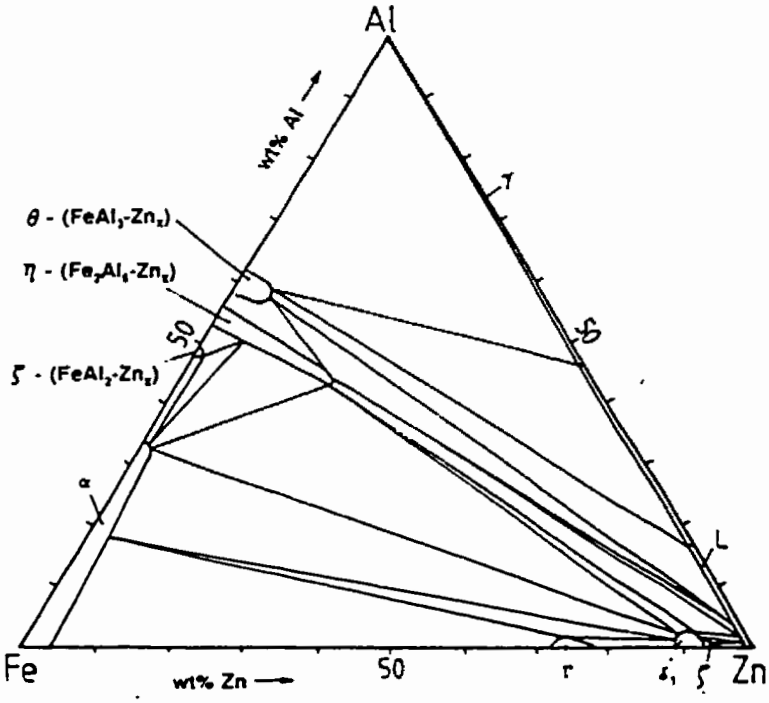


Figure 1.9 Isotherme du diagramme ternaire Fe-Al-Zn à 450°C (Chen, Sharp et Gregory, décembre 1990)

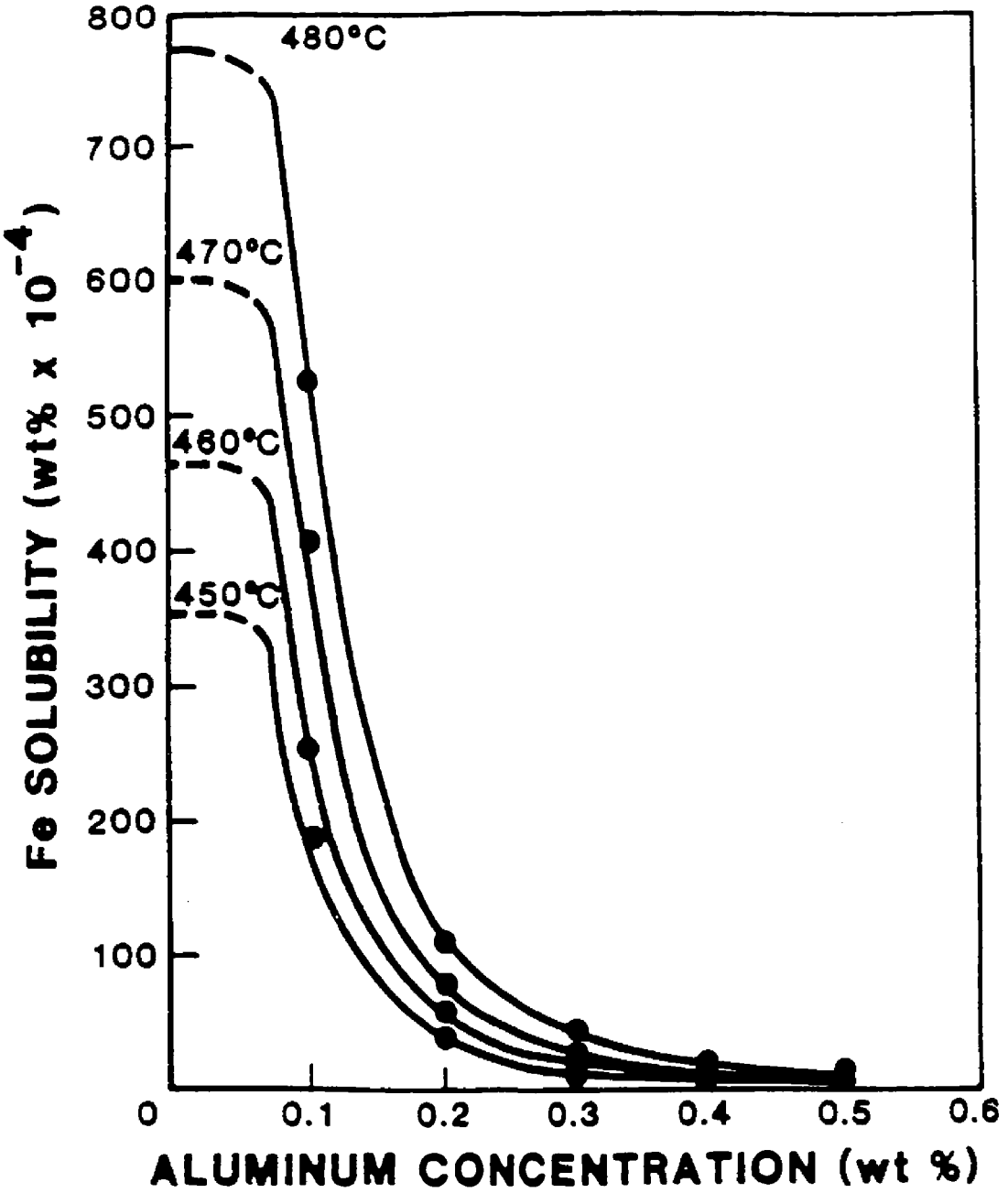


Figure 1.10 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Bélisle et al, 1991)

Urednicek et Kirkaldy (1973, no.6) en ce qui a trait à la solubilité du Fe en présence d'aluminium.

D'autres courbes du même type ont été produites par la suite par Dauzat et al (1992), et sont reproduites à la figure 1.11. Ces courbes sont similaires à celles obtenues par Bélisle et al (1991), mais les valeurs de solubilité sont par contre un peu plus élevées.

Perrot et al (1992) ont tracé les isothermes d'un diagramme d'équilibre et d'un diagramme de phases métastables à 450°C (figures 1.12 et 1.13 respectivement). Ces différents diagrammes ont été obtenus par des immersions d'alliages solides Fe-Al dans des bains de zinc pur ou contenant de l'aluminium pendant plus de 1000 heures pour obtenir des données d'équilibre, ou moins de 30 minutes pour déterminer les phases métastables en présence lors de la galvanisation. Une comparaison entre ces deux types de diagrammes ternaires montre que leur principale différence réside en la solubilité plus élevée de l'aluminium dans la phase δ-$FeZn_7$ métastable (≈3.76% poids Al), comparativement à la même phase à l'équilibre (≈1.84% poids Al). On note aussi une légère augmentation de la solubilité du zinc dans les composés Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ métastables (22.87 et 13.92% poids Zn) par rapport aux mêmes phases stables (18.71 et 7.61 % poids Zn). Enfin, notons l'apparition, dans le diagramme d'équilibre (stable), d'une phase ternaire $Al_6Fe_8Zn_{86}$ ("Γ_2" sur le diagramme d'équilibre), isomorphe au composé binaire Γ_2-$FeZn_4$.

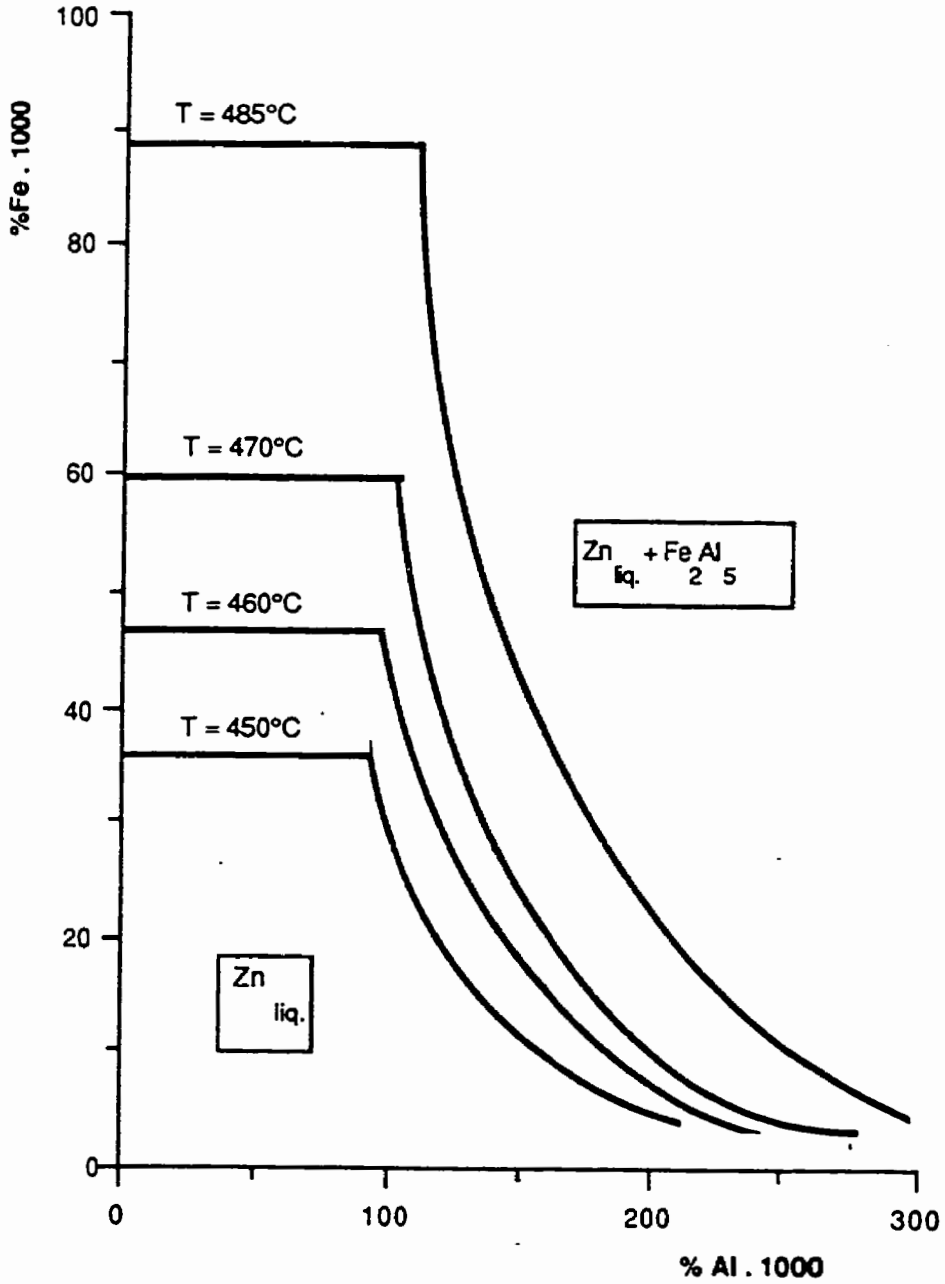
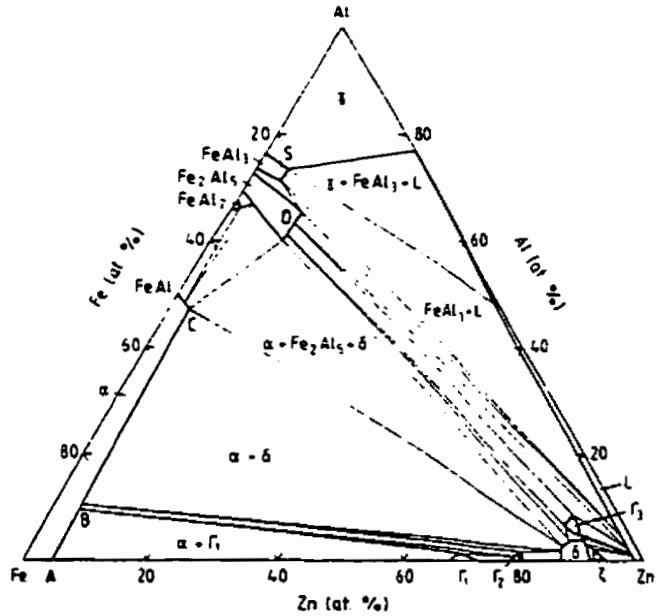


Figure 1.11 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Dauzat et al, 1992)

a)



b)

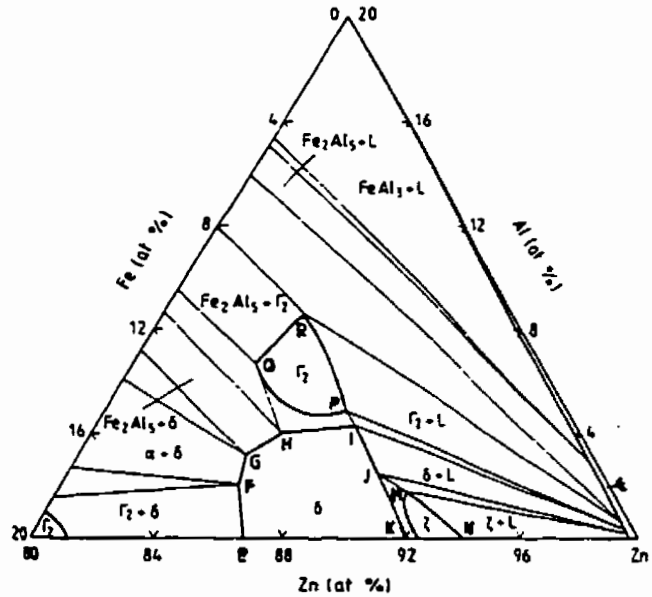
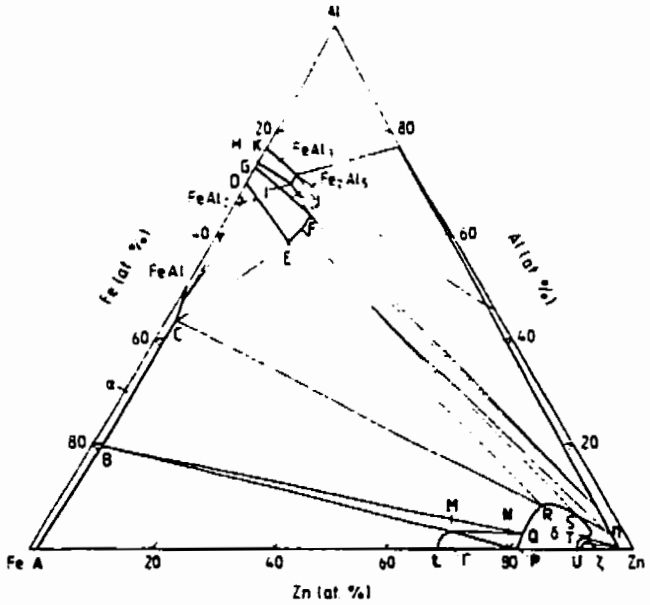


Figure 1.12 Isotherme à 450°C, diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn: a) complet et b) coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)

a)



b)

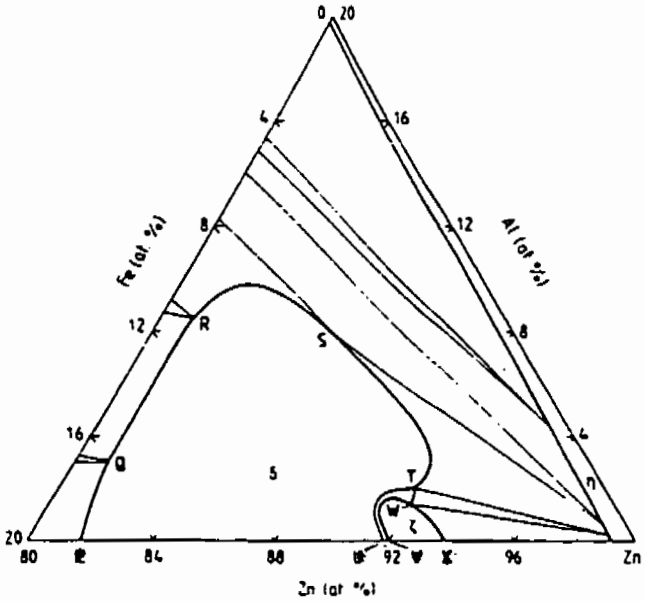


Figure 1.13 Isotherme à 450°C, diagramme de phases métastables Fe-Al-Zn: a) complet et b) coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)

Les mêmes auteurs ont aussi calculé la solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en aluminium à cette température, soit 450°C (voir figure 1.14). Ils ont déterminé que le point sur la courbe limite de solubilité à la frontière entre les domaines de stabilité de "ζ-$FeZn_{13}$ + Liquide" et "δ-$FeZn_7$ + Liquide" était localisé à 0.169 % at Al (0.07 % poids Al), tandis que celui entre "δ-$FeZn_7$ + Liquide" et "Fe_2Al_5 + Liquide" était situé à 0.290 % at Al (0.12 % poids Al).

Tang et al (1995) ont déterminé expérimentalement et de façon théorique la solubilité du fer dans le zinc liquide en présence d'aluminium; leurs résultats sont présentés à la figure 1.15 a) et b). Ces auteurs ont quant à eux obtenus 0.10 et 0.14 % poids Al pour les points sur la courbe limite de solubilité à la frontière entre les domaines "ζ + L"-"δ + L" et "δ +L"-"Fe_2Al_5 + L" respectivement et ce, pour une température de 460°C (Fig. 1.15 b)).

1.2.3 Écoulement dans le bain de zinc

Les bains de galvanisation sont des réacteurs dont la complexité est accentuée par leur géométrie particulière, qui rend la dispersion de l'aluminium ajouté et le mouvement des particules intermétalliques en suspension difficiles à prévoir. L'étude des lignes d'écoulement dans les bains de galvanisation est donc essentielle pour permettre une

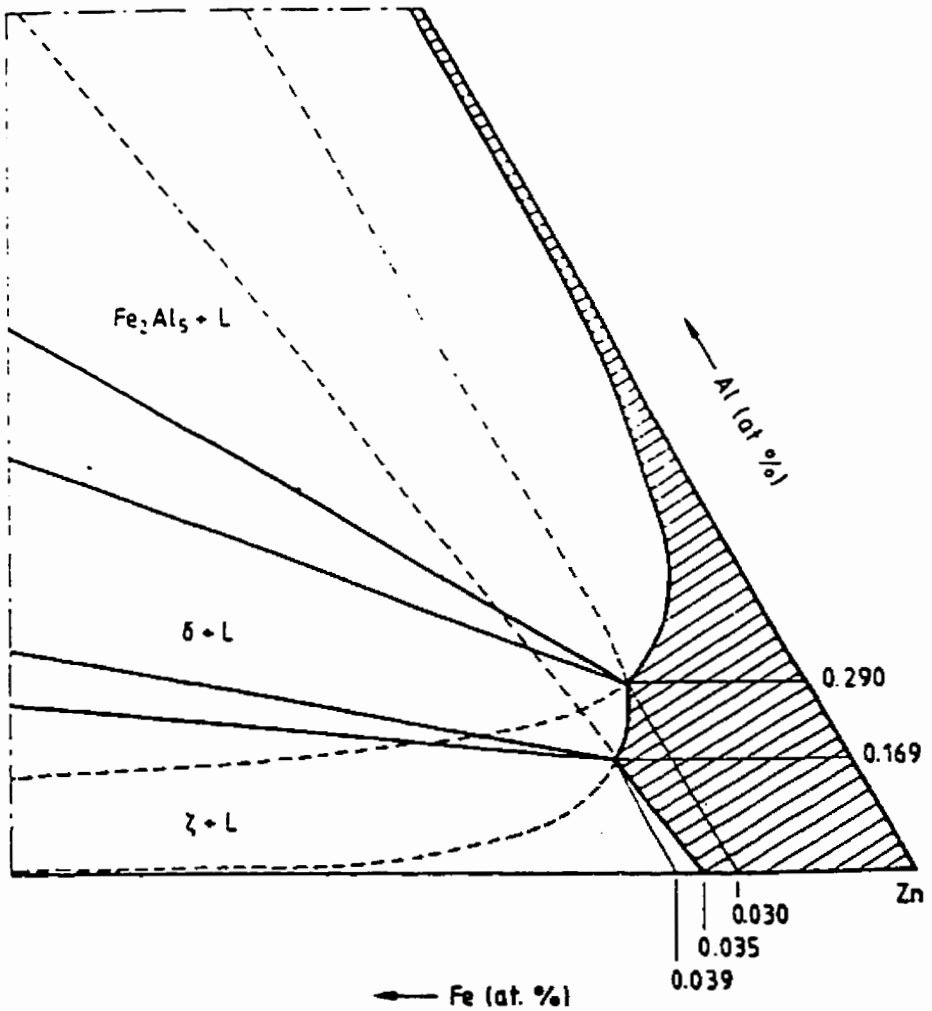
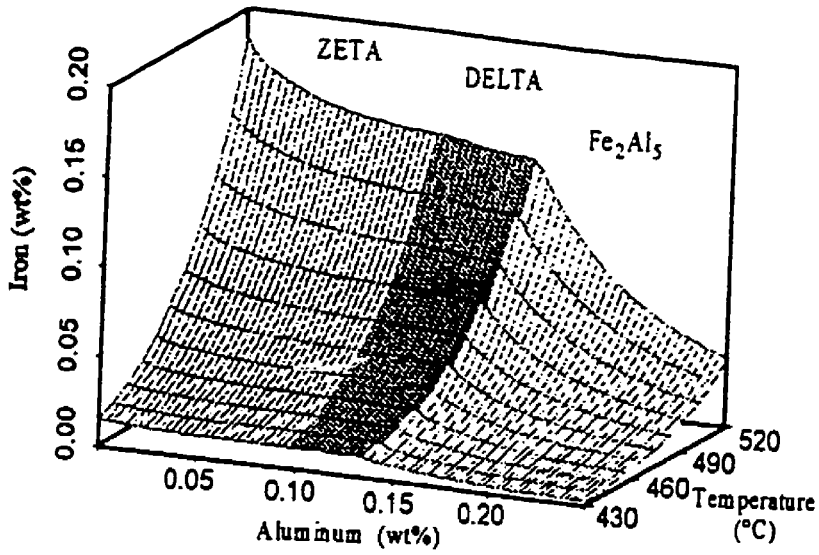


Figure 1.14 Isotherme calculé, 450°C , coin riche en zinc (Perrot et al, 1992)

a)



b)

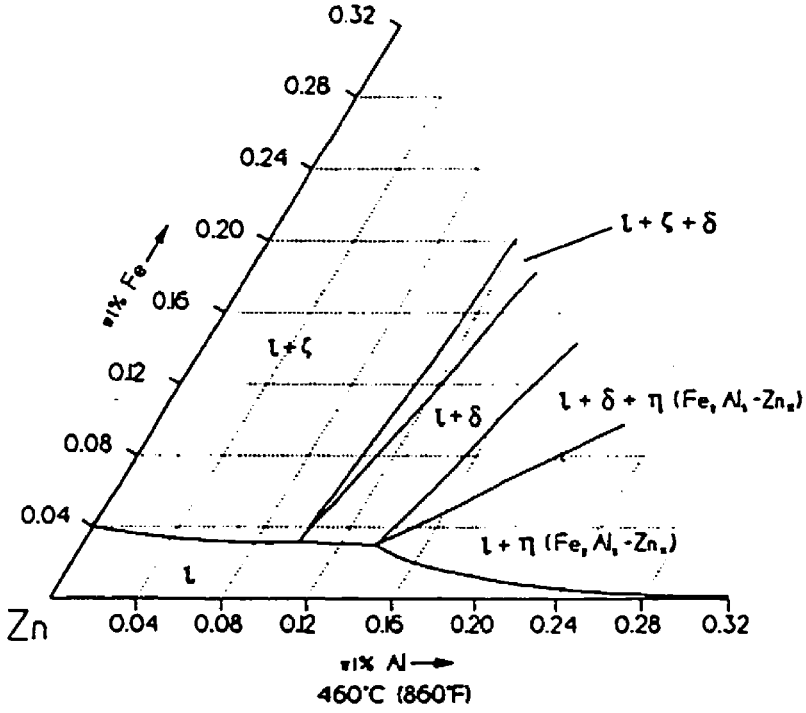


Figure 1.15 Solubilité du fer dans le zinc liquide en fonction de la teneur en Al et de la température (Tang et al, 1995):
a) Surface de solubilité; b) Isotherme partiel à 460°C

meilleure compréhension des phénomènes qui s'y déroulent et pour en améliorer la gestion.

Gagné et al (1993) ont étudié l'écoulement dans un modèle à eau aux dimensions correspondant à la moitié de celles d'un bain de galvanisation industriel. L'utilisation d'une caméra vidéo pour filmer le mouvement de billes de plastique dans ce modèle à eau a permis d'obtenir une idée générale des lignes d'écoulement dans un bain de galvanisation, tel qu'illustré à la figure 1.16. À la figure 1.16 b), on note la présence de zones stagnantes dans les coins du modèle à eau; ces zones "mortes" sont des endroits où les vecteurs vitesse du liquide sont presque nuls et où les billes de plastique s'accumulent. De telles zones sont observées dans les bains de galvanisation industriels et sont des endroits de prédilection pour l'accumulation de particules intermétalliques FeZn en suspension, qui sont plus denses que le zinc liquide et qui ont donc tendance à couler au fond du bain.

Une simulation numérique en trois dimensions de l'écoulement dans un bain de galvanisation a été réalisée par Paré et al (1995). Cette modélisation aux élements finis a permis d'établir de façon plus précise le champ de vitesse induit par le mouvement de la feuille et des rouleaux immergés dans le zinc liquide, pour des conditions d'écoulement laminaires (figure 1.17). De plus, cette simulation a révélé que l'écoulement dans le

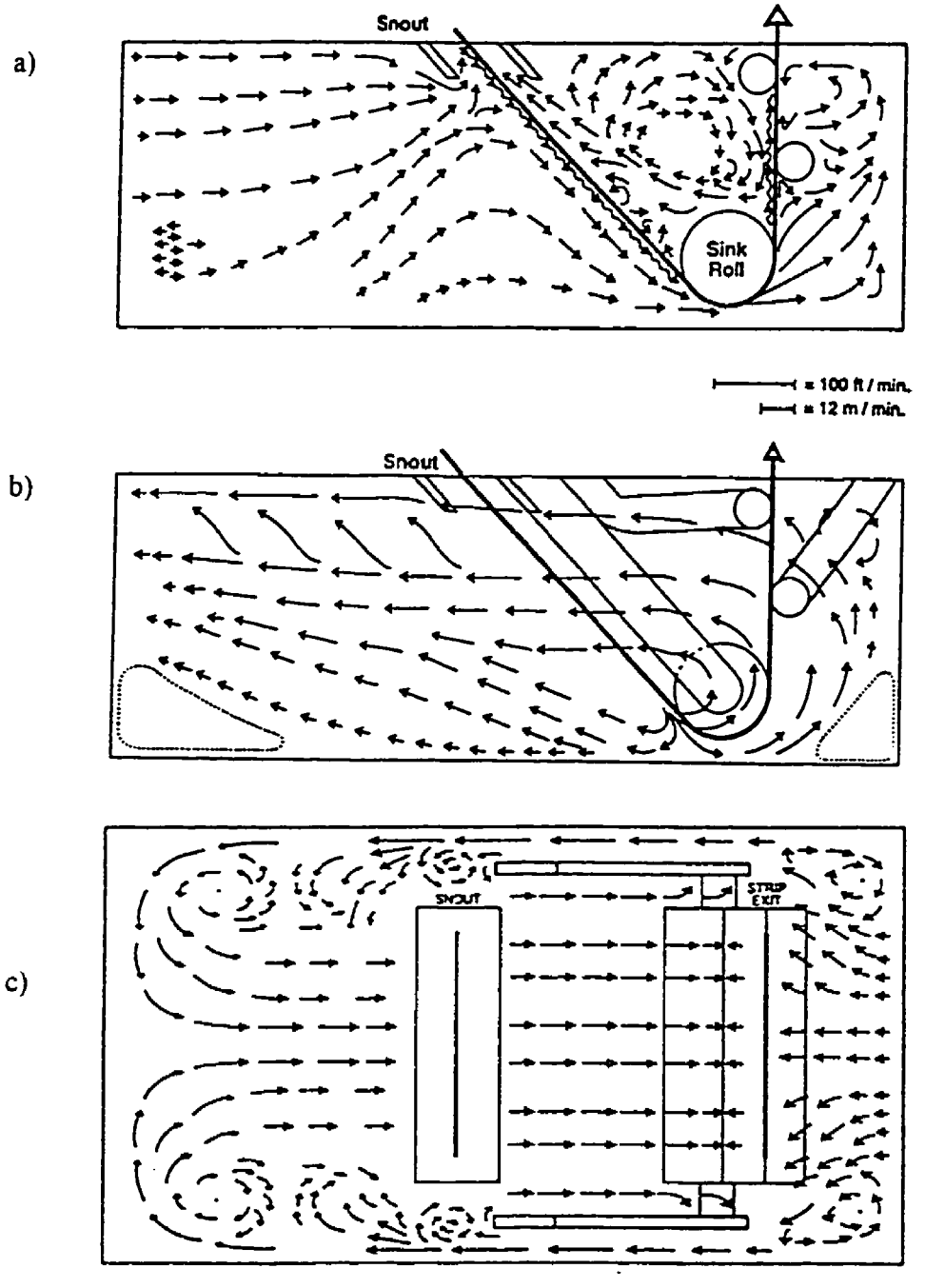


Figure 1.16 Lignes d'écoulement dans un modèle à eau de bain de galvanisation (Gagné et al, 1993):
a) Centre du bain; b) Près du bord; c) Juste sous la surface du liquide

a)

b)

c)

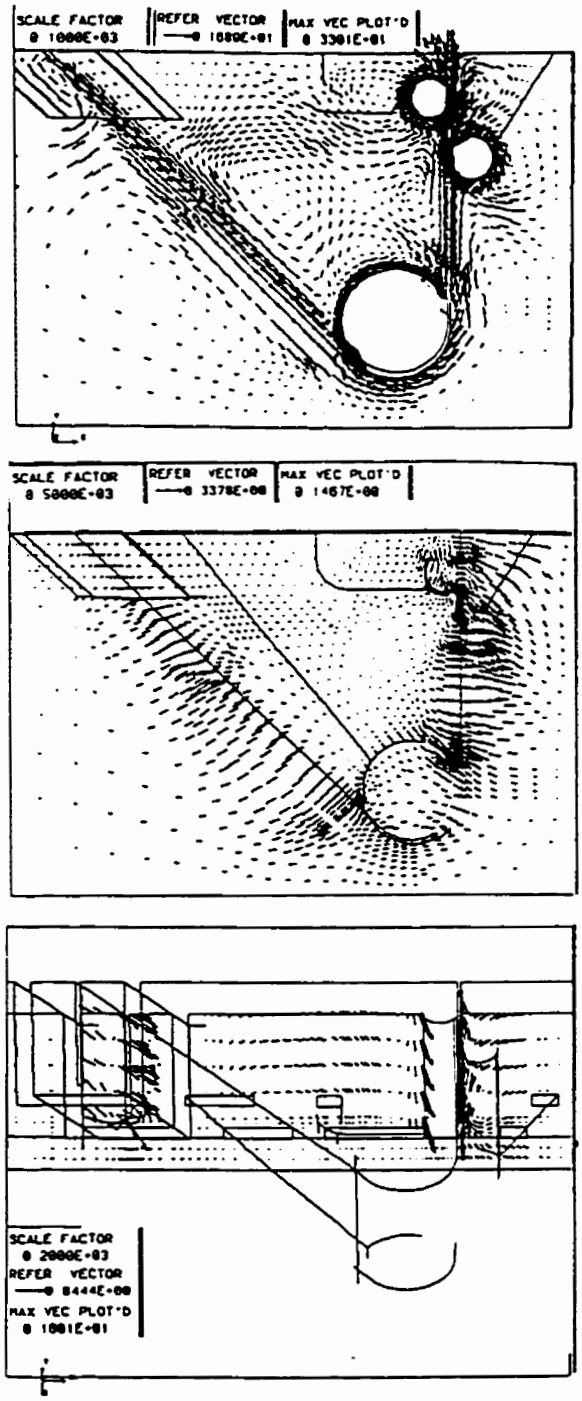


Figure 1.17 Modélisation tri-dimensionnelle par élements finis des lignes d'écoulement dans un bain de galvanisation (Paré et al, 1995):
a) Centre du bain; b) Près du bord; c) Juste sous la surface du liquide

museau est asymétrique, une plus grande quantité de métal liquide étant entraînée derrière la feuille, soit dans la partie arrière du museau (figure 1.18).

1.2.3.1 Transport de l'aluminium dans le bain

Le transport de l'aluminium dans le zinc liquide lors de la galvanisation en continu dépend des lignes d'écoulement qui prévalent dans le bain. Cette dispersion de l'aluminium étant difficile à observer dans un bain de zinc liquide, Gagné et Ajersch (1995) ont utilisé le modèle à eau cité plus haut et ont étudié le comportement de mélange d'une espèce ajoutée en effectuant des additions de traceurs acides et en mesurant la réponse de pHmètres situés à divers endroits dans le bain. Ces expériences ont démontré que la composition du bain à eau était complètement homogène une minute après une addition ponctuelle de traceur HCl, et que les courbes de concentration d'acide en fonction du temps montraient des caractéristiques d'écoulement piston. Les auteurs ont aussi observé des temps de réaction différents pour des pHmètres situés respectivement dans les parties avant et arrière du museau et ce, encore une fois, pour des ajouts ponctuels d'acide. Il a aussi été observé que lorsque les additions étaient effectuées lentement et en continu, cette différence de temps de réaction diminuait considérablement.

Les même données expérimentales ont été analysées par Binet (1996). Cette étude a démontré que le comportement de mélange de traceurs acides dans le modèle à eau se

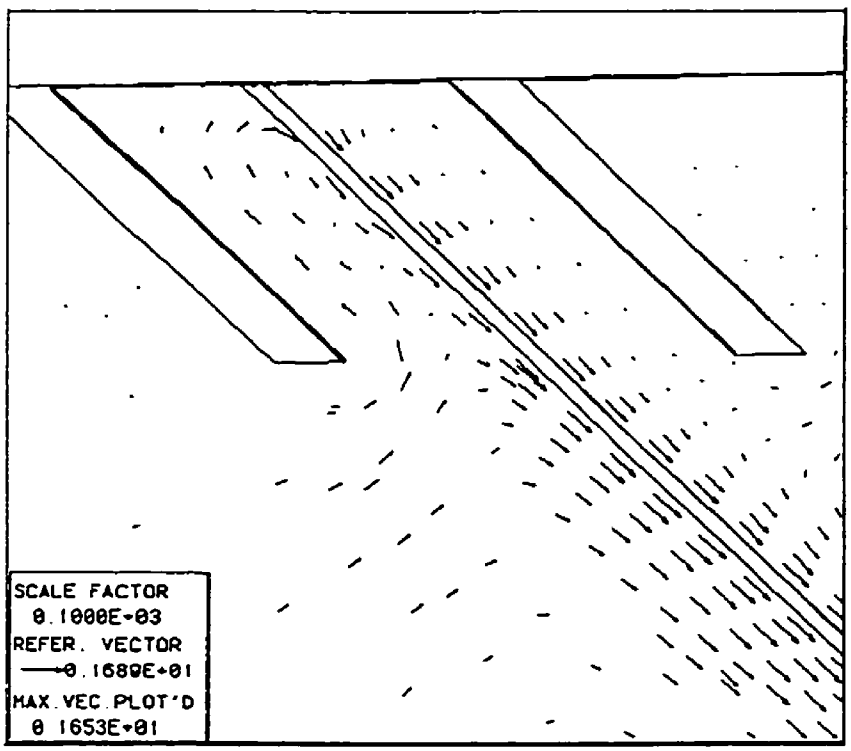


Figure 1.18 Modélisation tri-dimensionnelle par élements finis des lignes d'écoulement dans un bain de galvanisation (Paré et al, 1995):
Détail de l'écoulement dans le museau

situait entre celui d'un réacteur parfaitement mélangé (CSTR) et celui d'un réacteur piston. De plus, deux modèles de réacteurs recirculés semblaient décrire de manière satisfaisante le comportement de mélange de la zone extérieure à la feuille, c'est-à-dire la zone située sous la feuille et qui va de l'avant à l'arrière du bain. Par contre, la zone centrale du bain (supérieure à la tôle) montrait un comportement de mélange se rapprochant de celui d'un réacteur parfaitement mélangé avec échange.

Ajersch et al (1995, 1996) ont utilisé le modèle numérique tri-dimensionel pour simuler la dispersion d'une espèce dans un fluide possédant les même caractéristiques que l'eau, permettant ainsi une comparaison directe avec les essais de traceurs acides (Gagné et Ajersch, 1995). En définissant des sources d'espèce de concentration de surface et de flux constants à divers endroits à la surface du bain, les auteurs ont pu déterminer que l'homogénéité était atteinte après environ 75 secondes, ce qui se compare très bien aux résultats obtenus avec les traceurs dans le modèle à eau. De plus, il a été déterminé que les endroits les plus propices à une dispersion rapide de l'espèce ajoutée sont à l'arrière du bain (derrière le museau) et dans la partie centrale du bain, tout près du rouleau-guide supérieur.

1.3 Réactions interfaciales lors de la galvanisation en continu

La nature des phases intermétalliques formées à la surface des tôles d'acier lors de la galvanisation en continu dépend de plusieurs facteurs, dont le plus important est la composition du bain de zinc liquide. Comme le principal élément ajouté au bain de zinc est l'aluminium, il sera d'abord question des réactions interfaciales entre l'acier et le zinc liquide pur, puis entre l'acier et le zinc liquide contenant une faible quantité d'aluminium. Par la suite, l'effet de divers éléments d'addition et impuretés sera passé en revue. Enfin, l'influence de la nature et de l'état de surface du substrat d'acier sur les revêtements obtenus lors de la galvanisation en continu sera discutée.

1.3.1 Phases formées lors de la galvanisation dans du zinc pur

La galvanisation dans le zinc liquide pur est caractérisée par la présence de phases binaires Fe-Zn à l'interface entre l'acier et le métal liquide. Les phases typiques formées apparaissent tel qu'illustré à la figure 1.19, et correspondent aux phases intermétalliques du diagramme binaire Fe-Zn (figure 1.20); ces phases sont compilées dans le tableau 1.1.

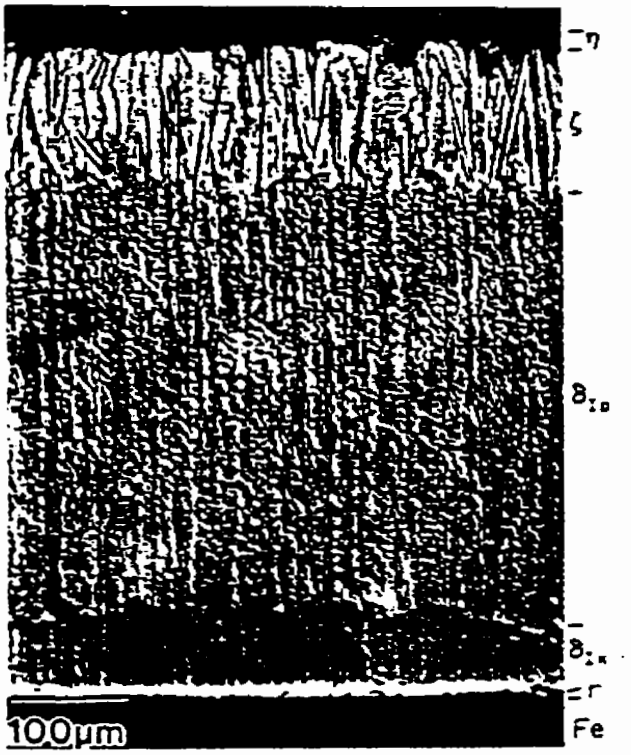


Figure 1.19 Couple de diffusion Fe-Zn montrant les phases formées lors de la galvanisation dans du zinc liquide pur (Marder, 1990)

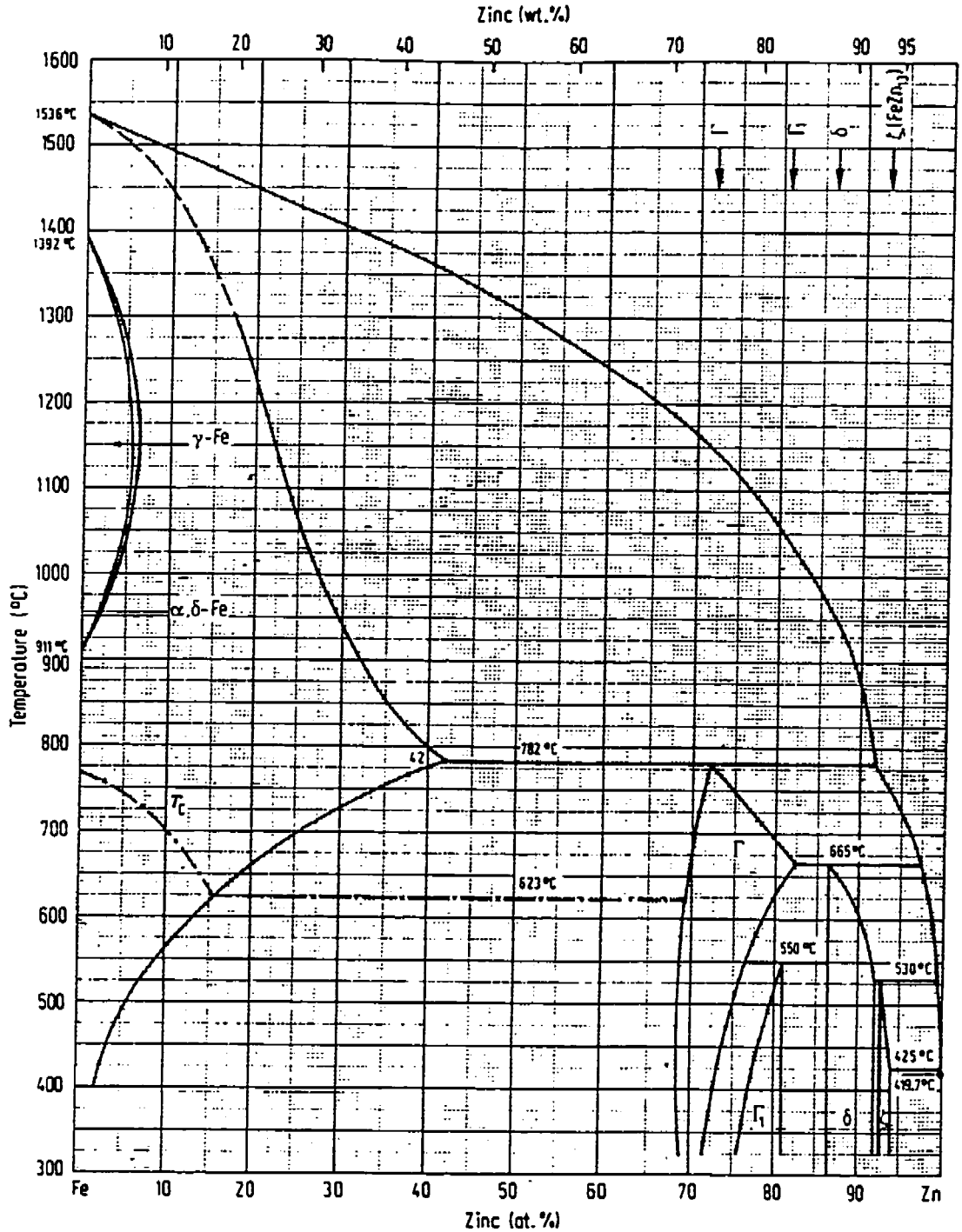


Figure 1.20 Diagramme binaire Fe-Zn (Kubaschewski, 1982)

Tableau 1.1: Phases Fe-Zn observées lors de la galvanisation dans du zinc pur (d'après Marder, 1990)

Phases	*Formule*	*Structure cristalline*
η	Zn(Fe)	Hexagonale compacte
ζ	$FeZn_{13}$	Monoclinique
δ	$FeZn_7$	Hexagonale compacte
Γ_1	$FeZn_4$	Cubique à faces centrées
Γ	Fe_3Zn_{10}	Cubique centrée
α	Fe(Zn)	Cubique centrée

La phase êta (η) est une solution solide de Fe dans Zn, tandis que alpha (α) est une solution solide de zinc dans le fer. Les autres composés sont des intermétalliques FeZn dont la teneur en fer croît dans l'ordre suivant: zêta (ζ), delta (δ), gamma$_1$ (Γ_1) et gamma (Γ).

Les épaisseurs des différentes phases FeZn varient selon les conditions de galvanisation, et certaines phases peuvent même être absentes dans certains cas (faible temps d'immersion, etc). Les couches désignées δ_{1p} et δ_{1k} sont des zones de morphologies

différentes souvent rencontrées pour la même phase delta. δ_{1p} (delta "palissade") fait référence à l'aspect allongé de delta dans cette zone, alors que δ_{1k} (delta "compact") est l'appellation de la couche plus dense de delta située entre δ_{1p} et Γ_1 .

Le principal désavantage occasionné par la présence de ces phases Fe-Zn à l'interface zinc-acier est leur grande fragilité. En effet, un revêtement de zinc sur une tôle galvanisée dans du zinc pur peut s'abimer lors de la mise en forme ultérieure. Ce phénomène, appelé "poudrage", est causé par la fragilité des phases Fe-Zn à l'interface Zn-acier, qui résulte en une mauvaise adhésion du revêtement de zinc lors de la mise en forme.

Afin de remédier à ce problème, il faut donc prévenir la formation de phases Fe-Zn à l'interface acier-zinc; on atteint cet objectif en ajoutant de l'aluminium au bain de zinc liquide.

1.3.2 La galvanisation en présence d'aluminium

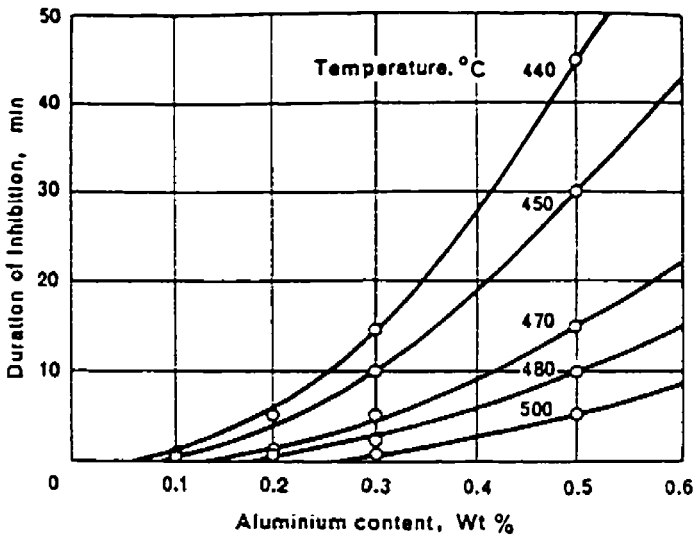
L'ajout d'aluminium au bain de galvanisation est pratiqué depuis les années 1910. Cet ajout était initialement destiné à l'amélioration de la brillance du revêtement galvanisé. Cependant, l'aluminium s'est révélé capable d'inhiber, pour une certaine période d'immersion, les réactions entre le zinc liquide et le fer des tôles d'acier à galvaniser. Les

phases Fe-Zn normalement observées étaient absentes, mais réapparaissaient pour des temps d'immersion plus long; ce "temps d'incubation" dépendait de la température et de la teneur en Al du bain de galvanisation (voir figure 1.21). On a pu alors produire des tôles galvanisées possédant un revêtement plus ductile et adhérent, ne s'écaillant pas lors de la mise en forme.

Le mécanisme produisant cette inhibition était alors inconnu, et plusieurs théories ont été formulées à ce sujet: diminution de l'adhérence des composés Fe-Zn, formation d'une couche protectrice d'Al_2O_3 à l'interface Fe-$Zn_{(Liq.)}$, effet d'inhibition similaire à un inhibiteur chimique, etc (Hughes, 1950). De nombreuses expérimentations ont permis de confirmer que l'inhibition est due à la formation d'une mince couche intermétallique Fe-Al ou Fe-Al-Zn à l'interface.

1.3.2.1 Nature de la couche inhibitrice

Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer de façon précise la nature de l'intermétallique inhibiteur. Borzillo et Hahn (1969) ont étudié les revêtements galvanisés sur des échantillons d'aciers doux trempés de 20 à 320 secondes dans des bains contenant 0.2 et 0.3 % poids d'aluminium, ainsi que de 0.002 à 0.015 % poids de fer, à 430, 450 et 470°C. Ils ont déterminé que la couche inhibitrice était constituée de Fe_2Al_5 et d'un composé ternaire Fe-Al-Zn.



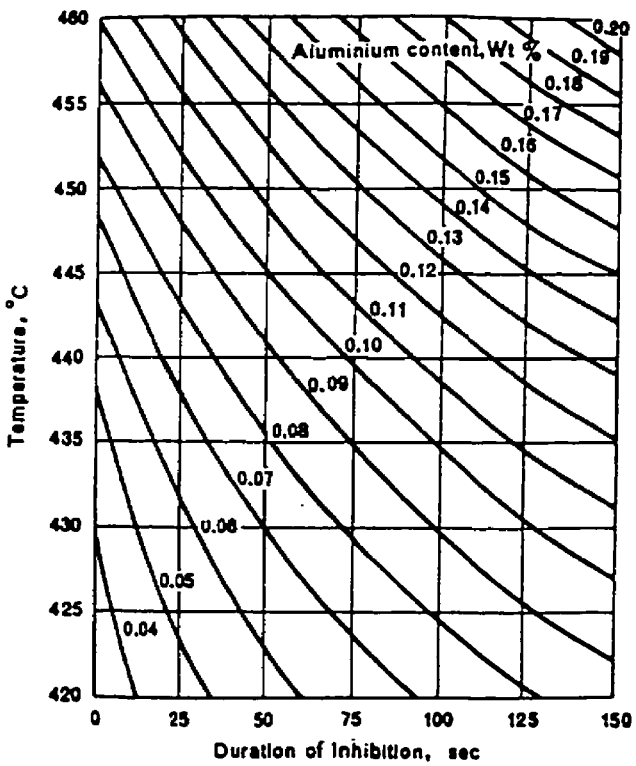


Figure 1.21 Durée de l'inhibition en fonction de la température et de la teneur en aluminium du bain de galvanisation (Horstmann, 1978)

Ghuman et Goldstein (1971) ont pour leur part attribué l'inhibition à une couche de composé ternaire Fe-Al-Zn ne possédant pas la structure de Fe_2Al_5, à des températures de bain inférieures à 600°C, pour des additions de 0.2 à 3% poids Al et des immersions de 3 à 3600 secondes. Urednicek et Kirkaldy (1973, no.12), pour des bains contenant de 0.11 à 1.1% poids Al et de 0.02 à 0.08% poids Fe à 450°C, ont déterminé que la couche inhibitrice était composée de Fe_2Al_5 et de $FeAl_3$, tous deux contenant une certaine quantité de Zn en solution. Leur étude se penchait sur des temps d'immersion allant de 10 secondes à 30 minutes.

Harvey et Mercer (1973), après analyse d'échantillons galvanisés sur une ligne industrielle (450°C, 0.15 à 0.18% poids Al, 2 à 4 secondes d'immersion), en sont venus à la conclusion que la couche inhibitrice était en fait du Fe_2Al_5 contenant du Zn substitué au Al, ce qui donne un composé $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ (où $0.5 < x < 0.8$). Caceres et al (1986) ont obtenu $Fe(Al_xZn_{1-x})_3$ comme composé intermétallique inhibiteur lorsqu'ils ont étudié des revêtements galvanisés dans des bains à 450°C contenant une teneur en Al un peu plus importante, soit 3 et 6% poids et ce, pour des temps d'immersion allant de 2 à 1024 secondes.

Faderl et al (1992) ont analysé des échantillons galvanisés d'acier bas carbone et ultra bas carbone (stabilisés au Ti), produits en laboratoire et industriellement, dans des bains de zinc liquide à 470°C contenant de 0.116 à 0.245% poids Al et de 0.010 à 0.038% poids

Fe (les durées d'immersion n'ont pas été spécifiées). Ils ont déterminé que la couche inhibitrice était composée de l'intermétallique $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$, où $x \approx 0.8$.

Tang et Adams (1993) ont analysé des échantillons galvanisés en laboratoire dans des bains de zinc à 450°C contenant de 0.14 à 0.20% poids Al, pour des temps d'immersion allant de 3 secondes à 4 minutes. Ces auteurs ont identifié le composé inhibiteur comme étant Fe_2Al_5 contenant du zinc en solution. Ils ont aussi déterminé que le pourcentage de Zn dans Fe_2Al_5 augmentait avec le temps d'immersion selon une loi de puissance parabolique.

1.3.2.2 Cinétique de croissance de la couche inhibitrice

La croissance de la couche inhibitrice a été étudiée par Borzillo et Hahn (1969) tel que mentionné en 1.3.2.1. La croissance de cette couche était parabolique en fonction du temps d'immersion et était dépendante de la température du bain ainsi que du rapport Al/Fe dans ce dernier. Les résultats de leurs travaux selon les différentes conditions expérimentales étudiées sont présentés aux figures 1.22 à 1.24.

Yamagushi et Hisamatsu (1979) ont étudié la croissance de la couche intermétallique pour neuf concentrations différentes d'aluminium entre 0 et 0.3% poids, à une température de 465°C et ce, pour des durées d'immersion allant de 5 à 3600 secondes.

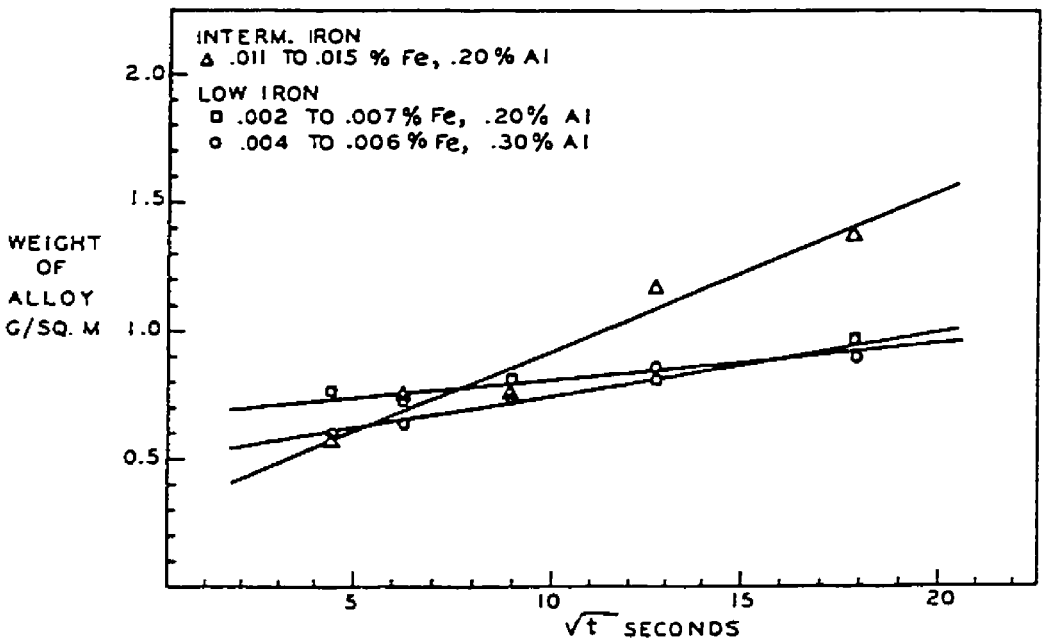


Figure 1.22 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 430°C (Borzillo et Hahn, 1969)

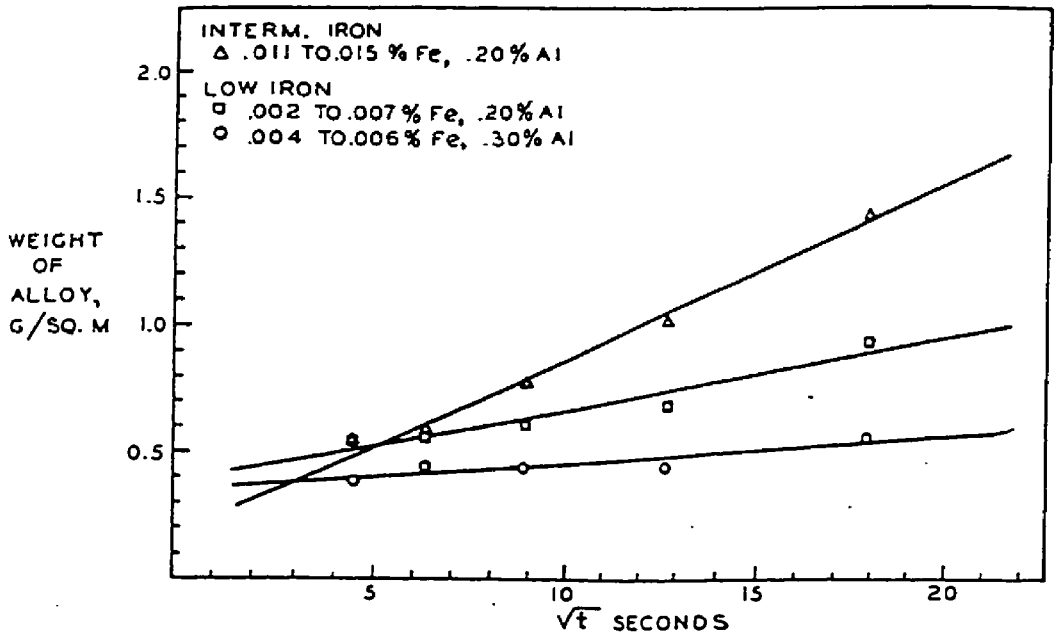


Figure 1.23 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 450°C (Borzillo et Hahn, 1969)

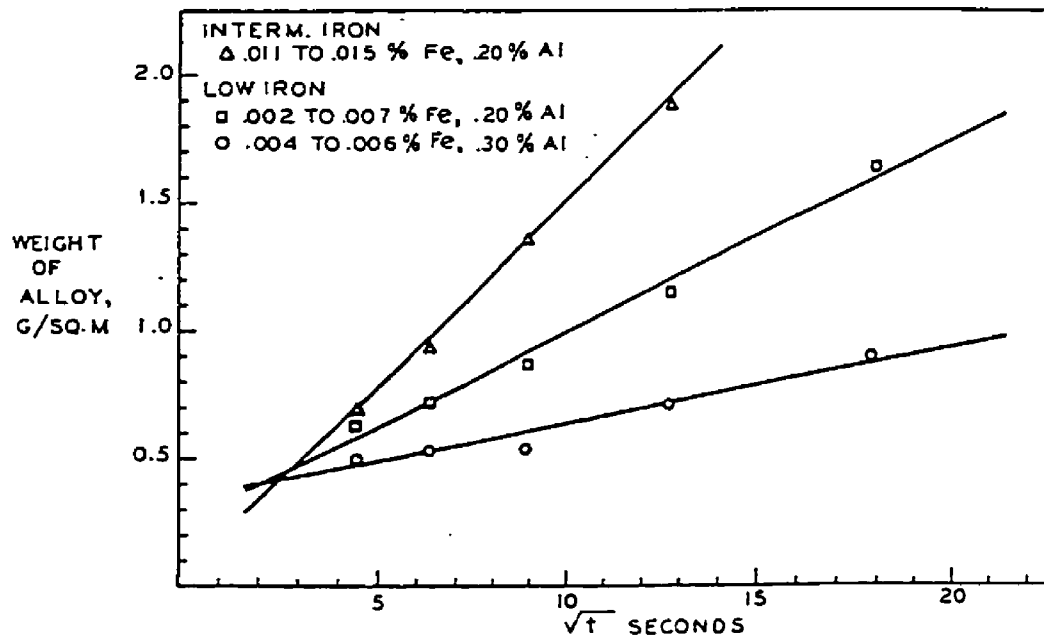


Figure 1.24 Croissance de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 470°C (Borzillo et Hahn, 1969)

Leurs résultats, présentés à la figure 1.25, montrent que la couche croît selon une loi logarithmique réciproque.

Isobe (1992) a obtenu des données sur la cinétique de formation de la couche inhibitrice pour des bains contenant de 0.10 à 0.30% poids Al à 470°C, pour des temps d'immersion de 1 à 15 secondes. La figure 1.26 illustre ces résultats.

Dubois et Feron (1993) ont déterminé la quantité d'aluminium et de fer contenue dans la couche intermétallique (figure 1.27) sur des échantillons provenant de deux lignes industrielles différentes, dont les compositions de bain sont résumées au tableau 1.2. La durée d'immersion a été évaluée à environ 2.25 secondes; on peut donc interpoler la cinétique de croissance entre 0 et cette valeur de temps d'immersion.

1.3.2.3 Modélisation de la croissance de la couche inhibitrice

Une seule tentative de modélisation de la croissance de la couche inhibitrice a été répertoriée dans la littérature. Tang (1995) a proposé un modèle de consommation d'aluminium, due à la formation de la couche $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$, procédant en deux étapes. Tout d'abord, la consommation initiale élevée d'aluminium à l'interface est attribuée, par cet auteur, à la germination continue de Fe_2Al_5. Puis, après 1 seconde d'immersion, la

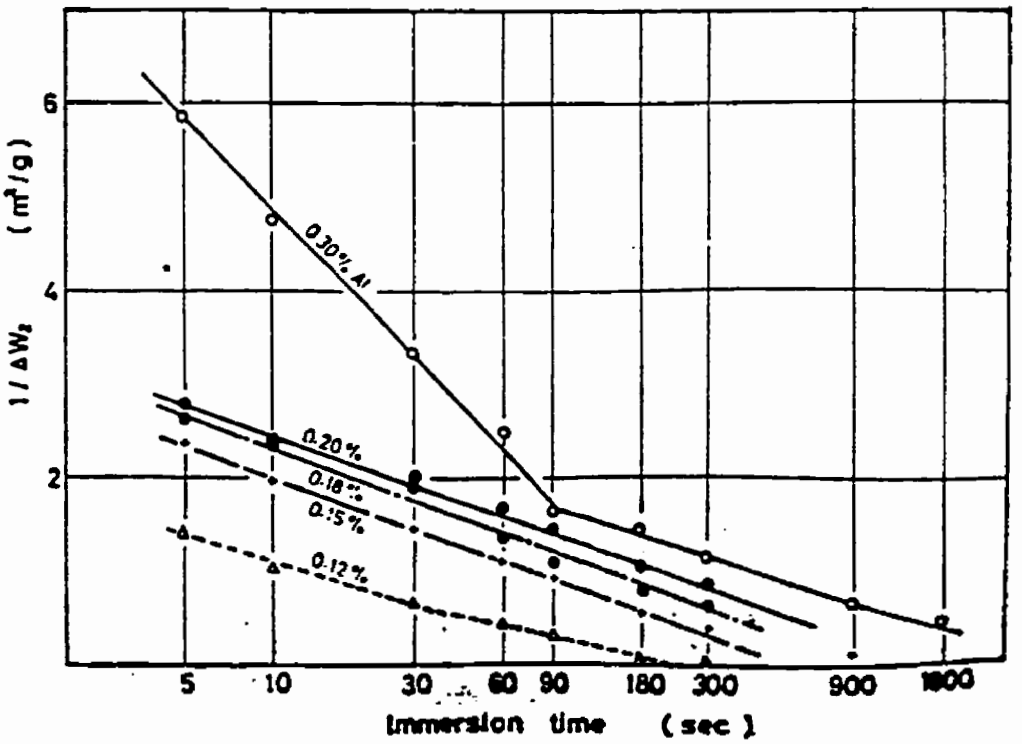


Figure 1.25 Réciproque de la quantité de Fe dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 465°C (Yamagushi et Hisamatsu, 1979)

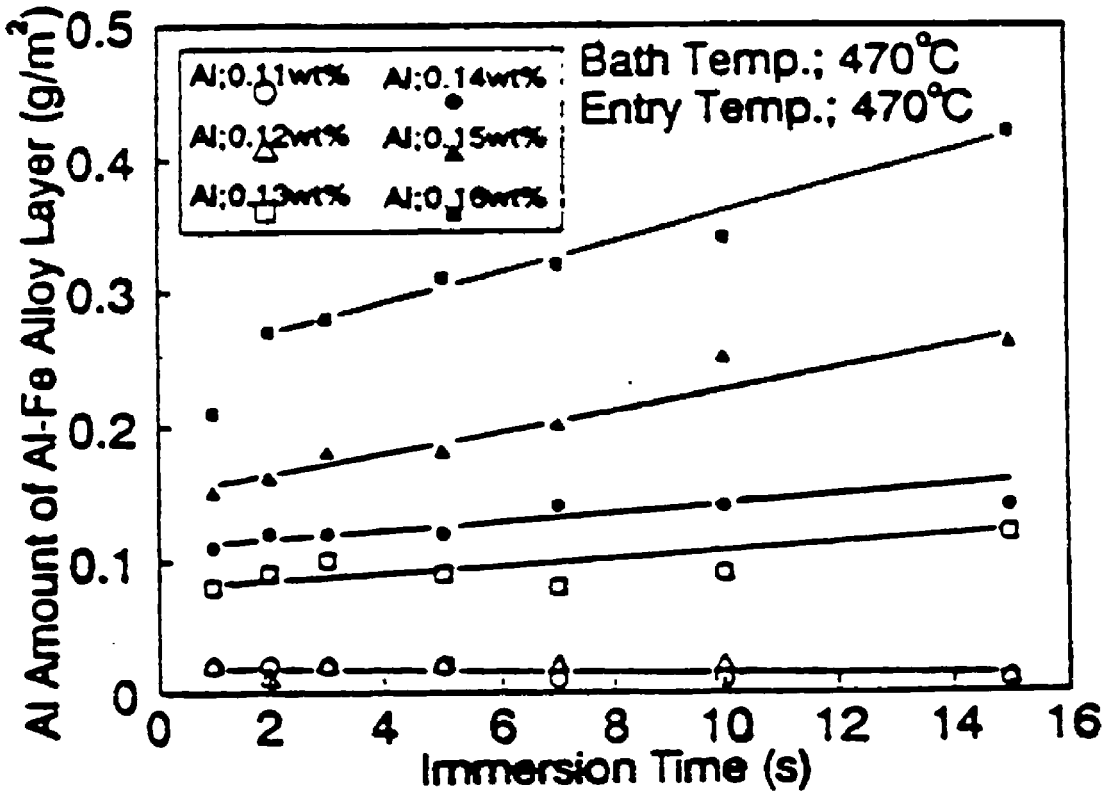


Figure 1.26 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour différentes compositions de bains, 470°C (Isobe, 1992)

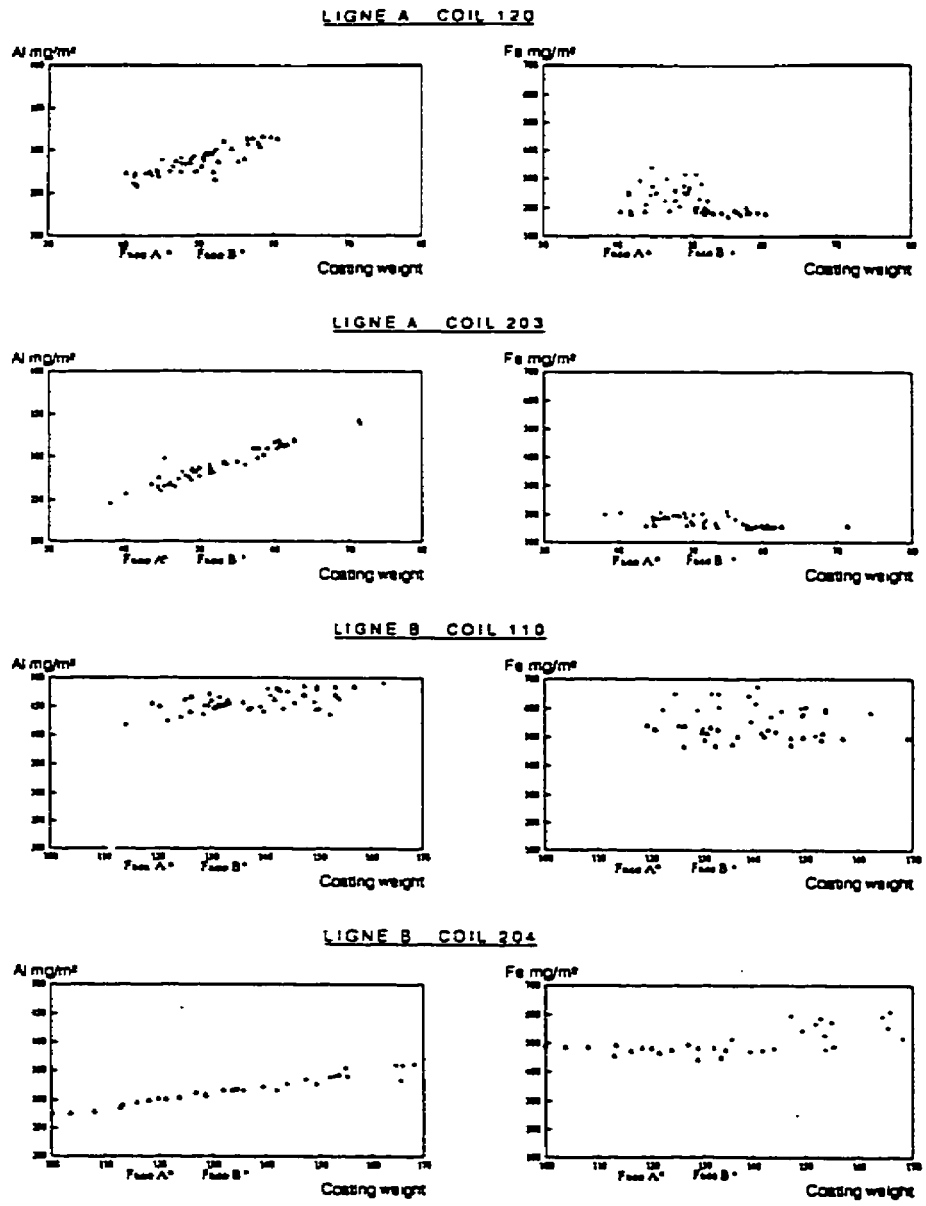


Figure 1.27 Quantité d'aluminium et de fer dans la couche inhibitrice en fonction de la masse du revêtement pour differentes lignes/conditions industrielles
(Dubois et Feron, 1993)

croissance est contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans le zinc liquide. La figure 1.28 présente les résultats de cette modélisation.

Tableau 1.2: Composition des bains de galvanisation industriels pour les différentes expériences (Dubois et Feron, 1993)

Ligne industrielle	*No. de rouleau*	*% poids Pb*	*% poids Fe*	*% poids Al*
A	120	0.004	0.009	0.282
A	203	0.004	0.008	0.271
B	110	0.133	0.073	0.193
B	204	0.134	0.074	0.185

1.3.3 Influence des éléments présents ou ajoutés dans le bain

Certains éléments sont présents dans le bain de zinc à titre d'impuretés, tandis que d'autres sont délibérement ajoutés afin de modifier certains paramètres du procédé et/ou du revêtement obtenu.

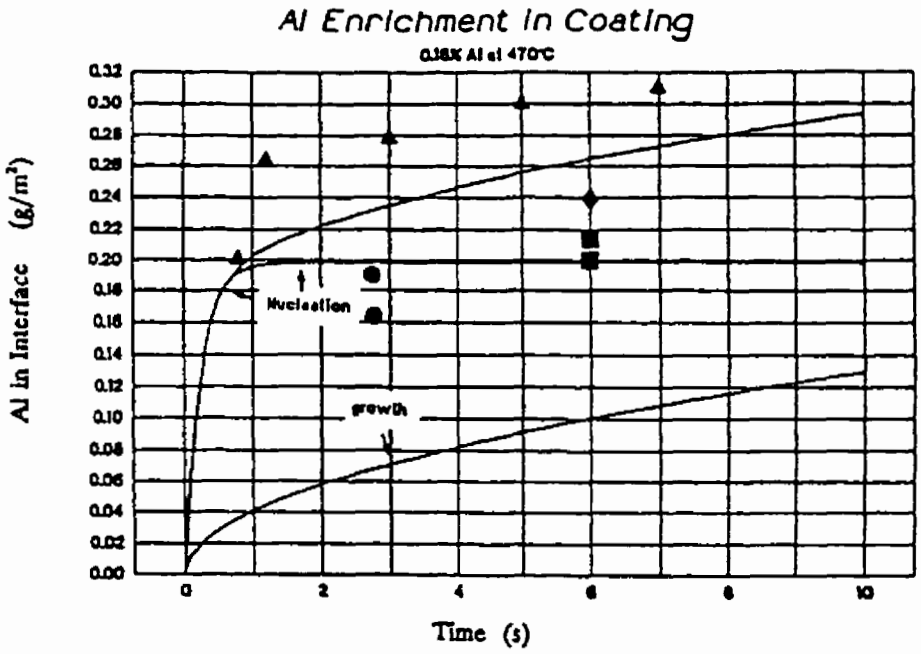


Figure 1.28 Modélisation de la croissance de la couche inhibitrice (Tang, 1995)

L'aluminium est l'élément ajouté au bain de zinc qui a le plus d'influence sur les revêtements galvanisés. Son inhibition des réactions Fe-Zn et l'amélioration de la ductilité en découlant, ainsi que son effet bénéfique sur la brillance des revêtements, le rendent indispensable à certaines utilisations des tôles galvanisées.

Le fer dissous dans le bain de zinc peut provenir de plusieurs sources: particules de fer à la surface de la tôle qui entre dans le bain, formation et/ou dissolution partielle des composés intermétalliques FeZn et/ou FeAlZn à l'interface acier/zinc liquide, changement de la solubilité du fer dans le zinc due à une variation (locale ou globale) de la teneur en aluminium et/ou de la température du zinc liquide, dissolution d'équipement en acier submergé, etc (Bélisle et al, 1991). Son principal effet est de diminuer l'effet d'inhibition de l'aluminium (Haughton, 1953).

Le plomb peut être présent dans le bain de zinc en tant qu'impureté ou ajouté en quantité allant jusqu'à 2% (Mackowiak et Short, 1979). Ces auteurs rapportent que cet élément n'a pas de justification commerciale car il a peu d'effet sur la qualité, l'épaisseur, la ductilité et la résistance à la corrosion des revêtements galvanisés. Cependant, les résultats de Sebisty et Edwards (1958) portent à croire que le plomb aurait un effet sur l'apparence des revêtements Zn-Al: une addition de 0.5 ou 1% Pb dans un bain contenant 0.2% Al diminue la taille des régions non-recouvertes du substrat (observées par ces chercheurs sur des revêtements produits dans des bains à 0.2% Al et 0% Pb), les rendant

difficiles à voir à l'oeil nu. Pour des bains contenant 0.1 % Al et 0% Pb, les revêtements obtenus présentaient une texture au style "papier-sablé", avec une bonne reflectivité. En ajoutant 0.5% Pb, des revêtements brillants présentant des paillettes ("spangles") à contraste modéré furent obtenus. Avec 1% Pb, des temps d'immersion faibles, et une température de bain peu élevée (30 s, 445°C), des revêtements très lisses et refléchissants présentants de grandes pailletes furent observés, devenant plus rugueux et irréguliers (quant à la taille des paillettes) pour des températures de bain et des durées d'immersion plus élevées. Toutefois, ces auteurs ne trouvèrent aucun effet quantitatif du plomb sur la croissance des intermétalliques à l'interface acier/revêtement.

Des additions de cuivre dans le bain de galvanisation tendent à augmenter la réactivité du fer avec le zinc liquide, mais la présence simultanée d'aluminium et de cuivre a pour conséquence une neutralisation de leurs effets respectifs sur la réaction Fe-Zn (Mackowiak et Short, 1979). Sebisty et Palmer (1959) ont déterminé que des additions de 0.05% Cu n'avaient aucun effet notoire sur les revêtements produits dans des bains Zn + 0.03% Fe, ni sur ceux ayant séjourné dans des bains Zn + 0.03% Fe + 0.15% Al + 0.5% Pb (que nous nommerons $Zn_{(+Fe)}$ et $Zn_{(+Fe+Al+Pb)}$ respectivement afin d'alléger le texte), à des temps d'immersion de 15, 60 et 120 secondes. Cependant, des ajouts de 1.12% Cu à des bains $Zn_{(+Fe)}$ avaient tendance à diminuer la réactivité Fe-Zn jusqu'à 1 minute d'immersion, mais aussi à augmenter cette réactivité pour un séjour de 2 minutes dans le bain. L'apparence des revêtements était affectée par la présence de taches dans

les deux cas. Pour des bains $Zn_{(+Fe+Al+Pb)}$, l'addition d'une telle concentration de Cu neutralisait l'effet d'inhibition de l'aluminium.

Toujours selon Sebisty et Palmer (1959), des additions individuelles de 0.01% d'étain ou d'antimoine à des bains $Zn_{(+Fe)}$ ou $Zn_{(+Fe+Al+Pb)}$ n'ont aucun effet apparent sur le revêtement produit. À des teneurs plus élevées d'étain (2.5%), une faible diminution des réactions Fe-Zn et une forte réduction de la brillance ont été observées dans le cas de bains $Zn_{(+Fe)}$, tandis que l'ajout de 0.25% d'antimoine résultait en l'apparition de paillettes grossières ainsi qu'en une diminution de l'adhérence et de la ductilité du revêtement pour ce type de bain. Pour des bains $Zn_{(+Fe+Al+Pb)}$, l'addition de 2.5% Sn ou de 0.25% Sb n'avaient pour effet que de produire des paillettes de taille moyenne, au contraste modéré.

Tang et Anderson (1993) ont déterminé que des teneurs en antimoine de 0.1 et 0.45% diminuaient l'effet d'inhibition de l'aluminium (i.e. augmentaient la réactivité Fe-Zn) dans des bains saturés en fer et dont la teneur effective en Al était près de 0.144% poids. L'effet de l'antimoine était moins prononcé pour des bains contenant de 0.15 à 0.20 % Al.

L'étude de Sebisty et Palmer (1959) sur l'effet du cadmium indique que l'ajout de 0.05% Cd dans des bains $Zn_{(+Fe)}$ améliorait l'apparence du revêtement, et augmentait la réactivité Fe-Zn dans le cas de bains $Zn_{(+Fe+Al+Pb)}$. Une plus forte teneur en Cd, soit 1.25%, augmentait la réaction fer-zinc, mais nuisait à la brillance des enduits pour des bains

$Zn_{(-Fe)}$, et neutralisait l'effet de l'aluminium, quoique de façon moins prononcée que le Cu, pour des bains $Zn_{(-Fe-Al-Pb)}$.

L'influence d'additions combinées de Cu, Sn, Sb et Cd n'a qu'un effet mineur sur la croissance des revêtements produits dans des bains contenant de 0 à 0.20% Al, et n'influence de façon significative que l'apparence des échantillons galvanisés (Sebisty et Palmer, 1961).

Selon Memmi et Giardetti (1982), des additions de 0.1 à 0.2% de magnésium dans des bains de zinc pur réduisent les réactions interfaciales entre le liquide et les aciers au silicium, en plus de diminuer la viscosité du bain. Rädeker et Friehe (1967) rapportent cependant que jusqu'à 0.6% Mg augmente la réactivité Fe-Zn, et que des teneurs plus élevées (0.82 et 1.08%) la réduisent.

Borhan-Tavakoli et Henon (1982) clament que le germanium, pouvant être présent à titre d'impureté dans certains minerais de zinc, augmente la vitesse d'interdiffusion Fe-Zn ainsi que le taux de croissance du revêtement, pour des bains sans aluminium et qui contiennent jusqu'à 0.0008% Ge.

Mackowiak et Short (1979) rapportent que de faibles ajouts de silicium (0.025 à 0.035% Si) n'ont aucun effet sur la réaction Fe-Zn, et que le Si réagit avec le Fe pour former des composés FeSi insolubles qui s'accumulent au fond du bain.

Ces auteurs affirment aussi que le manganèse, en quantité allant de 1.5 à 5%, améliorerait la formabilité, l'adhérence et la résistance à la corrosion de l'enduit. Pour leur part, Reumont et al (1993) ont étudié l'influence d'additions de manganèse dans le bain de galvanisation sur la réaction avec des aciers au silicium. Ils ont découvert que des ajouts de 0.5, 1 et 1.7 % Mn diminuaient légèrement l'intensité des réactions Fe-Zn sur un acier "hypo-Sandelin" contenant 0.013% Si. Dans le cas d'un acier "Sandelin" (0.056% Si), ces auteurs ont déterminé que 0.5% de Mn n'avait pas d'effet significatif sur la réactivité Fe-Zn, mais que les teneurs plus élevées réduisaient considérablement le taux de croissance du revêtement, éliminant complètement le "pic Sandelin" normalement observé à l'interface lors de la galvanisation d'aciers contenant une telle teneur en Si (voir 1.3.4.1).

Notowidjojo et al (1989) ont démontré qu'une addition de 0.1% Ni dans des bains de zinc (à 460°C) contenant 0.03% Fe et 1% Pb réduisait la réactivité Fe-Zn d'aciers contenant des concentrations en Si inférieures à 0.12%, et ce pour des immersions allant de 30 secondes à 15 minutes. Skenazi et Rollez (1988) suggèrent une teneur en nickel comprise entre 0.07 et 0.09 % poids pour réduire de façon optimale la réactivité des aciers aux silicium lors de la galvanisation.

Encore une fois selon Mackowiak et Short (1979), l'argent (Ag) accélère la réaction fer-zinc et améliore la résistance à la corrosion du revêtement, tandis que le chrome, le nickel, le titane, le vanadium et le zirconium sont des inhibiteurs de réaction Fe-Zn.

1.3.4 Influence du substrat

Lors de la galvanisation à chaud, la composition chimique du substrat (teneur en éléments d'addition) et son état de surface (rugosité, microstructure, oxydes ou autres composés en surface, etc) influencent la réaction entre le fer et le zinc liquide, avec ou sans aluminium ajouté au bain.

1.3.4.1 Influence de la composition chimique du substrat

Ferrier (1978) a déterminé que l'addition individuelle de carbone ($C \leq 0.535\%$ poids) ou d'aluminium ($Al \leq 0.075\%$ poids), de même que l'addition combinée de manganèse, de cuivre, de soufre et d'azote (0.38% Mn + 0.05%Cu + 0.04% S + 0.01% N_2), à un substrat de fer pur, n'avaient aucun effet significatif sur la réactivité Fe-Zn lors de la galvanisation dans du zinc pur entre 425 et 455°C.

Quantin et Galdon (1986) ont pour leur part constaté que l'addition de carbone à du fer pur n'a aucun effet en tant que tel sur les réactions fer-zinc lors de l'immersion dans un

bain de zinc saturé en fer à 440°C, mais que cet élément (C) influence la réactivité par le biais de la microstructure du métal (voir 1.3.4.2).

L'effet du silicium dans l'acier sur les réactions interfaciales lors de la galvanisation a originellement été étudié par Sandelin (1941). Cet auteur a déterminé que le Si avait pour effet d'augmenter la réactivité du fer avec le zinc liquide pur dans une certaine gamme de teneurs en Si. Il est aujourd'hui reconnu que la réactivité Fe-Zn est plus grande pour des aciers ayant des teneurs en Si comprises entre environ 0.05 et 0.1 % poids ("Pic Sandelin") ainsi que pour les aciers possédant ≈0.5% poids Si (Ferrier, 1978; Mackowiak et Short, 1979; Foct et al, 1993).

Cependant, le silicium dans l'acier a aussi tendance à augmenter l'effet d'inhibition de l'aluminium lorsque ce dernier est présent dans le bain de zinc. Guttman et Niessen (1975) ont en effet déterminé que l'inhibition due à l'aluminium pouvait survenir avec aussi peu que 0.05% poids Al dans le bain pour un acier contenant 0.4% Si, alors qu'une teneur de 0.15% Al était nécessaire pour un acier contenant moins de 0.01% Si (conditions expérimentales: T_{bain} = 455°C, bain contenant de 0 à 0.5% Al et moins de 0.01% Fe, 2 à 15 minutes d'immersion).

Nishimoto et al (1982) et Nishimura et al (1994) ont aussi constaté cette diminution de la réactivité Fe-Zn avec l'augmentation de la teneur en Si dans l'acier lors de la galvanisation

dans des bains contenant de l'aluminium (conditions expérimentales, *Nishimoto et al (1982)*: T_{bain} = 460 à 506°C, zinc + 0.15 à 0.18% Al + 0.02 à 0.06 % Fe et 0.23% Pb, durée d'immersion non spécifiée; *Nishimura et al (1994)*: T_{bain} = 450°C, zinc + 0.15 à 0.2% Al, 3 à 30 secondes d'immersion).

Par contre, les résultats de Warnecke et al (1982) indiquent que la réactivité Fe-Zn atteint un maximum pour des teneurs en Si comprises entre 0.2 et 0.5% poids lors de la galvanisation dans des bains contenant 0.04% Al (T_{bain} = 450°C, zinc + 0 à 0.24% Al + 0.04% Fe + 0.10% Pb, 3 minutes d'immersion). Ceci est en contradiction avec les résultats de Guttman et Niessen (1975), cités plus haut.

Ferrier (1978) a constaté que l'addition de phosphore (0.019% ≤ P ≤ 0.093% poids) à du fer pur augmentait les réactions fer-zinc à l'interface lors de la galvanisation dans du zinc pur. Nishimoto et al (1982) ont eux aussi observé une augmentation de la réactivité Fe-Zn avec l'ajout de P à un acier doux galvanisé dans du zinc pur, mais ils ont constaté que la réactivité diminuait avec un tel ajout dans le cas de bains contenant de 0.15 à 0.18% Al.

Le titane contenu dans l'acier augmente la réactivité à l'interface substrat-zinc liquide pur (Nishimoto et al, 1982), et substrat-$Zn(Al)_{liq.}$ (Nishimoto et al, 1982; Abe et Kanbara, 1983; Nishimura et al, 1992).

Nishimoto et al (1986) ont observé une diminution du nombre de zones alliées localement (ZAL ou "outbursts") avec l'augmentation de la teneur en carbone en solution dans l'acier, lors d'analyses d'échantillons galvanisés industriellement (T_{Bain}= 470°C, bain contenant 0.06% Fe et 0.16% Al). Ils ont remarqué que ces structures se forment préférentiellement aux joints de grains à la surface du substrat. Ces mêmes chercheurs ont aussi constaté que la présence d'éléments formant des carbures (Ti, Nb) diminue l'effet du carbone sur la formation des ZAL. Le carbone en solution a tendance à aller se fixer aux joints de grains de l'acier, surtout pendant le recuit des tôles avant la galvanisation proprement dite. Ceci suggère que le carbone en solution inhibe la formation des ZAL en diminuant l'énergie libre des joints de grains et que le titane augmente la réactivité Fe-Zn en "libérant" les joints de grains par la formation de TiC.

Aubry et Vialatte (1991) ont aussi observé qu'une augmentation de la teneur en titane favorisait la formation des composés Fe-Zn après analyse d'échantillons galvanisés dans les conditions suivantes: T_{Bain}= 460°C, bain contenant 0.16% Al et 0.04% Fe, 5 secondes d'immersion. Cependant, ils ont constaté que la réactivité Fe-Zn augmentait avec la teneur en Ti même si tout le carbone contenu dans l'acier était déjà sous forme de TiC, c'est-à-dire, même si les joints de grains étaient "libres". Ceci contredit l'hypothèse "des joints de grains" décrite ci-haut. Ils suggèrent qu'un mécanisme avancé quelques années plus tôt par les mêmes auteurs japonais (Nishimoto et al, 1982) est plus approprié pour décrire ce phénomène. Cette hypothèse propose qu'il y a ségrégation et oxydation du

titane à la surface de l'acier durant le recuit. L'aluminium contenu dans le bain de galvanisation réagit alors avec cet oxyde de titane, ce qui produit un appauvrissement de Al à proximité de la surface, et favorise donc la formation de composés Fe-Zn. Cependant, de récentes études (Netter et al, 1987; Guttmann et al, 1995) ont démontré qu'il n'y avait pas d'oxydation appréciable du titane dans la région près de la surface de l'acier et que les oxydes présents (voir 1.3.4.4) ne sont pas réduits par l'aluminium dans le zinc liquide; ceci tend à invalider ce mécanisme de formation des ZAL.

L'hypothèse des "joints de grains" de Nishimoto et al (1986) est toutefois soutenue par Toki et al (1993), qui ont de plus observé que le phosphore, lorsque présent simultanément avec C et Ti, annule l'effet du titane, probablement par la formation de précipités TiFeP. Ces précipités diminuent la quantité de titane disponible pour la formation de TiC, et donc permettent au carbone en solution d'aller se fixer aux joints de grains (conditions expérimentales: T_{Bain}= 460°C, bain contenant de 0.12 à 0.18% poids Al, 3 à 10 secondes d'immersion). Cette diminution de la réactivité Fe-Zn lors de la galvanisation en présence d'aluminium pour les aciers ultra bas carbone contenant P et Ti a aussi été observé par d'autres chercheurs (Saito et al, 1991; Nishimura et al, 1992; Urai, 1992; Guttmann et al, 1995).

Lin et al (1993, 1995) ont étudié l'effet du carbone et du phosphore contenus dans le substrat lors de la galvanisation dans du zinc contenant de l'aluminium (T_{Bain}= 470°C, bain

contenant 0.2% poids Al, 4 secondes d'immersion). Les couches alliées à l'interface entre le zinc solidifié et des substrats extra-bas carbone ("ELC" [0.087% C, 0.06% P]), ultra bas carbone ("IF" [0.034% C, 0.08%P]) et ultra bas carbone rephosphorisé ("IFP" [0.047% C, 0.63%P]) ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET), et les résultats de ces observations sont présentés à la figure 1.29. Sur cette figure, on constate que la couche alliée sur l'acier ultra bas carbone (IF) se compose principalement de phase δ et d'îlots isolés d'une phase ternaire Fe-Al-Zn. Dans le cas de l'acier extra-bas carbone (ELC), le substrat d'acier reste en contact direct avec la phase η (Zn(Al)) solidifiée, sauf à quelques endroits où l'on retrouve des crystaux ternaires Fe-Al-Zn similaires à ceux observés pour l'acier IF. Enfin, l'interface du substrat d'acier ultra bas carbone rephosphorisé (IFP) consiste en une mince couche de Fe_2Al_5 contenant du zinc en solution et, encore une fois, d'îlots de phase ternaire Fe-Al-Zn. En comparant les aciers ELC et IFP avec l'acier IF, les auteurs ont déduit que le carbone et le phosphore solubles diminuaient la réactivité Fe-Zn par une ségrégation de ces éléments à la surface des substrats. En effet, la présence d'une couche de phase δ s'étant formée *en l'absence de ZAL* (acier IF) semble indiquer que la ségrégation aux joints de grains de la ferrite (α-Fe) n'a joué qu'un rôle mineur dans l'inhibition des phases FeZn (aciers ELC et IFP).

L'effet combiné du phosphore et du silicium sur la galvanisation dans le zinc pur a été étudié par Warnecke et al (1982). Ces auteurs ont constaté que l'ajout d'une certaine quantité de phosphore au substrat augmentait la réactivité des aciers contenant de 0.008 à

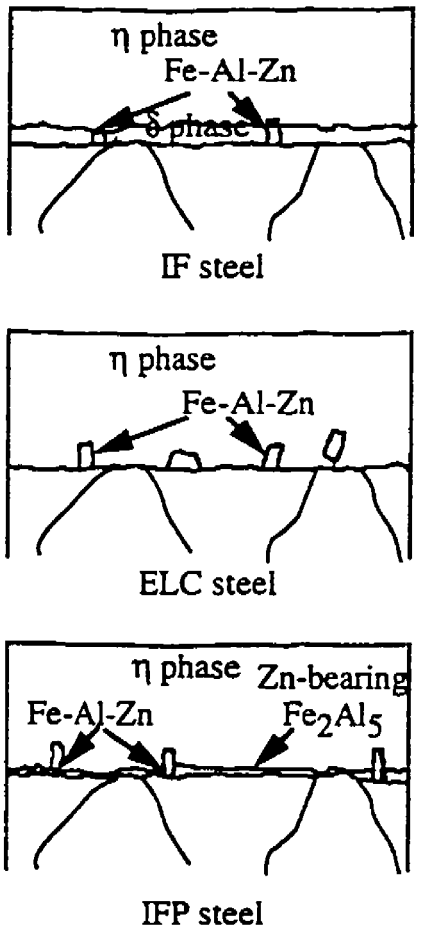


Figure 1.29 Microstructure observée pour trois nuances d'aciers commerciaux: ultra bas carbone (IF), extra bas carbone (ELC) et ultra bas carbone rephosphorisé (IFP); (Lin et Meshii, 1995)

0.04% poids Si. En effet, alors que l'ajout de 0.014% poids P n'avait aucun effet significatif, l'addition de 0.032% P augmentait la réactivité interfaciale, tandis que 0.070% P provoquait l'apparition d'un "Pic Sandelin" similaire à celui normalement observé pour des aciers sans phosphore et contenant une teneur plus importante en Si (conditions expérimentales: T_{bain} = 450°C, zinc + <0.01% Al + 0.04% Fe + 0.10% Pb, 3 minutes d'immersion).

1.3.4.2 Influence de la microstructure du substrat

Ferrier (1978) a étudié l'effet de la microstructure de substrats de fer contenant 0.5% poids C sur les réactions interfaciales lors de la galvanisation dans du zinc pur (T_{bain} = 425-455°C). Pour une surface polie avant galvanisation, aucun effet significatif de la microstructure (martensitique, perlitique, perlitique coalescée, etc) sur la réactivité Fe-Zn n'a été observé. Dans le cas d'une surface dépolie, la réactivité dépendait de la dureté de la surface avant sablage, ce qui semble indiquer un effet de la rugosité sur les réactions à l'interface (voir 1.3.4.3).

L'étude de Quantin et Galdon (1986) sur la galvanisation des aciers à forte teneur en carbone a permis à ses auteurs de faire ressortir l'effet combiné de la microstructure et de la composition de divers alliages de fer sur la réactivité Fe-Zn lors de la galvanisation dans un bain de zinc saturé en fer à 440°C. L'examen métallographique de revêtements

galvanisés sur des substrats de fer pur et de fer additionné de 0.8% C, de 0.8% C + 0.034% Al, ou de 0.8%C + 0.7% Mn a permis de constater qu'une microstructure martensitique ou perlitique lamellaire n'avait aucun effet sur les réactions fer-zinc à l'interface. Par contre, une microstructure de perlite coalescée entraînait une augmentation de la réactivité pour ces alliages, quoique de façon moins prononcée pour les substrats contenant du manganèse.

Ces auteurs ont aussi constaté qu'une structure martensitique n'avait aucune influence sur les réactions Fe-Zn pour des substrats 0.8% C + 0.07% Si, 0.8% C + 0.03% P ou 0.8% C + (0.05-0.23)%Si + 0.8%Mn. Cependant, une structure perlitique accentuait les réactions interfaciales, avec un effet plus grand pour la perlite coalescée que pour la perlite lamellaire. Encore une fois, les réactions interfaciales sur l'alliage contenant du manganèse était influencées de façon moins importante par la microstructure que pour les autres alliages.

1.3.4.3 Influence de la rugosité du substrat

L'effet de la rugosité des surfaces destinées à la galvanisation a brièvement été étudié par Sebisty (1958). Ce dernier a conclu que la rugosité n'avait pas d'influence sur la réactivité d'aciers doux galvanisés dans des bains de zinc saturés en fer et contenant 0 ou 0.15% Al (T_{bain} = 445°C, 30 à 240 secondes d'immersion).

Par contre, Ferrier (1978) a déterminé que la réactivité Fe-Zn augmentait avec la rugosité dans le cas d'alliages Fe-C ne contenant ni silicium, ni phosphore (zinc pur, T_{bain} = 425-455°C). Cependant, en présence de Si ou de P dans l'acier, la rugosité n'avait aucune influence apparente sur cette réactivité.

Nishimura et al (1992) ont pour leur part constaté que la réactivité Fe-Zn augmentait avec une diminution de la rugosité dans le cas d'aciers calmés à l'aluminium laminés à chaud et galvanisés dans les conditions suivantes: T_{bain} = 450°C, zinc + 0.15 à 0.2% Al, 3 à 30 secondes d'immersion.

1.3.4.4 Influence de l'état de surface du substrat

Sebisty (1958) a étudié l'effet, sur les réactions Fe-Zn, de grosses particules de carbures à la surface d'aciers doux. Dans le cas de bains de zinc pur saturés en fer, les carbures se sont avérés "non-réactifs", c'est-à-dire qu'aucun composé intermétallique ne s'était formé au dessus des particules (côté "zinc").

Par contre, l'addition de 0.10% poids Al au bain de zinc saturé en Fe rendait l'influence des carbures dépendante de la température du métal liquide. Pour un bain à 435°C, les carbures étaient "non-réactifs", tandis que pour des températures de bain de 450°C et plus, un arborescence de gros crystaux (probablement de phase ζ) se formait au dessus

des carbures. Pour les temps d'immersion plus longs, une phase foncée non-identifiée apparaissait au dessus des carbures, qui finissaient par disparaître au profit de cette nouvelle phase. Ceci suggère une dissolution/transformation des carbures.

Enfin, pour des bains à plus forte teneur en aluminium (0.15-0.20% poids), l'effet des carbures paraissait aléatoire, avec la présence simultanée des trois types de comportements décrits ci-haut.

Olefjord et al (1980) ont étudié l'oxydation de surface, sur des tôles de différents aciers laminées à froid, lors d'un recuit en atmosphère réductrice 15% H_2/N_2 suivant un cycle thermique similaire à celui utilisé dans le procédé Sendzimir (point de rosée du gaz entre -20 et -30°C; T = 850°C, diminuée jusqu'à 450°C en 2 minutes). Ces auteurs ont déterminé que tous les oxydes et/ou hydroxydes de fer avaient été réduits par le traitement en atmosphère contrôlée, mais qu'il y avait oxydation sélective du manganèse et du vanadium aux joints de grains de l'acier (grosses particules), tandis que l'aluminium, le silicium et le titane étaient présents sous forme oxydée sur la surface des grains (petites particules). Il y avait aussi ségrégation d'antimoine, d'étain et de soufre en surface, Sb et Sn étant présents sous forme métallique.

Leijon et Olefjord (1983) ont poursuivit cette étude en analysant la surface d'aciers doux recuits dans une atmosphère 3% H_2/N_2 simulant un traitement de recuit (point de rosée

du gaz entre -20 et -30°C; T = 700°C pendant environ 10 heures, puis diminuée jusqu'à 450°C en 5 heures). Ils ont constaté que des oxydes de manganèse et de silicium se formaient à la surface des tôles, de façon similaire à l'étude précédente (aux joints de grains et sur la surface des grains). Afin de vérifier si ces oxydes influençaient les réactions Fe-Zn, les auteurs ont galvanisé les échantillons d'acier étudiés, avec ou sans décapage chimique avant immersion, dans du zinc pur à 460°C pendant 1 minute. L'analyse des revêtements a révélé que les oxydes en surface diminuaient la réactivité fer-zinc dans le cas des aciers contenant des teneurs importantes en manganèse (≈0.40% poids), et entre 0.01 et 0.18% Si. Les auteurs suggèrent que les oxydes en surface nuisent aux réactions Fe-Zn en rendant plus difficile le mouillage de la tôle par le zinc, ainsi qu'en retardant la dissolution du substrat.

Netter et al (1987) ont étudié l'oxydation en surface pour des aciers calmés à l'aluminium, lors de recuits en atmosphère 3% H_2/N_2 (point de rosée entre -40 et +15°C; T = 650 à 750°C, maintient de 1 à 16 heures). Ces auteurs ont observé trois types d'oxydes: de grosses particules, à l'émergence des joints de grains, dont la nature évolue avec l'augmentation du point de rosée de l'atmosphère ($MnO \Rightarrow Mn_3(PO_4)_2 \Rightarrow (Mn, Fe)_3(PO_4)_2$); sous ces particules, aux joints de grains, des spinelles de Cr, Mn, Fe, Al et V; enfin, à l'interieur des grains (près de la surface), de très fines particules de spinelles de Al, Cr, Mn et Fe. La distribution des oxydes est schématisée à la figure 1.30, et les compositions correspondantes sont résumée au tableau 1.3 a).

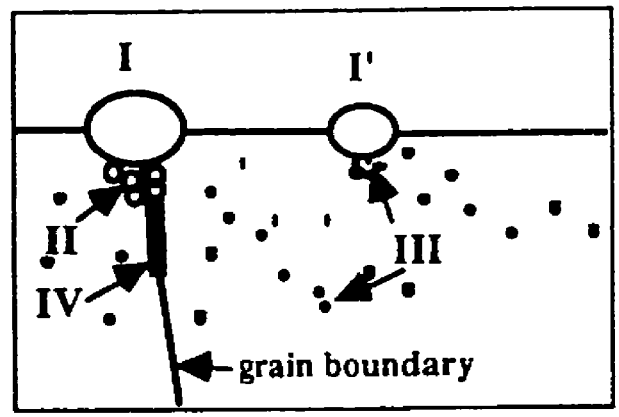


Figure 1.30 Coupe transversale schématisée de la distribution des oxydes près de la surface de l'acier recuit (Guttmann et al, 1995)

Tableau 1.3 Identification des oxydes observés près de la surface de l'acier recuit:
a) acier calmé à l'aluminium (Netter et al, 1987),
b) acier Ti-IF (Guttmann et al, 1995)

a)

Particle		Dew point (°C)		
Type	Size (µm)	— 40	— 10	+ 15
I	0.3 - 3	MnO	$Mn_3(PO_4)_2$	$(Mn,Fe)_3(PO_4)_2$
II	0.1 - 0.2	Cr, Mn, Fe, Al, V - spinels		
III	0.02 - 0.04	Al, Cr, Mn ,Fe - oxides		

b)

Particle		Dew point (°C)	
Type	Size (µm)	— 40	— 10
I	0.03 - 0.3	$MnSiO_3+SiO_2+Al_2O_3$	n.a.*
I'	0.03 - 0.3	$MnO+MnSiO_3+SiO_2+Al_2O_3$	
II	0.03	$(Mn,Fe)Cr_2O_4$ +Al, Si spinels	
III	0.01 - 0.03	Cr, Mn ,Fe (Si) spinels	
IV	0,06 thick	ribbon : Al, Si, Fe (Cr, Mn) spinels	

* n.a. : detailed nature and structure not analyzed

Guttmann et al (1995) ont observé une distribution d'oxydes encore plus complexe dans le cas du recuit (point de rosée = -40°C; T = 820°C, durée 30 secondes) d'aciers ultra bas carbone stabilisés au titane (Ti-IF). La figure 1.30 présente la distribution de ces particules, dont la nature est donnée au tableau 1.3 b). Les principales informations tirées de cette étude sont l'absence d'oxydes de titane près de la surface, ainsi que le fait que les oxydes présents en surface contiennent très peu d'aluminium et qu'ils ne présentent aucune trace de dissolution; ceci semble indiquer que certains modèles de l'effet du titane, basés sur la réduction des oxydes en surface, ne sont pas valides (voir 1.3.4.1).

Abe et Kanbara (1983) ont étudié l'influence de la recristallisation de substrats d'aciers calmés à l'aluminium et ultra bas carbone stabilisés au Ti (Ti-IF), sur les réactions interfaciales lors de la galvanisation (T_{Bain}= 460°C, 0.14% poids Al, 3 secondes d'immersion). Ils ont déterminé que ces aciers ont une réactivité équivalente à l'état non-recristallisé mais que, à l'état recristallisé, les aciers Ti-IF étaient plus réactifs. De plus, ces auteurs ont constaté que la réactivité Fe-Zn des aciers Ti-IF diminuait considérablement si le recuit de recristallisation était effectué à température plus élevée que nécessaire (≥ 800°C, comparativement à 770°C).

Nishimura et al (1992) ont étudié la réactivité d'aciers calmés à l'aluminium laminés à chaud, galvanisés dans les conditions suivantes: T_{Bain}= 450°C, 0.15 à 0.20% poids Al, 3 à 30 secondes d'immersion. Ces auteurs ont démontré que, pour une même rugosité, un

meulage mécanique après décapage chimique confère une plus grande réactivité fer-zinc à ces aciers qu'un électropolissage après décapage HCl. Ils en ont conclu que l'augmentation de la densité de défauts dans la zone déformée par le meulage (contraintes résiduelles), augmente la réactivité Fe-Zn en procurant une nombre plus élevé de sites actifs propices aux réactions, à la surface de l'acier.

Cette étude a été poursuivie par Nishimura et al (1994), qui ont observé que la réactivité fer-zinc était constante en fonction de la température de préchauffage (atmosphère réductrice) pour les aciers décapés chimiquement. Par contre, pour les aciers décapés mécaniquement, la réactivité était élevée pour de faibles températures de préchauffage, et diminuait avec l'augmentation de cette température.

CHAPITRE 2: ASPECTS EXPÉRIMENTAUX

2.1 Galvanisation à faible durée d'immersion

Tel que discuté en 1.3.2.2, la réaction de formation de la couche inhibitrice est très rapide. En effet, un taux élevé de consommation d'aluminium est observé durant la période de temps correspondant approximativement à la première seconde d'immersion. Par la suite, la vitesse de croissance diminue considérablement (fig.1.26). Rappelons aussi que cette cinétique est influencée par la température du zinc liquide, ainsi que par les teneurs en fer et en aluminium dissouts dans le bain (fig. 1.22 à 1.27).

Comme la couche inhibitrice semble se former durant la première seconde d'immersion, il est alors essentiel d'obtenir des données sur la cinétique de croissance lors des tout premiers instants de la réaction, c'est-à-dire pour des immersions de moins de 1 seconde.

Afin d'obtenir ces données, des échantillons d'acier calmé à l'aluminium (*A*luminum *K*illed-*D*rawing *Q*uality ou AKDQ) ont été galvanisés à l'aide du simulateur automatique de galvanisation du Centre de Technologie Noranda (Pointe-Claire, Québec). La composition de l'acier utilisé est donnée au tableau 2.1.

Les expériences ont été réalisées pour trois températures de zinc liquide (450, 465 et 480°C), deux différentes teneurs en aluminium dans le bain (0.10 et 0.20 % poids), ainsi que pour deux niveaux de fer dissout (saturé et sous-saturé).

Les temps d'immersion doivent couvrir la plus large gamme possible comprise entre 0 et 1 seconde. La limite inférieure de temps d'immersion pour le simulateur utilisé étant d'environ 0.6 seconde, l'intervalle de temps d'immersion étudié est compris entre environ 0.6 et 1 seconde.

Afin d'obtenir le plus d'information possible sans pour autant devoir produire une quantité faramineuse d'échantillons, une certaine stratégie expérimentale a été adoptée. Lors de la galvanisation d'un échantillon, la partie inférieure de ce dernier est la première qui pénètre dans le bain et la dernière à en ressortir. Si la vitesse d'entrée, le temps de maintien dans le bain et la vitesse de sortie de l'échantillon sont connus, il est alors possible de le diviser en zones de "temps d'immersion moyens", le plus court temps d'immersion se retrouvant à la partie supérieure de l'échantillon. La figure 2.1 illustre le type d'échantillon utilisé et indique les surfaces de "temps d'immersion moyens" en lesquelles il a été divisé.

Lors de la simulation, les échantillons d'acier ont subi un recuit à 800°C dans une atmosphère réductrice 5% H_2/N_2 , suivi d'une baisse de température afin que leur température soit égale à celle du bain lors de la galvanisation. Après l'immersion dans le

Tableau 2.1 Composition de l'acier utilisé lors des expériences de galvanisation à faible durée d'immersion (acier calmé à l'aluminium [AKDQ])

Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Ti
0.037 % poids	0.05	0.012	0.011	0.178	0.002	0.011	0.038	0.007	0.006	---

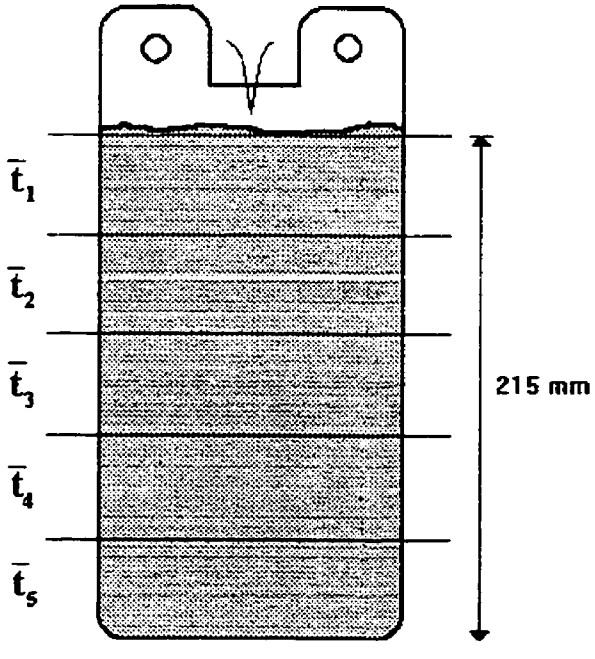


Figure 2.1 Échantillons utilisés lors des simulations de galvanisation (épaisseur ≈ 1 mm) avec les zones de temps moyens d'immersion correspondantes ("t_1"à "t_5")

bain de zinc liquide, chaque échantillon galvanisé a été essuyé et refroidi par des "couteaux" projetant de l'azote liquide sous pression.

Les échantillons galvanisés ont été classés en deux catégories correspondant à la teneur en fer du bain: les échantillons produits dans un bain *sous-saturé en fer*, et ceux obtenus par immersion dans un bain *saturé en fer*. Les tableaux 2.2 et 2.3 présentent respectivement les conditions expérimentales et les temps moyens d'immersion pour les échantillons immergés dans un bain sous-saturé en fer, tandis que les tableaux 2.4 et 2.5 fournissent les mêmes informations pour la série de simulations en bains saturés en fer.

2.2 Techniques de caractérisation et résultats expérimentaux

Les échantillons galvanisés ont été analysés avec cinq techniques différentes. Celles-ci sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par dispersion d'énergie (MDE), la diffraction des rayons-X (DRX), la spectroscopie des photoélectrons (SPE) ainsi que la spectrométrie par absorption atomique (SAA).

L'utilité de ces différentes techniques a tout d'abord été évaluée par l'étude d'échantillons produits dans un bain sous-saturé en fer. Puis, les techniques les plus performantes ont été utilisées afin d'obtenir de l'information sur la couche inhibitrice et sa cinétique de croissance et ce, pour les deux séries d'échantillons (sous-saturés et saturés en fer).

Tableau 2.2 Conditions expérimentales, bain sous-saturé en fer

Échantillon	% poids Al dans le bain	Température du bain (°C)	Temps d'immersion (maintien) (s)
PI-21	0,1	480	0,69
PI-22	0,1	480	0,67
PI-26	0,1	465	0,68
PI-27	0,1	465	0,69
PI-29	0,1	450	0,7
PI-30	0,1	450	0,68
PI-32	0,2	480	0,66
PI-34	0,2	480	0,69
PI-36	0,2	465	0,68
PI-35	0,2	465	0,69
PI-40	0,2	450	0,68
PI-41	0,2	450	0,69

Tableau 2.3 Temps moyens d'immersion, bain sous-saturé en fer

Échantillon	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	t_4 (s)	t_5 (s)
PI-21	0,72	0,77	0,83	0,88	0,93
PI-22	0,7	0,75	0,81	0,86	0,91
PI-26	0,71	0,76	0,82	0,87	0,92
PI-27	0,72	0,77	0,83	0,88	0,93
PI-29	0,73	0,78	0,84	0,89	0,94
PI-30	0,71	0,76	0,82	0,87	0,92
PI-32	0,69	0,74	0,8	0,85	0,9
PI-34	0,72	0,77	0,83	0,88	0,93
PI-36	0,71	0,76	0,82	0,87	0,92
PI-35	0,72	0,77	0,83	0,88	0,93
PI-40	0,71	0,76	0,82	0,87	0,92
PI-41	0,72	0,77	0,83	0,88	0,93

Tableau 2.4 Conditions expérimentales, bain saturé en fer

Échantillon	% poids Al dans le bain	Température du bain (°C)	Temps d'immersion (maintien) (s)
*PI-35	0,1	480	0,6
*PI-37	0,1	480	0,6
*PI-31	0,1	465	0,6
*PI-34	0,1	465	0,6
*PI-29	0,1	450	0,6
*PI-30	0,1	450	0,6
*PI-25	0,2	480	0,6
*PI-27	0,2	480	0,6
*PI-23	0,2	465	0,6
*PI-24	0,2	465	0,6
*PI-18	0,2	450	0,6
*PI-19	0,2	450	0,6
*PI-20	0,2	450	0,6

Tableau 2.5 Temps moyens d'immersion, bain saturé en fer

Échantillon	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	t_4 (s)	t_5 (s)
*PI-35	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-37	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-31	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-34	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-29	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-30	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-25	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-27	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-23	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-24	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-18	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-19	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86
*PI-20	0,63	0,69	0,74	0,8	0,86

2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Deux types d'observations au microscope électronique à balayage (MEB, de type JEOL 840) ont été effectuées sur les échantillons galvanisés: i) observation de coupes transversales et ii) observation de la surface supérieure de la couche inhibitrice après dissolution du revêtement de zinc solidifié sur cette dernière.

2.2.1.1 Observation de coupes transversales (MEB)

Ce type d'analyse consiste à regarder une coupe transversale d'un échantillon galvanisé afin d'observer la couche inhibitrice, qui est située à l'interface substrat-revêtement. Ces observations ont été effectuées afin de tenter de déterminer l'épaisseur de la couche en fonction des paramètres de galvanisation.

De petits morceaux de tôle (≈ 12.7 × 6.4 mm) ont été coupés au centre de chaque zone de temps moyen d'immersion. Ces morceaux ont été nettoyés et dégraissés par immersion dans un solvant organique (methyl-ethyl-ketone) soumis à des ultrasons pendant 10 minutes. Puis, les pièces ont été séchées par jet d'air et recouvertes d'une laque (*Valspar S9200-014 Gold Epoxy Enamel*), durcie au four à 204°C pendant 10 minutes. Cette laque a pour fonction de protéger la partie transversale des échantillons pendant les étapes de préparation subséquentes.

Après durcissement de la laque, les cinq pièces correspondant aux temps moyens d'immersion (t_1 à t_5) d'un même échantillon ont été empilées et montées dans la bakélite. Puis, les échantillons montés ont été polis avec une polisseuse automatique Incomet-4; les étapes de polissage, résumées ci-dessous, sont similaires à celles utilisées par Simard (1993).

Le polissage a tout d'abord été réalisé sur une table rotative (300 tours/min., pression de 3.5 lb/échantillon, durée: 1 minute) avec des papiers au carbure de silicium (SiC) #80 à #1200 lubrifiés à l'eau. Un papier #2400 lubrifié à l'alcool anhydre a ensuite été utilisé pour une période de 30 secondes, suivi d'un rinçage de l'échantillon avec le même liquide.

La vitesse et la pression de polissage ont ensuite été légèrement diminuées (120 tours/min., pression de 3 lb/échantillon) et un tissu de polissage Streurs PAN-W a été utilisé avec une suspension de particules d'alumine (6 microns), suivi d'un polissage à l'aide d'une suspension 1 micron sur un tissu DP-MOL. L'étape finale du polissage a été effectuée à la main avec une suspension de particules de diamant (¼ µm) dans de l'huile, sur un tissu DP-NAP.

Après polissage, les échantillons ont été attaqués avec une solution de 0.8 g d'acide picrique dissout dans 300 ml d'alcool iso-amylique et 40 ml d'eau déionisée, pour une

durée initiale de 30 secondes, suivie d'une ou plusieurs périodes de 10 secondes si nécessaire.

Les observations au MEB ont ensuite été réalisées pour des échantillons provenant de bains sous-saturés en fer, avec 0.10 et 0.20% poids Al. De plus, à titre de comparaison, certains échantillons galvanisés dans des bains de zinc pur ont été observés. La figure 2.2 montre la microstructure interfaciale typique de tels échantillons (0% Al, sous-saturé en fer, temps d'immersion ≈ 0.72 secondes), qui est constituée de phase(s) Fe-Zn.

Dans le cas des bains 0.10 et 0.20% Al, la couche inhibitrice s'est révélée être si mince que l'observation directe par MEB des coupes transversales n'a donné aucun résultat valable pour l'évaluation de l'épaisseur de l'intermétallique inhibiteur. En effet, l'épaisseur de la couche inhibitrice semble n'être que d'environ 100 nm (0.1 μm). Ceci, couplé au fait que le revêtement et le substrat ont des taux de dissolution très différents lors de l'attaque chimique, a rendu impossible l'observation de la couche. Vu la piètre qualité des micrographies obtenues, il a été jugé inutile de montrer, dans le présent mémoire, les coupes transversales pour les bains contenant de l'aluminium.

Plusieurs alternatives au MEB furent considérées pour l'observation et/ou la mesure de l'épaisseur de la couche inhibitrice. L'observation au MEB muni d'un canon à émission de champs (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* ou FEGSEM) ou au

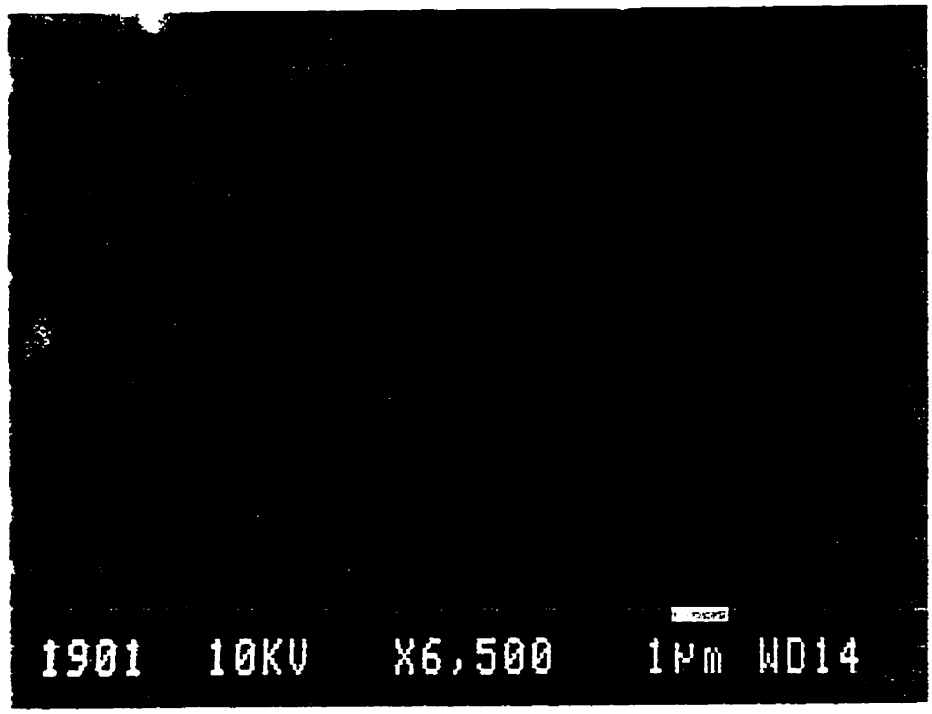


Figure 2.2 Coupe transversale, échantillon PI-8, 0% Al, bain sous-saturé en fer, temps d'immersion moyen ≈ 0.72 secondes (MEB)

microscope électronique à transmission (MET) furent considérées, mais ces deux techniques auraient demandé beaucoup de temps de préparation et de manipulation; elles ont donc été éliminées de la liste des méthodes envisageables.

La mesure de l'épaisseur de la couche par profil de composition Auger ou SPE a aussi été rejetée, ces méthodes nécessitant l'utilisation de standards de Fe_2Al_5 ou $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ d'épaisseur connue pour calibrer l'épaisseur pulvérisée avec le temps de pulvérisation entre chaque mesure de composition. De tels standards ne sont pas disponibles commercialement et leur préparation en laboratoire aurait été trop laborieuse pour être entreprise dans le câdre de cette étude.

Il a donc été décidé d'abandonner les tentatives de mesure de l'épaisseur de la couche inhibitrice en utilisant des coupes transversales.

2.2.1.2 Observation de la surface supérieure de la couche inhibitrice (MEB)

La surface supérieure de la couche inhibitrice peut être directement observée au MEB en dissolvant le revêtement Zn(Al) avec une solution qui attaque le zinc solide et les composés Fe-Zn, mais qui n'affecte pas l'intermétallique inhibiteur. Cette solution, qui est composée de 5 % volumique de H_2SO_4 et de 2 g/l de $NaAsO_2$ dans de l'eau déionisée, a

été utilisée par plusieurs auteurs (Haughton, 1953; Borzillo et Hahn, 1969; Tang et Adams, 1993) pour l'identification et l'étude de la couche inhibitrice.

Afin de déterminer le temps de dissolution nécessaire pour l'élimination complète du Zn et des composés Fe-Zn situés au-dessus de l'intermétallique inhibiteur, des essais de dissolution ont été effectués sur des surplus d'échantillons galvanisés provenant d'une étude antérieure. Le temps de dissolution est évidemment proportionnel à l'épaisseur du revêtement, mais comme cette dernière varie d'un échantillon à l'autre, il est important de déterminer une procédure de dissolution qui permet de dissoudre tout le Zn et les composés Fe-Zn sans pour autant prendre le risque d'une attaque de la couche inhibitrice.

Ces expériences ont permis de déterminer que le temps idéal de dissolution semble être la plus longue période de temps entre les deux possibilités suivantes: 120 secondes, ou trois fois le temps requis pour la fin du dégagement gazeux lors de la dissolution. Cette "fin du dégagement gazeux" survenait après environ 40 secondes pour la plupart des échantillons, mais pouvait prendre jusqu'à 100 secondes pour des revêtements plus épais. Des observations au MEB de la couche inhibitrice entre les différentes expériences de dissolution ont permis de constater que de tels temps de dissolution n'avaient aucun effet apparent sur la morphologie de l'intermétallique inhibiteur.

Une fois le temps de dissolution idéal déterminé, de petits échantillons (≈ 12.7 × 12.7 mm) ont été prélevés des tôles galvanisées dans des bains sous-saturés en fer. Une laque rouge protectrice (*Miccrostop*) a été appliquée sur une des faces et sur les arêtes de ces échantillons afin de ne dissoudre qu'un côté à la fois, rendant ainsi possible l'étude ultérieure de l'autre face après dissolution de la laque rouge par immersion dans de l'acétone. Les échantillons ont alors été soumis à la procédure de dissolution suivante:

1) Immersion dans la solution pour 40 secondes (ou le temps requis pour la fin du dégagement gazeux);

2) Rinçage au méthanol;

3) Nettoyage aux ultrasons dans un bécher de méthanol pendant 2 minutes;

4) Rinçage au méthanol et séchage au jet d'air;

5) Étapes 1) à 4) répétées deux autres fois, pour un temps total de dissolution de 120 secondes ou plus;

6) Entreposage dans une cloche sous vide contenant un désséchant (gel de silice);

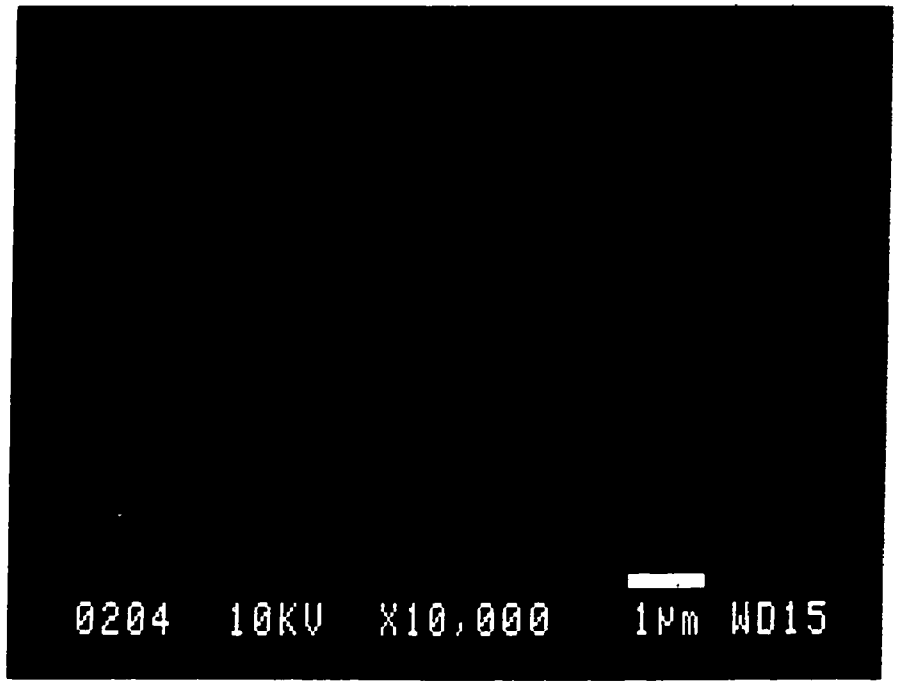
Comme les observations au MEB ne fournissent que des informations de nature qualitative, les échantillons n'ont pas tous systématiquement été préparés et observés. Cependant, les différences morphologiques entre les échantillons provenant de bains sous-saturés en fer contenant 0.10 et 0.20 % poids Al ont pu être observées.

La figure 2.3 a) montre une micrographie de la surface de l'échantillon PI-21 (sous-saturé en fer, 0.10 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.72 secondes) après dissolution du revêtement Zn(Al). On peut la comparer à la figure 2.3 b), où l'apparence de la surface de l'échantillon PI-32 (sous-saturé en fer, 0.20 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.69 secondes), après dissolution du zinc, peut être observée.

Cette dernière micrographie montre la morphologie typique de la couche inhibitrice Fe_2Al_5 ou $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$, tel qu'observé par Tang et Adams (1993). De petits crystaux d'environ 0.1 µm de diamètre semblent couvrir toute la surface de l'acier, avec des zones de particules un peu plus grosses, dont le diamètre peut aller jusqu'à 1 µm. Des spectres MDE qualitatifs ont confirmé la présence d'une quantité importante d'aluminium à la surface de l'échantillon. Ces résultats sont présentés et analysés en 2.2.2.

L'échantillon provenant d'un bain à 0.10% poids Al (figure 2.3 a)) ne présente pas la même morphologie. En effet, la surface de cet échantillon est d'apparence rugueuse et on y remarque l'absence de crystaux tels qu'observés à la surface de l'échantillon PI-32, galvanisé dans un bain à 0.20% Al. Une micrographie à plus faible grossissement de la même surface est présentée à la figure 2.4. Cette figure permet de constater que les crevasses à la surface de l'échantillon semblent être situées autour des joints de grains du substrat d'acier. Ceci, combiné aux résultats MDE (voir 2.2.2), semble indiquer que la surface observée aux figures 2.3 a) et 2.4 est en fait le substrat d'acier, présentant des

a)



b)

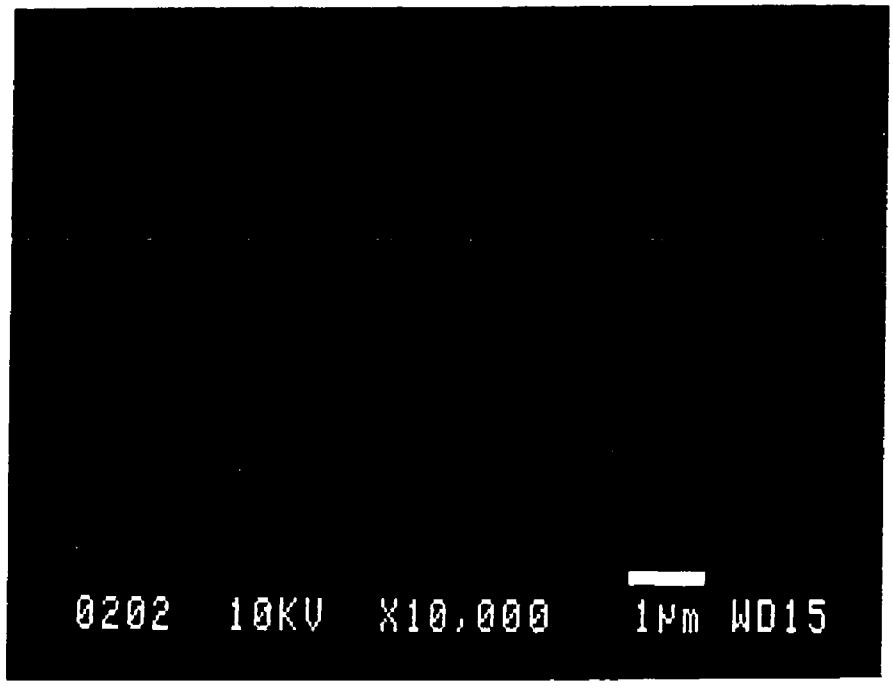


Figure 2.3 Surface d'échantillons après dissolution du revêtement Zn(Al):
a) Échantillon PI-21 (0.10 % Al, T_{bain} = 480°C, t_l = 0.72 s)
b) Échantillon PI-32 (0.20 % Al, T_{bain} = 480°C, t_l = 0.69 s)

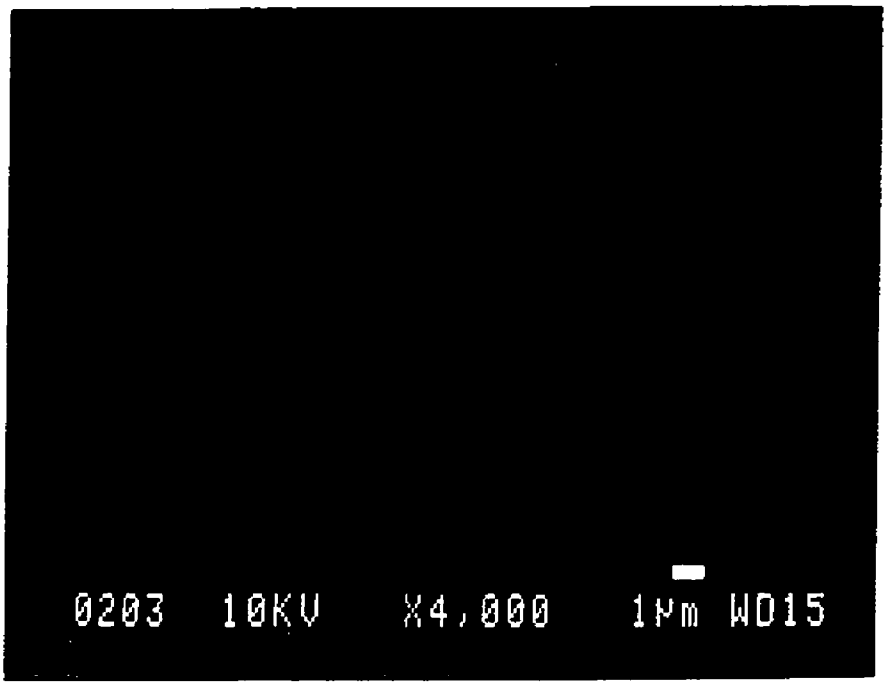


Figure 2.4 Surface d'échantillon après dissolution du revêtement Zn(Al):
Échantillon PI-21,
(0.10 % Al, T_{bain} = 480°C, t_1 = 0.72 s)
plus faible grossissement;

crevasses d'environ 1 μm de largeur à la surface près des joints de grains; ces dernières ont probablement été causées par la formation préférentielle de phases Fe-Zn aux joints de grains, ces composés ayant été dissouts en même temps que le Zn(Al) du revêtement. Comme la couche inhibitrice n'est pas continue pour des teneurs en aluminium de moins de 0.15% poids (Harvey et Mercer, 1973; Tang et Adams, 1993) et que le temps d'immersion est très faible (≈0.72 s), il est possible que l'intermétallique inhibiteur ne soit présent à la surface que sur certaines zones, et qu'il soit composé de très fines particules. Ceci rend très difficile son observation directe par microscopie électronique à balayage, où sa détection par MDE.

2.2.2 Microanalyse par dispersion d'énergie (MDE)

La microanalyse par dispersion d'énergie (MDE) consiste à détecter les rayons-X émis par l'intéraction d'un faisceau d'électrons avec les atomes d'un matériau que l'on désire analyser. Ces rayons-X ont une énergie caractéristique qui dépend de la nature des atomes bombardés. On peut donc identifier les atomes présents dans le solide et, après quelques corrections, déterminer les proportions relatives de chaque élément présent.

La profondeur de pénétration des électrons dépend de l'énergie du faisceau et est d'environ 1 μm pour un faisceau de 20 keV. Ceci signifie que le signal recueuilli par le

détecteur de rayons-X provient d'un volume de matière allant jusqu'à une profondeur d'environ 1 μm dans le matériau analysé.

Les limites de cette technique d'analyse pour l'étude de couches minces déposées sur des substrats sont donc évidentes. En effet, lorsque la substance à analyser est plus mince que la profondeur d'émission des rayons-X, comme c'est le cas pour la couche inhibitrice (≈0.1 μm), une partie du signal détecté provient du substrat. On obtient alors un spectre qui ne représente pas uniquement la couche inhibitrice, mais une combinaison de la couche et du substrat. Ainsi, même si l'aluminium n'est présent que dans l'intermétallique Fe_2Al_5 ou $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ et non dans le substrat, le signal de l'aluminium sera "noyé" par le signal du fer provenant de l'acier.

Les figures 2.5 et 2.6 présentent des exemples typiques de spectres MDE qualitatifs recueuillis sur des surfaces similaires à celles illustrées aux figures 2.3 et 2.4. L'énergie du faisceau d'électrons a été fixée à 10 keV dans le but de minimiser la profondeur de pénétration des électrons et donc de maximiser le signal de l'aluminium se retouvant dans l'intermétallique inhibiteur. On constate la présence d'un important pic d'aluminium pour l'échantillon provenant d'un bain à 0.20 % Al, tandis que le signal Al obtenu pour l'autre échantillon (bain 0.10 % Al) est beaucoup plus faible et se confond presque avec le bruit de fond.

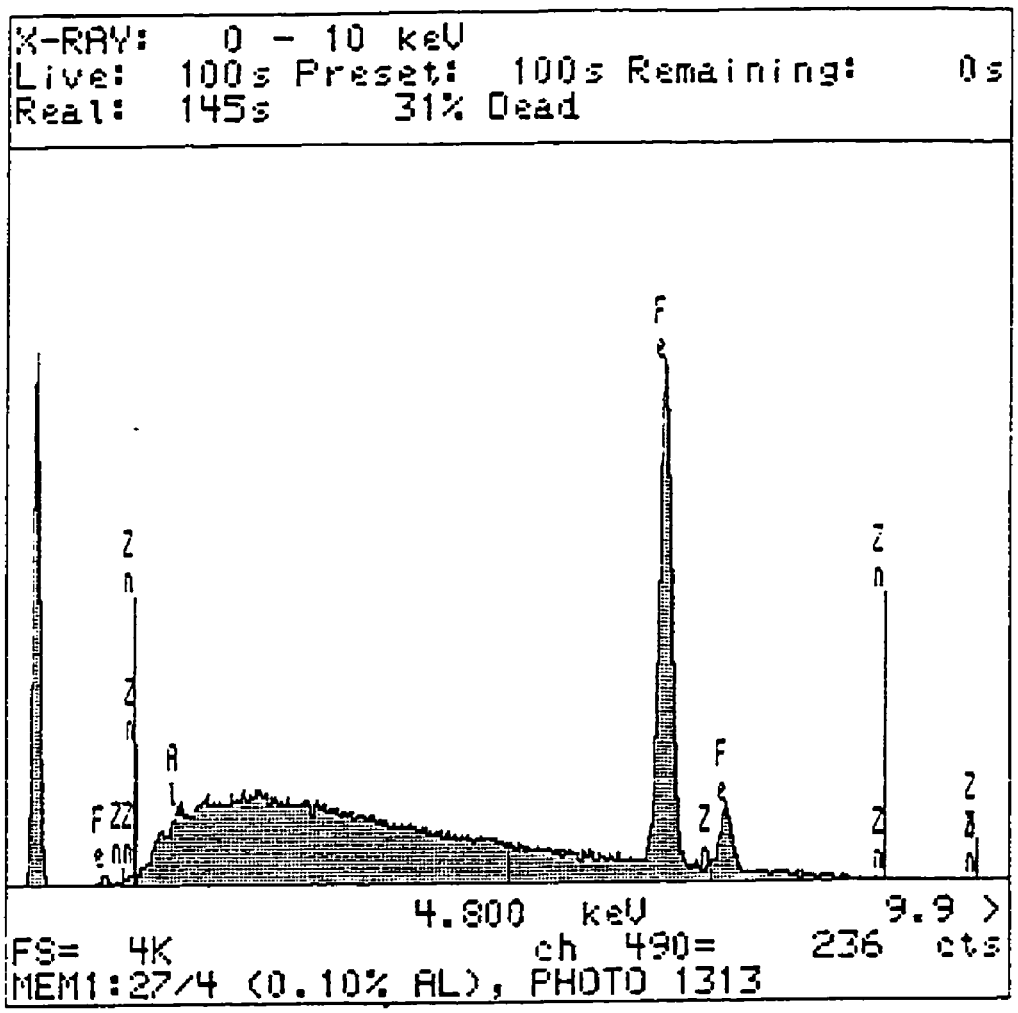


Figure 2.5 Spectre MDE qualitatif, échantillon PI-27 (bain sous-saturé en fer, 0.10 % Al, T_{bain} = 465°C, t_4 = 0.88 s)

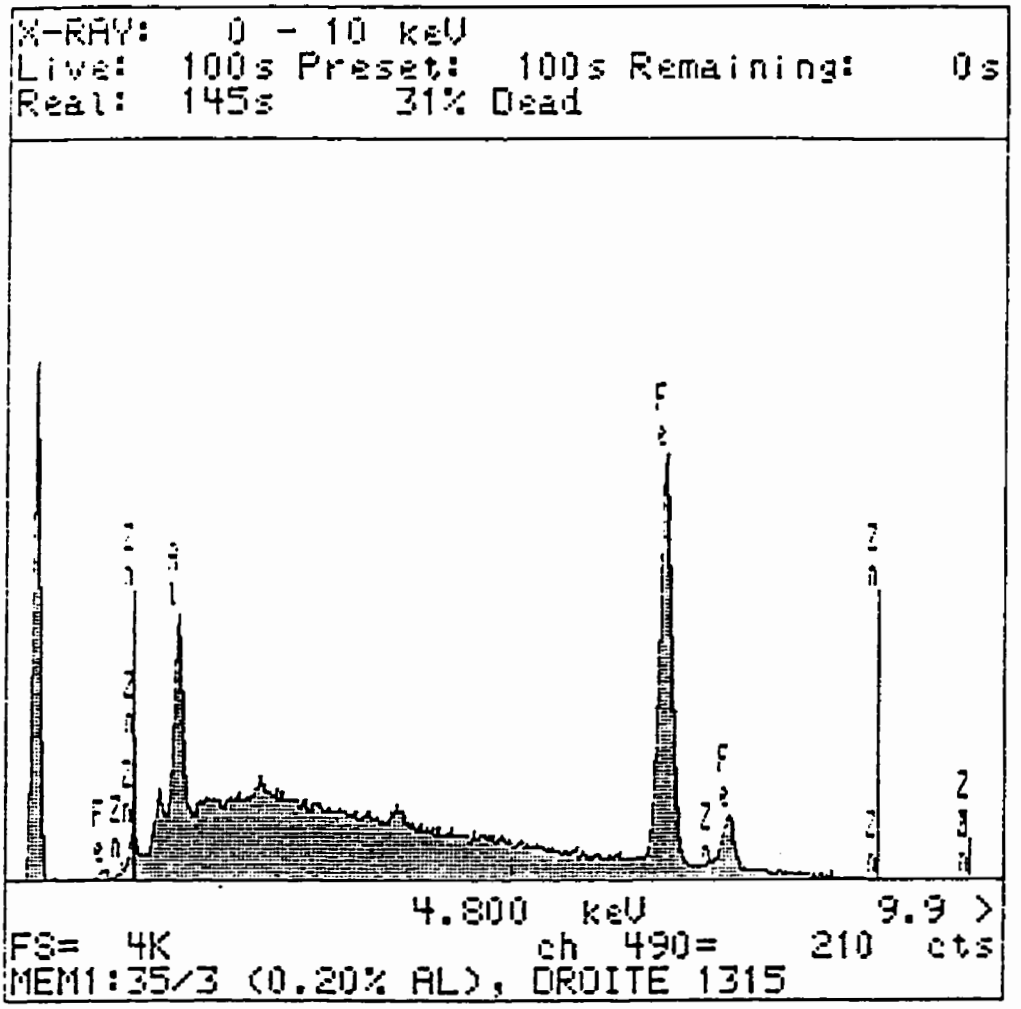


Figure 2.6 Spectre MDE qualitatif, échantillon PI-35 (bain sous-saturé en fer, 0.20 % Al, T_{bain} = 465°C, t_3 = 0.83 s)

Des analyses quantitatives ont été tentées sur des échantillons galvanisés pendant 6 secondes dans un bain à 0.20% poids Al. Deux analyses ont été effectuée au même endroit, mais avec des énergies de faisceau différentes (11 et 15 keV), dans le but de séparer les signaux provenant du substrat et de la couche intermétallique. Cependant, la minceur de la couche, même pour ces échantillons aux temps d'immersion un peu plus long, a confirmé le fait que cette technique n'était pas adéquate pour l'étude de la couche inhibitrice.

2.2.3 Diffraction des rayons-X (DRX)

Douze échantillons (bains sous-saturés en fer, 0.10 et 0.20 % Al) dont les revêtements Zn(Al) avaient été préalablement dissous ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons-X afin d'identifier le (ou les) composé(s) à l'interface acier-Zn(Al). À titre de comparaison et afin d'identifier d'éventuels pics n'appartenant pas à Fe_2Al_5 (ou $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$), des spectres DRX ont aussi été recueillis pour le substrat d'acier et pour le revêtement Zn(Al) lui-même. Les expériences de DRX ont été réalisées sur des échantillons (≈ 12.7 × 12.7 mm) fixés sur un porte-échantillon rotatif, à l'aide d'un diffractomètre à rayons-X utilisant des radiations CuKα et un monochromateur en graphite.

Les spectres de diffraction obtenus ont été dépouillés et les distances interplanaires (d) ainsi que les intensités relatives (I/I_{max}) des pics ont été comparées aux données de Chen et al (1990) sur Fe_2Al_5 et $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ (voir figures 2.7, 2.8 et 2.9). Les valeurs experimentales obtenues pour le substrat et le revêtement Zn(Al) sont présentées aux figures 2.10, 2.11 et 2.12.

Deux exemples typiques de résultats obtenus pour la diffraction des rayons-X sur les interfaces des échantillons galvanisés sont présentés aux figures 2.13 et 2.14. L'analyse de ces résultats indique clairement que les espaces interplanaires de l'échantillon PI-29-t_5, provenant d'un bain à 0.10% poids Al, ne correspondent pas à ceux de Fe_2Al_5 ou de $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ et que la majorité de ces pics sont caractéristiques du substrat d'acier. Dans le cas des échantillons produits dans un bain à 0.20% Al, de très faibles pics (moyenne de $I/I_{max} \approx 5\%$) correspondant à Fe_2Al_5 et $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ sont présents dans les spectres de tous les spécimens analysés, en plus des pics du substrat, qui sont les plus intenses. On arrive donc à détecter la présence de Fe_2Al_5 et/ou de $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ à la surface de ces échantillons, mais la très faible intensité des pics impose une limite certaine à la méthode. Il semble que la couche inhibitrice soit trop mince pour permettre une étude plus approfondie de la structure crystalline de l'intermétallique inhibiteur par la diffraction des rayons-X.

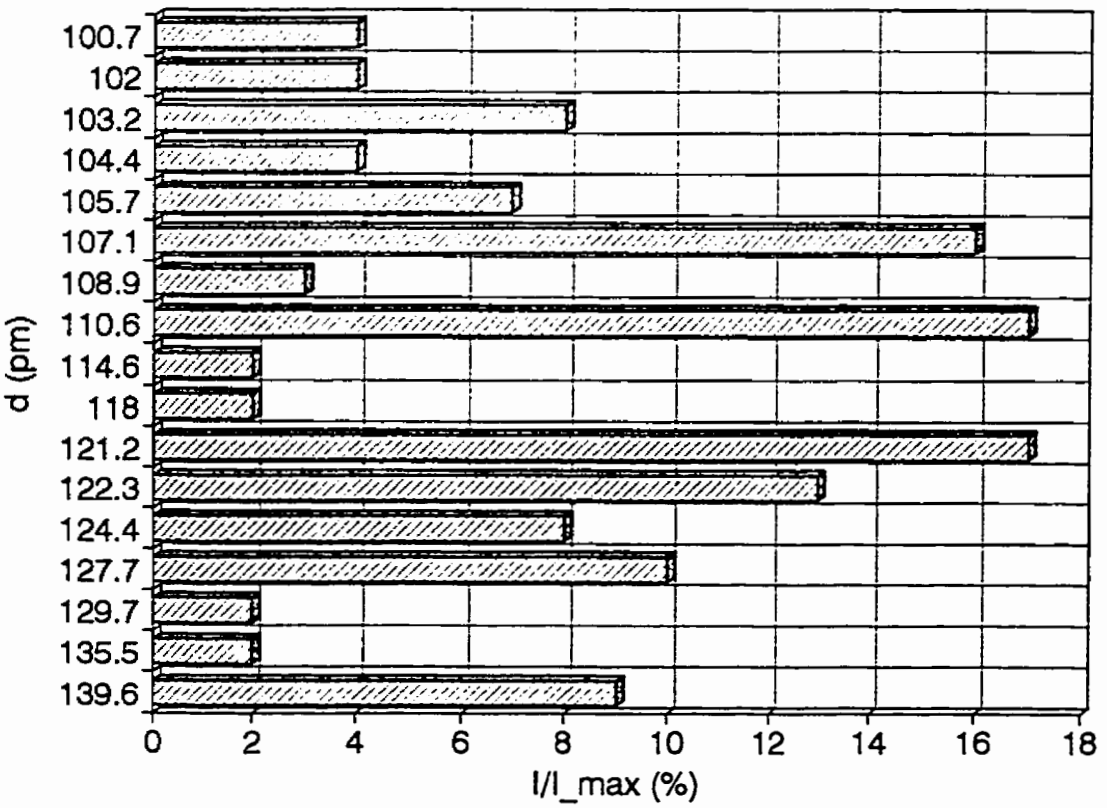


Figure 2.7 Espaces interplanaires et intensités relatives de Fe_2Al_5 pour $100.7 \leq d < 141.9$ (Chen et al, 1990)

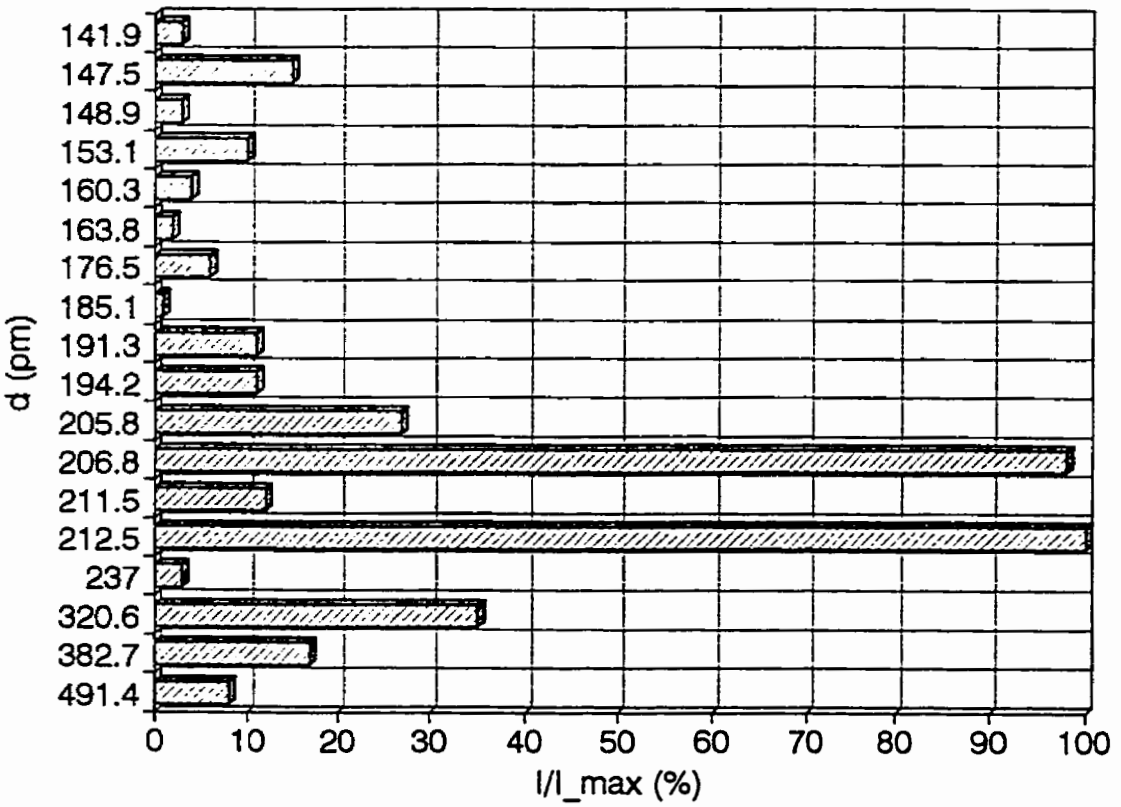


Figure 2.8 Espaces interplanaires et intensités relatives de Fe_2Al_5 pour d ≥ 141.9 (Chen et al, 1990)

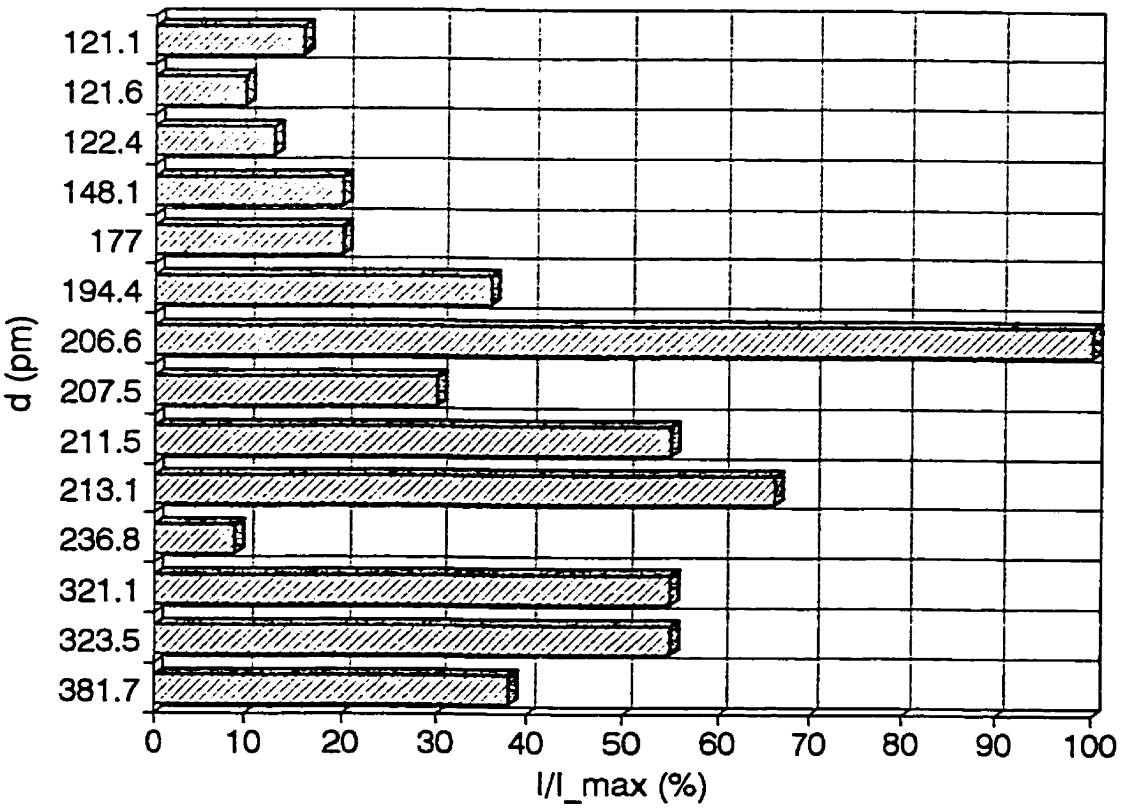


Figure 2.9 Espaces interplanaires et intensités relatives de $Fe_2Al_5Zn_x$ (Chen et al, 1990)

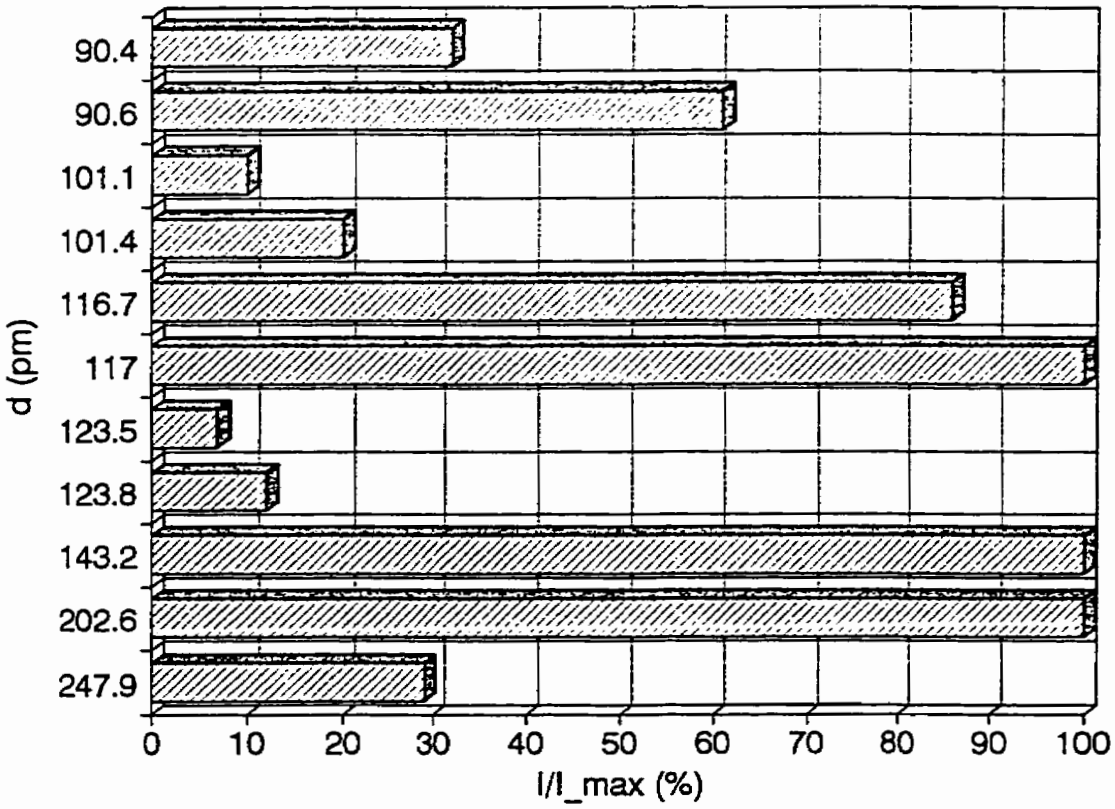


Figure 2.10 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du substrat d'acier

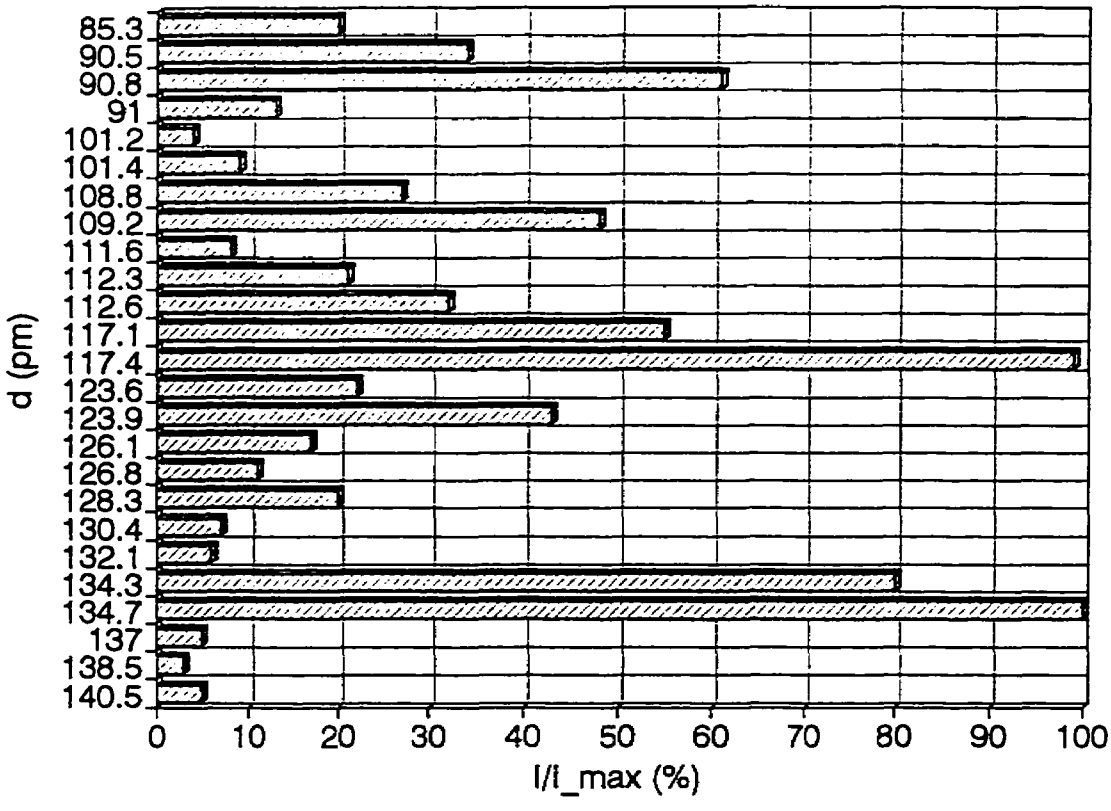


Figure 2.11 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du revêtement Zn(Al) pour $85.3 \leq d < 143.8$

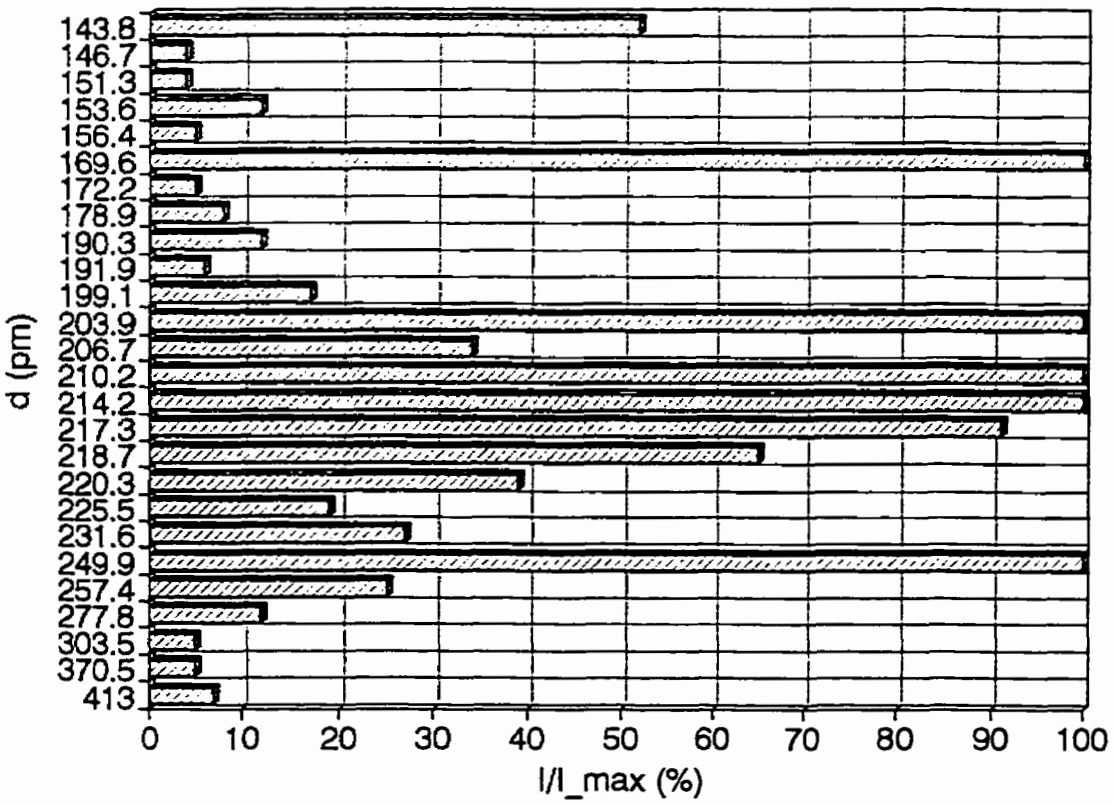


Figure 2.12 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux du revêtement Zn(Al) pour d > 143.8

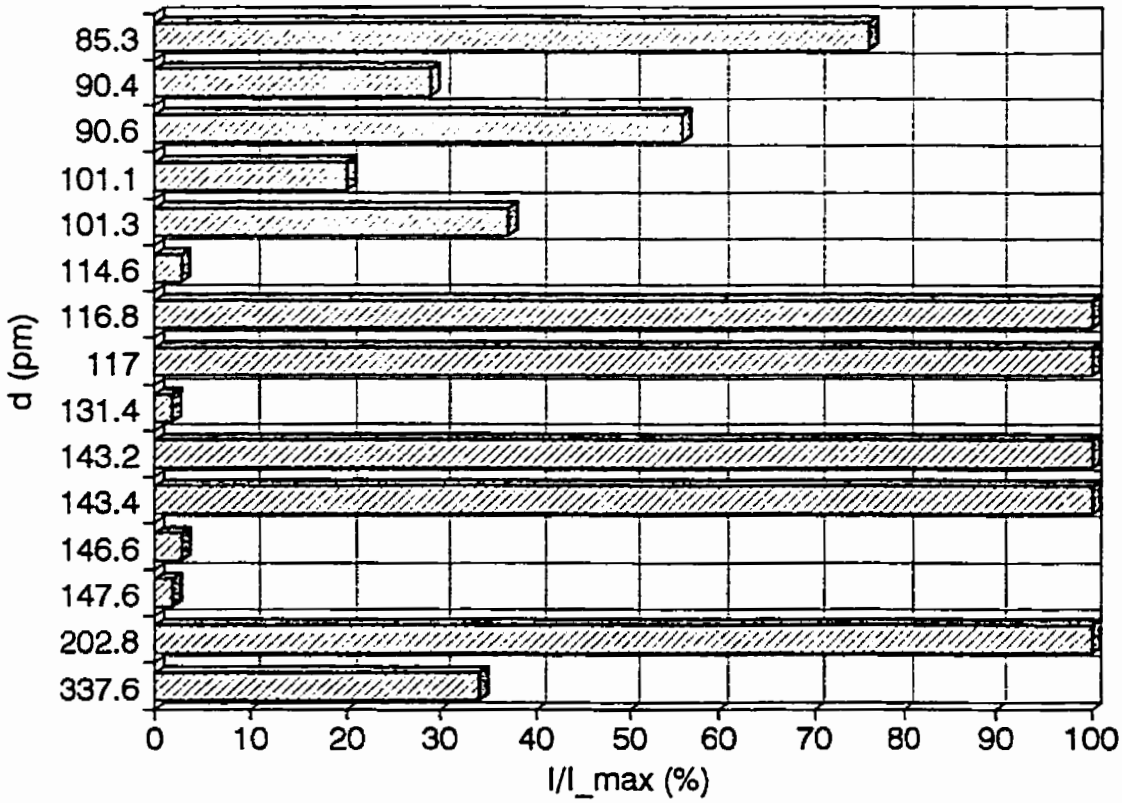


Figure 2.13 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux pour l'interface de l'échantillon PI-29-t_5 , (sous-saturé Fe, 0.10% Al, T_{bain} = 450°C, t_5 = 0.94 s)

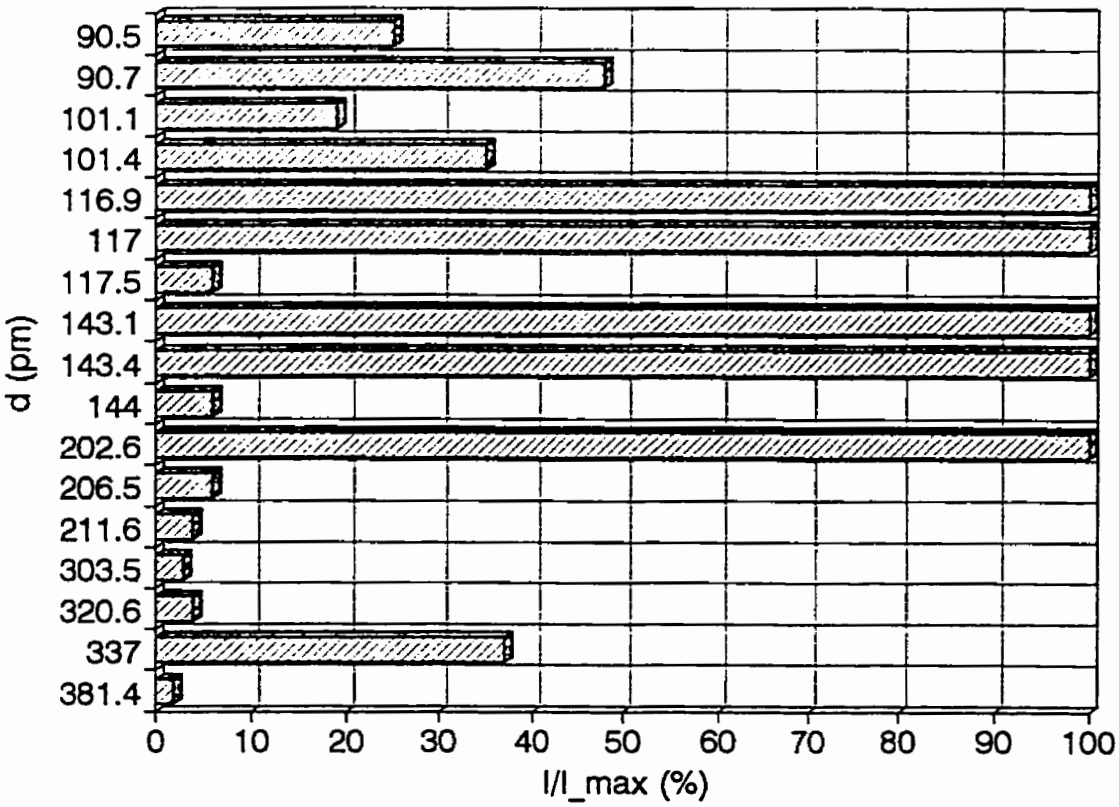


Figure 2.14 Espaces interplanaires et intensités relatives expérimentaux pour l'interface de l'échantillon PI-34-t_5 ,
(sous-saturé Fe, 0.20% Al, T_{bain} = 480°C, t_5 = 0.93 s)

2.2.4 Spectroscopie des photoélectrons (SPE)

La spectroscopie des photoélectrons a été choisie pour étudier la nature de la couche inhibitrice car cette technique d'analyse permet d'obtenir des renseignements sur la composition d'un solide à une profondeur maximale sous la surface allant de 0.5 à 3 nm (0.0005 à 0.003 μm), comparativement à ≈ 1 μm pour les analyses MDE. Comme l'épaisseur de la couche inhibitrice est estimée à environ 100 nm (0.1 μm), les avantages d'une telle technique sont évidents.

La spectroscopie des photoélectrons fait appel à un faisceau de rayons-X qui bombarde la surface d'un spécimen, dont les atomes émettent alors des photoélectrons dont l'énergie est caractéristique à chaque élément. Ces électrons "éjectés" sont captés par un détecteur, et le spectre du nombre de "comptes" en fonction de l'énergie des photoélectrons, tracé par un logiciel conçu à cet effet, peut être analysé pour identifier qualitativement les éléments présents à la surface de l'échantillon. Une analyse quantitative de ces spectres peut aussi être réalisée, celle-ci donnant le pourcentage atomique relatif des composants dans le volume analysé en surface.

Ce type d'analyse a été effectué pour les échantillons provenant de bains sous-saturés et saturés en fer, dont la teneur en aluminium était de 0.10 et 0.20% poids.

2.2.4.1 Échantillons galvanisés dans des bains sous-saturés en fer

De petits échantillons de tôle (≈ 12.7 × 12.7 mm) prélevés dans les zones de temps moyens d'immersion t_1 , t_3 et t_5 de chaque spécimen galvanisé en bain sous-saturé en fer (PI-21 à PI-41) ont été soumis à la procédure de dissolution des revêtements Zn(Al) et entreposés dans une cloche sous vide contenant un désséchant.

Trois séries de spectres SPE ont ensuite été recueillis à la surface des échantillons, pour une zone balayée de 2 × 3 mm: 1) sur la surface telle quelle, 2) après pulvérisation de la surface pendant 20 minutes avec un faisceau d'atomes d'argon et 3) pour quelques échantillons, après pulvérisation pendant 30 minutes (cumulatif, c'est-à-dire après 10 minutes de pulvérisation supplémentaires suivant l'étape précédente). Ces pulvérisations avaient pour but d'éliminer l'effet de contamination des couches supérieures de la surface, et d'ainsi améliorer la précision des mesures, en plus de fournir des informations quant à la nature des contaminants dans la couche inhibitrice.

Tout au long des sous-chapitres 2.2.4.1 et 2.2.4.2, des comparaisons seront faites entre les résultats des analyses SPE afin de déterminer l'effet de la teneur en fer et en aluminium dans le bain, ainsi que du degré de pulvérisation, sur ces données. Vu le grand nombre et la complexité des résultats, il est possible que les comparaisons effectuées provoquent une certaine confusion chez le lecteur. Cependant, toutes les comparaisons seront

résumées sous forme de tableaux et analysées au sous-chapitre 2.2.4.3, *Synthèse et analyse des comparaisons des résultats SPE*.

2.2.4.1.1 Pourcentages atomiques relatifs

Les résultats des analyses SPE quantitatives sans pulvérisation sont donnés aux tableaux 2.6 et 2.7, *résultats dont la précision est estimée à ±0.1% at*. Un exemple de spectre typique obtenu lors de ces mesures est présenté à la figure 2.15.

On constate tout d'abord que le volume analysé à la surface de la couche inhibitrice ne contient pas seulement du fer, de l'aluminium et du zinc. Les couches superficielles de l'intermétallique inhibiteur semblent contaminées par plusieurs éléments et ce, à des degrés différents. La présence des différents éléments contaminants peut être expliquée comme suit: l'oxygène (O) et l'azote (N) proviennent de l'air ambiant; le carbone (C) a sûrement pour origine le méthanol (CH_3OH) utilisé pour nettoyer la surface de la couche inhibitrice après la dissolution du revêtement Zn(Al); l'arsenic (As) provient indubitablement du $NaAsO_2$ contenu dans la solution de dissolution; le silicium (Si) doit provenir du gel de silice utilisé pour sceller la cloche sous vide où sont entreposés les échantillons, tandis que le cuivre (Cu) peut avoir été présent en tant qu'impureté dans le bain de zinc et/ou dans la solution de dissolution.

Tableau 2.6 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu
PI-29, t_1	1,66	-	0,42	20,87	1,88	28,32	44,31	2,32	0,21
PI-29, t_3	1,61	1,99	0,15	18,02	3,35	28,65	44,49	1,52	0,21
PI-29, t_5	1,64	3,06	0,84	19,91	1,41	25,57	46,41	0,98	0,16
PI-30, t_1	1,22	3,55	0,05	21,23	1,73	30,66	39,47	1,5	0,57
PI-30, t_3	1,83	1,31	0,33	20,94	3,26	28,18	42,01	2	0,11
PI-30, t_5	0,62	18,21	0,32	3,78	1,31	23,07	51,42	1,1	0,17
PI-26, t_1	2,34	1,84	0,32	22,06	1,95	27,5	42,68	1,19	0,09
PI-26, t_3	2,15	-	0,71	17,57	1,19	33,48	43,97	0,8	0,13
PI-26, t_5(p)	0,75	21,58	0,54	3,13	1,17	19,59	52,55	0,68	-
PI-26, t_5(f)	1,38	10,25	1,43	11,07	1,51	24,57	47,97	1,79	-
PI-27, t_1	1,95	2,08	0,33	29,02	3	30,46	31,63	1,32	0,19
PI-27, t_3	2,09	0,61	0,22	30,54	1,71	28,72	34,98	0,96	0,15
PI-27, t_5	0,65	16,94	1,22	8,6	-	22,71	47,5	2,13	0,23
PI-21, t_1	2,91	-	0,59	11,52	4,35	30,81	48,4	1,41	-
PI-21, t_3	2,67	-	1,24	17,72	2,82	28,45	45,08	2	-
PI-21, t_5	3,1	-	0,16	14,58	4,67	30,7	45,38	1,2	-
PI-22, t_1	2,76	-	0,77	15,34	2,42	27,64	49,45	1,6	-
PI-22, t_3	2,85	0,86	0,83	18,24	1,75	31,15	43,03	1,24	0,04
PI-22, t_5	4,09	-	0,09	11,66	2,11	25,27	53,87	2,87	-

(p): région pâle - (f): région foncée

Tableau 2.7 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu
PI-40, t_1	1,2	10,34	0,22	18,17	1,14	27,74	39,54	1,32	0,32
PI-40, t_3	1,14	10,18	0,22	14	2,61	32,07	38,68	0,84	0,25
PI-40, t_5	1,53	17	0,22	2,72	2,19	22,23	52,54	1,56	-
PI-41, t_1	0,9	10,63	0,09	7,29	6	35,99	38,87	-	0,2
PI-41, t_3	0,81	10,77	0,32	12,77	3,04	29,96	41,18	1	0,13
PI-41, t_5	0,73	22,79	0,32	3,79	-	21,82	49,61	0,71	0,21
PI-36, t_1	1,24	12,09	0,27	16,89	0,34	26,7	41,42	0,81	0,23
PI-36, t_3	1,27	9,15	0,32	15,68	0,9	29,07	42,16	1,24	0,19
PI-36, t_5	0,48	25,2	0,57	1,56	-	16,79	54,25	0,91	0,23
PI-35, t_1	0,97	10,65	0,11	12,84	2,65	33,32	38,66	0,47	0,32
PI-35, t_3	1,1	9,8	0,34	15,38	3,6	32,11	36,34	1,02	0,29
PI-35, t_5	0,54	16,76	0,2	7,06	2,44	27,7	44,47	0,75	0,07
PI-32, t_1	1,53	8,03	0,64	15,61	2,51	29,4	40,92	1,18	0,17
PI-32, t_3	1,74	8,68	0,5	16,67	-	27,93	43,45	0,9	0,11
PI-32, t_5	0,38	24,76	0,23	1,3	1,14	19,21	52,85	-	0,12
PI-34, t_1	1,57	8,29	0,54	14,72	1,52	32,1	40,32	0,77	0,16
PI-34, t_3	1,8	6,49	0,47	18,68	1,96	28,65	40,98	0,88	0,07
PI-34, t_5	0,18	6,19	-	1,72	16,84	43,1	31,97	-	-

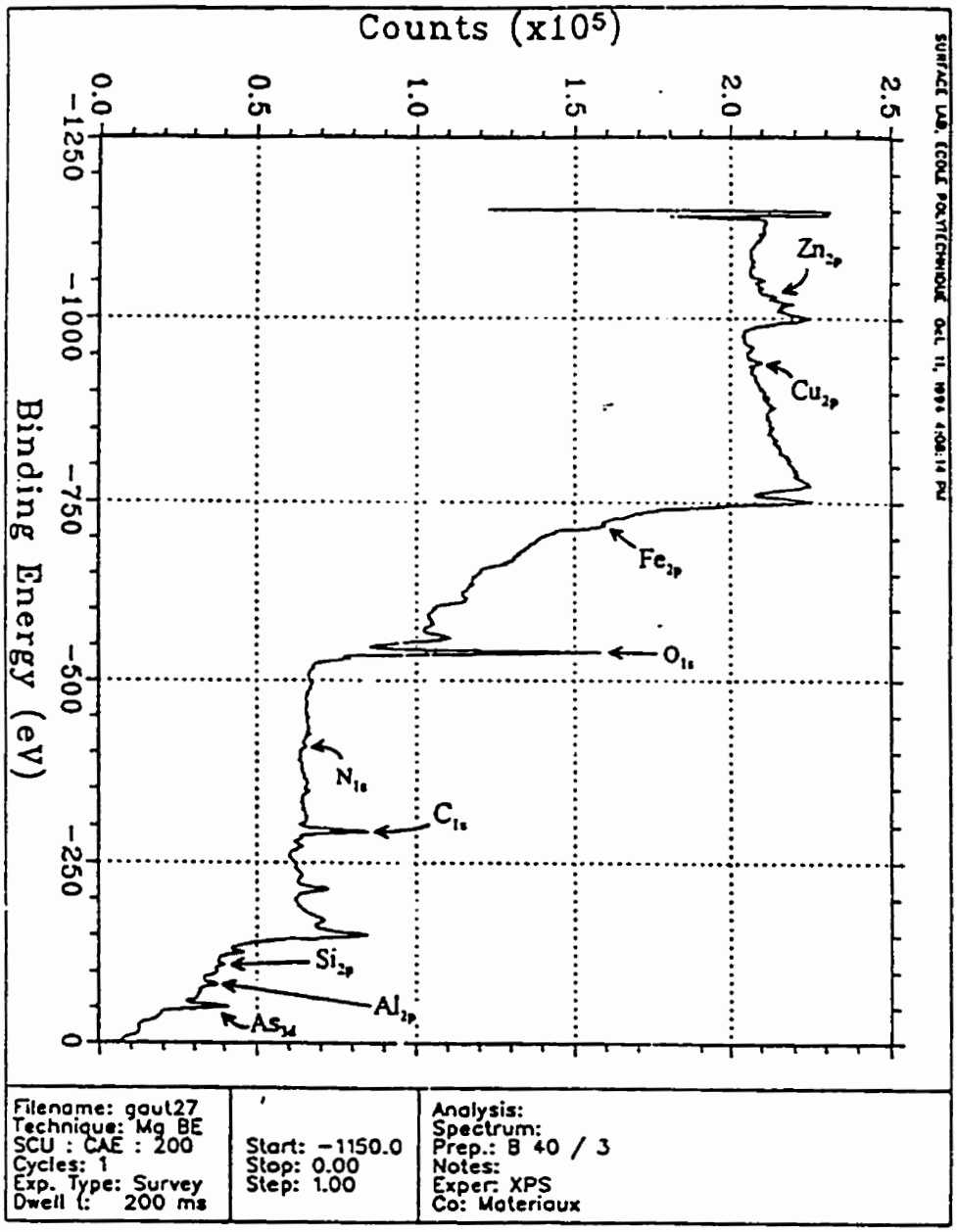


Figure 2.15 Spectre SPE typique, survol sans pulvérisation, échantillon PI-40-t_3 (sous-saturé en Fe, 0.20% Al, T_{bam} = 450°C, t_3 = 0.82 s)

Les tableaux 2.6 et 2.7 montrent clairement que l'oxygène, le carbone et l'arsenic sont présents en proportions beaucoup plus importantes que les autres éléments et que les pourcentages de cuivre et d'azote sont plus ou moins constants pour chacune des deux séries d'échantillons. La teneur en silicium est d'environ 2% atomique en moyenne, avec des pointes allant jusqu'à 16% pour certains spécimens. On note aussi que la teneur en aluminium, pour un échantillon donné, a tendance à être minimale pour le temps moyen d'immersion t_3 et maximale pour t_5 .

Une comparaison entre les pourcentages relatifs obtenus pour les séries galvanisées respectivement en bains à 0.10 et 0.20% Al (tableaux 2.6 et 2.7) montre que les concentrations d'aluminium et de cuivre sont généralement plus élevées pour les échantillons provenant de bains à 0.20% Al, tandis que les proportions de Fe, Zn, As, O et N sont plus faibles; les teneurs en silicium et en carbone sont, quant à elles, similaires pour les deux séries.

Dans le but de réduire ou d'éliminer l'effet des contaminants, une pulvérisation à l'aide d'un faisceau d'argon a été effectuée sur ces échantillons. Pour chaque échantillon, une première pulvérisation d'une durée de 20 minutes à tout d'abord été réalisée, suivie d'une analyse SPE. Puis, quelques spécimens ont de nouveau été pulvérisés pendant 10 minutes et réanalysés. Les résultats quantitatifs obtenus sont présentés aux tableaux 2.8, 2.9 et 2.10.

Tableau 2.8 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar
PI-29, t_1	22,95	9,57	1,31	22,36	1,8	6,76	31,94	-	0,21	3,1
PI-29, t_3	16,08	12,88	0,59	19,17	1,55	6,39	40,89	-	0,29	2,16
PI-29, t_5	35	11,31	1,48	13,43	-	14	20,31	-	0,08	4,39
PI-30, t_1	21,82	15,07	0,45	13,44	-	5,94	40,82	-	0,56	1,9
PI-30, t_3	20,76	11,39	1	24,24	1,22	7,61	31,1	-	0,24	2,45
PI-30, t_5	13,41	24,76	1,2	8,87	-	5,6	41,42	-	-	4,76
PI-26, t_1	56,79	6,49	0,24	5,48	-	25,06	4,18	-	-	1,77
PI-26, t_3	24,87	8,44	1,29	24,31	0,7	11,16	26,07	-	0,17	3,01
PI-26, t_5	53,4	9,02	1,27	4,57	-	16,58	9,73	-	-	5,41
PI-27, t_1	22,28	8,54	1,2	31,11	1,17	11,74	20,29	-	0,24	3,43
PI-27, t_3	32,23	9,77	1,17	22,29	0,86	8,9	21,01	-	0,16	3,61
PI-27, t_5	10,66	18,07	2,41	14,95	-	8,27	40,51	-	-	5,15
PI-21, t_1	18,82	9,54	1,22	13,29	1,9	13,43	38,97	-	0,2	2,65
PI-21, t_3	49,22	4,81	1,66	14,75	-	12,07	12,73	-	-	4,74
PI-21, t_5	37,26	4,29	0,65	20,1	2,4	5,13	26,98	-	0,06	3,15
PI-22, t_1	21,95	10,71	1,33	17,76	1,06	9,68	33,73	-	0,19	3,6
PI-22, t_3	24,21	8,62	1,56	24,7	0,32	14,22	22,39	-	0,15	3,84
PI-22, t_5	44,63	4,57	0,24	9,31	-	12,67	26,26	-	0,17	2,15

Tableau 2.9 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar
PI-40, t_1	2,88	35,22	0,2	5,11	-	8,37	44,89	-	0,09	3,24
PI-40, t_3	22,39	36,28	0,42	2,44	-	17,05	18,17	-	-	3,22
PI-40, t_5	55,68	9,34	0,39	3,33	-	11,83	16,43	-	-	2,98
PI-41, t_1	3	38,47	0,2	5,12	-	6,59	43,22	-	0,12	3,29
PI-41, t_3	4,97	31,65	0,31	4,82	0,38	6,97	48,05	-	0,13	2,72
PI-41, t_5	2,85	32,22	0,94	1,08	-	3,48	53,78	-	0,1	5,54
PI-36, t_1	4,19	31,26	0,33	6,15	-	7,39	47,35	-	0,09	3,25
PI-36, t_3	13,76	34,57	0,54	5,36	-	9,55	32,71	-	0,03	3,47
PI-36, t_5	2,05	35,46	0,58	1,31	-	2,16	54,14	-	0,06	4,24
PI-35, t_1	5,89	36,81	0,48	6,13	-	7,3	39,39	-	0,09	3,91
PI-35, t_3	20,52	35,24	0,61	3,39	-	12,09	24,53	-	-	3,64
PI-35, t_5	3,13	34,81	0,46	3,5	-	6,12	48,43	-	0,1	3,47
PI-32, t_1	7,22	28,31	0,8	13,22	-	9,27	37,44	-	-	3,75
PI-32, t_3	8,89	28,13	0,65	11,13	-	9,16	38,47	-	0,07	3,51
PI-32, t_5	2,36	33,21	0,48	1,26	-	5,89	51,59	-	-	5,21
PI-34, t_1	4,25	28,19	0,59	10,25	-	5,07	45,16	-	-	3,49
PI-34, t_3	9,95	26,08	0,75	15,61	-	8,77	35,38	-	-	3,47
PI-34, t_5	4,54	30,44	0,21	1,7	6,03	16,43	38,21	-	0,05	2,39

Tableau 2.10 Analyse SPE quantitative, 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, *0.10* et 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar
PI-22, t_1	*26,11*	*8,99*	*0,99*	*15,15*	*0,31*	*17,84*	*27,44*	-	-	*3,18*
PI-40, t_1	3,07	37,44	0,18	4,41	-	8,53	43,25	-	-	3,12
PI-41, t_3	5,32	35,03	0,27	4,1	-	3,18	48,55	-	0,11	3,45
PI-41, t_5	3,26	35,94	0,42	1,18	-	5,17	48,66	-	-	5,37
PI-36, t_1	10,4	34,86	0,5	4,36	-	9,67	36,26	-	-	3,96
PI-36, t_3	13,86	36,86	0,67	4,14	-	8,69	31,37	-	-	4,41
PI-36, t_5	3,2	35,15	0,44	1,35	-	5,51	49,84	-	-	4,51
PI-35, t_1	4,5	36,09	0,38	5,43	-	5,98	43,93	-	0,05	3,65
PI-35, t_3	14,32	36,81	0,73	2,3	-	8,32	33,55	-	0,07	3,89
PI-35, t_5	3,3	36,25	0,34	3,11	-	9,22	44,17	-	0,08	3,53
PI-32, t_1	7,8	31,14	0,69	10,81	-	8,28	37,45	-	-	3,83
PI-32, t_3	8,4	29,21	0,61	10,78	-	7,37	40,06	-	-	3,56
PI-32, t_5	65,43	14,91	1	-	-	12,22	-	-	-	6,44
PI-34, t_3	10,73	29,17	0,84	14,25	-	6,74	34,64	-	-	3,63
PI-34, t_5	2,32	34,81	0,29	1,98	2,4	8,41	45,91	-	0,09	3,79

Tout d'abord, on constate que, dans le cas des échantillons galvanisés dans un bain à 0.10% poids Al, les proportions relatives de Fe, Al et Zn sont plus élevées après 20 minutes de pulvérisation (tableau 2.8) que lors de mesures sur la surface telle quelle (tableau 2.6). On remarque aussi que les pourcentages de carbone et d'oxygène diminuent avec la pulvérisation, la teneur en carbone étant généralement réduite dans des proportions plus importantes que celle de l'oxygène. De plus, on constate que l'azote est complètement éliminé par 20 minutes de pulvérisation, que la teneur en Si est généralement diminuée de moitié ou réduite à zéro, et que la variation, avec la pulvérisation, des proportions d'arsenic et de cuivre n'est pas clairement définie. En effet, les pourcentages relatifs de ces éléments augmentent, restent constants ou diminuent avec la pulvérisation, d'un échantillon à l'autre. Quant à la présence du nouveau contaminant qu'est l'argon (Ar), celle-ci est due au bombardement avec le faisceau d'atomes d'argon qui sert à la pulvérisation proprement dite. Cet élément est présent à la surface de tous les échantillons pulvérisés.

Pour ce qui est du seul échantillon de cette série (0.10% poids Al) pulvérisé pendant 30 minutes (tableau 2.10), il semble que les teneurs en Fe et C aient augmenté sensiblement après ces 10 minutes supplémentaires de pulvérisation. Tous les autres éléments ont quant à eux vu leur teneur quelque peu réduite. Cependant, un seul échantillon n'étant pas suffisant pour déterminer de façon précise l'effet d'une pulvérisation plus poussée dans le cas des spécimens de la série "0.10% Al", il est possible que ces résultats ne soient pas

complètement représentatifs de la composition, à cette profondeur sous la surface, des échantillons de cette série.

Dans le cas des échantillons galvanisés dans des bains à 0.20% poids Al (tableaux 2.7 et 2.9), on remarque que 20 minutes de pulvérisation ont un effet similaire à celui observé pour la série "0.10% poids Al" dans le cas de Fe, Al, Zn, C et N; que l'arsenic, le silicium et le cuivre voient leur teneur diminuer et que l'effet de la pulvérisation sur l'oxygène varie d'un spécimen à l'autre.

Une plus grande quantité d'échantillons ont subi une pulvérisation de 30 minutes dans cette série comparativement à la précédente. La comparaison des résultats obtenus pour ces analyses (tableau 2.10) avec les données pour 20 minutes de pulvérisation (tableau 2.9) montre que les teneurs en fer en en aluminium sont un peu plus importantes après 30 minutes de bombardement à l'argon; que Si, Cu et As voient leurs proportions respectives diminuer un peu; que le niveau d'azote reste nul, et que les pourcentages de Zn, C et O augmentent ou diminuent selon l'échantillon analysé.

Si l'on compare maintenant les analyses des échantillons pulvérisés pendant 20 minutes pour, respectivement, les bains à 0.10 et 0.20% Al (tableaux 2.8 et 2.9), on remarque que les spécimens provenant de bains à 0.20% Al présentent des teneurs en aluminium plus élevées que ceux galvanisés en bains à 0.10% Al, tandis que les pourcentages de Fe, Zn,

As, Si et C sont plus faibles. On constate aussi que l'azote est complètement éliminé dans les deux cas, et que l'influence de la composition en aluminium du bain sur le pourcentage de cuivre après 20 minutes de pulvérisation est moins claire, la proportion de Cu pouvant être plus faible ou plus élevée lorsque l'on compare deux échantillons équivalents, respectivement galvanisés dans des bains à 0.10 et 0.20% Al.

Les mêmes remarques sont valides pour la comparaison des échantillons pulvérisés pendant 30 minutes dans des bains à teneurs en aluminium différentes (tableau 2.10), sauf pour le cas du pourcentage de cuivre, qui est dans ce cas similaire pour les deux séries (0.10 et 0.20% Al). Il faut cependant retenir que, comme cité plus haut, un seul échantillon de la série 0.10% Al a été pulvérisé 30 minutes; les comparaisons peuvent alors ne pas être très significatives dans ce cas précis.

2.2.4.1.2 Rapports atomiques des éléments

Comme les proportions *relatives* de Fe, Al et Zn sont les renseignements les plus importants dans le cadre de la présente étude, les rapports atomiques Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn ont été calculés d'après les pourcentages atomiques des tableaux 2.6 et 2.7. Les résultats de ces calculs sont présentés aux tableaux 2.11 et 2.12.

Tableau 2.11 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al

Échantillon	Fe/Al	Al/Zn	Fe/Zn
PI-29, t_1	-	-	3,95
PI-29, t_3	0,81	13,27	10,73
PI-29, t_5	0,54	3,64	1,95
PI-30, t_1	0,34	71	24,4
PI-30, t_3	1,4	3,97	5,55
PI-30, t_5	0,03	56,91	1,94
PI-26, t_1	1,27	5,75	7,31
PI-26, t_3	-	-	3,03
PI-26, t_5 (p)	0,04	39,96	1,39
PI-26, t_5 (d)	0,14	7,17	0,97
PI-27, t_1	0,94	6,3	5,91
PI-27, t_3	3,43	2,77	9,5
PI-27, t_5	0,04	13,89	0,53
PI-21, t_1	-	-	4,93
PI-21, t_3	-	-	2,15
PI-21, t_5	-	-	19,38
PI-22, t_1	-	-	3,58
PI-22, t_3	3,31	1,04	3,43
PI-22, t_5	-	-	45,44

(p): région pâle - (f): région foncée

Tableau 2.12 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, survol sans pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al

Échantillon #	Fe/Al	Al/Zn	Fe/Zn
PI-40, t_1	0,12	47	5,45
PI-40, t_3	0,11	46,27	5,18
PI-40, t_5	0,09	77,27	6,96
PI-41, t_1	0,09	118,11	10
PI-41, t_3	0,08	33,66	2,53
PI-41, t_5	0,03	71,22	2,28
PI-36, t_1	0,1	44,78	4,59
PI-36, t_3	0,14	28,59	3,97
PI-36, t_5	0,02	44,21	0,84
PI-35, t_1	0,09	96,82	8,82
PI-35, t_3	0,11	28,82	3,24
PI-35, t_5	0,03	83,8	2,7
PI-32, t_1	0,19	12,55	2,39
PI-32, t_3	0,2	17,36	3,48
PI-32, t_5	0,02	107,65	1,65
PI-34, t_1	0,19	15,35	2,91
PI-34, t_3	0,28	13,81	3,83
PI-34, t_5	0,03	-	-

Pour le Fe_2Al_5 stoechiométrique, le rapport atomique Fe/Al est de 0.4, tandis que pour le composé $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ avec $0.5 < x < 0.8$, le rapport Fe/Al varie de 0.44 à 0.48, Al/Zn est compris entre 5.25 et 9 et Fe/Zn est dans la gamme de rapports allant de 2.5 à 4. Une comparaison de ces rapports avec ceux obtenus d'après les analyses SPE quantitatives montre que les rapports expérimentaux ne correspondent ni à Fe_2Al_5 , ni à $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$.

En effet, les rapports obtenus pour la série galvanisée en bain à 0.10% poids Al varient de façon irrégulière autour des gammes de rapports théoriques cités ci-haut. Dans le cas de la série "0.20% poids Al", le rapport Fe/Al expérimental est trop faible, Al/Zn est trop élevé et les valeurs de Fe/Zn, même si plusieurs sont dans la gamme désirée, peuvent être soit trop faibles, soit trop élevées. Il est probable que les très importantes teneurs en contaminants dans le volume d'analyse, notamment As, C et O, soient une source d'erreur considérable pour les calculs des rapports Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn.

Les rapports Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn pour les séries 0.10 et 0.20% Al après pulvérisation sont donnés aux tableaux 2.13, et 2.14. Pour la série 0.10% Al (tableau 2.13), les rapports Fe/Al et Fe/Zn obtenus sont plus élevés que les rapports théoriques pour une pulvérisation de 20 ou 30 minutes, tandis que la majorité des rapports Al/Zn sont dans la gamme recherchée (les autres étant plus élevés).

Tableau 2.13 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, 20 et 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.10% poids Al

	Pulvérisation 20 min.			*Pulvérisation 30 min.*		
Échantillon	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**
PI-29, t_1	2,4	7,31	17,52			
PI-29, t_3	1,25	21,83	27,25			
PI-29, t_5	3,1	7,64	23,65			
PI-30, t_1	1,45	33,49	48,49			
PI-30, t_3	1,82	11,39	20,76			
PI-30, t_5	0,54	20,63	11,18			
PI-26, t_1	8,75	27,04	236,63			
PI-26, t_3	2,95	6,54	19,28			
PI-26, t_5	5,92	7,1	42,05			
PI-27, t_1	2,61	7,12	18,57			
PI-27, t_3	3,3	8,35	27,55			
PI-27, t_5	0,59	7,5	4,42			
PI-21, t_1	1,97	7,82	15,43			
PI-21, t_3	10,23	2,9	29,65			
PI-21, t_5	8,68	6,6	57,32			
PI-22, t_1	2,05	8,05	16,5	2,9	9,08	26,37
PI-22, t_3	2,81	5,53	15,52			
PI-22, t_5	9,77	19,04	185,96			

Tableau 2.14 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, 20 et 30 minutes de pulvérisation, bain sous-saturé en fer, 0.20% poids Al

	Pulvérisation 20 min.			*Pulvérisation 30 min.*		
Échantillon #	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**
PI-40, t_1	0,08	176,1	14,4	0,08	208	17,06
PI-40, t_3	0,62	86,38	53,31			
PI-40, t_5	5,96	23,95	142,77			
PI-41, t_1	0,08	192,35	15			
PI-41, t_3	0,16	102,1	16,03	0,15	129,74	19,7
PI-41, t_5	0,09	34,28	3,03	0,09	85,57	7,76
PI-36, t_1	0,13	94,73	12,7	0,3	69,72	20,8
PI-36, t_3	0,4	64,02	25,48	0,38	55,02	20,69
PI-36, t_5	0,06	61,14	3,53	0,09	79,89	7,27
PI-35, t_1	0,16	76,69	12,27	0,13	94,97	11,84
PI-35, t_3	0,58	57,77	33,64	0,39	50,43	19,62
PI-35, t_5	0,09	75,67	6,8	0,09	106,62	9,71
PI-32, t_1	0,26	35,39	9,03	0,25	45,13	11,3
PI-32, t_3	0,32	43,28	13,68	0,29	47,89	13,77
PI-32, t_5	0,07	69,19	4,92	4,39	14,91	65,43
PI-34, t_1	0,26	47,78	12,29			
PI-34, t_3	0,38	34,77	13,27	0,37	34,73	12,77
PI-34, t_5	0,15	144,95	21,62	0,07	120,03	8

En ce qui concerne la série 0.20% Al (tableau 2.14) pour des pulvérisation de 20 et 30 minutes, on remarque que les rapports Fe/Al sont plus faibles et les rapports Al/Zn et Fe/Zn plus élevés que les gammes théoriques de Fe_2Al_5 et $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. On note toutefois que les rapports Fe/Al post-pulvérisation sont plus près de la gamme 0.4-0.48 que ceux calculés dans le cas des analyses sans pulvérisation (tableau 2.9).

2.2.4.2 Échantillons galvanisés dans des bains saturés en fer

Les échantillons galvanisés dans des bains saturés en fer ont aussi été analysés avec la spectrocopie des photoélectrons et ce, après dissolution du revêtement Zn(Al), tel que décrit en 2.2.4.1.

2.2.4.2.1 Pourcentages atomiques relatifs

Les résultats des analyses SPE à la surface de ces échantillons sont présentés aux tableaux 2.15 et 2.16.

Une comparaison de ces résultats avec ceux compilés aux tableaux 2.6 et 2.7 indique la présence, dans le composé interfacial des spécimens de la série "bain saturé en fer", de contaminants similaires à ceux retrouvés dans les échantillons galvanisés en bains sous-saturés en fer. On note toutefois la présence additionnelle de soufre (S) et d'étain

Tableau 2.15 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain saturé en fer, 0.10% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at.)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar	S	Sn
*PI-29, t_1	1,17	2,33	0,16	15,98	3,93	39,04	34,24	2,26	0,13	-	0,76	-
*PI-29, t_3	1,88	5,78	0,22	7,56	0,92	45,6	34,4	2,59	0,2	0,61	-	0,26
*PI-29, t_5	5,05	4,63	-	-	4,74	34,49	48,21	1,33	0,46	-	1,06	0,04
*PI-30, t_1	1,57	5,1	-	6,55	2,06	51,99	30,45	1,39	0,31	-	0,32	0,27
*PI-30, t_3	7,96	5,38	0,16	3,1	1,35	32,05	46,02	1,14	0,38	-	2,46	-
*PI-30, t_5	1,74	15,73	0,21	0,81	1,37	33,47	43,82	1,46	0,23	-	1,01	0,16
*PI-31, t_1	5,08	-	0,11	4,56	2,74	33,69	46,78	1,83	0,24	-	4,97	-
*PI-31, t_3	2,59	5,54	0,07	-	0,82	47,15	39,53	1,73	0,45	-	1,53	0,6
*PI-31, t_5	4,06	8,25	-	4,77	1,69	30,46	46,77	1,36	0,32	-	2,33	-
*PI-34, t_1	2,15	9,78	-	-	3,67	45,69	32,92	1,88	1,14	-	2,44	0,34
*PI-34, t_3	5,59	2,66	0,13	-	1,95	36,56	48,5	1,36	0,37	-	2,66	0,23
*PI-34, t_5	3,05	7,06	0,2	-	-	47,72	35,24	1,94	0,8	-	3,06	0,35
*PI-35, t_1	7,2	4,83	0,28	-	0,86	38,58	44,43	1,85	0,62	-	1,36	-
*PI-35, t_3	2,14	13,9	0,16	-	1,52	43,41	33,47	2,15	1,64	-	1,23	0,39
*PI-35, t_5	8,39	4,9	0,17	-	0,36	33,32	48,28	-	0,58	-	4,01	-
*PI-37, t_1	3,91	7,69	0,19	-	1,71	46,45	35,91	1,14	1,09	-	1,58	0,34
*PI-37, t_3	3,45	3	0,1	4,17	-	48,19	39,31	0,74	0,16	-	0,74	0,15
*PI-37, t_5	5,55	1,11	-	-	1,13	46,42	42,91	1,28	-	-	1,51	0,09

Tableau 2.16 Analyse SPE quantitative, survol sans pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at.)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar	S	Sn
*PI-18, t_1	0,42	10,92	0,05	6,1	1,32	47,16	33,22	-	0,13	-	0,67	-
*PI-18, t_3	0,68	11,59	-	2,8	1,14	46,31	35,53	-	0,12	-	1,84	-
*PI-18, t_5	1,76	15,38	-	1,31	1,78	30,23	45,68	1,38	0,16	-	2,33	-
*PI-19, t_1	0,51	7,72	-	2,69	2,8	51,97	31,02	1,3	0,14	-	1,78	0,08
*PI-19, t_3	0,98	11	0,07	4,07	-	49,6	33,3	-	0,15	-	0,84	-
*PI-19, t_5												
*PI-20, t_1	1,23	11,76	-	7,95	0,88	40,78	37,2	-	0,21	-	-	-
*PI-20, t_3	0,94	11,25	-	3,42	0,64	44,01	36,15	1,06	0,49	-	2,05	-
*PI-20, t_5	1,2	9,27	-	12,92	2,98	38,15	34,37	0,94	0,19	-	-	-
*PI-23, t_1	0,75	9,22	0,12	2,11	1,62	52,68	31,15	1,32	0,32	-	0,71	-
*PI-23, t_3	0,72	10,12	-	7,04	0,59	49,02	32,38	-	0,13	-	-	-
*PI-23, t_5	0,6	9,13	-	5,47	-	51,29	31,96	-	0,46	-	1,09	-
*PI-24, t_1	0,63	9,44	-	5,97	-	50,42	32,71	-	0,23	-	0,61	-
*PI-24, t_3	1,5	11,33	-	2,38	0,52	44,11	37,82	-	0,42	-	1,94	-
*PI-24, t_5	0,58	9,56	-	4,77	-	53,5	31,42	-	0,17	-	-	-
*PI-25, t_1	2,61	9,16	0,22	2,02	0,79	44,38	38,58	0,52	0,29	-	1,43	-
*PI-25, t_3	0,37	7,11	0,11	2,59	0,47	61,76	26,76	-	-	-	0,84	-
*PI-25, t_5	0,3	10,31	-	4,1	0,82	52,39	31,11	-	0,38	-	0,6	-
*PI-27, t_1	0,63	7,21	-	4,95	-	56,39	29,94	-	0,11	-	0,78	-
*PI-27, t_3	2,09	15,61	0,15	0,49	0,5	39,17	39,66	-	0,75	-	1,5	0,09
*PI-27, t_5	0,64	4,93	-	8,69	3,29	55,64	26,8	-	-	-	-	-

(Sn) à l'interface pour la majorité des échantillons "bain saturé en fer"; ces éléments, dont la provenance exacte est inconnue, peuvent avoir pour origine le bain de zinc lui-même, où il est possible qu'ils aient été présents à titre d'impuretés.

On observe aussi la présence d'argon sur un des échantillons (tableau 2.15). Étant donné qu'aucune pulvérisation n'avait été réalisée avant analyse, il est probable que de l'argon présent dans la chambre de l'appareil de spectroscopie des photoélectrons ait été adsorbé à la surface de l'échantillon juste avant l'analyse.

Les principaux contaminants observés sont encore une fois le carbone, l'oxygène et l'arsenic, mais on remarque toutefois que C est présent en quantité un peu plus importante et As en quantité plus faible dans le cas des échantillons "bain saturé en fer", comparativement aux spécimens originant du bain sous-saturé en fer (quelle que soit la teneur en aluminium dans le bain de zinc).

Pour la série galvanisée en bains à 0.10% Al (tableau 2.15), on constate que les proportions de Fe et de Zn sont plus élévées que celles d'échantillons produits en bains sous-saturés en fer (tableau 2.6). On remarque aussi que les teneurs en O, Si, N et Cu de ces deux tableaux sont comparables, tandis que l'aluminium est présent en proportions plus constantes, d'un spécimen à l'autre, pour les échantillons "bain saturé en fer".

Dans le cas de la série galvanisée en bains à 0.20% Al (tableau 2.16), on observe que les proportions de fer, d'aluminium, de silicium et de cuivre sont semblables à celles compilées dans le tableau 2.7 (bain sous-saturé en fer), et que les teneurs en zinc, en oxygène et en azote sont plus faibles. On note aussi, dans le cas des spécimens provenant de bains saturés en fer, de plus faibles pourcentages de fer, de soufre et d'étain (et une plus grande proportion d'aluminium) pour les échantillons du bain à 0.20% Al, comparativement à la série "0.10% Al" du tableau 2.15.

Si l'on compare maintenant les résultats des analyses sans pulvérisation des deux séries galvanisées en bains saturés en fer (0.10 et 0.20% Al respectivement), on note que, pour les spécimens de la série "0.20% Al" (tableau 2.16), les proportions d'aluminium et d'arsenic sont plus élevées, tandis que tous les autres éléments (Fe, Zn, Si, O, N, Cu, S et Sn) sont présents en concentrations atomiques plus faibles que pour les échantillons de la série "0.10% Al" (tableau 2.15).

Des pulvérisations de 20 minutes ont aussi été effectuées sur ces échantillons, provenant de bains saturés en fer (0.10 et 0.20% poids Al). Les résultats des analyses subséquentes sont compilés aux tableaux 2.17 et 2.18.

En premier lieu, les résultats du tableau 2.17 seront comparés avec ceux du tableau 2.15 afin de déterminer l'effet de 20 minutes de pulvérisation sur la composition des

échantillons produits en bains saturés en fer contenant 0.10% Al. Puis, les pourcentages compilés au tableau 2.17 seront comparés à ceux du tableau 2.8 et ce, dans le but de vérifier l'effet de la teneur en fer du bain (saturé vs sous-saturé) sur les résultats obtenus après 20 minutes de pulvérisation (pour 0.10% Al dans les deux cas).

Une comparaison des tableaux 2.17 (bain saturé en fer à 0.10% Al, 20 minutes de pulvérisation) et 2.15 (mêmes conditions, mais sans pulvérisation) montre qu'après pulvérisation, la teneur en fer détectée est plus élevée; les proportions de Zn, O et Cu sont plus faibles; le silicium, l'azote, le soufre, l'étain et l'arsenic ont complètement disparu (sauf sur un seul échantillon pour As), et les teneurs en aluminium et en carbone peuvent être plus faibles ou plus élevées d'un spécimen à l'autre. On remarque aussi la présence de traces de sodium (Na) sur un des échantillons pulvérisés. L'origine exacte de cette impureté est inconnue, mais il est probable qu'elle provienne du $NaAsO_2$ contenu dans la solution de dissolution.

Les résultats du tableau 2.17 peuvent aussi être comparés à ceux du tableau 2.8, qui liste les pourcentages relatifs des éléments pour un bain qui, dans ce cas, est sous-saturé en fer (0.10% Al, 20 minutes de pulvérisation). On remarque alors qu'après 20 minutes de pulvérisation, les échantillons produits en bains saturés en fer présentent des teneurs en fer et en carbone plus élevées, tandis que les concentrations de tous les autres éléments (Al, Zn, As, Si, O, et Cu) sont plus faibles. De plus, on constate que, dans les deux séries

Tableau 2.17 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.10% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at.)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar	Na
*PI-29, t_1	35,22	8,74	0,22	0,07	-	38,41	16,03	-	-	1,3	-
*PI-29, t_3	36,44	8,07	0,21	-	-	46,21	7,39	-	-	1,68	-
*PI-29, t_5	64,94	-	-	-	-	32,95	-	-	-	2,11	-
*PI-30, t_1	42,97	10,47	0,59	-	-	30,64	13,62	-	-	1,71	-
*PI-30, t_3	45,04	13,96	0,41	-	-	26,82	11,88	-	-	1,89	-
*PI-30, t_5	34,49	11,48	0,53	-	-	34,11	17,39	-	0,11	1,9	-
*PI-31, t_1	51,45	-	-	-	-	43,44	3,38	-	-	1,73	-
*PI-31, t_3	55,53	3,17	-	-	-	33,96	5,4	-	0,38	1,56	-
*PI-31, t_5	48,02	3,59	0,22	-	-	40,5	5,97	-	-	1,71	-
*PI-34, t_1	61,89	-	-	-	-	32,24	3,07	-	-	2,8	-
*PI-34, t_3	48,35	3,35	-	-	-	40,76	6,21	-	-	1,34	-
*PI-34, t_5	50,33	-	-	-	-	42,62	5,18	-	-	1,87	-
*PI-35, t_1	52,34	-	-	-	-	42,17	2,83	-	-	1,87	0,8
*PI-35, t_3	60,8	2,31	-	-	-	34,95	-	-	-	1,95	-
*PI-35, t_5	53,18	-	-	-	-	41,37	3,35	-	-	2,1	-
*PI-37, t_1	44,49	2,1	-	-	-	42,67	8,2	-	0,41	2,15	-
*PI-37, t_3	50,67	5,12	-	-	-	32,22	10,58	-	-	1,42	-
*PI-37, t_5	61,69	2,17	-	-	-	31,41	2,48	-	-	2,25	-

Tableau 2.18 Analyse SPE quantitative, 20 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at.)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar	Na
*PI-18, t_1	20.38	37.71	0.3	-	-	20.58	18.52	-	-	2.52	-
*PI-18, t_3	9.86	31.27	0.2	-	-	28.65	28.46	-	-	1.56	-
*PI-18, t_5	30.14	19.25	-	-	-	31.93	16.37	-	-	2.31	-
*PI-19, t_1	18.86	36.56	0.35	-	-	19.65	22.24	-	0.18	2.16	-
*PI-19, t_3	11.94	35.83	0.29	-	-	23.21	27.53	-	-	1.21	-
*PI-19, t_5											
*PI-20, t_1	4.31	35.08	0.38	2.56	-	19.3	36.92	-	-	1.46	-
*PI-20, t_3	17.21	35.23	0.39	-	-	21.31	23.93	-	0.32	1.61	-
*PI-20, t_5	16.05	38.27	0.27	0.07	-	17.56	25.81	-	-	1.97	-
*PI-23, t_1	12.55	33.25	0.34	-	-	28.35	23.48	-	0.21	1.83	-
*PI-23, t_3	11.48	33.35	0.21	-	-	24.08	29.22	-	-	1.66	-
*PI-23, t_5	20.2	41.75	0.61	-	-	11.68	22.76	-	0.68	2.32	-
*PI-24, t_1	15.17	33.3	0.31	-	-	23.41	26.74	-	-	1.07	-
*PI-24, t_3	20.24	36.53	0.35	-	-	22.4	18.12	-	-	2.36	-
*PI-24, t_5	3.36	31.42	0.21	1.9	-	20.39	40.96	-	-	1.77	-
*PI-25, t_1	12.85	31.12	0.64	-	-	20.95	32.44	-	0.28	1.72	-
*PI-25, t_3	16.54	41.89	0.55	-	-	16.58	22.52	-	-	1.92	-
*PI-25, t_5	1.96	28.71	0.16	1.36	-	20.95	44.82	-	0.07	1.98	-
*PI-27, t_1	21.62	35.02	0.68	-	-	21.77	19.31	-	-	1.61	-
*PI-27, t_3	17.96	36.56	0.4	-	-	17.78	24.74	-	1.05	1.51	-
*PI-27, t_5	14.39	35.01	0.44	0.05	-	24.21	24.1	-	-	1.8	-

(sous-saturé et saturé en fer), 20 minutes de pulvérisation sont suffisantes pour éliminer toute trace d'azote (N) dans le volume analysé, tandis que les niveaux d'arsenic et de silicium de la série "sous-saturé en fer" sont encore importants, contrairement aux échantillons "saturé en fer" où ces éléments sont presque complètement éliminés.

Des comparaisons équivalentes peuvent être faites dans le cas des échantillons provenant de bains saturés en fer à 0.20% Al ayant subi une pulvérisation de 20 minutes (tableau 2.18); on peut tout d'abord les comparer avec les spécimens équivalents mais sans pulvérisation (tableau 2.16), puis avec les échantillons du tableau 2.9, qui ont pour leur part été produits dans des bains sous-saturés en fer (0.20% Al, 20 minutes de pulvérisation).

En comparant les tableaux 2.18 et 2.16, on constate que 20 minutes de pulvérisation ont pour effet d'augmenter les proportions détectées de fer, d'aluminium et de zinc, et de réduire les teneurs de tous les autres éléments. De plus, on remarque que le silicium, l'azote, le soufre et l'étain sont complètement éliminés après pulvérisation.

L'effet de la teneur en fer du bain peut maintenant être determiné grâce aux tableaux 2.18 et 2.9. En comparant ces résultats, on note que la saturation (en fer) du bain ne semble affecter significativement que les teneurs en arsenic (plus faibles) et en carbone (plus élevées), n'entrainant que de faibles variations des concentration de fer (un peu plus

élevées) et d'oxygène (un peu plus faibles); tous les autres éléments sont présents en proportions similaires pour les deux séries comparées (bain saturé et sous-saturé en fer).

Quelques échantillons galvanisés en bain saturé en fer à 0.20% Al ont été pulvérisés pendant 10 minutes supplémentaires (30 minutes au total) et les résultats des analyses SPE effectuées par la suite sont présentés au tableau 2.19. On constate immédiatement la présence de chlore (Cl) sur un des échantillons; comme dans le cas du sodium (Na) répertorié au tableau 2.17, l'origine précise de cette impureté est inconnue.

Une comparaison de ces résultats avec ceux du tableau 2.18 permet de vérifier l'effet, sur les proportions des éléments détectés, d'une pulvérisation plus poussée (30 vs 20 minutes). On peut alors observer une augmentation des teneurs en Fe, Al, Zn et Cu avec la pulvérisation supplémentaire, tandis que le carbone, l'oxygène et l'arsenic sont, dans ce cas, présents en quantités un peu plus faibles.

Une seconde comparaison des résultats du tableau 2.18, cette fois avec ceux du tableau 2.10, permet de vérifier si des différences de composition sont observées pour des analyses effectuées après 30 minutes de pulvérisation, mais pour des bains contenant des teneurs en fer différentes (saturé et sous-saturé). En comparant ces quelques résultats avec les échantillons équivalents du tableau 2.10 (*PI-18-t_3 et *PI-19-t_3 avec PI-41-t_3 ; *PI-24-t_5 avec PI-35-t_5 et PI-36-t_5 ; *PI-25-t_5 avec PI-34-t_5 (PI-32-t_5 est mis de côté car il

Tableau 2.19 Analyse SPE quantitative, 30 minutes de pulvérisation, bain saturé en fer, 0.20% poids Al

Pourcentages atomiques relatifs (% at.)

Échantillon	Fe	Al	Zn	As	Si	C	O	N	Cu	Ar	Cl
*PI-18, t_3	16,6	35,88	0,33	-	-	15,97	27,91	-	0,1	2,1	1,11
*PI-19, t_3	18,01	40,03	0,47	-	-	12,44	27,17	-	-	1,89	-
*PI-24, t_5	18,27	34,11	0,65	-	-	13,6	31,55	-	-	1,83	-
*PI-25, t_5	16,12	36,11	0,84	-	-	11,2	33,56	-	0,42	1,76	-

représente une exception)), on constate que les pourcentages de fer, de zinc et de carbone sont plus élevés et les teneurs en arsenic, silicium et oxygène plus faibles, après une pulvérisation plus longue de la surface. Les autres éléments (Al, N) sont présents dans des proportions semblables, sauf pour le cuivre, dont l'effet de la pulvérisation supplémentaire varie d'un spécimen à l'autre.

Enfin, l'influence de la teneur en aluminium dans le bain saturé en fer (0.10 et 0.20% Al) sur les résultats des analyses réalisées après 20 minutes de pulvérisation peut maintenant être déterminée par la comparaison des tableaux 2.17 et 2.18. Une telle approche permet de constater que, pour les échantillons provenant de bains à 0.20% Al, les teneurs en aluminium, en zinc, en arsenic et en oxygène sont plus élevées, et les pourcentages de Fe et C plus faibles, que ceux de la série "0.10% Al". Les autres éléments sont présents en proportions similaires (Cu) ou sont éliminés (Si, N, S et Sn) dans les deux cas.

2.2.4.2.2 Rapports atomiques des éléments

Les rapports Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn ont été calculés à partir des résultats des tableaux 2.15 à 2.19 et sont présentés aux tableaux 2.20 et 2.21.

Les rapports calculés pour les analyses sans pulvérisation des échantillons provenant d'un bain à 0.10% Al saturé en fer (tableau 2.20) montrent que Al/Zn et Fe/Zn sont plus élevés

Tableau 2.20 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, sans et avec pulvérisation (20 minutes), bain saturé en fer, 0.10% poids Al

	Survol			*Pulvérisation 20 min.*		
Échantillon	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**
*PI-29, t_1	0,5	14,56	7,31	4,03	39,73	160,09
*PI-29, t_3	0,33	26,27	8,55	4,52	38,43	173,52
*PI-29, t_5	1,09	-	-	-	-	-
*PI-30, t_1	0,31	-	-	4,1	17,75	72,83
*PI-30, t_3	1,48	33,63	49,75	3,23	34,05	109,85
*PI-30, t_5	0,11	74,91	8,29	3	21,66	65,08
*PI-31, t_1	-	-	46,18	-	-	-
*PI-31, t_3	0,47	79,14	37	17,52	-	-
*PI-31, t_5	0,49	-	-	13,38	16,32	218,27
*PI-34, t_1	0,22	-	-	-	-	-
*PI-34, t_3	2,1	20,46	43	14,43	-	-
*PI-34, t_5	0,43	35,3	15,25	-	-	-
*PI-35, t_1	1,49	17,25	25,71	-	-	-
*PI-35, t_3	0,15	86,88	13,38	26,32	-	-
*PI-35, t_5	1,71	28,82	49,35	-	-	-
*PI-37, t_1	0,51	40,47	20,58	21,19	-	-
*PI-37, t_3	1,15	30	34,5	9,9	-	-
*PI-37, t_5	5	-	-	28,43	-	-

Tableau 2.21 Rapports des éléments calculés à partir des analyses SPE quantitatives, sans et avec pulvérisation (20 et 30 min.), bain saturé en fer, 0.20% poids Al

	Survol			*Pulv. 20 min.*			*Pulv. 30 min.*		
Échantillon	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**
*PI-18, t_1	0,04	218,4	8,4	0,54	125,7	67,93			
*PI-18, t_3	0,06	-	-	0,32	156,35	49,3	0,46	108,73	50,3
*PI-18, t_5	0,11	-	-	1,57	-	-			
*PI-19, t_1	0,07	-	-	0,52	104,46	53,89			
*PI-19, t_3	0,09	157,14	14	0,33	123,55	41,17	0,45	85,17	38,32
*PI-19, t_5									
*PI-20, t_1	0,11	-	-	0,12	92,32	11,34			
*PI-20, t_3	0,08	-	-	0,49	90,33	44,13			
*PI-20, t_5	0,13	-	-	0,42	141,74	59,44			
*PI-23, t_1	0,08	76,83	6,25	0,38	97,99	36,91			
*PI-23, t_3	0,07	-	-	0,34	158,81	54,67			
*PI-23, t_5	0,07	-	-	0,48	68,44	33,12			
*PI-24, t_1	0,07	-	-	0,46	107,42	48,94			
*PI-24, t_3	0,13	-	-	0,55	104,37	57,83			
*PI-24, t_5	0,06	-	-	0,11	149,62	16	0,54	52,48	28,11
*PI-25, t_1	0,29	41,64	11,86	0,41	48,63	20,08			
*PI-25, t_3	0,05	64,64	3,36	0,4	76,16	30,07			
*PI-25, t_5	0,03	-	-	0,07	179,44	12,25	0,45	42,99	19,19
*PI-27, t_1	0,09	-	-	0,62	51,5	31,79			
*PI-27, t_3	0,13	104,07	13,93	0,49	91,4	44,9			
*PI-27, t_5	0,13	-	-	0,41	79,57	32,71			

que les gammes théoriques de l'intermétallique inhibiteur et que plusieurs valeurs de Fe/Al sont dans (ou près de) l'intervalle 0.4-0.48 recherché; les autres valeurs de Fe/Al sont soit plus faibles, soit plus élevées.

Par contre, après une pulvérisation de 20 minutes sur les mêmes échantillons (tableau 2.20), les trois différents rapports sont nettement supérieurs aux valeurs théoriques.

Dans le cas des spécimens galvanisés dans un bain à 0.20% Al saturé en fer (tableau 2.21), les analyses sans pulvérisation donnent des rapports Fe/Al plus faibles et des rapports Al/Zn et Fe/Zn plus élevés (lorsque non-nuls) que les rapports correspondant à Fe_2Al_5 et/ou $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$.

On peut aussi constater à partir du même tableau (2.21), que les analyses des surfaces après des pulvérisations de 20 ou 30 minutes résultent en des rapports Al/Zn et Fe/Zn encore trop élevés, mais donnent aussi des valeurs de Fe/Al se trouvant dans (ou près de) l'intervalle théorique de la couche inhibitrice.

2.2.4.3 Synthèse et analyse des comparaisons des résultats SPE

Les résultats des analyses SPE indiquent la présence d'une proportion importante de plusieurs contaminants dans le volume analysé à la surface de la couche inhibitrice. Ce ne

sont cependant que le fer, l'aluminium et le zinc qui sont d'une quelconque importance pour la présente étude.

Des comparaisons ont donc été effectuées dans le but de déterminer l'effet des conditions de galvanisation (teneurs en fer et en aluminium du bain) et de la pulvérisation à l'argon, sur les concentrations de ces trois principaux éléments, ainsi que sur les proportions des contaminants parallèlement détectés.

L'influence de la quantité de fer dans le bain de zinc peut être déterminée à partir du tableau 2.22, qui présente un résumé des comparaisons entre les résultats obtenus pour des bains saturés en fer, par rapport à ceux observés dans le cas de bains sous-saturés en Fe.

Ce tableau permet de constater *que le Fe, dans les échantillons "saturé en fer", est presque toujours présent en proportions supérieures ou égales, et l'aluminium en teneurs inférieures ou égales, à celles des spécimens produits en bains sous-saturés.* La teneur en zinc, quant à elle, varie selon les différentes conditions de galvanisation et peut être soit plus élevée, soit plus faible, pour les échantillons galvanisés en bains saturés en fer.

Tableau 2.22 Résumé des comparaisons des résultats SPE: effet de la teneur en fer du bain sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments

Bain ⇓	*Pulvérisation* ⇓	**Fe**	**Al**	**Zn**	**As**	**Si**	**C**	**O**	**N**	**Cu**	**S**	**Sn**
0.10% Al	aucune	↑	+cte	↑	↓	≈	↑	≈	≈	≈	–	–
	20 minutes	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	≈∅	↓	–	–
0.20% Al	aucune	≈	≈	↓	↓	≈	↑	↓	↓	≈	–	–
	20 minutes	↑	≈	≈	↓	≈	↑	↓	≈	≈	–	–
	30 minutes	↑	≈	↑	↓	↓	↑	↓	≈	↑↓	–	–

Légende:

↑ : % at. d'élément plus élevé pour un bain saturé en fer, comparativement à un bain sous-saturé;

↓ : % at. d'élément plus faible pour un bain saturé en fer, comparativement à un bain sous-saturé;

↑↓ : % at. d'élément plus élevé ou plus faible, d'un échantillon à l'autre, pour un bain saturé en fer, comparativement à un bain sous-saturé;

– : élément n'étant présent que pour la série d'échantillons galvanisés en bains saturés en fer;

≈ : élément présent en quantité similaire pour les échantillons galvanisés en bains saturés et sous-saturés en fer;

≈∅ : élément éliminé pour les deux séries d'échantillons (bain saturé et sous saturé en fer);

+cte: % at. d'élément plus constant pour un bain saturé en fer, comparativement à un bain sous-saturé;

On remarque aussi que les proportions de carbone sont toujours supérieures et celles d'arsenic toujours plus faibles pour les bains saturés en fer; les autres éléments (O, N, Si, Cu) sont présents en teneurs inférieures ou égales à celles détectées sur les échantillons "bain sous-saturé en fer".

Pour ce qui est de l'influence de la teneur en aluminium des bains de galvanisation sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments, un résumé des différentes comparaisons entre les séries est fourni au tableau 2.23.

En inspectant ce tableau, on constate *que le pourcentage d'aluminium est toujours plus élevé, celui de Fe toujours plus faible et la teneur en Zn presque toujours plus basse, pour les échantillons produits en bains à 0.20% Al, si on les compare aux résultats d'analyse des spécimens galvanisés en bains à 0.10% Al.* La variation des pourcentages des autres éléments avec la teneur en aluminium du bain est moins facile à cerner, quoiqu'on observe que certains éléments (Si, N, C, S, Sn) ont tendance à être présents en plus faibles quantités sur les échantillons provenant de bains à 0.20% Al.

Enfin, l'influence des pulvérisations a été comparée pour les différentes séries d'échantillons analysés. Un résumé de ces comparaisons est présenté au tableau 2.24.

Tableau 2.23 Résumé des comparaisons des résultats SPE: effet de la teneur en aluminium du bain sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments

Bain ⇓	*Pulvérisation* ⇓	**Fe**	**Al**	**Zn**	**As**	**Si**	**C**	**O**	**N**	**Cu**	**S**	**Sn**
Sous-saturé	aucune	↓	↑	↓	↓	≈	≈	↓	↓	↑	–	–
	20 minutes	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	≈∅	↑↓	–	–
	30 minutes	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	≈∅	≈	–	–
Saturé	aucune	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓
	20 minutes	↓	↑	↑	↑	≈∅	↓	↑	≈∅	≈	≈∅	≈∅

Légende:

↑ : % at. d'élément plus élevé pour un bain à 0.20% Al, comparativement à un bain à 0.10% Al;

↓ : % at. d'élément plus faible pour un bain à 0.20% Al, comparativement à un bain à 0.10% Al;

↑↓ : % at. d'élément plus élevé ou plus faible, d'un échantillon à l'autre, pour un bain à 0.20% Al, comparativement à un bain à 0.10% Al;

– : élément n'étant présent que pour la série d'échantillons galvanisés en bains saturés en fer;

≈ : élément présent en quantité similaire pour les échantillons galvanisés en bains à 0.10 et 0.20% Al;

≈∅ : élément éliminé pour les deux séries d'échantillons (bains à 0.10 et 0.20% Al);

Tableau 2.24 Résumé des comparaisons des résultats SPE: effet du degré de pulvérisation sur les pourcentages atomiques relatifs des éléments

Bain ⇓	*Pulvérisation* ⇓	**Fe**	**Al**	**Zn**	**As**	**Si**	**C**	**O**	**N**	**Cu**	**S**	**Sn**
0.10% Al	20 minutes	↑	↑	↑	↑↓	↓	↓	↓	∅	↑↓	–	–
sous-saturé	30 minutes	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓	∅	↓	–	–
0.20% Al	20 minutes	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑↓	∅	↓	–	–
sous-saturé	30 minutes	↑	↑	↑↓	↓	↓	↑↓	↑↓	∅	↓	–	–
0.10% Al	20 minutes	↑	↑↓	↓	∅(1)	∅	↑↓	↓	∅	↓	∅	∅
saturé												
0.20% Al	20 minutes	↑	↑	↑	↓	∅	↓	↓	∅	↓	∅	∅
saturé	30 minutes	↑	↑	↑	↓	∅	↓	↓	∅	↑	∅	∅

Légende:

↑ : % at. d'élément plus élevé que pour un degré de pulvérisation moindre;

↓ : % at. d'élément plus faible que pour un degré de pulvérisation moindre;

↑↓ : % at. d'élément plus élevé ou plus faible, d'un échantillon à l'autre, que pour un degré de pulvérisation moindre;

– : élément n'ayant jamais été détecté dans cette série d'échantillons;

∅ : élément complètement éliminé par la pulvérisation;

∅(1) : élément complètement éliminé par la pulvérisation, sauf pour un seul échantillon;

Ce tableau permet de constater que les pulvérisations *augmentent toujours la proportion de fer détectée et que la teneur en aluminium est presque toujours plus élevée après pulvérisation (surtout pour 0.20% Al).* L'effet sur le pourcentage de zinc est cependant moins clair.

De plus, on remarque que la proportion de silicium diminue toujours après pulverisation, et que c'est presque toujours le cas pour l'arsenic, le carbone, l'oxygène et le cuivre. L'azote, le soufre et l'étain sont, quant à eux, toujours complètement éliminés. On note aussi, dans le cas des échantillons provenant de bains saturés en fer, que les pulvérisations éliminent complètement le silicium, et que l'arsenic est éliminé pour la série galvanisée en bains à 0.10% Al.

Au cours de ce chapitre, les rapports atomiques des éléments ont aussi été comparés, mais cette fois avec les rapports atomiques théoriques de Fe_2Al_5 et $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$. Le résumé de ces comparaisons est présenté au tableau 2.25.

Ce tableau permet de constater que les rapports calculés Fe/Al, Al/Zn et Fe/Zn sont toujours plus élevés que les rapports théoriques dans le cas des échantillons pulvérisés, sauf pour ce qui est des spécimens galvanisés en bains à 0.20% Al (saturé et sous-saturé en fer). Dans ce cas, le rapport Fe/Al est près de (ou dans) la gamme théorique, avec une

Tableau 2.25 Résumé de l'effet des conditions de galvanisation et de pulvérisation sur la comparaison"rapports atomiques calculés vs rapports atomiques théoriques"

Bain ⇓	*Pulvérisation* ⇓	**Fe/Al**	**Al/Zn**	**Fe/Zn**
0.10% Al	aucune	↑↓	↑↓	↑↓
sous-saturé	20 minutes	↑	≈↑	↑
	30 minutes	↑	≈↑	↑
0.20% Al	aucune	↓	↑	≈↑↓
sous-saturé	20 minutes	≈↓	↑	↑
	30 minutes	≈↓	↑	↑
0.10% Al	aucune	≈↑↓	↑	↑
saturé	20 minutes	↑	↑	↑
0.20% Al	aucune	↓	↑	↑
saturé	20 minutes	≈	↑	↑
	30 minutes	≈	↑	↑

Légende:

↑ : rapports calculés sont plus élevés que la gamme théorique;

↓ : rapports calculés sont plus faibles que la gamme théorique;

↑↓ : rapports calculés sont plus élevés ou plus faibles, d'un échantillon à l'autre, que la gamme théorique;

≈ : rapports calculés sont dans (ou près de) la gamme théorique;

≈↑ : rapports calculés sont dans (ou près de) la gamme théorique, ou alors sont plus élevés que celle-ci;

Légende (suite):

≈↓ : rapports calculés sont dans (ou près de) la gamme théorique, ou alors sont plus faibles que cette dernière;

≈↑↓: rapports calculés sont dans (ou près de) la gamme théorique, ou alors sont soit plus élevés, soit plus faibles que cette dernière;

légère tendance a lui être inférieur pour ce qui est des échantillons provenant de bains sous-saturés en fer.

On note aussi que les rapports expérimentaux qui prennent des valeurs soit plus élevées, soit plus faibles que les rapports théoriques (d'un échantillon à l'autre) font partie de ceux qui ont été calculés à partir des analyses d'échantillons non-pulvérisés (la plupart pour 0.10% Al dans le bain).

En conclusion, les analyses SPE ont permis de constater que de grandes quantités de contaminants ont été déposées à la surface de la couche inhibitrice durant la procédure de dissolution, et que les résultats obtenus en sont affectés. Par contre, les pulvérisations à l'argon améliorent les résultats.

2.2.5 Spectrométrie par absorption atomique (SAA)

La spectrométrie par absorption atomique (SAA) est une technique d'analyse permettant de déterminer la concentration d'un ou de plusieurs éléments dissous en très petite quantité dans une solution. Une certaine quantité d'une solution à analyser est projetée sous forme de fines gouttelettes dans une flamme qui vaporise, puis dissocie les atomes de la solution. Un rayon de lumière monochromatique (dont la longueur d'onde est charactéristique d'une certaine transition entre deux niveaux d'énergie d'électrons de l'élément à quantifier) traverse la flamme. Une certaine proportion de cette lumière est absorbée par les atomes de l'élément spécifié, tandis que le reste du signal est recueuilli par un convertisseur "intensité lumineuse-signal électrique". Ce signal est ensuite traité électroniquement; on obtient un résultat qui est proportionel à la concentration de l'élément dans la solution.

Cette technique d'analyse a été choisie afin de quantifier la cinétique de croissance de la couche inhibitrice et ce, en déterminant la quantité d'aluminium dans cette dernière en fonction du temps d'immersion.

Pour ce faire, des échantillons (≈ 45 × 45 mm) correspondant à chacun des temps moyens d'immersion "t_1", "t_3" et "t_5" des spécimens galvanisés ont été découpés et l'aire de leur

surface a été mesurée de façon précise (≈ 2000 mm^2). Puis, le revêtement Zn(Al) a été dissous pour un seul côté, selon la procédure décrite en 2.2.1.2.

La couche inhibitrice, à la surface de l'acier, a ensuite été dissoute avec une quantité précise d'une solution comprenant 25% volumique de HCl dans de l'eau déionisée, tel que décrit par Bélisle (1993). Le temps de dissolution a été fixé à 8 minutes afin d'assurer une dissolution complète de l'intermétallique inhibiteur.

Chacune des solutions ainsi recueuillies a ensuite été analysée par SAA pour déterminer sa concentration en aluminium. Ces résultats ont alors été convertis en g/m^2 de tôle et ont été reportés sur des graphiques présentant ces données en fonction du temps d'immersion dans le bain de galvanisation.

2.2.5.1 Échantillons galvanisés dans des bains sous-saturés en fer

Les résultats des analyses SAA pour les échantillons galvanisés en bains sous-saturés en fer sont compilés au tableau 2.26 et sont présentés sous forme graphique aux figures 2.16 à 2.19.

Les figures 2.16 et 2.17 montrent les résultats pour les deux séries (0.10 et 0.20% Al) avec la même échelle en ordonnée; ceci permet une comparaison de la quantité

Tableau 2.26 Résultats d'analyses SAA: quantité d'aluminium par unité de surface de tôle, bain sous-saturé en fer, 0.10 et 0.20% poids Al

Échantillon	% poids Al du bain	Température du bain (°C)	Al dans la couche à t_1 (g/m^2)	Al dans la couche à t_3 (g/m^2)	Al dans la couche à t_5 (g/m^2)
PI-21	0,1	480	2.64×10^{-3}	2.54×10^{-3}	9.75×10^{-4}
PI-22	0,1	480	7.3×10^{-3}	4.01×10^{-3}	0
PI-26	0,1	465	2.69×10^{-3}	3.68×10^{-3}	3.12×10^{-3}
PI-27	0,1	465	3.17×10^{-3}	3.12×10^{-3}	2.52×10^{-3}
PI-29	0,1	450	2.64×10^{-3}	8.85×10^{-3}	1.1×10^{-2}
PI-30	0,1	450	7.44×10^{-3}	3.86×10^{-3}	7.37×10^{-3}
PI-32	0,2	480	1.06×10^{-1}	1.1×10^{-1}	8.38×10^{-2}
PI-34	0,2	480	1.01×10^{-1}	1.08×10^{-1}	7.99×10^{-2}
PI-35	0,2	465	9.12×10^{-2}	9.89×10^{-2}	7.94×10^{-2}
PI-36	0,2	465	9.33×10^{-2}	9.82×10^{-2}	7.74×10^{-2}
PI-40	0,2	450	9.27×10^{-2}	9.06×10^{-2}	7.8×10^{-2}
PI-41	0,2	450	8.41×10^{-2}	8.32×10^{-2}	7.48×10^{-2}

Marge d'erreur: bains à 0.10% Al = $\pm 5\times10^{-4}$ g/m^2
bains à 0.20% Al = $\pm 2\times10^{-3}$ g/m^2

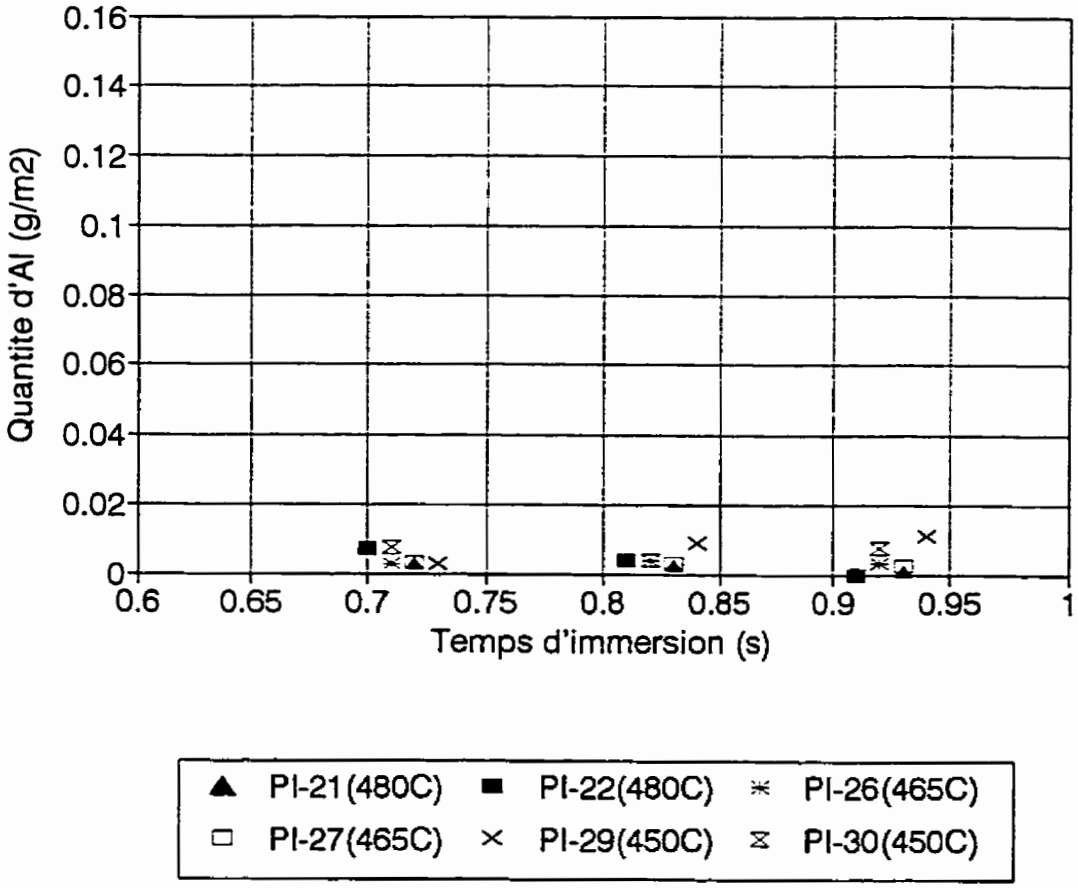


Figure 2.16 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.10% Al

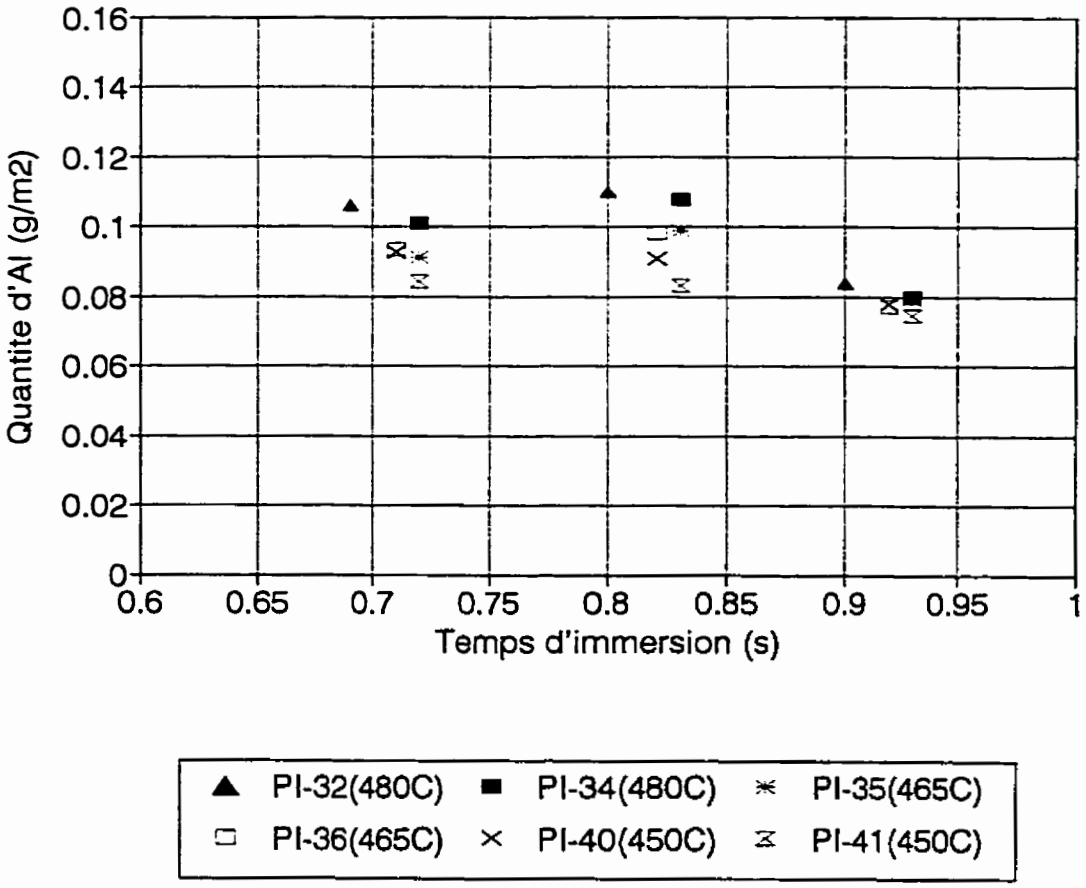


Figure 2.17 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.20% Al

d'aluminium dans l'intermétallique inhibiteur pour ces différentes teneurs en Al du bain de galvanisation.

On constate alors aisément que la quantité d'aluminium dans la couche est d'environ un ordre de grandeur plus élevée pour les échantillons galvanisés dans un bain à 0.20% poids Al, comparativement aux spécimens provenant de bains à 0.10% Al.

Les figures 2.18 et 2.19 montrent de façon plus détaillée les résultats des deux figures précédentes. À la figure 2.18, on observe que les quantités d'aluminium dans la couche ne donnent pas une idée précise de la croissance de l'intermétallique inhibiteur en fonction du temps d'immersion. On remarque cependant que la quantité d'aluminium à l'interface acier-Zn(Al) pour des temps d'immersion de plus de 0.9 seconde est faible pour les hautes températures de bain (480°C) et élevée pour les basses températures de zinc liquide (450°C). Cette tendance n'est toutefois pas observée aux temps d'immersion plus faibles, soit "t_1" et "t_3".

Pour les échantillons galvanisés dans des bains à 0.20% poids Al (figure 2.19), on constate que la quantité d'aluminium dans la couche augmente en fonction de la température du bain de galvanisation. Dans l'intervalle de temps d'immersion compris entre environ 0.69 et 0.83 seconde, la teneur en aluminium de la couche augmente avec le

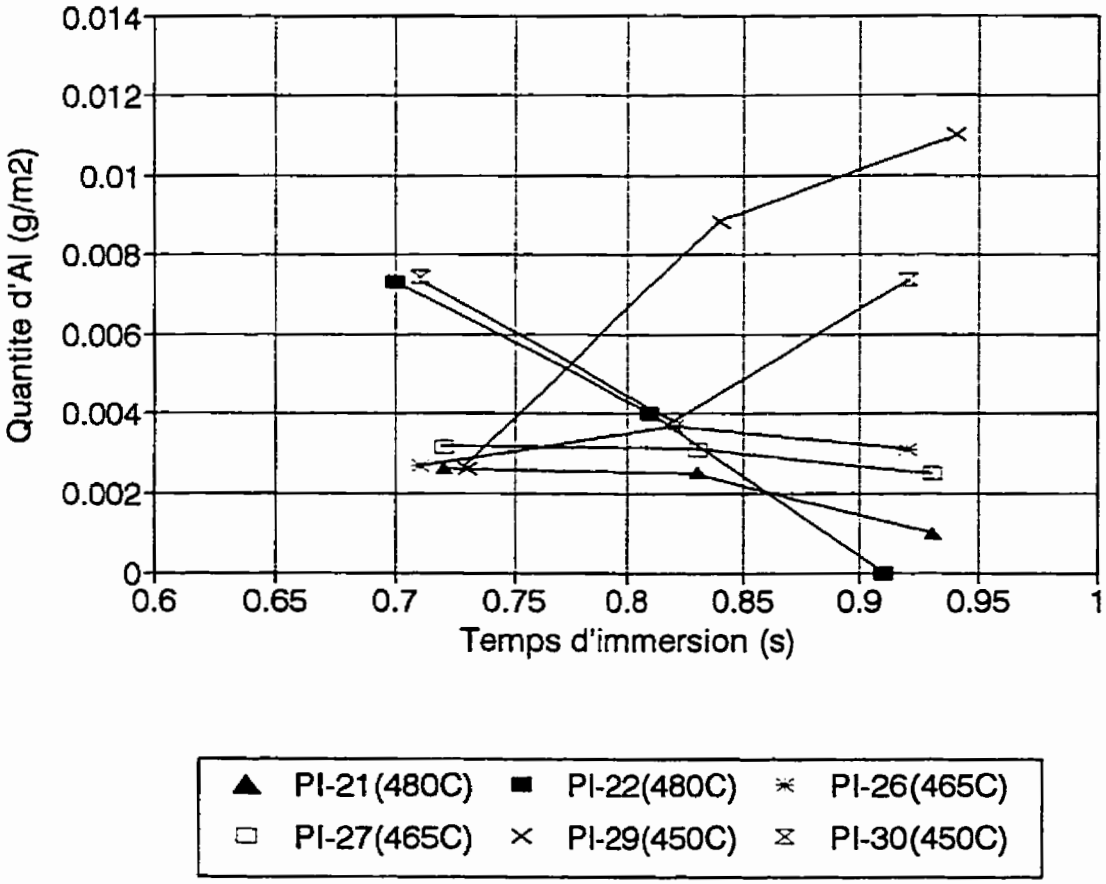


Figure 2.18 Vue détaillée des résultats de la figure 2.16
(bain sous-saturé en fer, 0.10% Al)

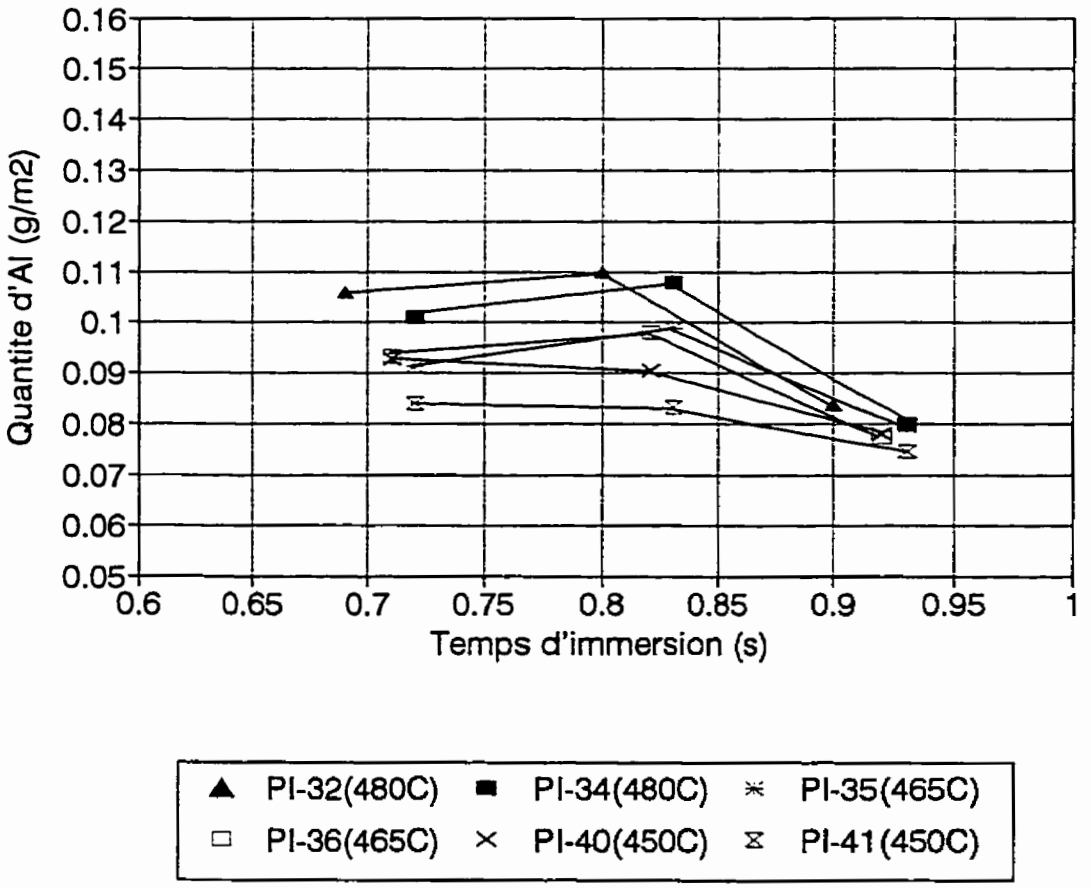


Figure 2.19 Vue détaillée des résultats de la figure 2.17
(bain sous-saturé en fer, 0.20% Al)

temps d'immersion dans le cas des échantillons trempés dans des bains à 465 et 480°C, tandis cette valeur est plutôt constante pour les bains à 450°C.

Pour les temps d'immersion de 0.9 seconde et plus, on note une diminution de la quantité d'aluminium dans l'intermétallique inhibiteur et ce, quelque soit la température du bain. Comme les échantillons qui correspondent à ces temps d'immersion (échantillons "t_5") proviennent de l'extrémité des tôles galvanisées, cette diminution d'aluminium est probablement due à un effet de bout lors de la simulation de la galvanisation. En effet, comme le thermocouple servant à mesurer la température de l'échantillon est situé à l'extrémité supérieure de la tôle, il est possible que la température de la zone inférieure de celle-ci ("t_5") ait été plus faible que la température visée lors du chauffage pré-simulation, ce qui expliquerait la plus faible quantité d'aluminium à l'interface.

2.2.5.2 Échantillons galvanisés dans des bains saturés en fer

Les résultats des analyses SAA pour les échantillons galvanisés en bains saturés en fer sont compilés au tableau 2.27 et sont présentés sous forme graphique aux figures 2.20 à 2.23.

Tableau 2.27 Résultats d'analyses SAA: quantité d'aluminium par unité de surface de tôle, bain saturé en fer, 0.10 et 0.20% poids Al

Échantillon	% Al du bain	Température du bain (°C)	Al dans la couche à t_1 (g/m²)	Al dans la couche à t_3 (g/m²)	Al dans la couche t_5 (g/m²)
*PI-35	0,1	480	7.45×10^{-4}	8.85×10^{-4}	0
*PI-37	0,1	480	1.89×10^{-3}	1.24×10^{-3}	0
*PI-31	0,1	465	3.9×10^{-3}	6.28×10^{-3}	1.02×10^{-3}
*PI-34	0,1	465	2.36×10^{-3}	4.4×10^{-3}	1.68×10^{-3}
*PI-29	0,1	450	7.45×10^{-3}	1.04×10^{-2}	6.23×10^{-3}
*PI-30	0,1	450	8.48×10^{-3}	1.32×10^{-2}	7.28×10^{-3}
*PI-25	0,2	480	1.51×10^{-1}	1.43×10^{-1}	1.35×10^{-1}
*PI-27	0,2	480	1.49×10^{-1}	1.38×10^{-1}	1.41×10^{-1}
*PI-23	0,2	465	1.09×10^{-1}	1.12×10^{-1}	1.21×10^{-1}
*PI-24	0,2	465	1.25×10^{-1}	1.17×10^{-1}	1.15×10^{-1}
*PI-18	0,2	450	1.12×10^{-1}	1.14×10^{-1}	5.33×10^{-2}
*PI-19	0,2	450	9.92×10^{-2}	1.03×10^{-1}	1×10^{-1}
*PI-20	0,2	450	9.95×10^{-2}	1.07×10^{-1}	9.43×10^{-2}

Marge d'erreur: bains à 0.10% Al = $\pm 5\times10^{-4}$ g/m²
bains à 0.20% Al = $\pm 2\times10^{-3}$ g/m²

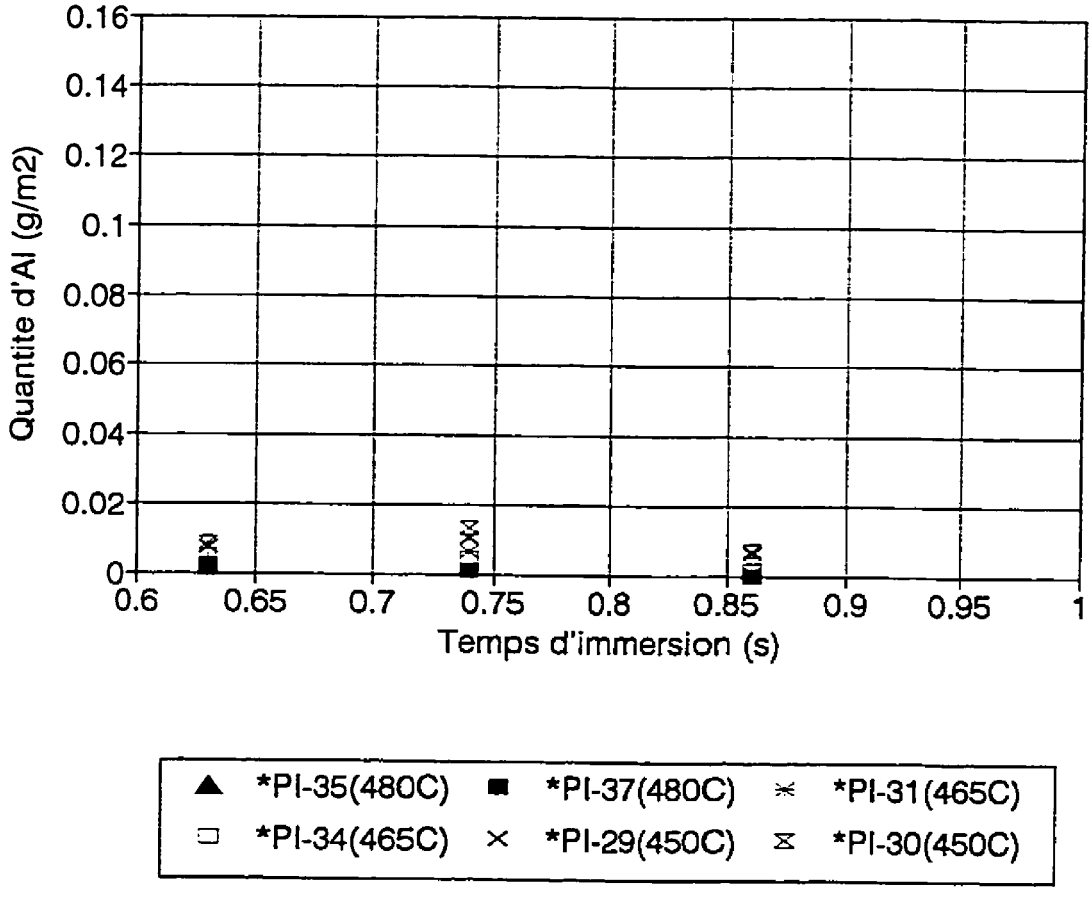


Figure 2.20 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.10% Al

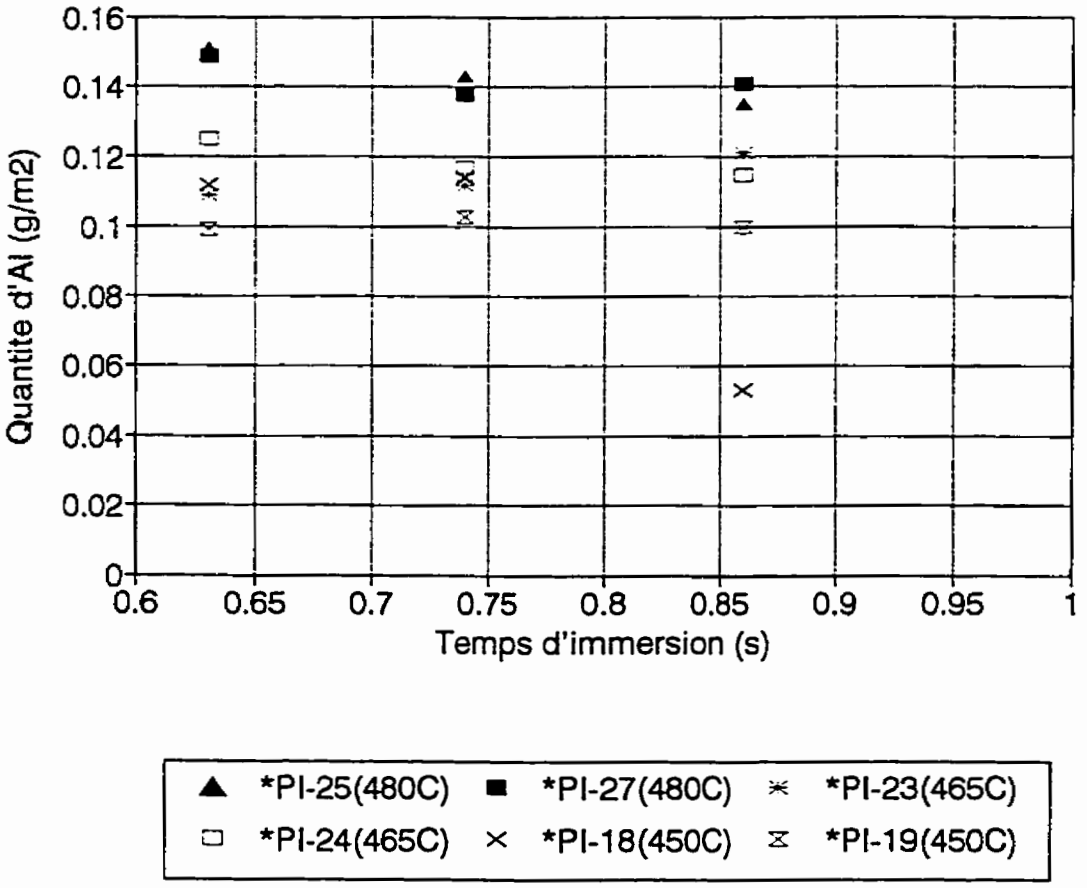


Figure 2.21 Quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.20% Al

Encore une fois, les graphiques ont été tracés avec une échelle permettant de déterminer l'ordre de grandeur (figures 2.20 et 2.21) et le comportement plus détaillé (figures 2.22 et 2.23) des résultats en fonction de la teneur en aluminium du bain et du temps d'immersion. De plus, les échelles sont similaires à celles des résultats correspondants pour les bains sous-saturés en fer; une comparaison directe est alors possible.

Les figures 2.20 et 2.21 montrent que, comme c'était le cas pour les bains sous-saturés en fer, la teneur en aluminium de la couche pour les échantillons galvanisés en bains saturés en fer est plus élevée pour les bains à 0.20% Al que pour les bains ne contenant que 0.10% poids Al; cette différence est aussi, dans ce cas, d'environ un ordre de grandeur.

Les résultats de la figure 2.22 (saturé en fer, 0.10% Al) indiquent un comportement beaucoup plus "régulier" de la quantité d'aluminium dans la couche en fonction du temps d'immersion que ceux de la figure 2.18 (sous-saturé en fer, 0.10% Al). On constate que la teneur en aluminium diminue avec l'augmentation de la température du bain de galvanisation; ce comportement avait aussi été remarqué dans le cas des échantillons galvanisés en bains sous-saturés en fer (figure 2.18), au temps moyen d'immersion "t_5" (> 0.90 s.). De plus, on remarque que pour la gamme de temps d'immersion allant de 0.63 à 0.74 seconde, la teneur en aluminium augmente avec le temps d'immersion pour les bains à 450 et 465°C, tandis qu'elle est plutôt constante pour les bains à 480°C.

On remarque aussi que les échantillons correspondant aux temps moyen d'immersion "t_s" (≈ 0.86 s.) présentent tous une forte baisse de quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice, tel qu'observé dans le cas des échantillons galvanisés en bains sous-saturés en fer à 0.20% Al (figure 2.19).

Pour ce qui est des échantillons provenant de bains saturés en fer et contenant 0.20% Al (figure 2.23), on constate que, contrairement aux échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al (figure 2.22), la quantité d'aluminium dans l'intermétallique inhibiteur augmente avec la température du bain de zinc. Ce comportement de la teneur en aluminium avec la température du bain avait aussi été observé pour les bains sous-saturés en fer à 0.20% Al (figure 2.19).

De plus, si l'on exclut la valeur à 0.86 seconde de l'échantillon *PI-18 (450°C), on remarque que la quantité d'aluminium dans la couche diminue faiblement avec le temps d'immersion pour les bains à 480°C, tandis qu'elle demeure plus ou moins constante pour les bains à 450 et 465°C.

Il est aussi intéressant de noter que l'effet de la saturation en fer du bain sur la teneur en aluminium dans la couche est plus prononcé pour les bains à 0.20% Al que pour ceux ne contenant que 0.10% Al. En effet, une comparaison des figures 2.23 et 2.19 montre que

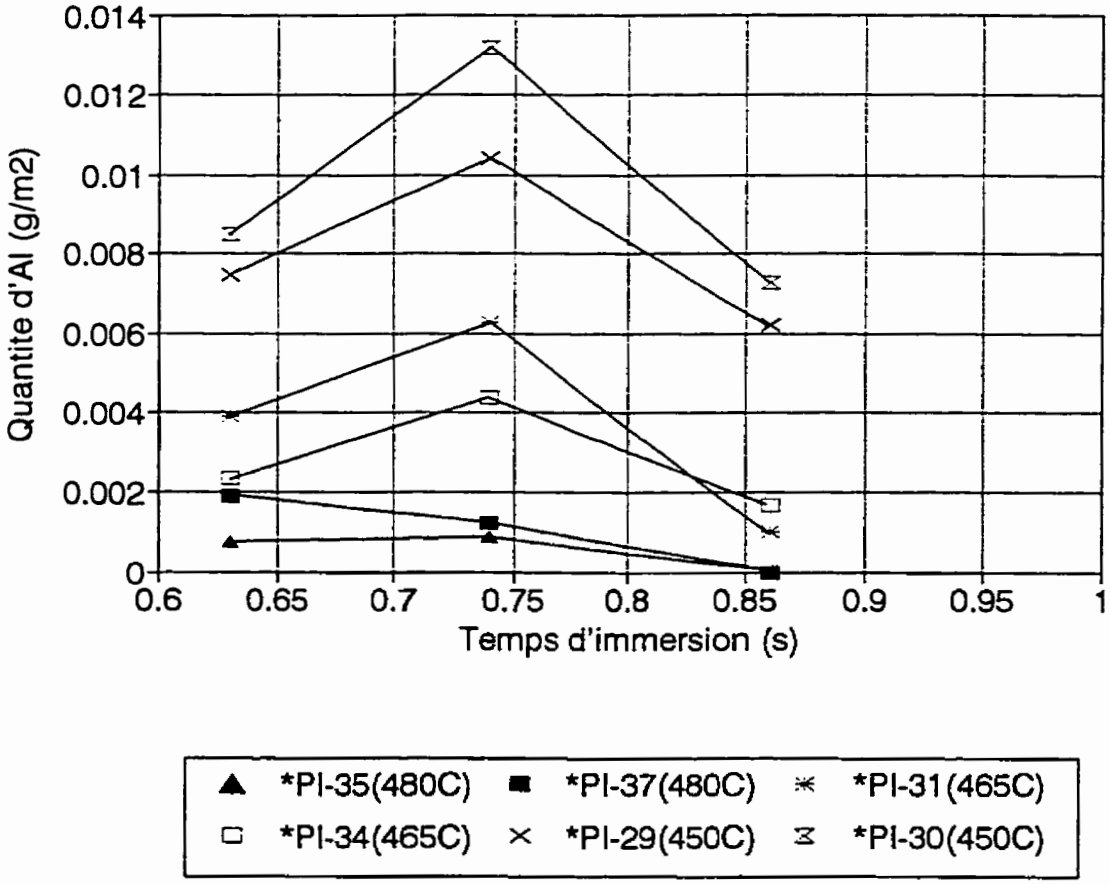


Figure 2.22 Vue détaillée des résultats de la figure 2.20 (bain saturé en fer, 0.10% Al)

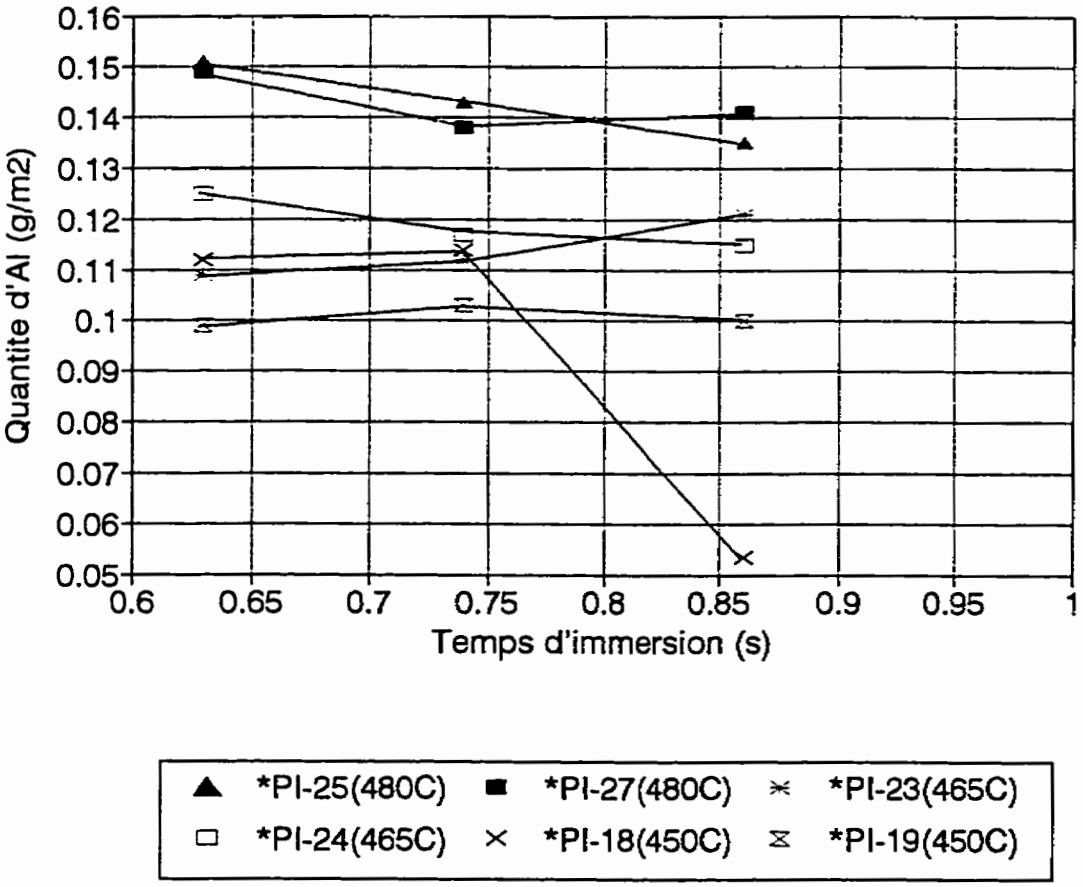


Figure 2.23 Vue détaillée des résultats de la figure 2.21 (bain saturé en fer, 0.20% Al)

la quantité d'aluminium dans l'intermétallique inhibiteur est plus importante lorsque le bain est saturé en fer, tandis que la teneur en fer du bain de semble pas avoir d'effet significatif sur l'ordre de grandeur de la quantité d'aluminium pour les bains à 0.10% Al (figures 2.22 et 2.18). Cependant, la saturation en fer des bains à 0.10% Al semble avoir un effet "stabilisateur" sur la consommation d'aluminium lors de la formation de la couche.

CHAPITRE 3: MODÉLISATION MATHÉMATIQUE DE LA CROISSANCE DE LA COUCHE INHIBITRICE

3.1 Introduction

Les phénomènes se déroulant à l'interface lors de la formation de la couche inhibitrice ne peuvent manifestement pas être directement observés (*in situ*) pendant la galvanisation. L'étude du (ou des) mécanisme(s) de croissance de l'intermétallique inhibiteur doit donc être basée sur l'analyse d'échantillons galvanisés correspondant à des conditions de galvanisation (nature du substrat, température et composition du bain, durée d'immersion) précises et contrôlées.

La détermination de la structure cristalline, de la composition et de la morphologie de l'intermétallique inhibiteur, ainsi que de la relation entre l'orientation cristallographique de l'intermétallique et de celle du substrat, peuvent fournir des indices quant aux processus impliqués dans la croissance de la couche inhibitrice. Cependant, une des méthodes les plus efficaces pour préciser la nature de ces mécanismes est de comparer des taux de croissance mesurés expérimentalement avec un modèle mathématique de croissance tenant compte de facteurs possiblement impliqués dans la réaction (Burke, 1965). Une telle approche a été suivie au cours de la présente étude.

Le modèle mathématique utilisé afin de modéliser la cinétique de croissance de l'intermétallique FeAlZn est celui de Dybkov (1986). Ce modèle décrit la diffusion réactive isotherme dans les systèmes binaires hétérogènes et ce, pour le cas où un seul composé croît à l'interface entre deux substances, dont l'une est solide et l'autre peut être solide, liquide ou gazeuse. Il a été choisi car il tient compte non seulement des taux de transport diffusionnels des espèces réactives à travers le composé formé, mais aussi des taux de réactions chimiques aux interfaces.

3.2 Description du modèle de Dybkov

Le schéma utilisé tout au long de ce chapitre pour illustrer la croissance de la couche inhibitrice est présenté à la figure 3.1. Sur ce schéma, 1 et 2 représentent l'interface Fe_2Al_5 / $Zn(Al)_{liq}$ et Fe / Fe_2Al_5 , respectivement; $C_{Fe(Fe)}$ est la concentration de Fe dans le fer solide; $C_{Fe(Zn)}$ est la concentration de Fe dans le zinc liquide contenant de l'aluminium, tandis que $C_{Fe(1)}$ et $C_{Fe(2)}$ sont les concentrations limites de fer aux interfaces 1 et 2.

Le modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

1) La couche intermétallique est considérée comme étant Fe_2Al_5;

2) Seul le fer diffuse à travers le composé intermétallique, pour aller réagir avec l'aluminium à l'interface 1;

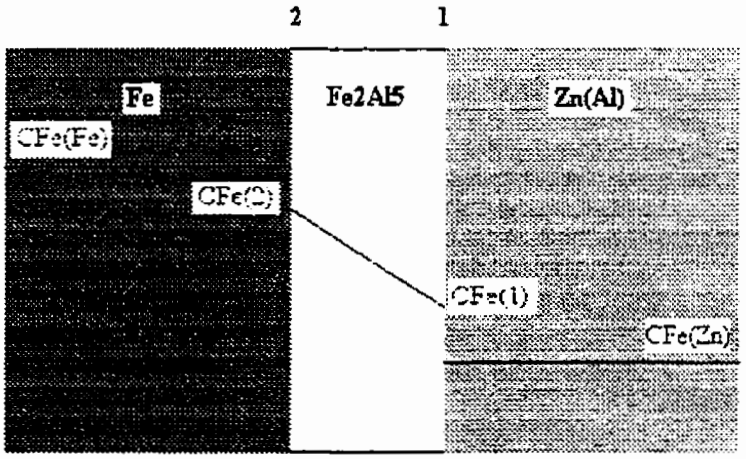


Figure 3.1 Schéma illustrant la croissance de la couche inhibitrice selon le modèle de Dybkov (1986)

3) Les concentrations de Fe aux interfaces correspondent aux limites de solubilité du fer dans Fe_2Al_5 ;

4) Tout changement de concentration à travers la couche Fe_2Al_5 est linéaire;

5) Pendant la croissance, les conditions frontières et le gradient de concentration linéaire demeurent presque inchangés;

6) Fe et Al, ainsi que Fe et $Zn(Al)_{liq}$ sont mutuellement insolubles ($C_{Fe(Zn)} = 0$);

En respectant ces conditions, la modélisation de la croissance s'effectue en régime quasi-stationnaire.

Le modèle de Dybkov considère que la croissance d'un composé entre deux substances peut être décrite par une partie réactionnelle:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{Reaction} = k_{0Fe(1)} \qquad [1]$$

ainsi que par une partie diffusionnelle:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{Diffusion} = \frac{k_{1Fe(1)}}{x} \qquad [2]$$

où:

$$k_{1Fe(1)} = \frac{D_{Fe}(C_{Fe(2)} - C_{Fe(1)})}{C_{Fe(1)}} \qquad [3]$$

et:

x: épaisseur de la couche inhibitrice (m);

t: temps (s);

D_{Fe} : coefficient de diffusion de Fe dans Fe_2Al_5 (cm^2/s);

$k_{0Fe(1)}$: constante de réaction chimique (m/s);

$k_{1Fe(1)}$: constante de contrôle diffusionnel (m^2/s);

$C_{Fe(1)}$ et $C_{Fe(2)}$: concentrations de Fe aux interfaces 1 et 2 (g/cm^3);

En additionnant les réciproques des équations [1] et [2], on obtient l'expression suivante:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{0Fe(1)}}{1 + \left(\frac{x \times k_{0Fe(1)}}{k_{1Fe(1)}}\right)} \qquad [4]$$

En intégrant cette équation aux conditions initiales x = 0 à t = 0, on obtient alors:

$$t = \left[\frac{x^2}{2k_{1Fe(1)}}\right] + \left[\frac{x}{k_{0Fe(1)}}\right] \qquad [5]$$

La modélisation de l'épaisseur (x) de la couche inhibitrice en fonction du temps n'est cependant pas très pratique. En effet, les données expérimentales disponibles quantifient la croissance de l'intermétallique en grammes d'aluminium ou de fer (dans la couche) par mètre carré de substrat. Ceci est évidemment dû à l'extrême minceur de la couche inhibitrice, qui est difficile (ou impossible) à observer, même par microscopie électronique à balayage (voir chapitre 2).

L'équation [5] doit alors être modifiée, et prend maintenant la forme suivante:

$$t = \left[\frac{m^2}{2K_{1Fe(1)}}\right] + \left[\frac{m}{K_{0Fe(1)}}\right] \qquad [6]$$

où:

m: quantité de fer dans la couche par unité de surface de substrat (g/m^2);

t: temps (s);

$K_{0Fe(1)}$: constante de réaction chimique (g/m^2s);

$K_{1Fe(1)}$: constante de contrôle diffusionnel (g^2/m^4s);

La conversion est effectuée en utilisant la masse de Fe par cm^3 de Fe_2Al_5 , calculée à partir de la densité de Fe_2Al_5 donnée par Borzillo et Hahn (1969), soit $\rho_{Fe2Al5} = 4.21 g/cm^3$, ainsi qu'avec le rapport stoechiométrique Fe:Al dans ce composé. On obtient alors une valeur de $\rho_{Fe} = 1.91 g/cm^3_{Fe2Al5}$.

L'équation [6] sera maintenant utilisée pour modéliser la croissance de la couche inhibitrice.

3.3 Comparaison entre les données disponibles et le modèle de Dybkov

Afin de permettre la comparaison des résultats du modèle avec les données concernant la cinétique de croissance de la couche inhibitrice, ces dernières ont été converties pour représenter la quantité de fer dans la couche par unité de surface de substrat (g/m^2), en fonction du temps d'immersion (s). Les conversions ont été faites en considérant que le fer et l'aluminium sont présents dans la couche selon les proportions stoechiométriques de Fe_2Al_5 (de la même façon qu'en 3.2).

3.3.1 Modèle purement diffusionnel

La constante de contrôle diffusionnel $K_{1Fe(1)}$ de l'équation [6] peut être calculée grâce aux valeurs du coefficient de diffusion du fer dans Fe_2Al_5 tirées des données expérimentales de Larikov et al (1970), extrapolées aux températures de galvanisation (figure 3.2). Quant aux valeurs de $C_{Fe(1)}$ et $C_{Fe(2)}$ nécessaires au calcul de $K_{1Fe(1)}$, celles-ci ont été obtenues à partir du diagramme de phase fer-aluminium (ASM Handbook, 1992) et sont de 1.81 et 1.98 g/cm^3, respectivement.

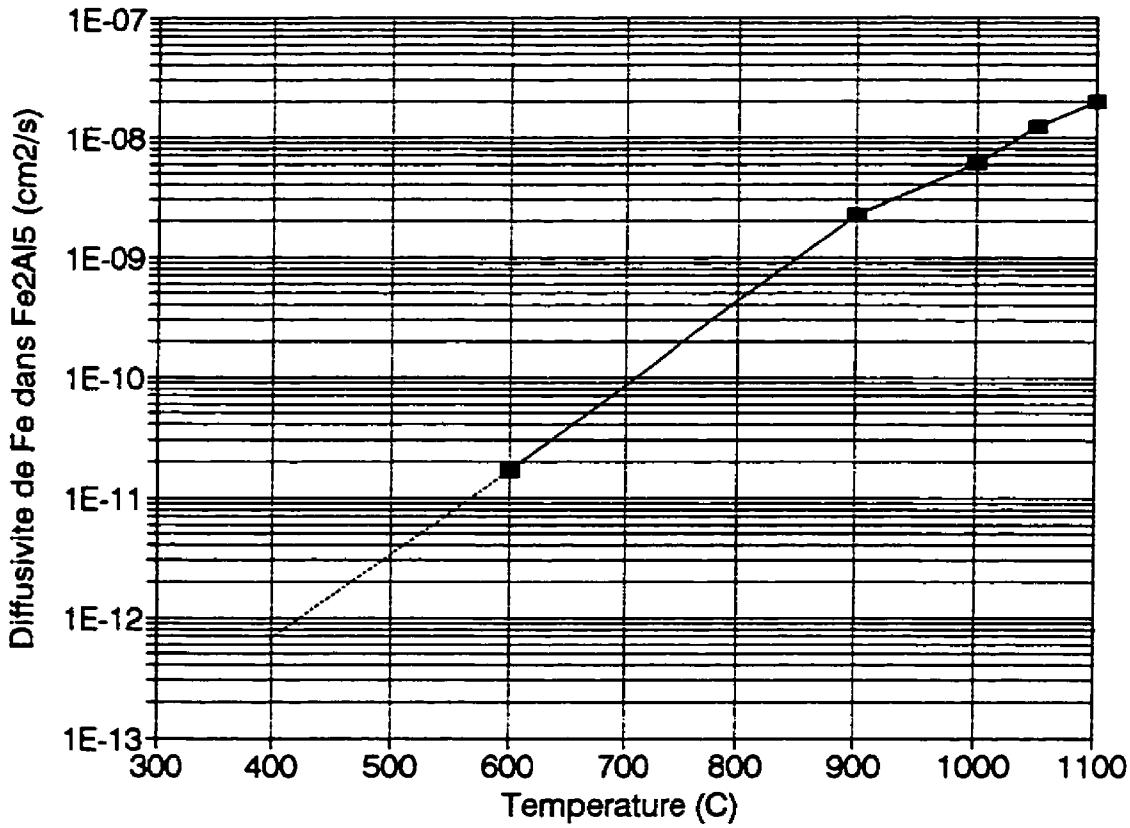


Figure 3.2 Diffusivité du fer dans l'intermétallique Fe_2Al_5 (Larikov et al, 1970)

Cependant, la constante de réaction chimique $K_{0Fe(1)}$ de l'équation [6] est inconnue. On peut toutefois comparer, en premier lieu, les données disponibles dans la littérature avec le modèle de Dybkov pour le cas où seul le terme diffusionnel est non-négligeable, c'est-à-dire:

$$t = \left[\frac{m^2}{2K_{1Fe(1)}} \right] \qquad [7]$$

ce qui donne:

$$m^2 = 2K_{1Fe(1)} \times t \qquad [8]$$

Une comparaison des données avec le modèle correspondant à l'équation [8] permet ainsi de vérifier si elles se rapprochent d'un modèle de croissance purement diffusionnel.

Il est toutefois important de souligner que le coefficient de diffusion du fer dans Fe_2Al_5 déterminé par l'extrapolation (aux températures de galvanisation) des données de Larikov et al (1970) n'est, en soit, pas très représentatif du coefficient de diffusion réel dans les conditions étudiées.

En effet, les données de Larikov et al (1970) ont été déterminées à l'aide de radiotraceurs lors d'expériences de diffusion à haute température dans du Fe_2Al_5 polycristallin

homogène, dont la taille de grains n'a pas été spécifiée. Par contre, la galvanisation en présence d'aluminium à environ 470°C résulte en l'apparition, à l'interface acier-$Zn(Al)_{liq}$, de Fe_2Al_5 dont la taille de grains est d'environ 100 nm, tel qu'observé au cours de ce projet (voir 2.2.1.2); d'autres auteurs (Guttmann et al, 1995) ont même observé des grains plus fins (≈ 60 nm) lors d'expériences similaires. La diffusion aux joints de grains étant importante pour des températures inférieures à environ 0.75-0.8 T_f (Porter et Easterling, 1989), soit ≈ 878°C dans le cas présent, il est essentiel de tenir compte de l'apport de la diffusion aux joints de grains lors de l'estimation du coefficient de diffusion effectif du Fe dans Fe_2Al_5.

Afin d'évaluer D_{eff}, la gamme de valeurs possibles pour ce coefficient doit tout d'abord être determinée. L'extrapolation des données de Larikov et al (1970) semble fournir la limite inférieure des valeurs de D_{eff}. En effet, comme les températures étudiées correspondent à environ 0.4 T_f, l'extrapolation à ces températures des données de Larikov et al (1970) tel qu'illustré à la figure 3.2 fournit une valeur se rapprochant vraisemblablement du coefficient de diffusion en volume (D_v) du fer dans Fe_2Al_5. Il sera alors supposé que $D_v \approx 2\times10^{-12}$ cm²/s.

Pour ce qui est de la limite supérieure du coefficient de diffusion effectif, il semble que les travaux de Heumann et Dittrich (1959) puissent en permettre l'estimation. Ces chercheurs ont étudié la réaction interfaciale lors de l'aluminisation des tôles d'acier par

immersion dans de l'aluminium liquide. La phase formée à l'interface lors de ce procédé est aussi l'intermétallique Fe_2Al_5 , mais la croissance se produit vers l'intérieur de l'acier, contrairement à ce qui se produit lors de la galvanisation en présence d'aluminium où la croissance s'effectue du côté liquide. De plus, la croissance de Fe_2Al_5 lors de l'aluminisation, qui est contrôlée par la diffusion, est beaucoup plus rapide que lors de la galvanisation. Ceci est dû au fait que l'aluminium diffuse plus rapidement que le fer dans Fe_2Al_5 et ce, grâce à un chemin de diffusion préférentiel selon l'axe C de la maille orthorombique de cet intermétallique. Il en résulte un taux de diffusion effectif extrêmement rapide de *l'aluminium* dans le Fe_2Al_5 , dont le coefficient de diffusion est de $D_{Al} \approx 4.17\times10^{-5}$ cm²/s à 715°C, soit du même ordre de grandeur que la diffusion dans les métaux liquides (!). Le fer ne diffusant manifestement pas aussi vite que l'aluminium dans ces conditions expérimentales, la limite supérieure de D_{eff} du fer dans Fe_2Al_5 peut être fixée à 4.17×10^{-5} cm²/s.

Ceci semble indiquer que D_{eff} du fer dans Fe_2Al_5 doit se trouver dans l'intervalle compris entre environ 2×10^{-12} et 4.17×10^{-5} cm²/s. Étant donné le fait que le coefficient de diffusion du fer aux joints de grains de Fe_2Al_5 (D_{jg}) est inconnu, il faut tenter d'évaluer l'ordre de grandeur de D_{eff} à partir des données disponibles sur la croissance de Fe_2Al_5 lors de la galvanisation et ce, en utilisant un modèle purement diffusionnel (équation [8]).

La figure 3.3 montre le résultat de calculs à partir du modèle purement diffusionnel pour des coefficients de diffusion allant de 2×10^{-12} à 2×10^{-9} cm^2/s, que l'on compare aux données d'Isobe (1992) pour un bain à 470°C contenant 0.16 % poids Al, ainsi qu'avec celles de Borzillo et Hahn (1969) pour un bain à 450°C qui contient 0.20% poids Al ("Low iron", soit 0.002 à 0.007% poids Fe). Ces courbes permettent de constater que des coefficients de diffusion de 2×10^{-12} ou 2×10^{-11} cm^2/s ne sont pas assez élevés pour bien représenter les résultats expérimentaux disponibles, tandis que la croissance modélisée à partir d'un $D_{eff} = 2\times10^{-9}$ cm^2/s est beaucoup trop importante. On constate alors que le coefficient de diffusion effectif du fer dans Fe_2Al_5 devrait avoir une valeur se rapprochant de 2×10^{-10} cm^2/s.

Il est difficile de confirmer avec certitude cet estimé par des données de diffusion provenant de la littérature. On peut cependant affirmer qu'une différence de deux ordres de grandeurs entre D_{eff} et D_v est possible pour des températures d'environ 470°C, si l'on en croit les données de Turnbull (1951), illustrées à la figure 3.4, qui présentent les valeurs de D_{eff} et D_v pour l'autodiffusion de Ag. La comparaison de ces données avec le cas de la diffusion du fer dans Fe_2Al_5 n'est évidemment pas idéale, mais est imposée par le manque de données expérimentales sur la diffusion dans les systèmes impliqués lors de la galvanisation en continu.

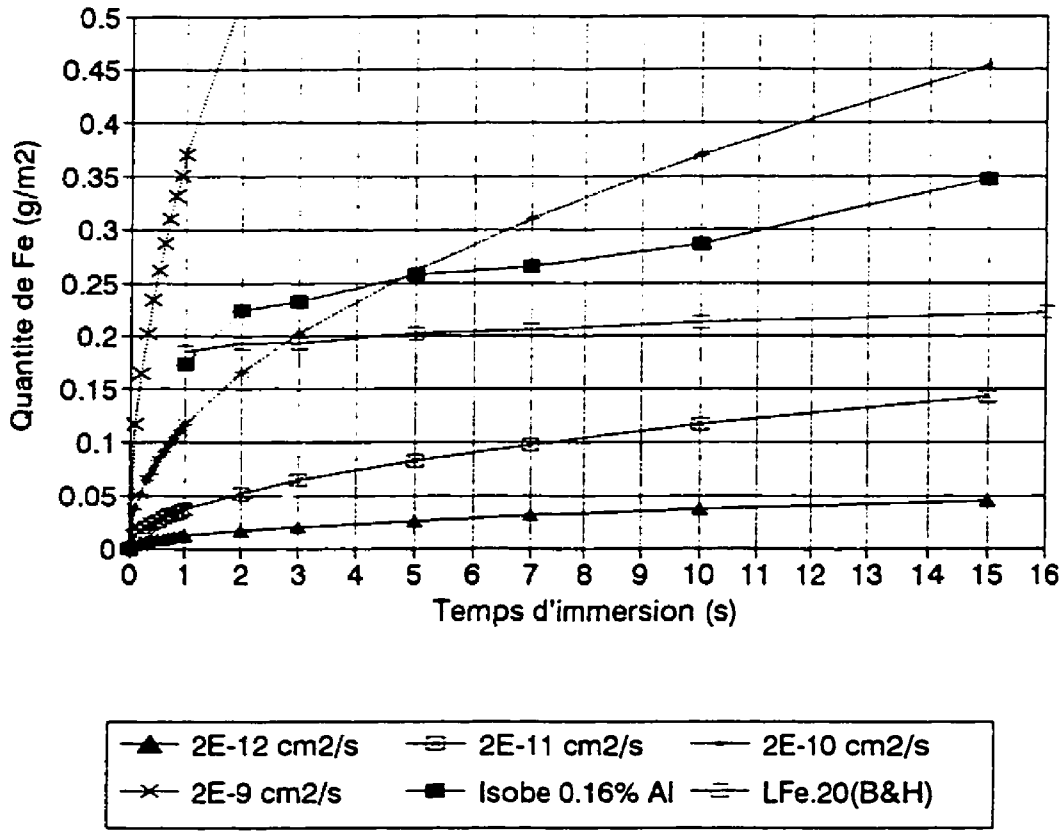


Figure 3.3 Comparaison des données de Isobe (1992) et de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel pour différents coefficients de diffusion effectifs du fer dans Fe_2Al_5

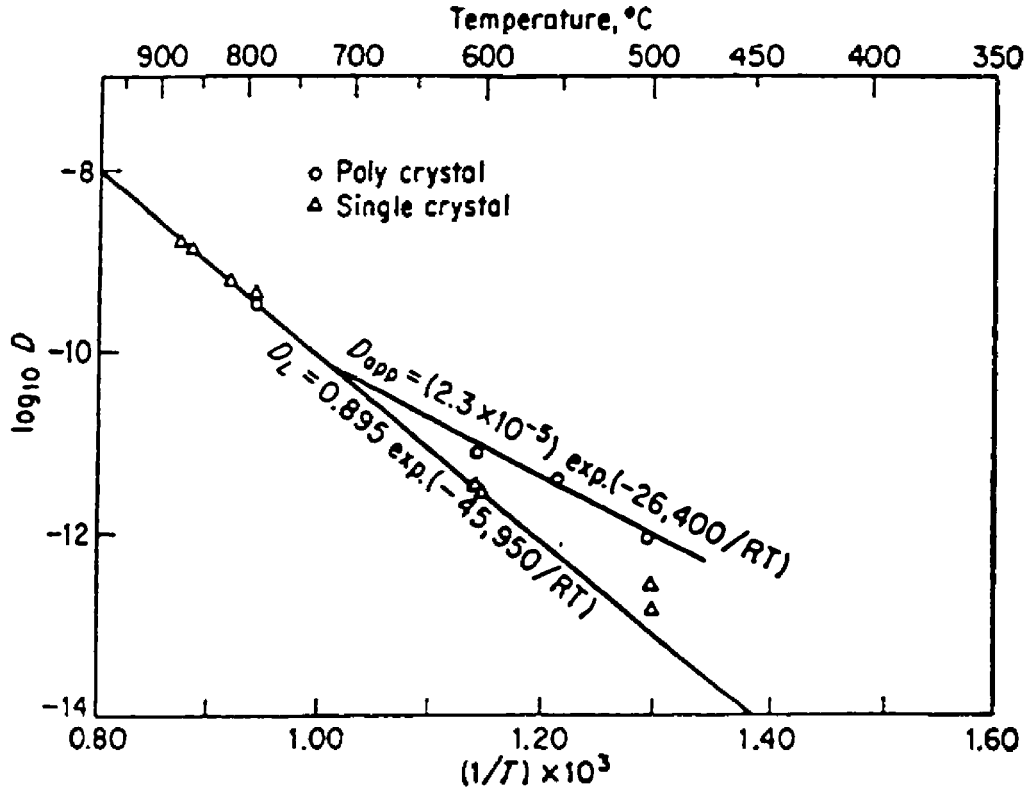


Figure 3.4 Autodiffusion de l'argent en fonction de la température (Turnbull, 1951)

Le coefficient de diffusion du fer dans Fe_2Al_5 étant maintenant estimé, les données de la littérature pouvant être comparées au modèle purement diffusionnel sont celles de Borzillo et Hahn (1969), Dubois et Feron (1993), Isobe (1992) et Yamagushi et Hisamatsu (1979). Le tableau 3.1 donne les valeurs des constantes utilisées pour la modélisation aux températures correspondant à celles des données de la littérature, tandis que les figures 3.5 à 3.10 présentent, sous forme graphique, les résultats des calculs et les données disponibles.

Tableau 3.1 Valeurs des constantes utilisées lors des calculs avec un modèle purement diffusionnel

Température de bain (°C)	**D_{Fe} (Fe_2Al_5) (cm^2/s)**	**$k_{1Fe(1)}$ (m^2/s)**	**$K_{1Fe(1)}$ (g^2/m^4s)**
450 à 488	2×10^{-10}	1.88×10^{-15}	6.858×10^{-3}

Les figures 3.5 à 3.10 permettent de constater que les courbes expérimentales de quantité de fer en fonction du temps d'immersion ne sont pas modélisées de façon adéquate à partir d'un modèle purement diffusionnel. En effet, les courbes de la littérature montrent des comportements différents selon les teneurs en aluminium et en fer dans le bain, et présentent généralement un certain applanissement dans la gamme de temps d'immersion supérieure à 1 seconde. Cependant, on remarque que les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que celles des courbes de la littérature.

Les données expérimentales d'Isobe (1992), présentées à la figure 3.5, montrent une très importante diminution du taux de croissance après une seconde d'immersion, la teneur en fer dans l'intermétallique inhibiteur étant presque constante pour les basses concentrations en aluminium dans le bain (0.12% Al). De plus, on remarque que la quantité de fer dans la couche inhibitrice augmente avec le pourcentage d'aluminium dans le bain, et que la plupart des valeurs sont plus faibles que celles calculées avec le modèle purement diffusionnel de l'équation [8] (sauf pour les valeurs à 0.16% Al, où $t \leq 3$ secondes).

Un comportement plutôt similaire est observé, à la figure 3.6, pour les données de Yamagushi et Hisamatsu (1979). Toutefois, les quantités de fer dans la couche sont beaucoup plus importantes que celles d'Isobe et aussi que celles calculées avec le modèle purement diffusionnel (sauf pour 0.30% Al). On note aussi que les teneurs en fer diminuent avec l'augmentation de la teneur en aluminium dans le bain, ce qui est contraire aux résultats d'Isobe.

Les résultats de Borzillo et Hahn (1969) pour 450 et 470°C montrent une croissance parabolique de la couche inhibitrice pour des durées d'immersion supérieures à 25 secondes (figures 1.23 et 1.24). Toutefois, on remarque (figures 3.7 et 3.8) qu'une extrapolation de ces courbes vers zéro seconde ne donne pas une quantité de fer tendant vers zéro, sauf pour la courbe "Fe intermédiaire-0.20% Al" de la figure 3.8, qui a une forme plus parabolique que les autres.

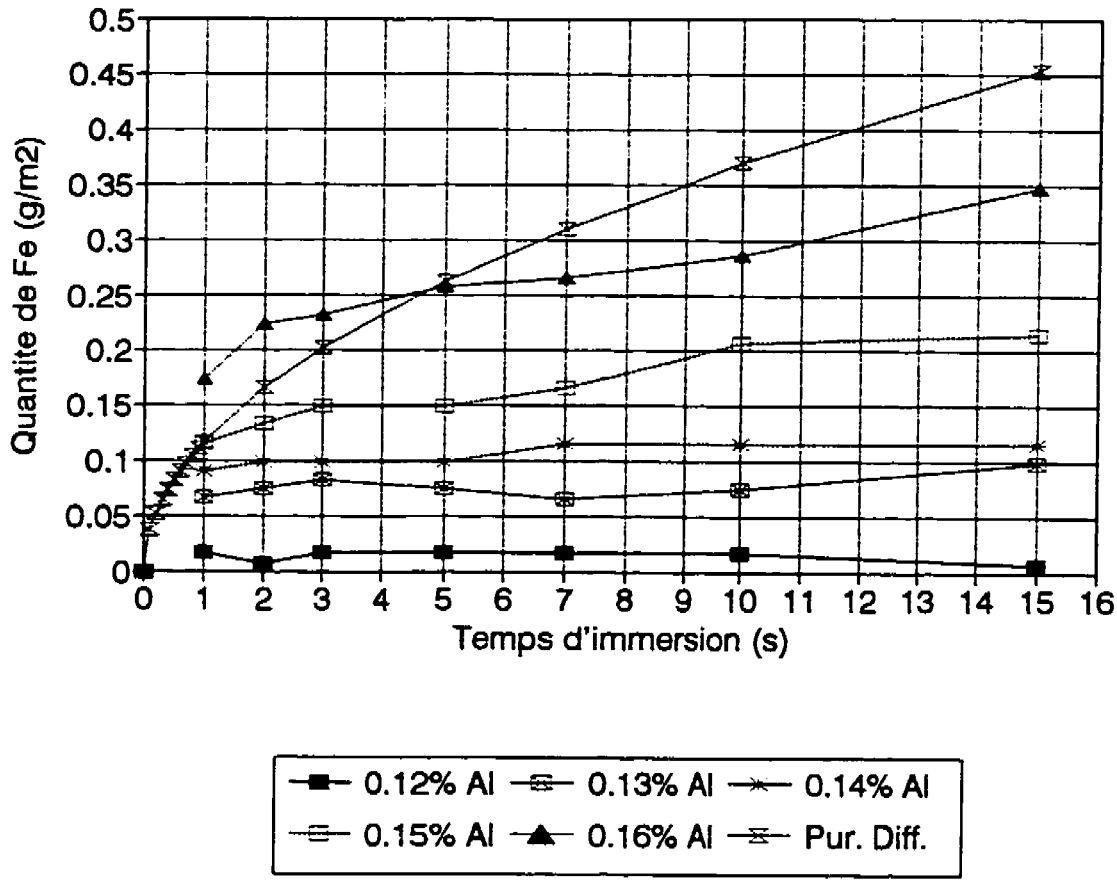


Figure 3.5 Comparaison des données de Isobe (1992) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C

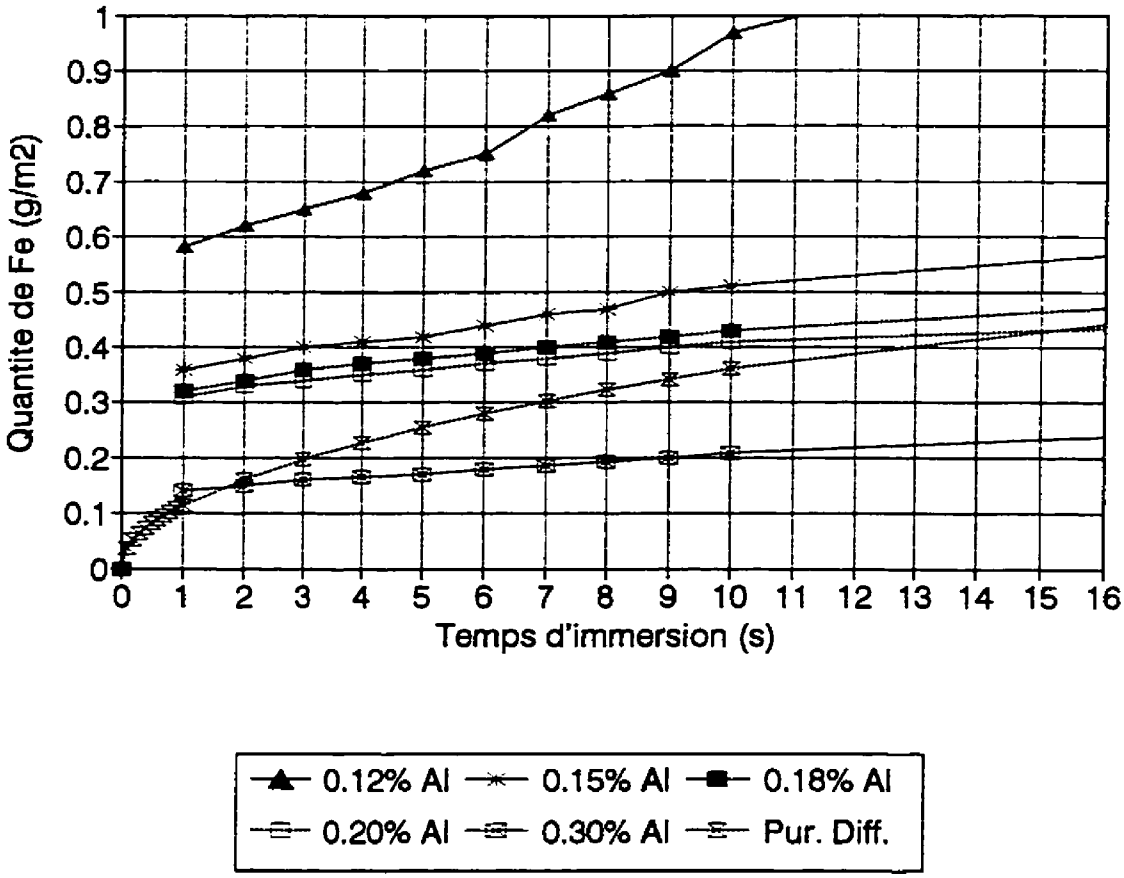


Figure 3.6 Comparaison des données de Yamagushi et Hisamatsu (1979) avec un modèle purement diffusionnel, 465°C

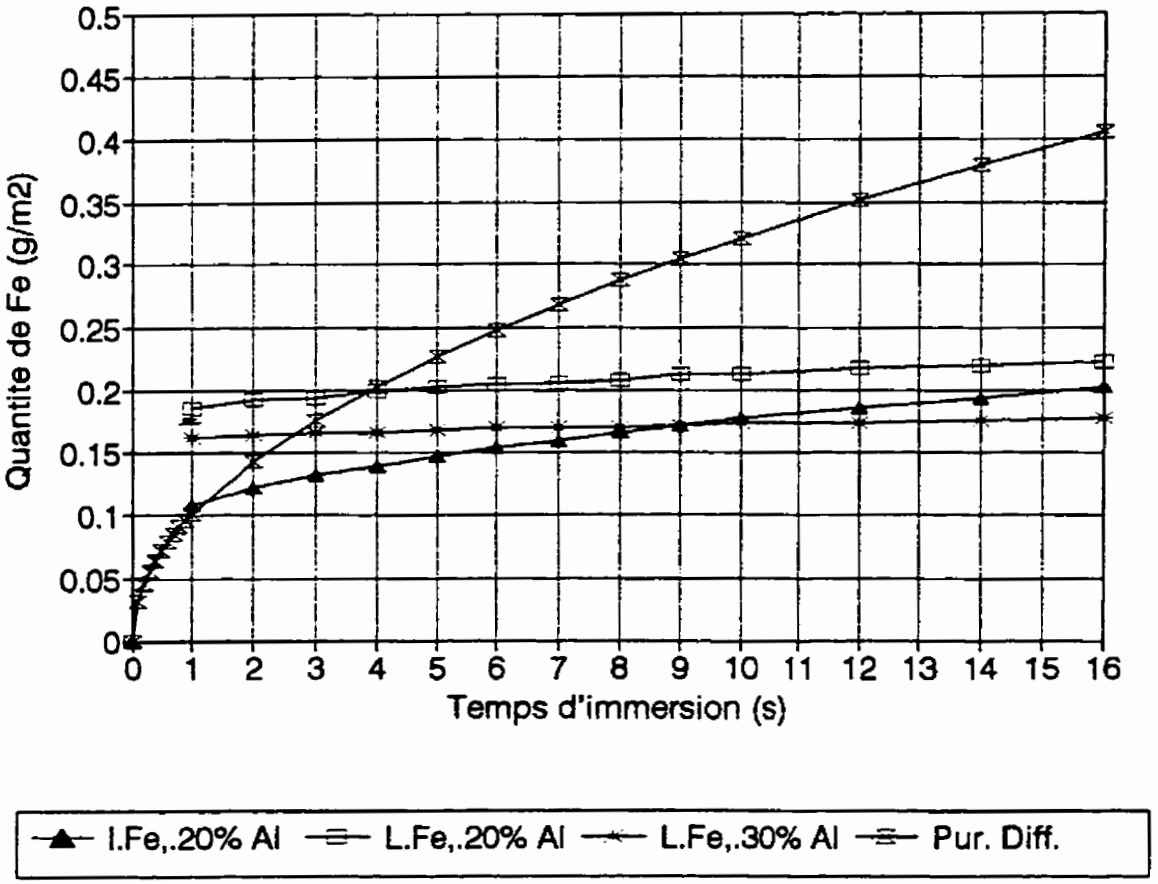


Figure 3.7 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 450°C

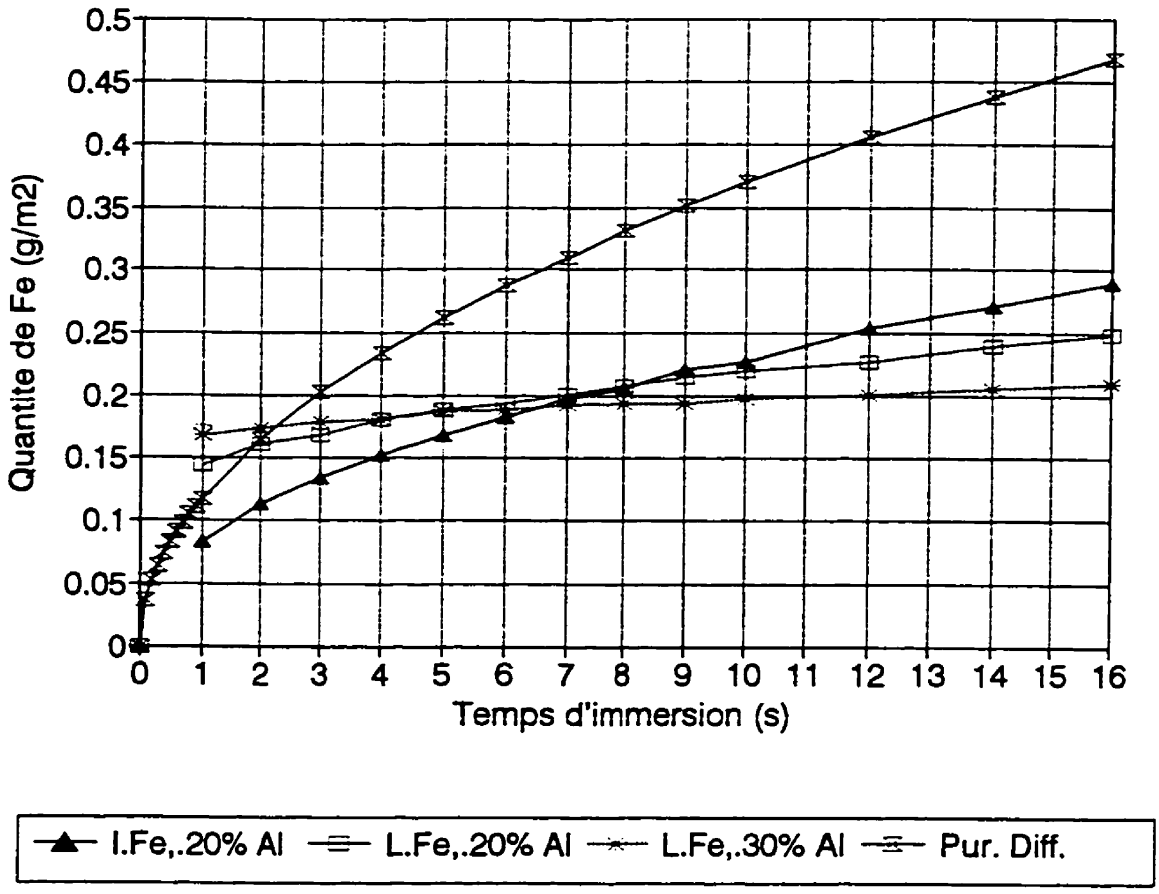


Figure 3.8 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C

On constate que le modèle purement diffusionnel fourni des valeurs de quantité de fer plus élevées que les résultats de Borzillo et Hahn, sauf dans le cas de quelques valeurs correspondant à des temps d'immersion compris entre 1 et 2 secondes. Cependant, on remarque que, pour cet intervalle de temps, les quantités de fer calculées et expérimentales sont très similaires.

Les données de Dubois et Feron (1993) ont aussi été comparées au modèle de l'équation [8] et sont présentées aux figures 3.9 et 3.10. Il est impossible de vérifier le comportement de la quantité de fer en fonction de la durée d'immersion dans le cas de ces auteurs, une seule donnée (à environ 2.25 secondes d'immersion) étant disponible pour chacune des lignes industrielles (la moyenne approximative des quantités de fer montrées à la figure 1.27). On remarque toutefois que les valeurs expérimentales à 467°C (figure 3.9) sont très similaires à la valeur calculée pour 2.25 secondes, tandis que les résultats à 488°C diffèrent plus que ceux fournis par le modèle purement diffusionnel au même temps d'immersion (figure 3.10).

Il semble alors qu'un modèle plus sophistiqué que le modèle purement diffusionnel devrait être utilisé pour modéliser la croissance de la couche inhibitrice.

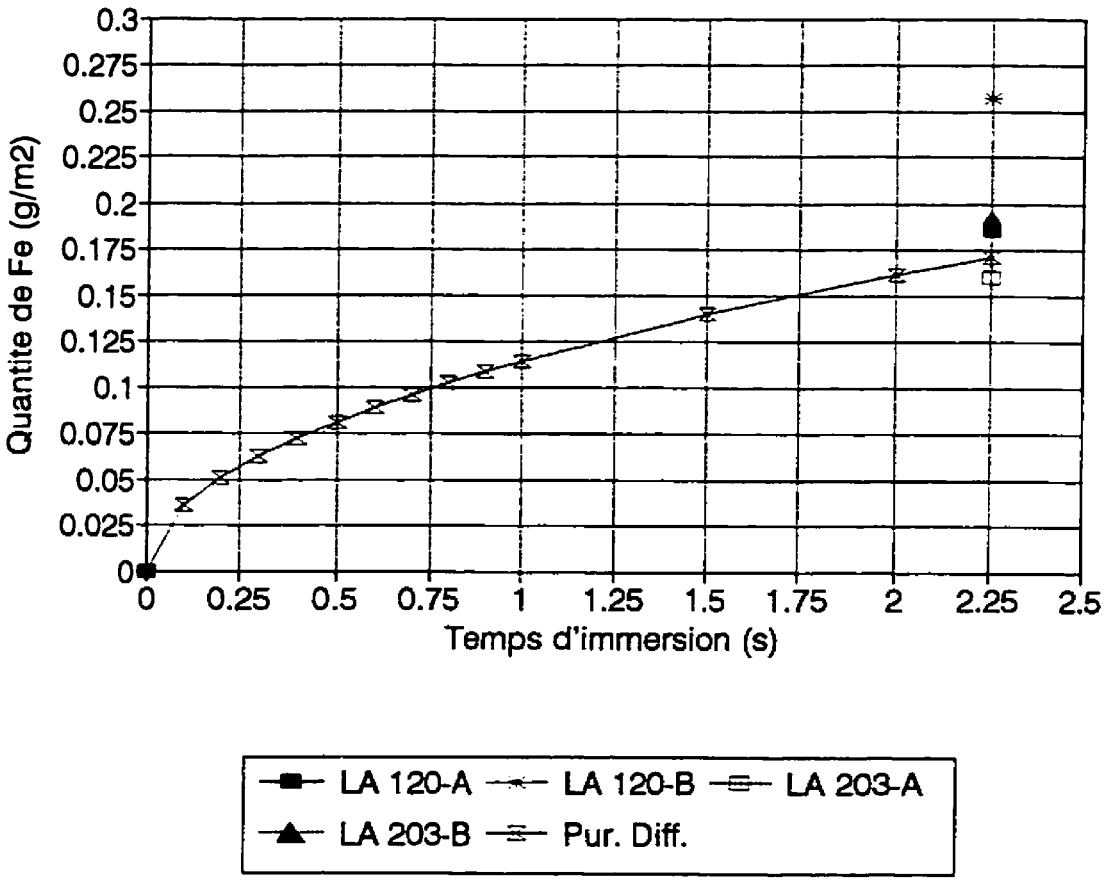


Figure 3.9 Comparaison des données de Dubois et Feron (1993) avec un modèle purement diffusionnel, 467°C

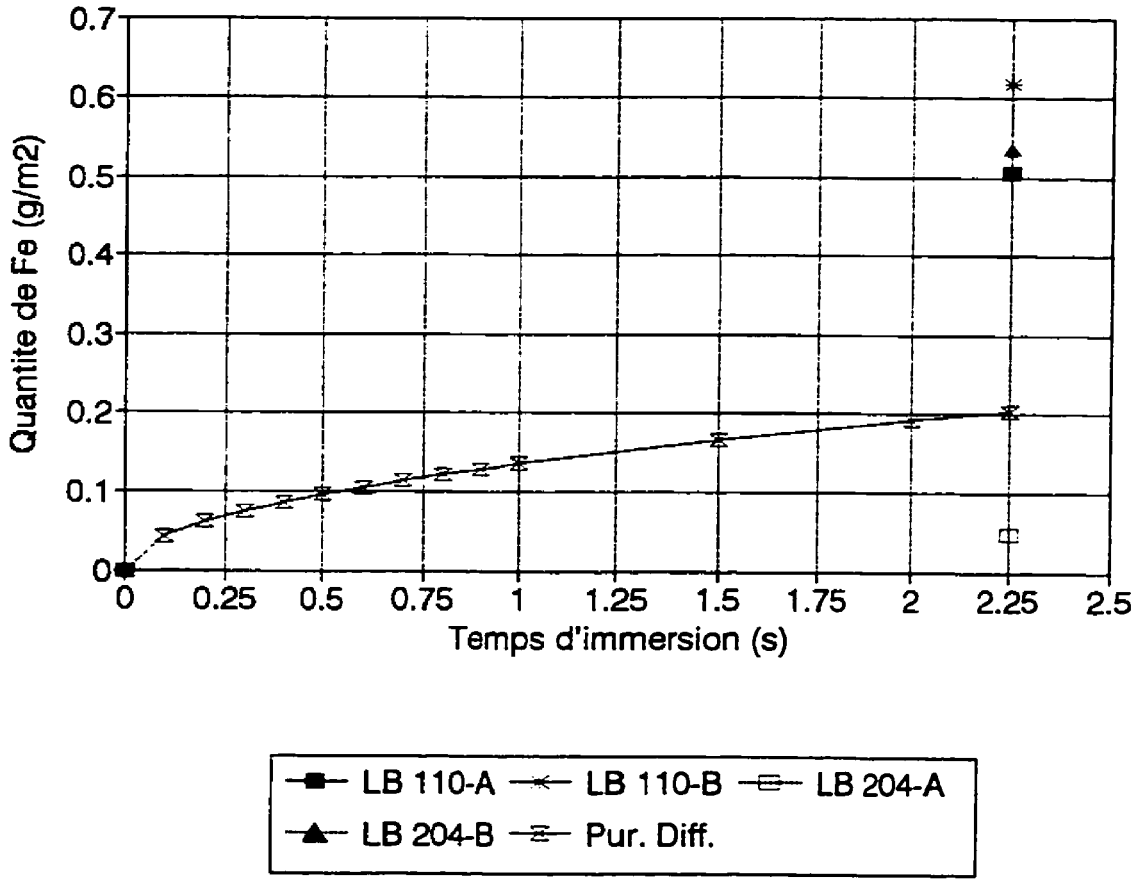


Figure3.10 Comparaison des données de Dubois et Feron (1993) avec un modèle purement diffusionnel, 488°C

3.3.2 Modèle "diffusion et réaction"

Le modèle de Dybkov dans la forme présentée à l'équation [6], qui sera maintenant appelé *modèle "diffusion et réaction"*, ne peut être directement utilisé pour modéliser la croissance de la couche inhibitrice, les valeurs de la constante de réaction chimique $K_{0Fe(1)}$ étant inconnues. On peut cependant faire une supposition qui permet, à partir des données de la littérature, d'attribuer des valeurs à cette constante.

La plupart des résultats expérimentaux disponibles (figures 3.5 à 3.8) semblent indiquer que le taux de croissance de l'intermétallique inhibiteur est plus élevé pendant l'intervalle de durée d'immersion compris entre 0 et 1 seconde. Ceci suggère que la croissance est contrôlée par la réaction chimique (croissance linéaire) lors des tout premiers instants de la galvanisation, la composante diffusionnelle (croissance parabolique) n'ayant un impact appréciable qu'après la première seconde d'immersion.

Si l'on suppose un contrôle par réaction chimique pendant la première seconde, le terme diffusionnel de l'équation [6] est négligeable et la valeur de $K_{0Fe(1)}$ correspond à la pente de la droite entre zéro et la quantité de fer expérimentale pour 1 seconde d'immersion. Les constantes obtenues de cette façon à partir des données disponibles, appelées $K_{Lineaire}$, ont été tracées en fonction de la teneur en aluminium des bains correspondants; ces graphiques sont présentés aux figures 3.11 à 3.13.

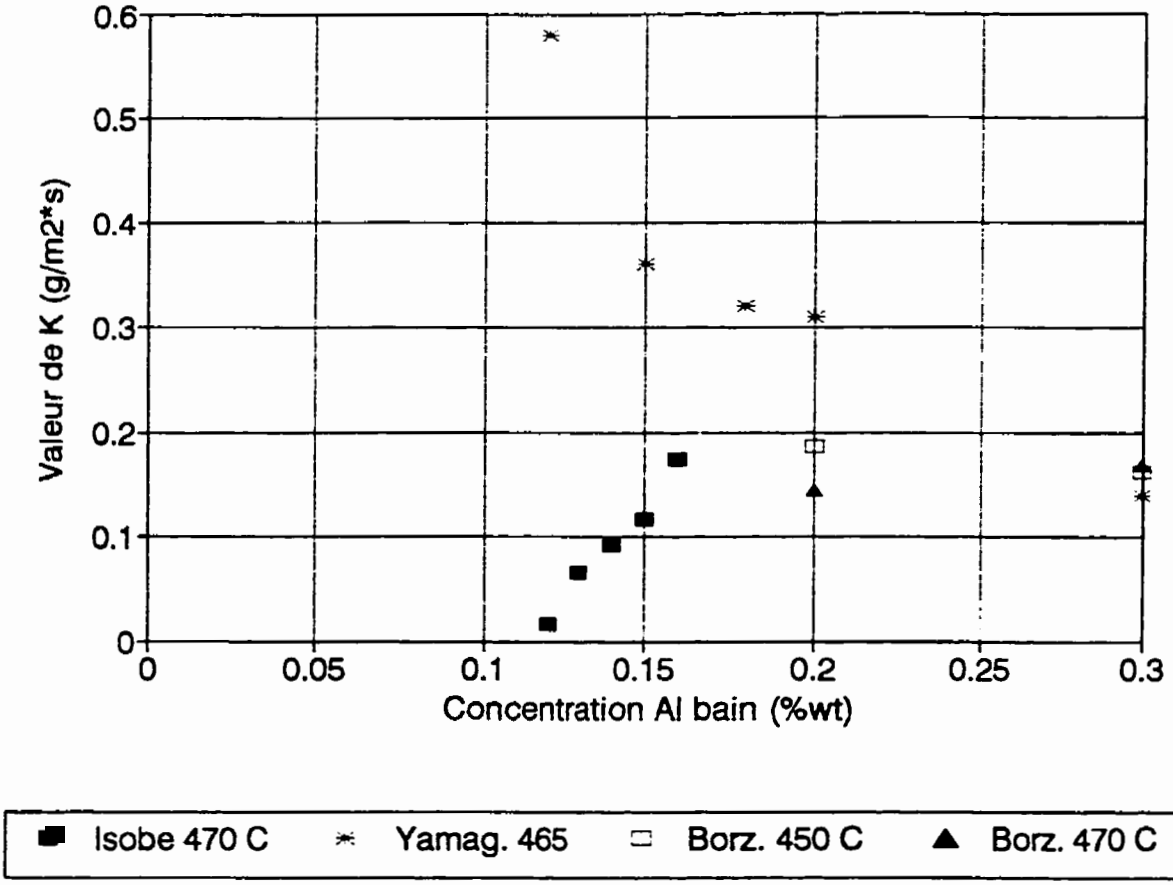


Figure 3.11 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour différentes sources de la littérature

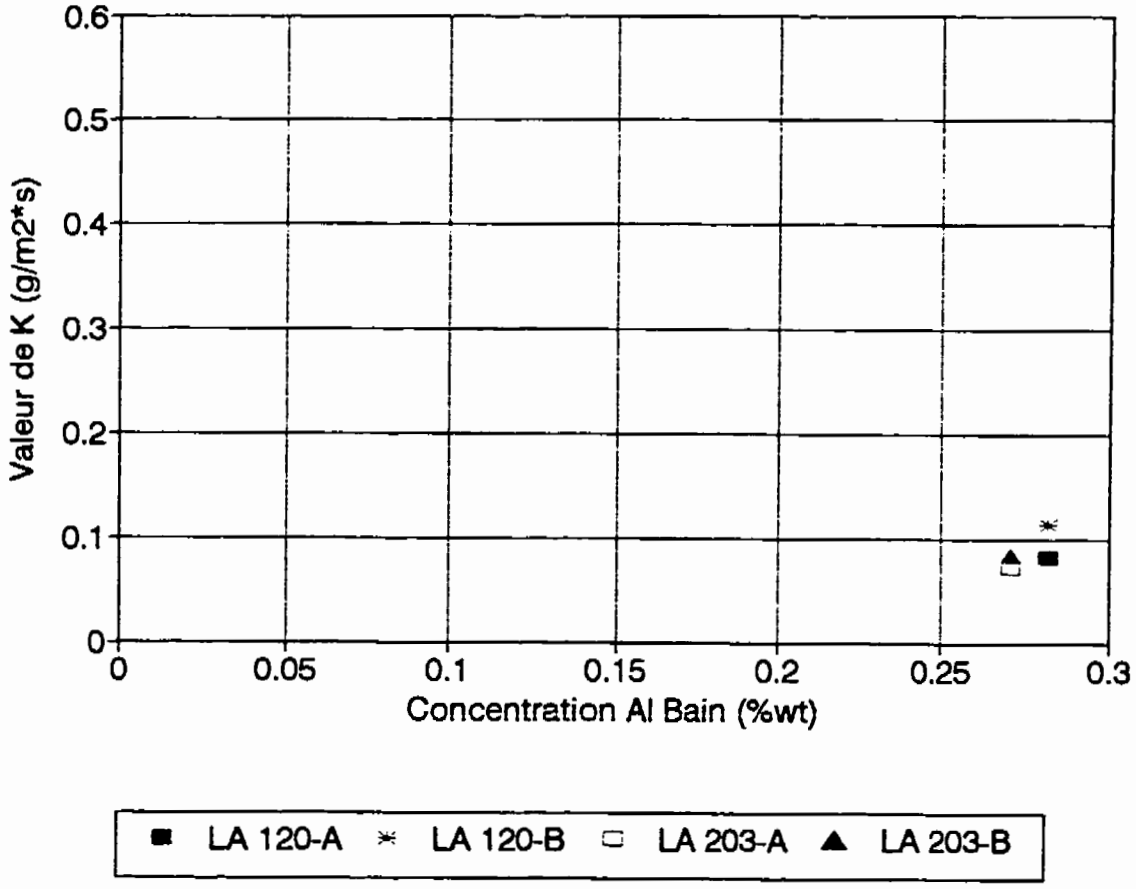


Figure 3.12 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour Dubois et Feron (1993), 467°C

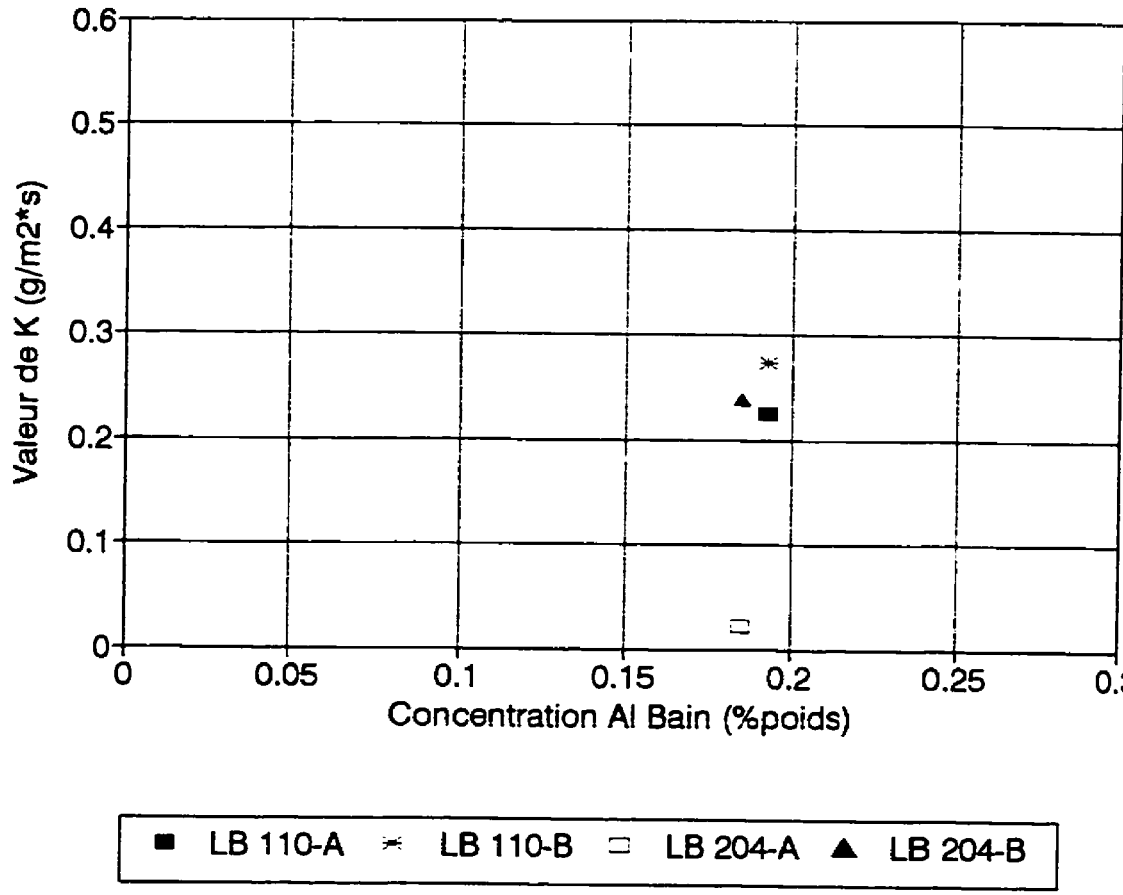


Figure 3.13 $K_{Linéaire}$ en fonction de la teneur en aluminium du bain de zinc, calculée pour Dubois et Feron (1993), 488°C

En observant ces figures, on constate que les constantes $K_{Lineaire}$ tendent vers des valeurs comprises entre environ 0.07 et 0.32 g/m²s pour l'intervalle de composition du bain allant de 0.16 à 0.30% poids Al. On remarque aussi que ces valeurs sont plus rapprochées, à concentration d'aluminium donnée, à mesure que cette dernière augmente. Ce comportement de $K_{Lineaire}$ est intéressant car il est généralement accepté que la couche inhibitrice n'est pas continue pour des teneurs en aluminium de moins de 0.14 ou 0.15% poids Al (Tang et Adams, 1993). Les valeurs plus différentes de $K_{Lineaire}$ pour des pourcentages d'aluminium inférieurs à environ 0.16% Al pourraient alors être expliquées par ce phénomène.

Les valeurs de $K_{Lineaire}$ peuvent être utilisées, en première approximation, pour remplacer $K_{0Fe(1)}$ dans l'équation [6]. Étant donné le fait que $K_{Lineaire}$ a été déterminé pour le cas où la composante diffusionnelle est négligeable et comme $K_{Lineaire}$ et la constante de contrôle diffusionnel $K_{1Fe(1)}$ sont du même ordre de grandeur (tableau 3.1), il est clair qu'une telle approximation est plutôt grossière. Toutefois, cette approximation peut permettre de vérifier l'effet de la composante "réaction chimique" sur la modélisation.

Les résultats des calculs pour le modèle "diffusion et réaction" avec $K_{0Fe(1)} = K_{Lineaire}$ sont présentés aux figures 3.14, 3.15 et 3.16, où sont aussi tracées, pour fins de comparaison, les courbes calculées avec le modèle purement diffusionnel.

Une comparaison des figures 3.5 et 3.14 permet de constater que le modèle "diffusion et réaction" permet une meilleure modélisation de la croissance de la couche inhibitrice que celle obtenue en utilisant le modèle purement diffusionnel. Toutefois, les valeurs calculées sont plus élevées et les courbes résultantes plus paraboliques que dans le cas des résultats expérimentaux, ces derniers étant plus horizontaux dans la gamme de temps d'immersion allant de 1 à 15 secondes.

Les courbes de modélisation "diffusion et réaction" à 450 et 470°C (figures 3.15 et 3.16) peuvent aussi être comparées aux résultats expérimentaux des figures 3.7 et 3.8 respectivement, tirés de Borzillo et Hahn (1969). Les mêmes observations sont faites, pour ces deux cas, que pour la comparaison précédente (Isobe). On note cependant qu'à la figure 3.16, la courbe calculée pour la série "fer intermédiaire-0.20% Al" est très similaire à la courbe expérimentale correspondante (figure 3.8), surtout pour des temps d'immersion de moins de 4 secondes.

Il résulte de ces comparaisons que le modèle "diffusion et réaction" avec $K_{0Fe(1)} = K_{Lineaire}$ est plus adéquat que le modèle purement diffusionnel pour modéliser la croissance de l'intermétallique inhibiteur, mais qu'il ne permet pas de bien reproduire la forme plus horizontale des courbes pour les temps d'immersion supérieurs à 1 seconde.

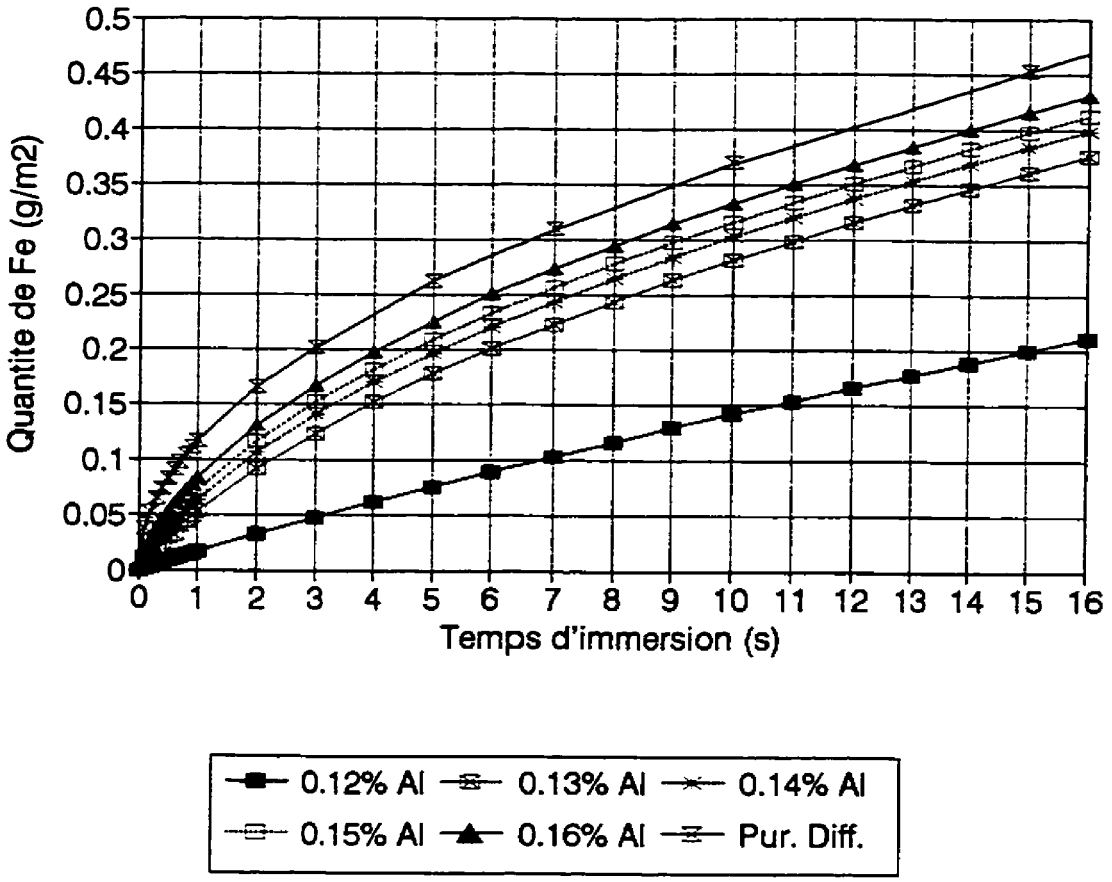


Figure 3.14 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{0Fe(l)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données d'Isobe (1992)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

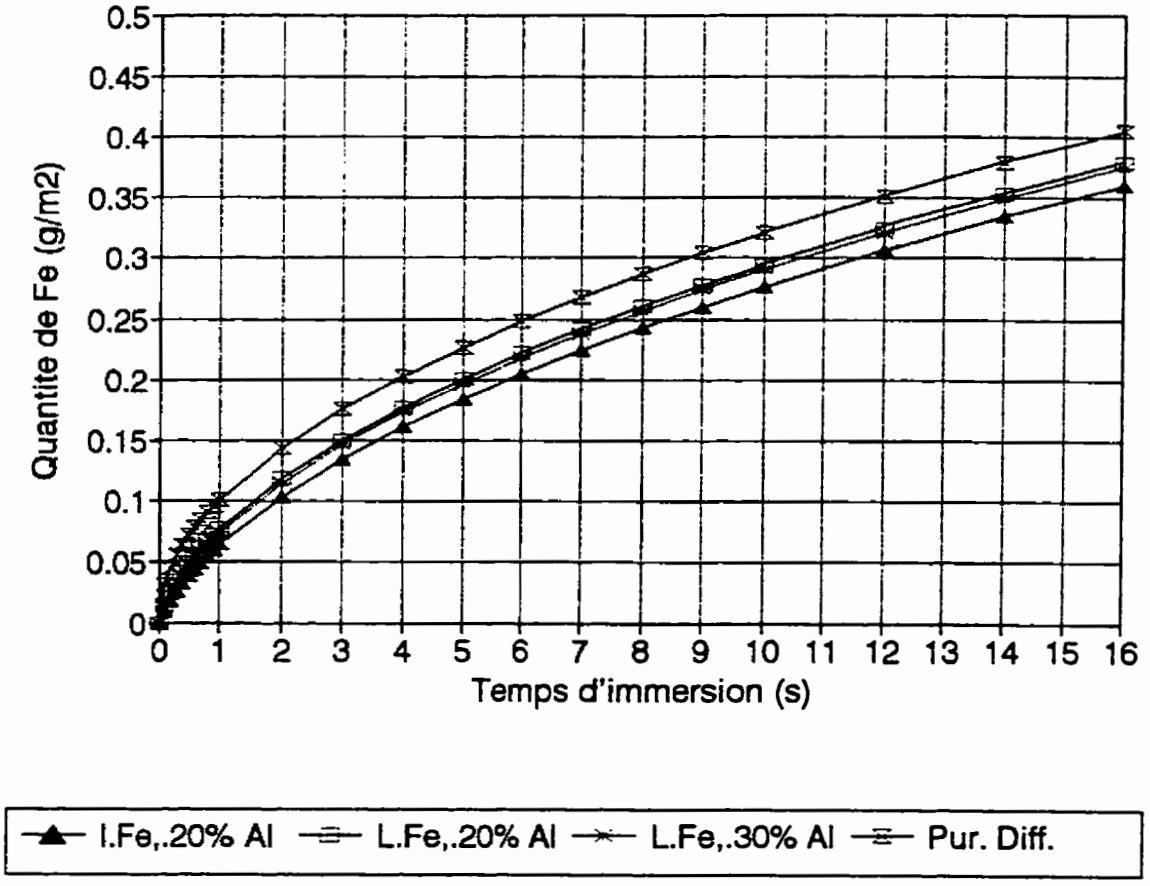


Figure 3.15 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C]

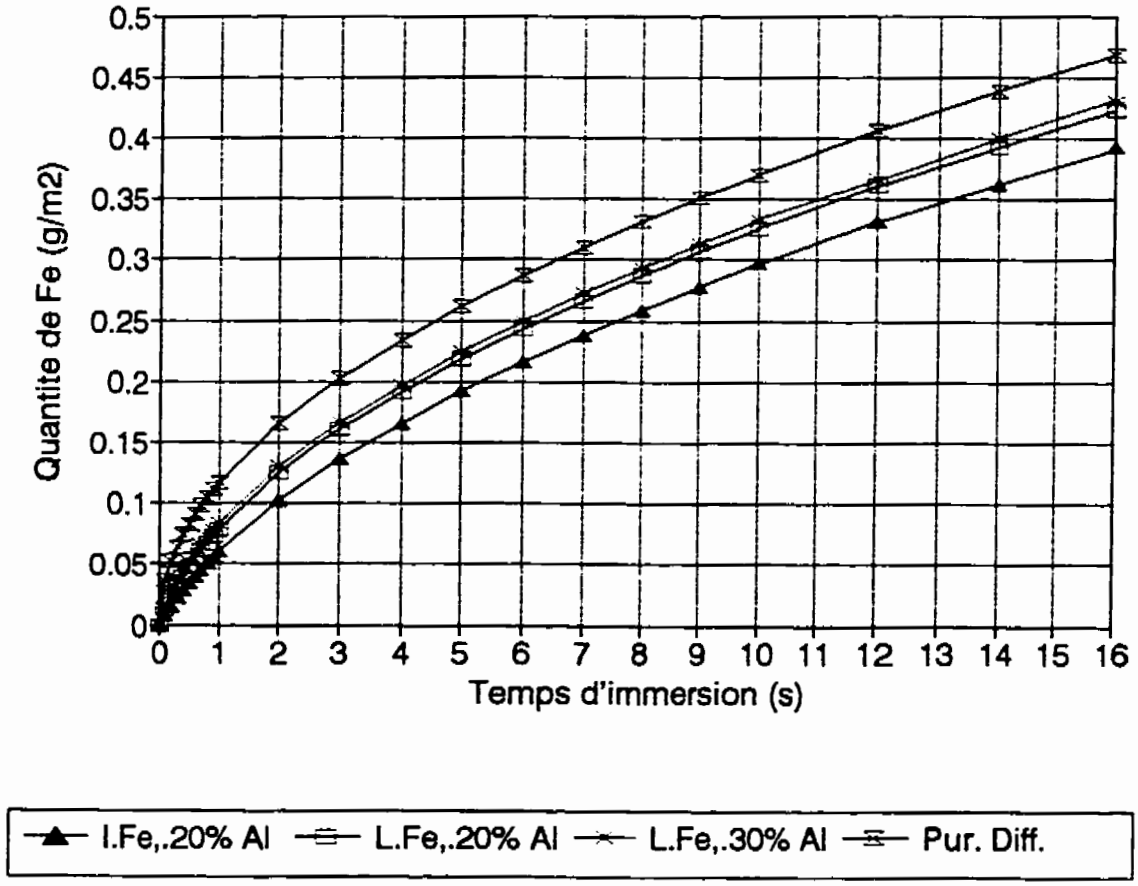


Figure 3.16 Modélisation avec le modèle "diffusion et réaction" en posant $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

3.3.3 Raffinement du modèle de Dybkov

Le modèle de Dybkov tel que représenté par l'équation [6] doit être amélioré afin d'y inclure l'effet du (ou des) phénomènes(s) qui provoque(nt) l'applanissement des courbes expérimentales.

Cet applanissement pourrait être dû à la redissolution partielle de la couche inhibitrice lors de sa croissance. En effet, une sous-saturation locale en fer à l'interface $Fe_2Al_5/Zn(Al)_{liq}$ pourrait causer une redissolution partielle de l'intermétallique, ce qui diminuerait son taux de croissance et applanirait alors les courbes correspondantes.

Deux modèles de croissance incluant l'effet de la dissolution seront considérés: un modèle tenant compte de la croissance par diffusion couplée à l'effet de la dissolution, ainsi qu'un modèle considérant l'influence de la diffusion, des réactions chimiques, et de la dissolution sur la croissance de l'intermétallique inhibiteur.

3.3.3.1 Modèle "diffusion et dissolution"

Yeremenko, Natanzon et Dybkov (1981) ont étudié l'effet de la dissolution sur la croissance de la couche de Fe_2Al_5 formée à l'interface entre du fer solide et de l'aluminium liquide (*aluminisation*). L'équation utilisée pour la modélisation était la suivante:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K_{1Fe(1)}}{m} - b\exp(-at) \qquad [9]$$

où:

$$a = \frac{K^{*}S}{V \times \rho_{Fe}} \qquad [10]$$

$$b = \frac{C_s K^{*}}{\rho_{Fe2Al5} \times \phi} \qquad [11]$$

et:

m : quantité de fer dans la couche par unité de surface de substrat (g/m^2);

t : temps (s);

$K_{1Fe(1)}$: constante de contrôle diffusionnel (g^2/m^4s);

K* : constante de dissolution (g/m^2s);

S : aire de la surface de l'échantillon (m^2);

V : volume de liquide (m^3);

ρ_{Fe} : densité de Fe dans Fe_2Al_5 (g/m^3);

C_s : concentration de saturation de Fe dans $Zn(Al)_{liq}$ (g/m^3);

ρ_{Fe2Al5} : densité de Fe_2Al_5 (g/m^3);

ϕ : fraction massique de Fe dans Fe_2Al_5 = 0.453;

On suppose que Fe_2Al_5 se décompose durant la dissolution:

$$Fe_2Al_{5\,(solide)} \rightarrow 2\,Fe_{(dissous)} + 5\,Al_{(dissous)}$$

Dans le cas où (S/V) tend vers zéro, exp (-at) tend vers 1. Ceci modifie l'équation [9]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K_{1Fe(1)}}{m} - b \qquad [12]$$

la solution de cette équation est alors:

$$t = \frac{K_{1Fe(1)}}{b^2} \times \ln\left[\frac{1}{1-\frac{bm}{K_{1Fe(1)}}}\right] - \frac{m}{b} \qquad [13]$$

Cette équation permet la modélisation de la croissance de la couche inhibitrice en tenant compte des contributions respectives de la diffusion du fer dans Fe_2Al_5 et de la dissolution de l'intermétallique dans le zinc liquide contenant de l'aluminium.

Il est important de noter que si $m = K_{1Fe(1)}/b$ dans l'équation [12], alors $dm/dt = 0$. Ceci signifie qu'un régime permanent est atteint, où les taux de croissance et de dissolution sont égaux. La quantité de fer dans la couche tendra alors asymptotiquement vers une valeur maximale, soit:

$$m_{max} = \frac{K_{1Fe(1)}}{b} \qquad [14]$$

Les valeurs de C_s nécessaires pour les modélisations ont été calculées à partir des données de solubilité de Bélisle et al (1991), en supposant une densité de zinc liquide constante de 6.6×10^6 g/m^3. Pour ce qui est de la constante de dissolution (K*), une valeur de 66.85 g/m^{2}s (3.5×10^{-5} m/s) a été choisie. Cette valeur est similaire à celle de la constante de dissolution de Fe_2Al_5 dans l'aluminium liquide (Yeremenko et al, 1981).

Les résultats des modélisations effectuées en utilisant l'équation [13] sont présentés aux figures 3.17, 3.18 et 3.19, où sont aussi tracées, en tant que référence, les courbes obtenues à partir du modèle purement diffusionnel.

Les données de Isobe (1992) tracées à la figure 3.5, ainsi que les résultats du modèle "diffusion et réaction" (figure 3.14), peuvent être comparées aux valeurs calculées à la figure 3.17. Un telle comparaison permet de constater que les courbes obtenues avec l'équation [13] sont plus horizontales que celles calculées avec le modèle "diffusion et réaction, et que leur allure générale est très similaire à celle des valeurs expérimentales (figure 3.5). On remarque cependant que les valeurs calculées pour 0.16% Al sont plus basses et celles pour 0.12 à 0.14% Al plus élevées, que les valeurs expérimentales correspondantes. Par contre, les valeurs calculées pour la série à 0.15% Al sont remarquablement similaires à la courbe expérimentale pour cette teneur en aluminium. Ceci suggère que la constante de dissolution (K*) choisie pour les calculs convient très bien à la modélisation de la croissance de la couche pour des bains à 0.15% Al, mais

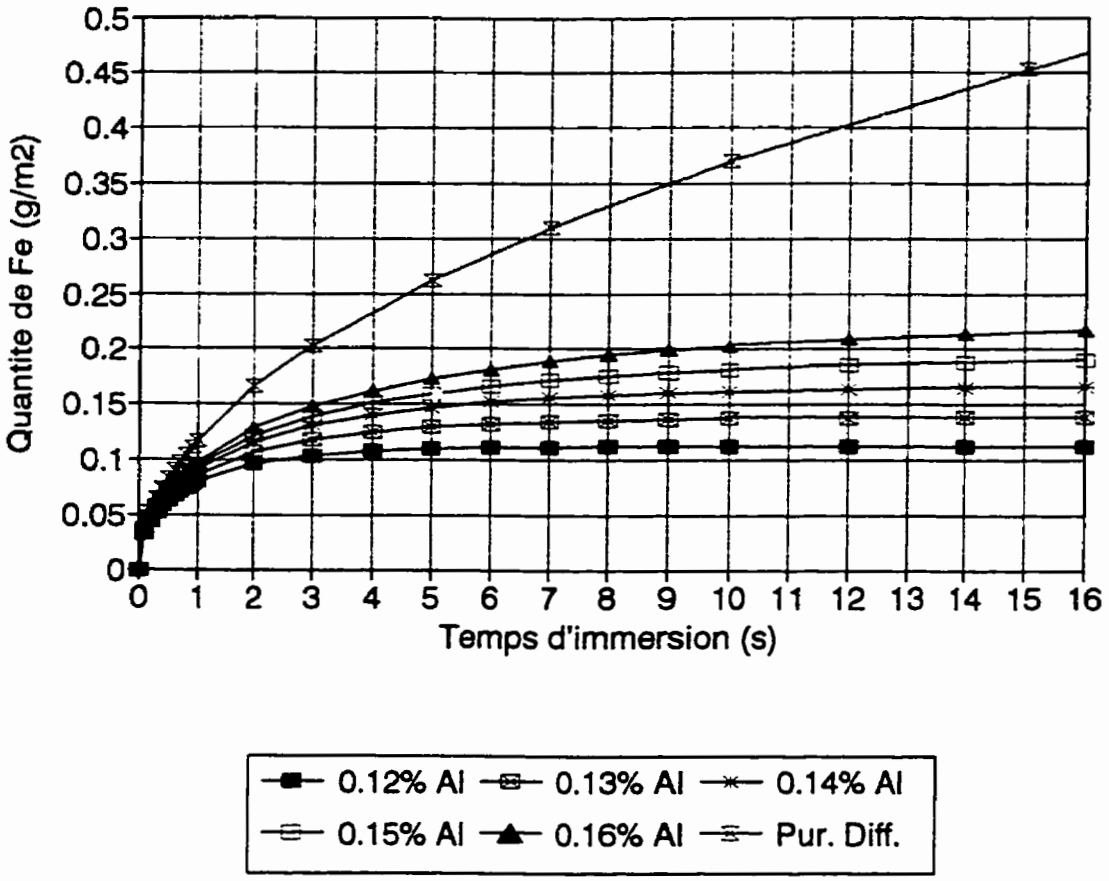


Figure 3.17 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, conditions similaires à Isobe (1992) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

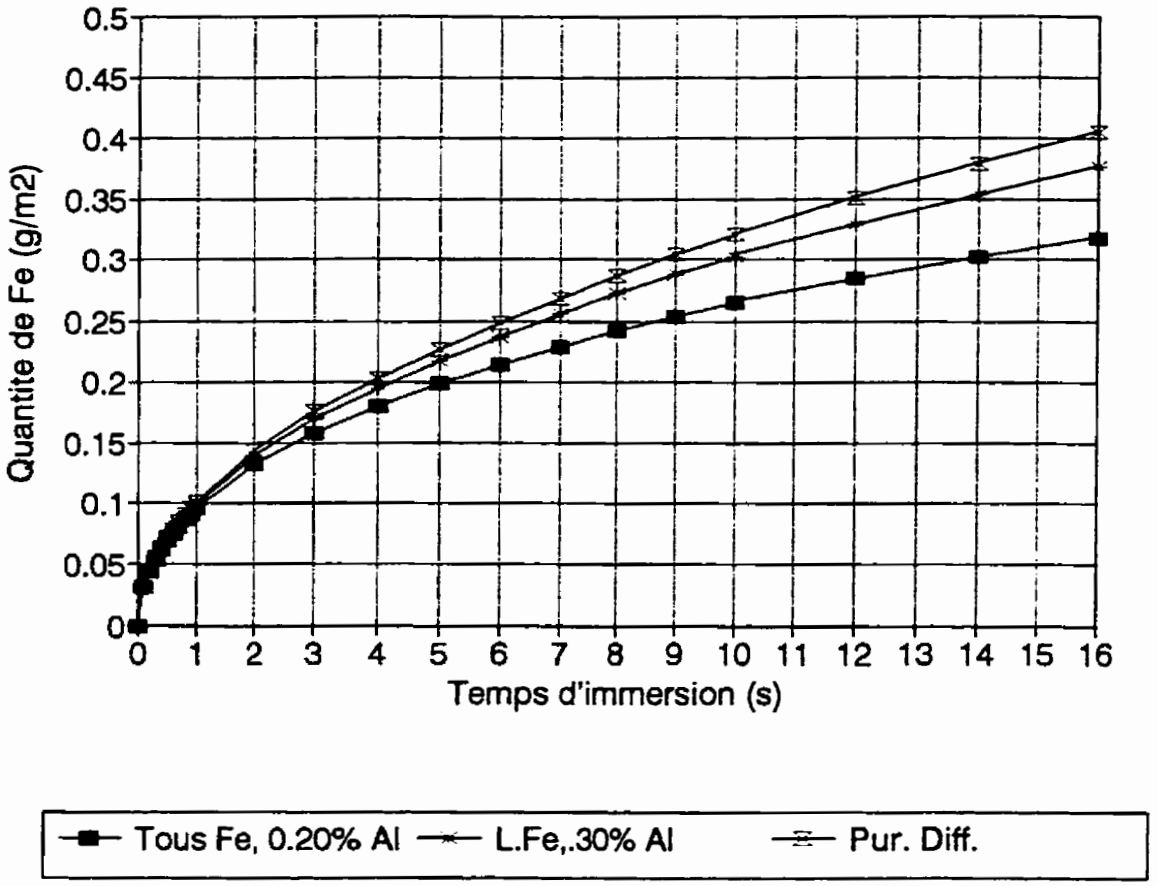


Figure 3.18 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C]

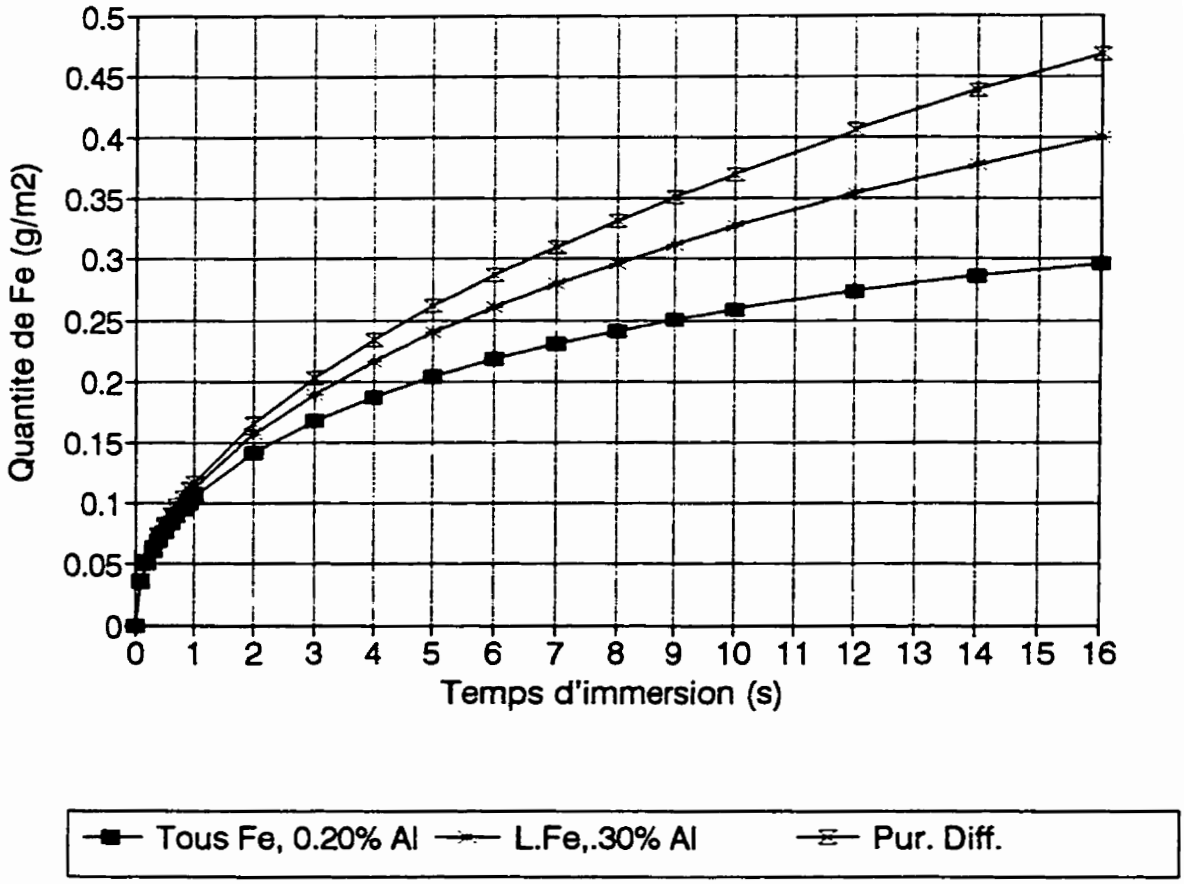


Figure 3.19 Modélisation avec le modèle "diffusion et dissolution", $K^* = 66.85$ g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

qu'elle est trop élevée pour les bains à 0.16% Al, et trop faible pour ceux à 0.12, 0.13 et 0.14% Al.

Les résultats des calculs présentés à la figure 3.18 montrent que la dissolution a un effet moindre sur les courbes calculées que dans le cas précédent (Isobe), lorsque comparés aux courbes "diffusion et réaction" de la figure 3.15. On constate aussi que l'effet de la dissolution n'est pas suffisant pour obtenir des courbes comparables aux données expérimentales à 450°C de Borzillo et Hahn (1969), présentées à la figure 3.7. Ceci indique que la constante K* choisie n'est pas assez élevée pour bien représenter la croissance observée expérimentalement.

On remarque aussi que les courbes calculées pour 0.20% Al sont les mêmes pour les deux différentes gammes de teneurs en fer dans le bain. Ceci est dû au fait que l'équation [13] ne tient compte que de la *concentration de saturation* en fer dans le bain (C_s), qui ne dépend que de la teneur en aluminium et de la température; la teneur *mesurée* de fer dans le bain n'est pas prise en considération.

Les mêmes observations et remarques s'appliquent dans le cas de Borzillo et Hahn (1969) pour des températures de bains de 470°C (figures 3.8, 3.16 et 3.19).

Ces comparaisons indiquent que la redissolution partielle de la couche inhibitrice est un facteur pouvant expliquer l'applanissement des courbes de croissance expérimentales, lorsque la croissance de l'intermétallique inhibiteur est modélisée avec un modèle "diffusion et dissolution" (équation [13]). Cependant, la valeur de K* utilisée pour les calculs ne semble pas convenir à toutes les teneurs en aluminium de bain.

3.3.3.2 Modèle "diffusion, réaction et dissolution"

Dybkov (1986) discute de la croissance d'un composé à l'interface entre un solide et un liquide en tenant compte de l'effet de la diffusion des espèces dans le composé, des réactions chimiques aux interfaces, ainsi que de la dissolution simultanée du composé dans la phase liquide. L'équation correspondante est la suivante:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K_{0Fe(l)}}{1+\left(\frac{K_{0Fe(l)} \times m}{K_{1Fe(l)}}\right)} - b \exp(-at) \qquad [15]$$

Les constantes et variables de cette équation ont la même signification que précédemment. Si (S/V) $\rightarrow$ 0, alors exp (-at) $\rightarrow$ 1, ce qui donne:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K_{0Fe(l)}}{1+\left(\frac{K_{0Fe(l)} \times m}{K_{1Fe(l)}}\right)} - b \qquad [16]$$

dont la solution est:

$$t = \frac{-K_{1Fe(1)}}{b^2} \times \ln\left[1 - \left(\frac{K_{0Fe(1)} \times b \times m}{K_{1Fe(1)}(K_{0Fe(1)} - b)} \right) \right] - \frac{m}{b} \qquad [17]$$

L'équation [17] combine alors l'effet de la diffusion du fer dans Fe_2Al_5, de la réaction chimique à l'interface $Fe_2Al_5/Zn(Al)_{liq}$ et de la dissolution de Fe_2Al_5 dans le $Zn(Al)_{liq}$.

On peut, à partir de l'équation [16], déterminer une valeur maximale de m qui sera atteinte lorsque le taux de croissance (diffusion + réaction) sera égal au taux de dissolution; la croissance aura alors atteint un régime permanent. En posant dm/dt = 0 dans l'équation [16], il résulte que:

$$m_{max} = \frac{K_{1Fe(1)}(K_{0Fe(1)} - b)}{K_{0Fe(1)} \times b} \qquad [18]$$

De plus, l'équation [18] indique que si $K_{0Fe(1)} < b$, la couche ne peut croître car le taux de dissolution est plus élevé que le taux de croissance.

Les constantes utilisées lors des calculs de modélisation sont les mêmes, soit $K^* = 66.85$ g/m^2s et $K_{0Fe(1)} = K_{Lineaire}$. Les résultats sont présentés aux figures 3.20 à 3.22.

La principale différence entre les résultats présentés à la figure 3.20 et ceux des figures 3.5, 3.14 et 3.17 est l'absence de courbe pour les bains contenant 0.12 % Al. Ceci est dû au fait que le $K_{Lineaire}$ de cette série est plus petit que le "b" calculé avec K* = 66.85 g/m^{2}s; il ne peut donc pas y avoir de croissance pour cette série si l'on suppose que $K_{0Fe(1)}$ = $K_{Lineaire}$ (voir équation [18]).

On peut toutefois comparer les courbes correspondant aux autres teneurs en aluminium (0.13 à 0.16% Al). On remarque que les valeurs des résultats de modélisation "diffusion, réaction et dissolution" sont toutes plus faibles celles des figures 3.5 (expérimentales) et 3.17 ("diffusion et dissolution"), mais que les courbes obtenues ont une forme similaire aux courbes de cette dernière figure. On peut aussi constater que la courbe calculée pour 0.14% Al est celle qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale correspondante (figure 3.5).

Dans le cas de la modélisation "diffusion, réaction et dissolution" de la figure 3.21, effectuée pour des conditions comparables à celles de Borzillo et Hahn (1969) à 450°C (figure 3.7), on constate que les courbes calculées, quoique donnant de meilleurs résultats que les modélisations des figures 3.15 et 3.18, ne reproduisent pas de façon adéquate les résultats expérimentaux. En effet, les courbes calculées ne sont pas assez horizontales et présentent des valeurs généralement plus élevées que les données disponibles (figure 3.7). On remarque aussi que les courbes calculées ne se croisent pas et ne se présentent pas

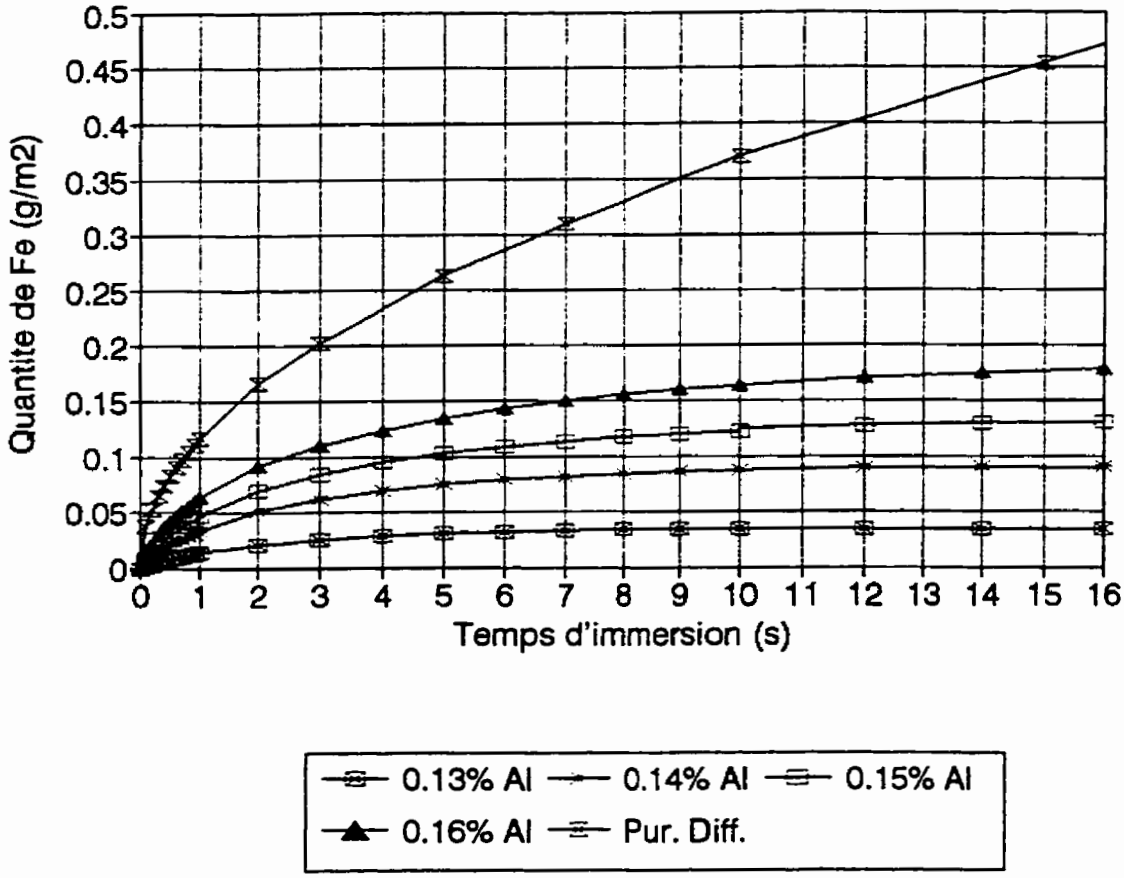


Figure 3.20 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$, conditions similaires à Isobe (1992) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

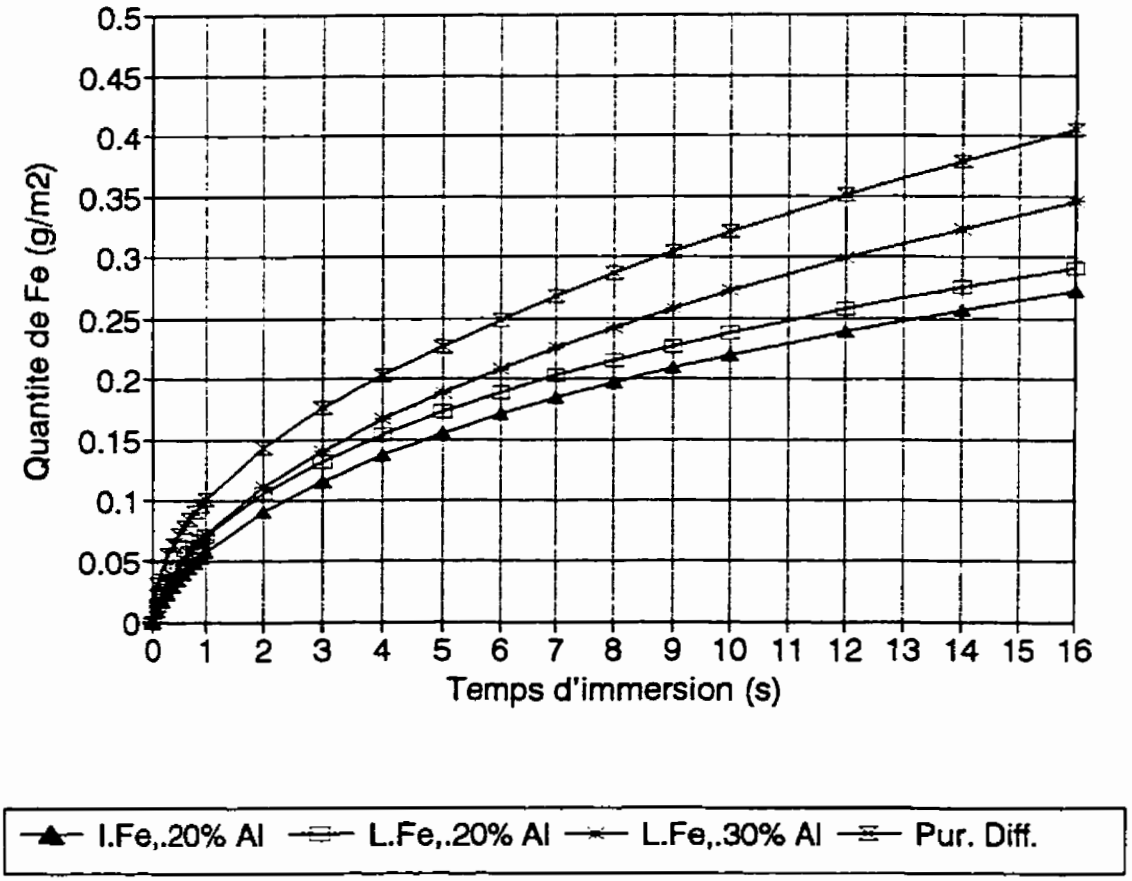


Figure 3.21 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", $K^* = 66.85$ g/m^2s, $K_{0Fe(l)} = K_{Linéaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [$T_{bain} = 450°C$]

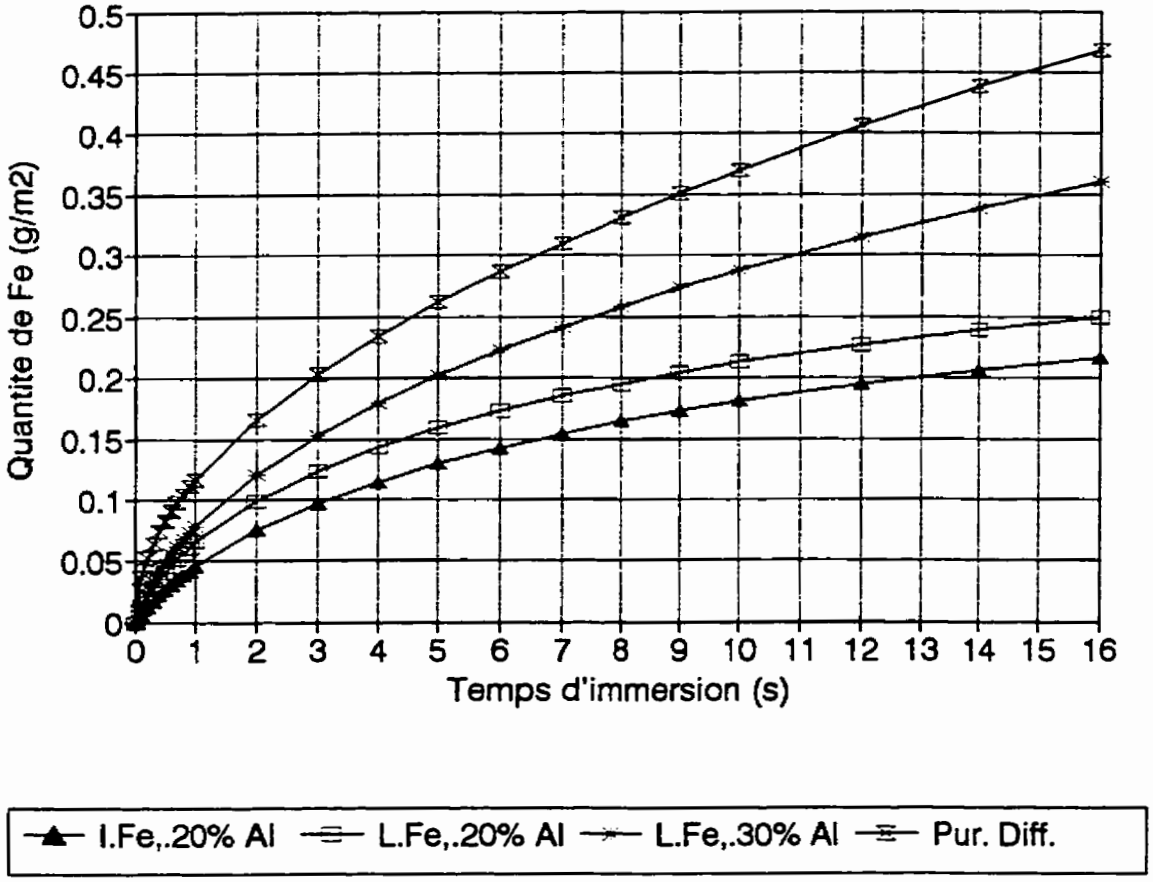


Figure 3.22 Modélisation avec le modèle "diffusion, réaction et dissolution", K*= 66.85 g/m^2s, $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et comparaison avec le modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C]

dans le même ordre (en fonction de la quantité de fer dans la couche) que les courbes expérimentales.

Pour ce qui est de la modélisation présentée à la figure 3.22, une comparaison avec les figures 3.8, 3.16 et 3.19 montre que les courbes tracées avec l'équation [17] ("diffusion, réaction et dissolution") sont celles qui se rapprochent le plus des résultats expérimentaux de Borzillo et Hahn (1969) à 470°C (figure 3.8); les autres modélisations (figures 3.16 et 3.19) donnent de moins bons résultats. La courbe "fer faible-0.20% Al" est particulièrement similaire à son équivalent expérimental, sauf pour des temps d'immersion compris entre 0 et 7 secondes.

Les résultats calculés (figure 3.22) et expérimentaux (figure 3.8) présentent toutefois certaines différences, notamment au niveau de l'ordre et du parallèlisme des courbes (tel qu'observé pour la modélisation à 450°C).

Ces comparaisons montrent que l'applanissement des courbes de croissance expérimentales peut être expliqué par un modèle tenant compte de la diffusion dans l'intermétallique, des réactions chimiques et de la dissolution du composé interfacial (équation [17]). Toutefois, la valeur de K* utilisée pour les calculs n'est pas adéquate dans la grande majorité des cas.

3.3.3.3 Valeurs de K* requises pour reproduire les résultats expérimentaux

Les modélisations tenant compte de la dissolution de l'intermétallique inhibiteur (3.3.3.1 et 3.3.3.2) ont démontré que l'utilisation d'une constante de dissolution unique pour toutes les conditions de bain de galvanisation ne donnait pas de résultats satisfaisants. En effet, il semble que la constante de dissolution (K*) dépende, entre autres, de la teneur en aluminium dans le zinc liquide.

Cette influence du pourcentage d'aluminium sur K* a été confirmée par Yamagushi et Hisamatsu (1979). Ces auteurs ont étudié la dissolution de tôles durant la galvanisation dans des bains (à 465°C) sous-saturés en fer et ce, pour neuf teneurs en aluminium comprises entre 0 et 0.30% poids. Leurs résultats, présentés à la figure 3.23, montrent que la constante de dissolution K* dépend effectivement de la concentration en aluminium dans le bain, mais aussi du temps d'immersion.

Ces résultats étaient connus avant les calculs de modélisation, mais n'ont pas été directement employés pour fixer K*; la variation irrégulière de la constante avec la teneur en aluminium, combinée aux valeurs très grandes que K* prenait pour des temps d'immersion extrapolés vers zéro, rendait difficile l'attribution de valeurs précises de cette constante pour les teneurs en aluminium n'apparaissant pas à la figure 3.23, ainsi que pour les faibles durées d'immersion.

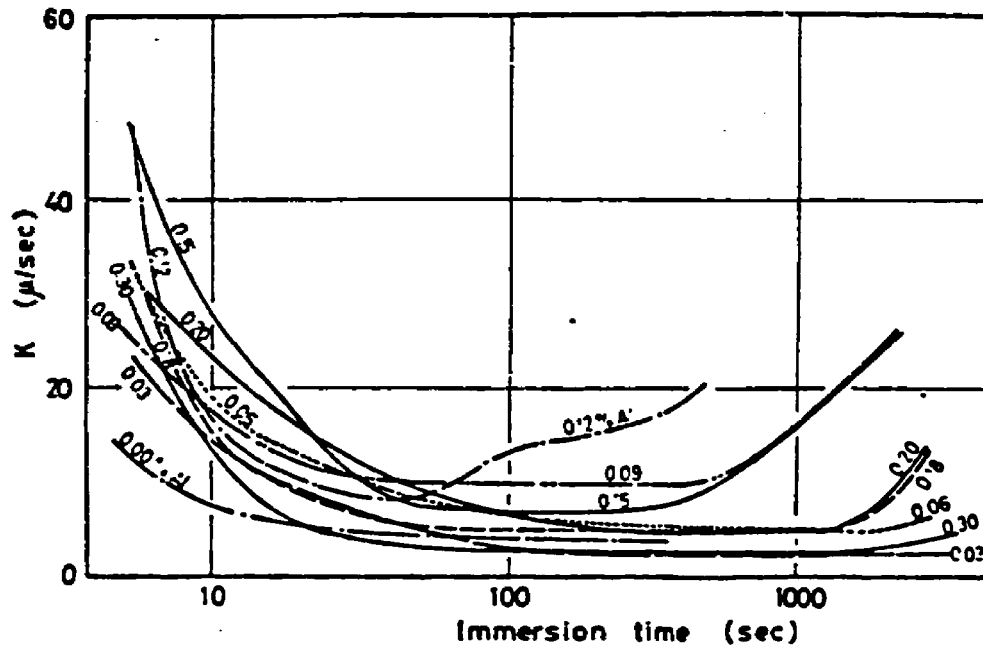


Figure 3.23 Constante de dissolution en fonction de la teneur en aluminium du bain et du temps d'immersion, 465°C (Yamagushi et Hisamatsu, 1979)

Il est cependant possible de vérifier si les constantes *requises* pour bien reproduire les résultats expérimentaux se comportent de façon comparable aux courbes de K* à la figure 3.23. Pour ce faire, il suffit d'insérer les valeurs expérimentales de "m" et de "t" dans les équations [13] et [17] et d'isoler les valeurs de K* qui satisfont chacune de ces équations. Les résultats des calculs à partir du modèle "diffusion et dissolution" (équation[13]) sont présentés aux figures 3.24 à 3.29, tandis que les figures 3.30 à 3.34 montrent les valeurs de K* calculées pour un modèle de croissance "diffusion, réaction et dissolution" (équation[17]). La valeur constante de K* posée lors des calculs précédents (66.85 g/m^2s, ou 35 μm/s) est aussi tracée sur chacune de ces figures.

Une comparaison des figures 3.24 et 3.25 avec la figure 3.23 montre que les valeurs de K* requises pour 0.12% Al (modèle "diffusion et dissolution") sont beaucoup plus élevées que les valeurs expérimentales de Yamagushi et Hisamatsu (1979). On observe par contre que les valeurs requises pour les bains contenant de 0.13 à 0.16% Al sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la figure 3.23 et que les valeurs requises et expérimentales de K* pour 0.15% Al sont remarquablement similaires. On note aussi que la forme des courbes de "K* requis" pour les bains à 0.13 et 0.16% Al est différente de celle des résultats expérimentaux.

Les figures 3.26 et 3.27 permettent de constater que les valeurs de K* requises calculées avec le modèle "diffusion et dissolution" pour les résultats de Borzillo et Hahn (1969) à

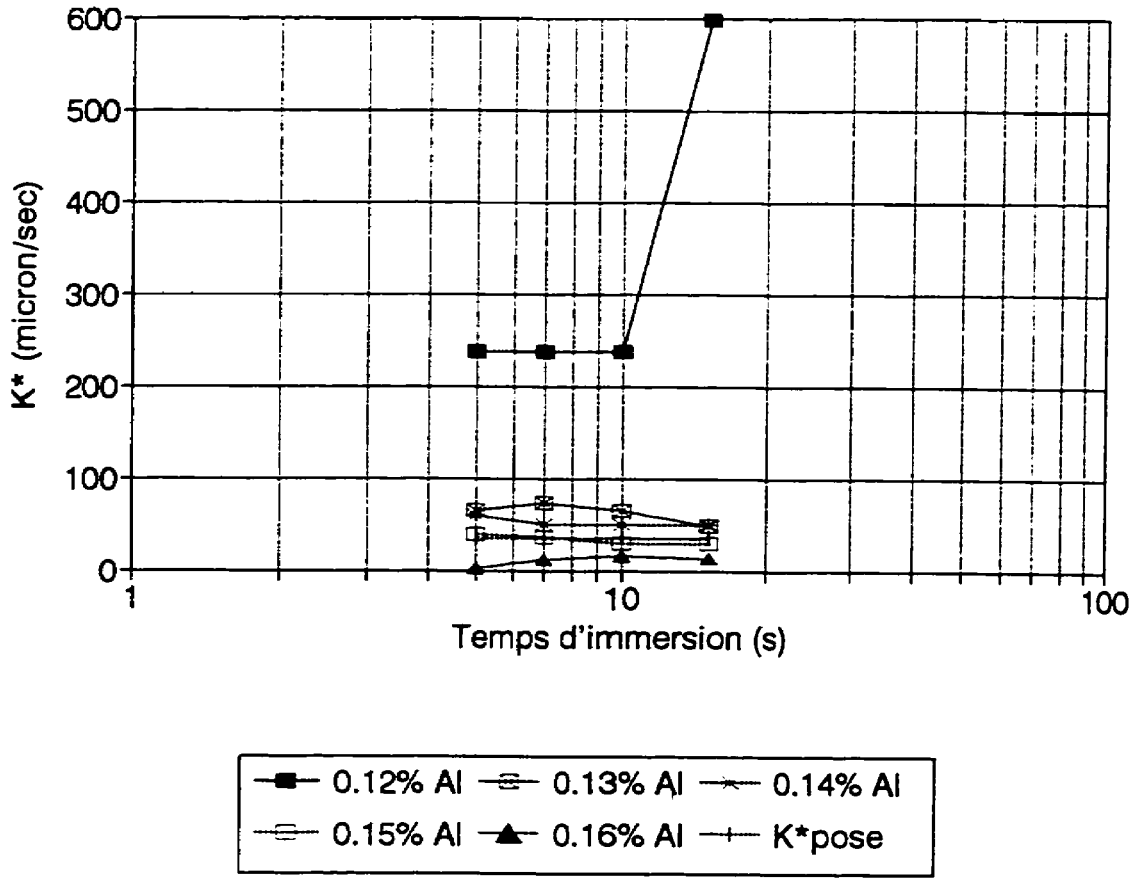


Figure 3.24 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion et dissolution", d'après les données d'Isobe (1992), [T_{bain} = 470°C]

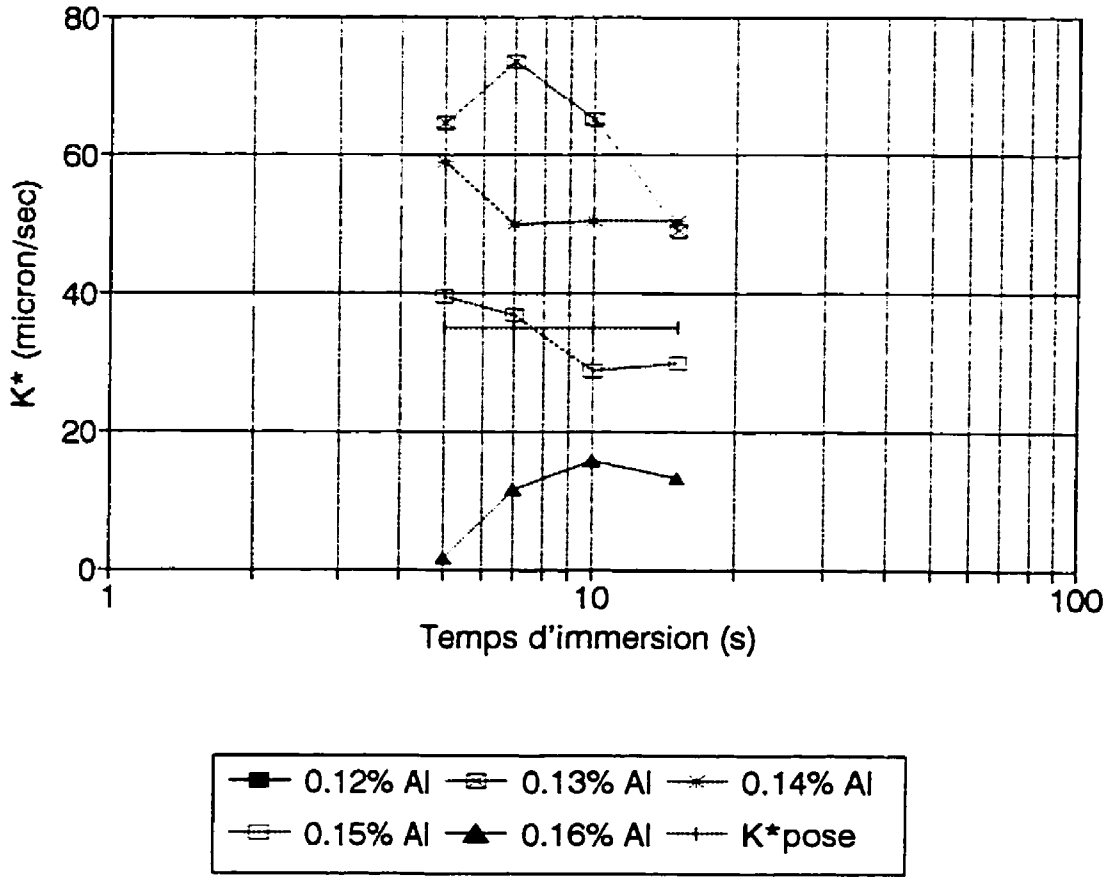


Figure 3.25 Détails de la figure 3.24

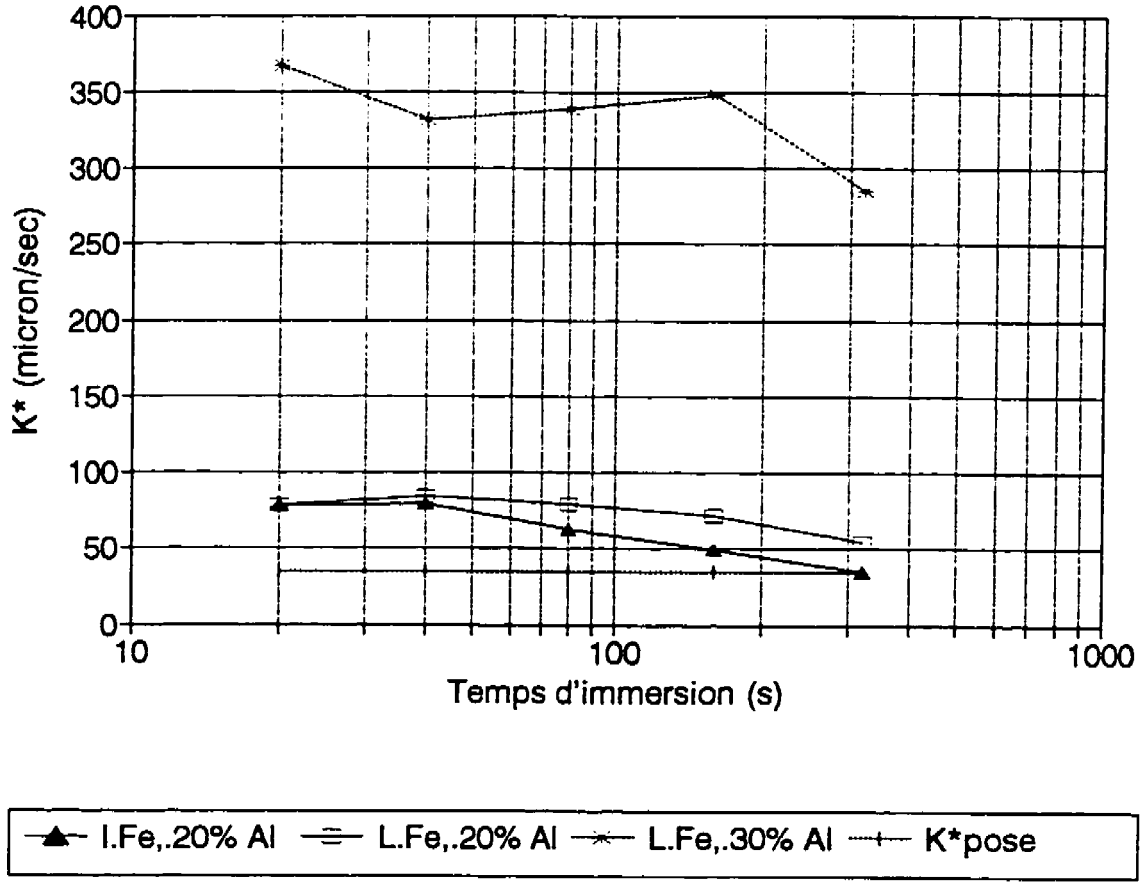


Figure 3.26 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 450°C]

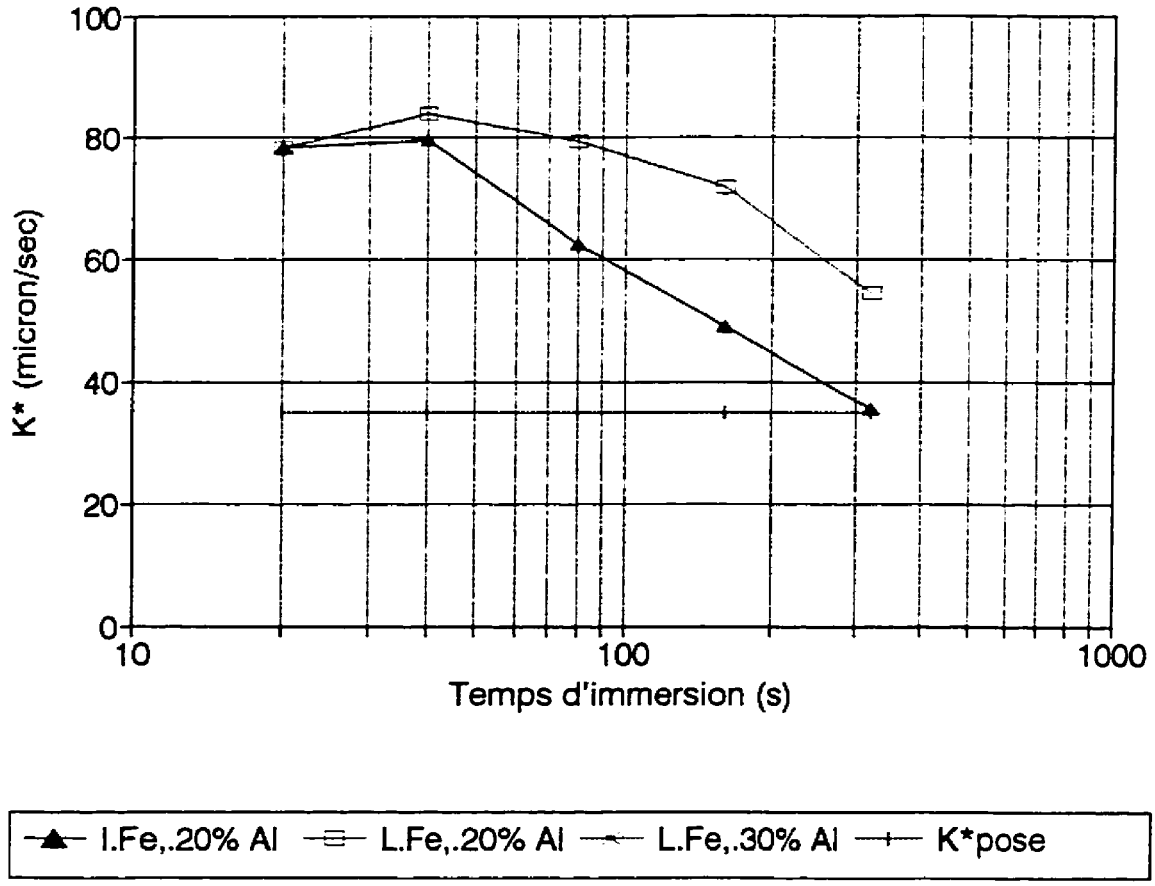


Figure 3.27 Détails de la figure 3.26

450°C, sont beaucoup plus élévées (≈ 25 à 75 ×) pour les bains à 0.30% Al et sont plus élevées d'environ un ordre de grandeur pour ceux à 0.20% Al, si on les compare aux résultats expérimentaux de la figure 3.23.

Si l'on observe maintenant les "K* requis" pour les résultats à 470°C de Borzillo et Hahn (1969), on remarque (figure 3.28) que les valeurs requises pour les bains à 0.30% Al sont, encore un fois, plus élevées que les valeurs expérimentales, mais dans une proportion moindre que pour les bains à 450°C. De plus, on constate que les valeurs requises de K* pour les bains à 0.20% Al (figures 3.28 et 3.29) sont du même ordre de grandeur que celles de Yamagushi et Hisamatsu (1979), mais qu'elles sont tout de même légèrement plus élevées.

Dans le cas du modèle "Diffusion, réaction et dissolution", les valeurs de K* requises pour bien modéliser les résultats d'Isobe (figure 3.30) sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales (figure 3.23). On remarque toutefois que les valeurs requises pour 0.12 et 0.15% Al sont plus basses que les valeurs correspondantes de la figure 3.23, et que les courbes obtenues pour les "K* requis" n'ont pas la même allure générale que les courbes de Yamagushi et Hisamatsu (1979).

Pour ce qui est des K* requis calculés pour les données de Borzillo et Hahn (1969), les valeurs obtenues pour 450 et 470°C (figures 3.31 à 3.34) sont un peu plus faibles, mais

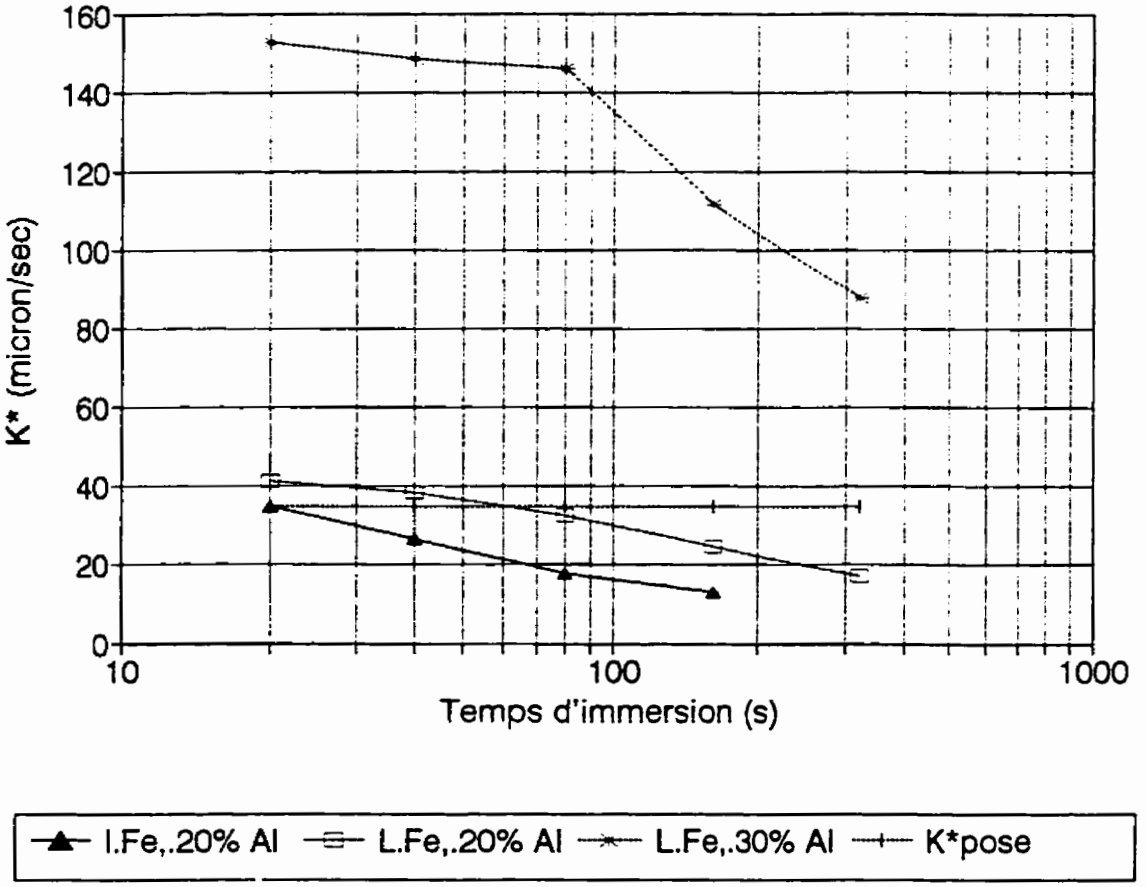


Figure 3.28 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle"diffusion et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 470°C]

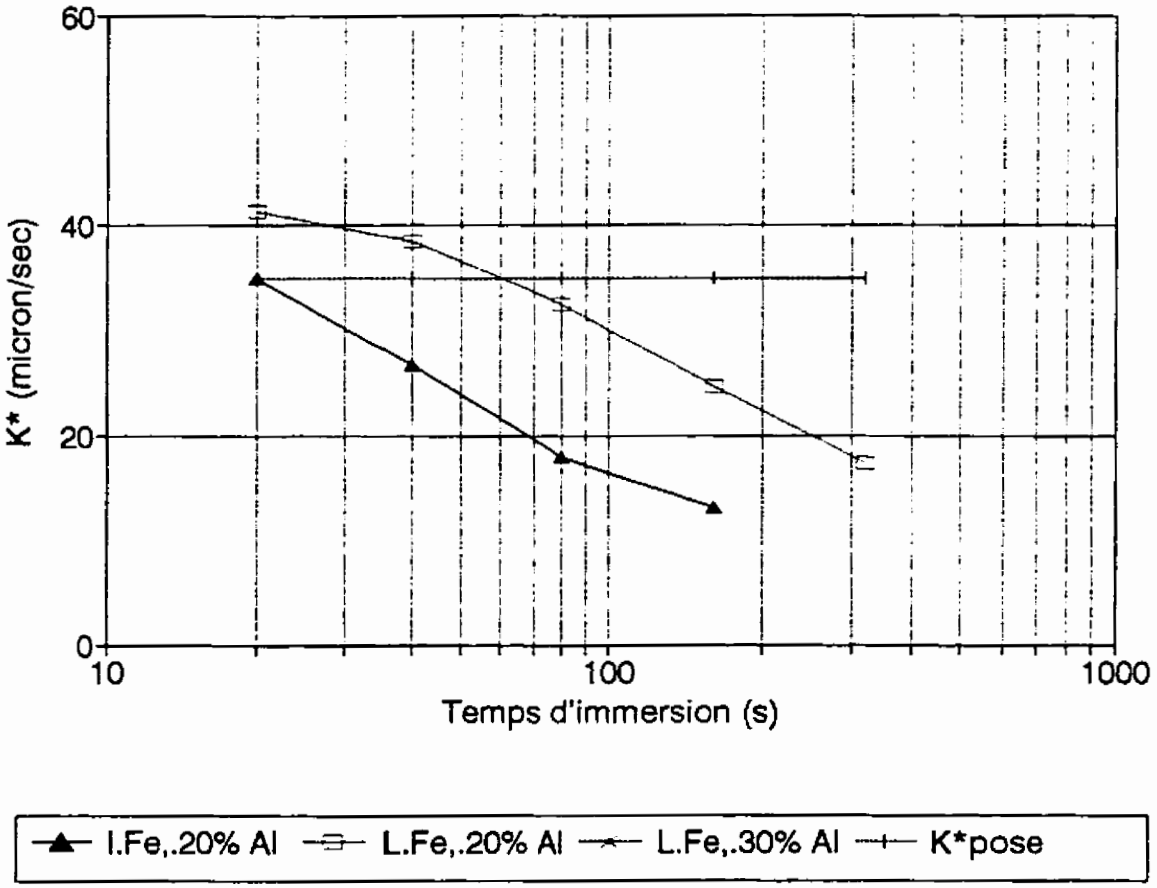


Figure 3.29 Détails de la figure 3.28

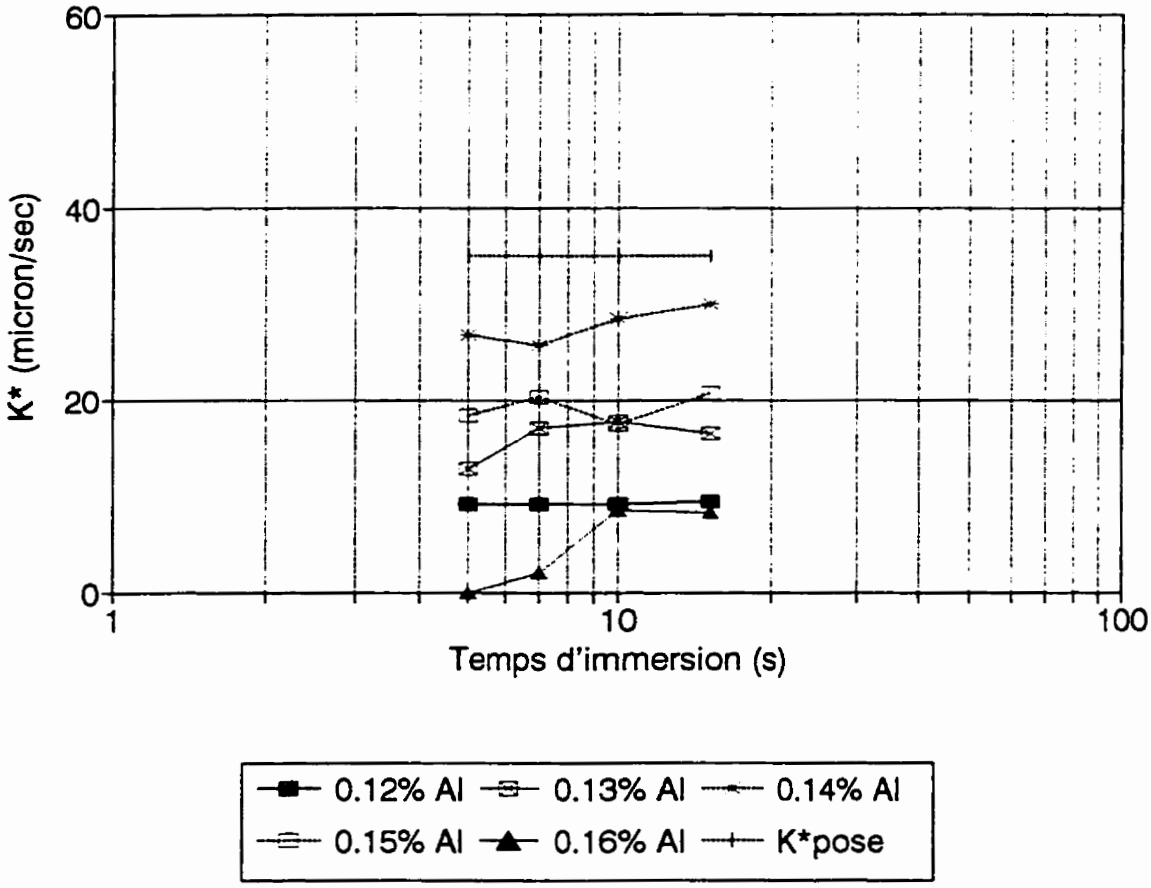


Figure 3.30 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données d'Isobe (1992), [T_{bain} = 470°C]

comparables aux valeurs correspondantes déterminées à partir du modèle "Diffusion et dissolution" (figures 3.26 à 3.29); les mêmes remarques s'appliquent donc pour ces valeurs lorsqu'elles sont comparées aux K* expérimentaux.

Toutes ces comparaisons permettent de constater que les K* requis pour reproduire les résultats expérimentaux à partir des modèles tenant compte de la dissolution ne sont pas parfaitement similaires aux constantes déterminées par Yamagushi et Hisamatsu (1979), mais que la plupart d'entre elles sont soit dans le même ordre de grandeur, soit plus élevées que ces valeurs expérimentales.

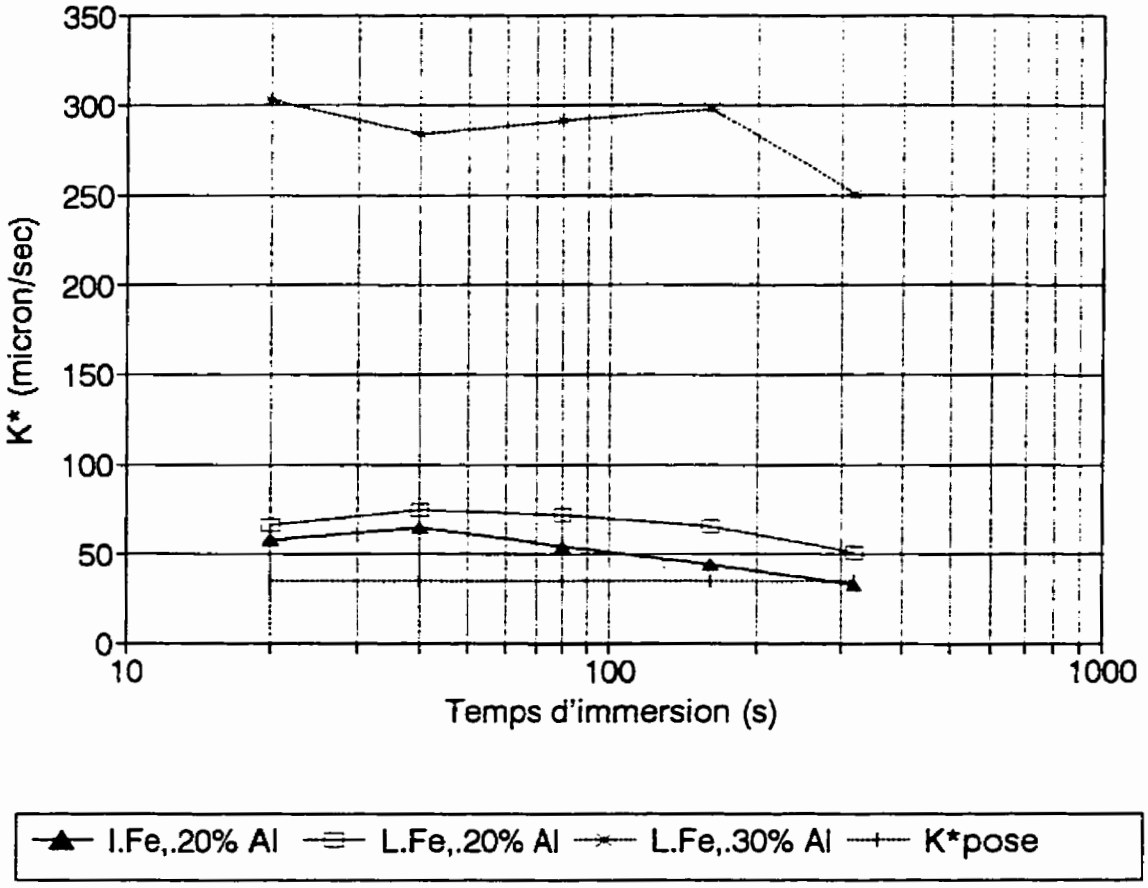


Figure 3.31 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 450°C]

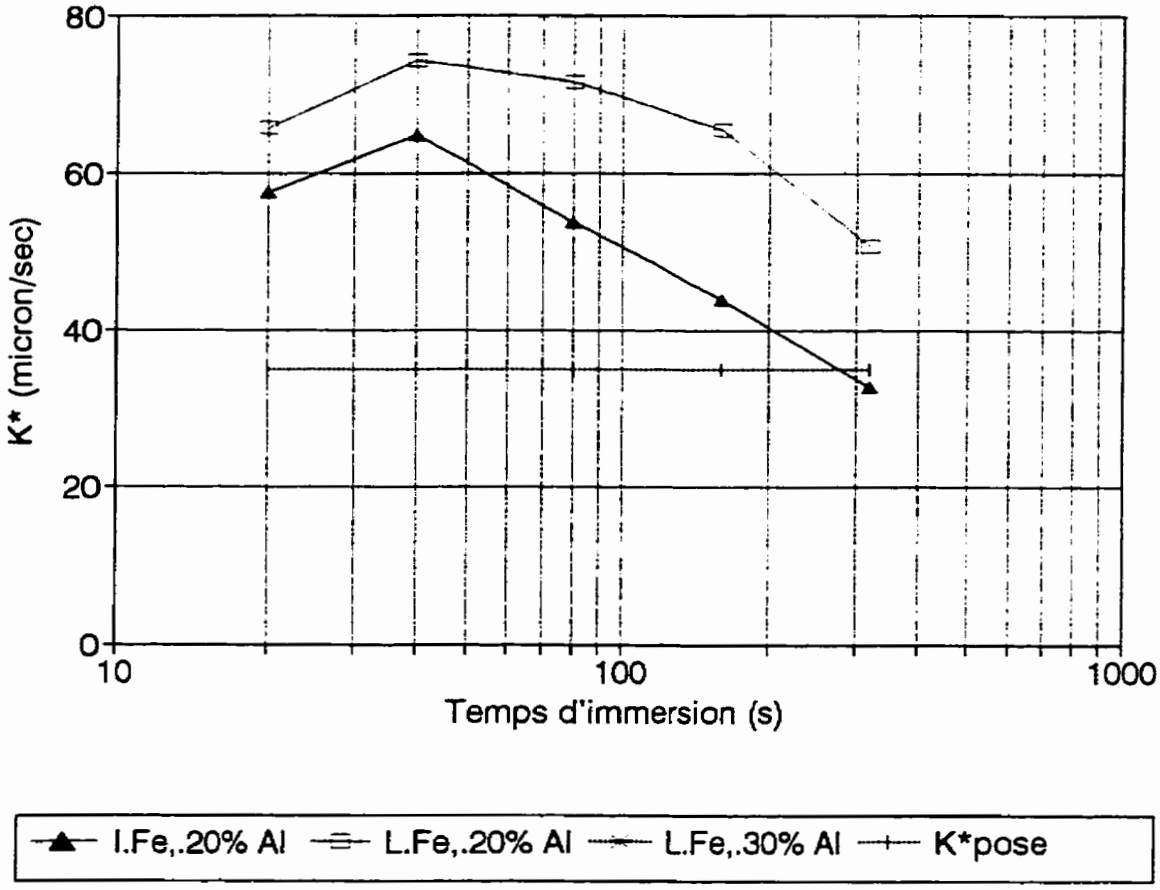


Figure 3.32 Détails de la figure 3.31

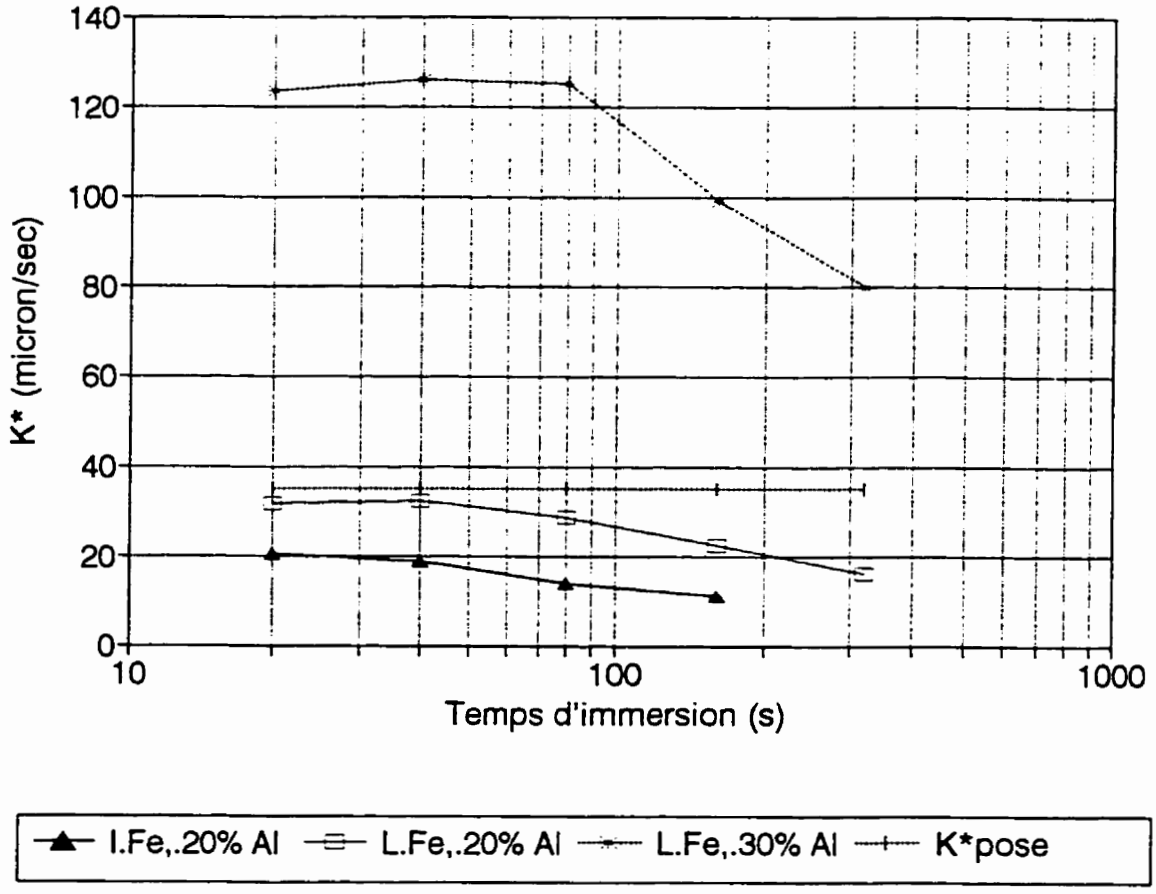


Figure 3.33 K* requis en fonction du % Al et du temps d'immersion, modèle "diffusion, réaction et dissolution", d'après les données de Borzillo et Hahn (1969), [T_{bain} = 470°C]

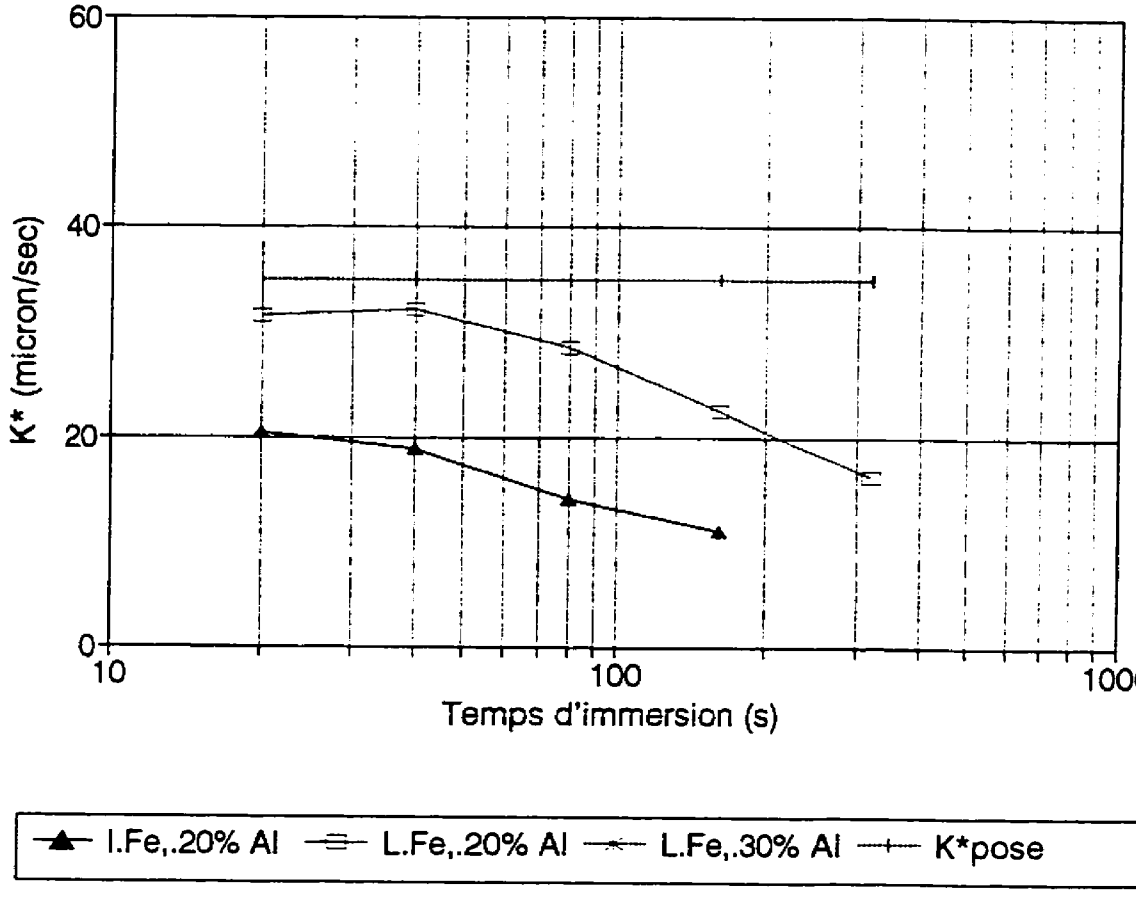


Figure 3.34 Détails de la figure 3.33

CHAPITRE 4: DISCUSSION GÉNÉRALE

4.1 Discussion: résultats expérimentaux

Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont démontré que les techniques d'analyse que sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par dispersion d'énergie (MDE), et la diffraction des rayons-X (DRX), ne sont pas des outils adaptés à l'étude de la couche inhibitrice FeAlZn formée lors de la galvanisation à faible durée d'immersion. En effet, l'extrême minceur de l'intermétallique inhibiteur pour des temps d'immersion de moins de 1 seconde, ainsi que sa formation sur un substrat riche en fer (acier), rendent ces techniques d'analyse très peu performantes, ne permettant l'obtention que de résultats qualitatifs.

La spectroscopie des photoélectrons (SPE) et la spectrométrie par absorption atomique (SAA) se sont par contre avérées plus intéressantes, fournissant des informations quantitatives quant à la composition et à la cinétique de croissance de la couche inhibitrice.

Dans le cas des analyses SPE, il est évident que la forte proportion de contaminants fausse considérablement les résultats. Étant donné que des pulvérisations de 20 ou même 30 minutes ne parviennent pas à les éliminer tous, il serait peut-être préférable, lors

d'expériences futures, de réviser la procédure de dissolution afin d'éliminer le plus possible les sources de contamination.

Par exemple, le méthanol utilisé pour rincer les échantillons pourrait, une fois le revêtement de Zn(Al) dissout, être remplacé par de l'eau déionisée, de manière à réduire (ou éliminer) la contamination au carbone. L'arsenic détecté dans les échantillons pourrait être éliminé en remplaçant la solution $H_2SO_4/NaAsO_2$ par de l'acide nitrique fumant (Harvey et Mercer, 1973; Faderl et al, 1992). Ceci nécessiterait toutefois le développement d'une nouvelle procédure de dissolution.

À défaut de modifier la technique de dissolution, des analyses chimiques du bain de zinc et des solutions utilisées lors des dissolutions permettraient, à tout le moins, de préciser l'origine des divers contaminants.

La synthèse des diverses comparaisons des résultats SPE donne une idée de l'influence de la composition du bain sur les pourcentages d'espèces détectées. Par exemple, on remarque que la proportion de fer détectée est généralement plus élevée dans le cas d'échantillons galvanisés en bains saturés en fer. Il a aussi été observé que la teneur en aluminium des spécimens provenant de bains contenant 0.20% poids Al était, en général, supérieure à celle des échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al. Pour ce qui est du

zinc et des éléments contaminants, la relation "composition du bain-pourcentage détecté" est moins évidente.

Ces observations semblent cohérentes, le fer et l'aluminium étant les seuls éléments dont les teneurs en surface peuvent logiquement être directement influencés par la composition du bain (Fe et Al). Certains contaminants pourraient provenir du bain de zinc liquide, mais comme la proportion exacte d'impuretés dans les bains utilisés est inconnue, aucune relation directe ne peut être établie entre les teneurs détectées et la composition du zinc liquide.

Les comparaisons de l'effet des pulvérisations sur les pourcentages d'éléments en surface, résumées au tableau 2.24, fournissent deux principales informations. Premièrement, ces comparaisons montrent que les pulvérisations améliorent les résultats d'analyse SPE en augmentant les teneurs détectées de fer et d'aluminium, tout en diminuant les concentrations des contaminants. De plus, le fait que l'influence de la pulvérisation sur l'aluminium détecté soit moins évidente dans le cas des échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al, semble confirmer la non-continuité de la couche inhibitrice pour de telles teneurs en aluminium dans le zinc liquide.

La seconde information obtenue grâce au tableau 2.24 est la répartition des contaminants dans l'intermétallique inhibiteur. En effet, on constate que l'azote, le soufre, l'étain et le

silicium semblent présents dans la partie supérieure de la couche inhibitrice, ces contaminants étant complètement éliminés par la pulvérisation (sauf pour le Si dans les bains sous-saturés en fer). Par contre, les autres contaminants (As, C, O et Cu) semblent répartis sur une plus grande fraction de l'épaisseur de la couche, ces éléments étant encore détectés, en concentrations considérables, après 30 minutes de pulvérisation.

Il faut cependant préciser que comme la vitesse de pulvérisation (épaisseur enlevée par unité de temps [nm/min.]) de l'intermétallique inhibiteur est inconnue, on ne peut déterminer de façon précise la profondeur maximale (dans la couche) où l'on retrouve les divers contaminants. Pour la même raison, la pulvérisation ne peut être utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche inhibitrice. De plus, il faut tenir compte du fait que les taux d'enlèvement *individuels* des éléments peuvent être différents, ce qui peut entrainer des erreurs lors des analyses quantitatives après pulvérisation.

Le résumé des comparaisons des rapports atomiques calculés et théoriques des éléments, pour les différentes conditions de galvanisation et de pulvérisation, est présenté au tableau 2.25. Malgré le fait que les rapports calculés ne se situent pas exactement dans les intervalles recherchés, on constate néanmoins que les échantillons galvanisés en bains à 0.20% Al, analysés après pulvérisation, présentent les rapports Fe/Al se rapprochant le plus de la gamme théorique de l'intermétallique inhibiteur. Étant donné qu'il est généralement accepté que la couche inhibitrice est continue pour une telle teneur en

aluminium dans le bain, il est intéressant de constater que ces spécimens possèdent les meilleurs rapports Fe/Al.

On remarque aussi que les échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al présentent, après pulvérisation, des rapports Fe/Al supérieurs à l'intervalle théorique. Ceci pourrait être dû à la non-continuité de la couche pour de telles concentrations en aluminium dans le bain, qui favorise une augmentation de la proportion de fer détectée par rapport à celle de l'aluminium.

Le fait que les rapports Al/Zn et Fe/Zn soient supérieurs à leurs gammes théoriques respectives, après pulverisation et ce pour toutes les compositions de bains, pourrait être dû au faible temps d'immersion dans le bain de galvanisation. En effet, Tang et Adams (1993) ont utilisé la MDE pour mesurer la teneur en zinc dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion (bain à 0.19% poids Al, saturé en fer, T_{bain} = 450°C, 3 à 120 secondes d'immersion). Ils ont déterminé que le pourcentage de zinc dans l'intermétallique inhibiteur augmentait selon une loi de puissance en fonction du temps d'immersion. Ceci signifie que, pour des temps d'immersion de moins d'une seconde, une très faible quantité de zinc aura eu le temps de diffuser dans la couche avant la trempe à l'azote liquide. Les rapports Al/Zn et Fe/Zn après pulvérisation seront alors plus élevés que la gamme théorique.

Les auteurs cités ci-haut ont calculé des rapports Al/Zn et Fe/Zn de 34.9 et 13.33 respectivement et ce, pour des immersions de 3 secondes. Ces rapports diminuaient rapidement à 8.31 et 3.25 pour 120 secondes d'immersion, les valeurs étant maintenant comprises dans les gammes théoriques de Al/Zn (5.25 à 9) et Fe/Zn (2.5 à 4). On doit alors s'attendre à l'obtention de valeurs de rapports Al/Zn et Fe/Zn plus élevées que les intervalles théoriques pour des temps d'immersion de moins de 1 seconde, ce qui a été observé lors de la présente étude.

La cinétique de croissance de la couche inhibitrice pour de faibles temps d'immersion a été étudiée par la détermination de la quantité d'aluminium à l'interface Zn(Al)-acier en fonction de la durée d'immersion. La quantité d'aluminium a été mesurée par spectrométrie par absorption atomique (SAA), après dissolution de la couche grâce à une solution 25% HCl.

Il est important de signaler que les valeurs de quantité d'aluminium par unité de surface d'acier (g/m^2) déterminées lors de cette étude peuvent comporter une légère erreur due à la présence d'une très faible quantité d'aluminium dans la solution de dissolution. En effet, une première série de dissolutions (pour les échantillons sous-saturés en fer) a due être rejetée car il a été découvert que la teneur en aluminium des solutions recueuillies après dissolution augmentait légèrement en fonction du temps (analyses SAA réalisées à deux semaines d'intervalle). On a alors émis l'hypothèse que le verre des fioles contenant

les échantillons de solution devait contenir un peu d'alumine (Al_2O_3), et que la solution 25% HCl attaquait légèrement le verre, ce qui faisait augmenter la teneur en aluminium dans la solution.

Les dissolutions ont été recommencées, mais cette fois les solutions recueuillies ont été conservées dans des fioles de plastique. De plus, une analyse de la solution "mère" 25% HCl a été effectuée avant les expériences de dissolution. Cette analyse a permis de découvrir que la solution mère contenait une faible quantité d'aluminium (≈ 0.28 ppm Al). Cette teneur a alors été soustraite des résultats d'analyse de dissolution afin de ne tenir compte que de l'aluminium provenant de la couche inhibitrice.

La quantité d'aluminium dans la couche inhibitrice peut donc comporter une légère erreur, qui sera évidemment plus importante, proportionnellement, pour les échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al, où les teneurs mesurées étaient les plus faibles. Cependant, l'allure générale réelle des courbes de quantité d'Al en fonction du temps d'immersion ne devrait pas être très différente de celle obtenue après correction.

La température du bain n'a pas la même influence sur la quantité d'aluminium à l'interface pour des échantillons galvanisés en bains à 0.10% Al, que pour ceux provenant de bains à 0.20% poids Al. En effet, la quantité d'aluminium diminue avec l'augmentation de la

température dans le cas des bains à 0.10% Al, tandis qu'elle augmente pour les bains à 0.20% Al.

Ceci pourrait être dû à l'effet de la température sur deux phénomènes en compétition: la croissance de la couche et sa destruction (fin de l'inhibition). D'un côté, une température de bain plus élevée augmente le taux de germination hétérogène à la surface du substrat (Porter et Easterling, 1989; Tang, 1995) et, à un degré moindre, la croissance par diffusion, de l'intermétallique inhibiteur. D'un autre côté, la durée de l'inhibition procurée par la présence de la couche inhibitrice diminue avec la réduction de la teneur en aluminium du bain, ainsi qu'avec l'augmentation de la température, tel qu'illustré à la figure 1.21 (Horstmann, 1978). On peut alors supposer que la couche inhibitrice continue (d'une épaisseur approximative de 100nm) formée sur les échantillons galvanisés en bains à 0.20% Al verra sa croissance favorisée par une augmentation de la température du bain, tandis que la mince couche discontinue (composée de petites particules de Fe_2Al_5) formée dans le cas d'immersions en bains à 0.10% Al sera plus sujette au mécanisme de destruction de la couche. La nature exacte de ce mécanisme n'est pas confirmée, mais celui-ci pourrait impliquer la diffusion du zinc entre les joints de grains de l'intermétallique inhibiteur, suivi de la formation de composés FeZn à l'interface acier/Fe_2Al_5 lorsque le Zn atteint le substrat d'acier; la croissance de ces composés ferait alors "éclater" la couche inhibitrice, ce qui terminerait la période d'inhibition (Guttmann et al, 1995).

Pour ce qui est de l'influence de la teneur en fer du bain sur la croissance de l'intermétallique inhibiteur, il semble que la présence d'une plus importante concentration de fer dans le zinc liquide favorise la croissance de la couche inhibitrice en augmentant la quantité de fer disponible pour la réaction. Ceci explique, dans le cas des bains à 0.20% Al, les teneurs plus élevées en aluminium à l'interface pour les bains saturés en fer (figure 2.23), si on les compare aux bains sous-saturés (figure 2.19).

Par contre, pour les échantillons galvanisés en bains contenant 0.10% Al, il est plus difficile de déterminer l'effet du fer dissous dans le zinc liquide. En effet, la principale différence entre les deux séries (saturé et sous-saturé) n'est pas l'ordre de grandeur des quantités d'aluminium à l'interface, mais la progression de ces dernières en fonction de la durée d'immersion. Les valeurs obtenues pour les bains sous-saturés en fer (figure 2.18) évoluent de manière plus désordonnée, en fonction du temps d'immersion, que celles observées dans le cas des spécimens galvanisés en bains saturés en Fe (figure 2.22). Ceci suggère que le fer dissous aurait un effet "stabilisateur" sur la croissance de l'intermétallique inhibiteur pour une telle teneur en aluminium dans le bain.

De plus, il est intéressant de noter que les valeurs à "t_5" pour les deux séries (figures 2.18 et 2.22) varient de façon similaire avec la température mais que, pour les échantillons de la série "bain sous-saturé en fer", ces valeurs ne sont pas caractérisées par un baisse soudaine attribuée à un "effet de bout", observée pour les spécimens "bain saturé en fer"

(et aussi pour 0.20% Al, sous-saturé [figure 2.19]). Les raisons précises de ces différences sont inconnues.

Enfin, si l'on compare les résultats des analyses SPE et SAA, on remarque qu'on ne peut établir de lien direct entre les pourcentages atomiques relatifs obtenus par SPE et les quantités d'aluminium à l'interface déterminées par SAA. En effet, les valeurs d'aluminium mesurées avec ces techniques ne varient pas de la même façon avec le temps d'immersion. De plus, une quantité élevée d'aluminium mesurée par SAA ne correspond pas nécessairement, pour le même échantillon, à un pourcentage relatif élevé déterminé par SPE, et ainsi de suite.

4.2 Discussion: modélisation mathématique

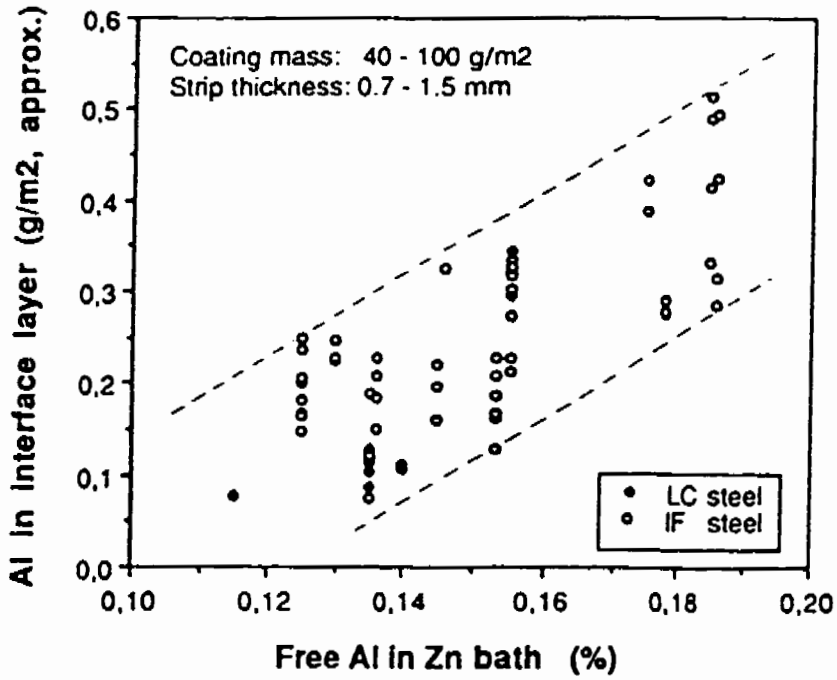
La compilation et la comparaison des données expérimentales concernant la cinétique de croissance de la couche inhibitrice permettent de constater que les courbes de croissance tirées de la littérature sont toutes du même ordre de grandeur et qu'elles ont la même allure générale, même si l'effet de la concentration en aluminium du bain de zinc est parfois contradictoire d'un auteur à l'autre (ex: Isobe [Fig. 3.5] et Yamagushi et Hisamatsu [Fig. 3.6]).

Les résultats des travaux de Faderl et al (1992) et Faderl et al (1995) indiquent que la quantité d'aluminium à l'interface acier-$Zn(Al)_{liq}$ est proportionnelle à la teneur en aluminium du bain jusqu'à environ 0.20% Al (figure 4.1). De plus, les résultats industriels (figure 4.2) présentés par Bilello et al (1995) indiquent que la teneur en Fe dans la couche intermétallique augmente avec la proportion d'aluminium dans ce même composé; il semble alors que les données de Isobe (1992) soient plus fiables que celles de Yamagushi et Hisamatsu (1979), pour les teneurs en aluminium dans le zinc inférieures à 0.20% poids.

Ceci pourrait être expliqué par le fait que Isobe (1992) s'est fié à la teneur en *aluminium* à l'interface pour étudier la croissance de la couche inhibitrice, tandis que Yamagushi et Hisamatsu (1979) ont plutôt opté pour la détermination de l'évolution de la teneur en *fer* à l'interface. Étant donné que la couche inhibitrice est discontinue pour des pourcentages d'aluminium dans le bain inférieurs à environ 0.15% poids (Tang et Adams, 1993), les résultats obtenus par Yamagushi et Hisamatsu (1979) pour 0.12 et 0.15% Al sont probablement influencés par la présence de composés Fe-Zn, qui augmentent la proportion de fer mesurée; la quantité de fer à l'interface ne peut alors être complètement attribuée à la présence de Fe_2Al_5.

Par contre, le fait que, selon Yamagushi et Hisamatsu (1979), la teneur en fer pour les bains à 0.30% Al soit plus faible que pour des %Al inférieurs à 0.20% (figure 3.6), est

a)



b)

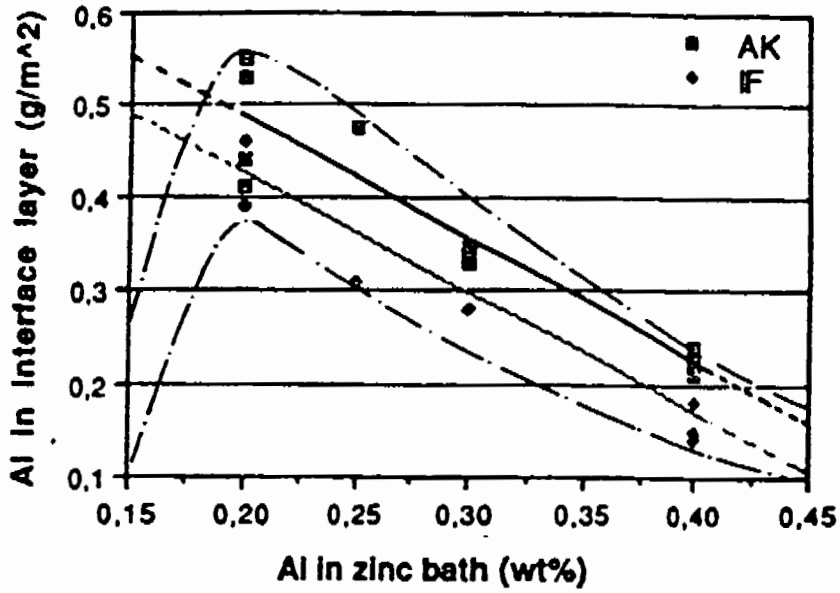


Figure 4.1 Quantité d'aluminium dans la couche intermétallique en fonction de la teneur en aluminium dans le bain: a) Faderl et al (1992) et b) Faderl et al (1995)

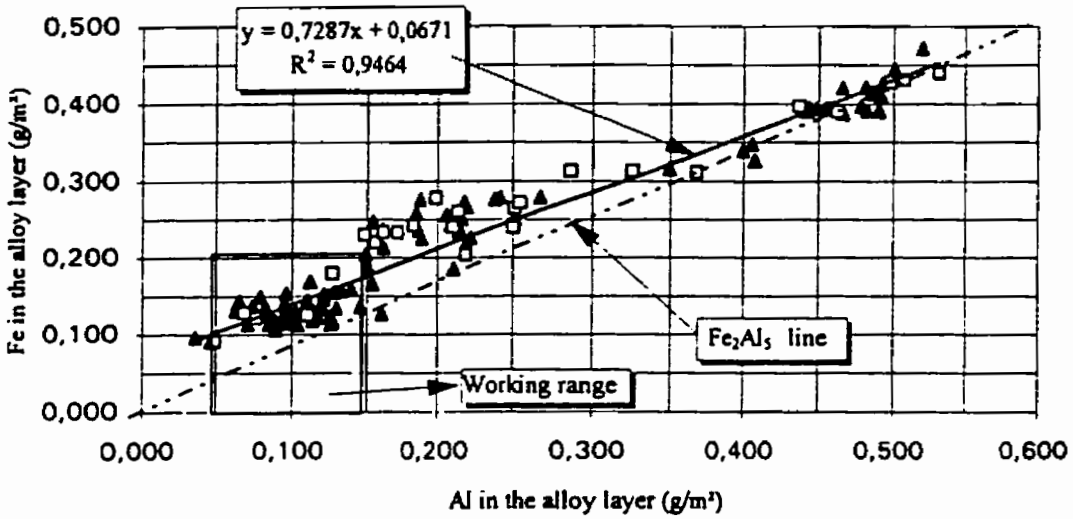


Figure 4.2 Corrélation entre les quantités de fer et d'aluminium dans la couche intermétallique (Bilello et al, 1995)

tout à fait en accord avec les résultats présentés à la figure 4.1 b), tout comme le sont les résultats des figures 1.22 à 1.24, obtenus par Borzillo et Hahn (1969).

Tout ceci porte à croire que les résultats de Yamagushi et Hisamatsu (1979) pour 0.18, 0.20 et 0.30% Al sont probablement valides en ce qui a trait à la modélisation de la couche inhibitrice, même si leurs données concernant les plus faibles teneurs en aluminium sont douteuses.

Les modélisations effectuées à partir d'un modèle purement diffusionnel mettent en évidence le fait que la diffusion des espèces dans l'intermétallique inhibiteur est un facteur non-négligeable pour la croissance de ce composé. En effet, les valeurs expérimentales de quantité de fer en fonction du temps d'immersion sont du même ordre de grandeur que les courbes de croissance purement diffusionnelle. Ceci porte alors à croire que les différences observées pour les différentes teneurs en aluminium et en fer dans le bain sont dues à l'effet d'autres facteurs, en l'occurence aux réactions interfaciales et/ou à la redissolution partielle de Fe_2Al_5 lors de sa croissance.

Les différents modèles (Dybkov, 1986; Yeremenko et al, 1981) qui tiennent compte de ces phénomènes ont cependant une limite certaine: les valeurs obtenues à partir des modèles "diffusion et réaction", "diffusion et dissolution" et "diffusion, réaction et dissolution" sont *toujours inférieures à celles du modèle purement diffusionnel* si la

constante de réaction ($K_{0Fe(1)}$) est positive. Ces modèles peuvent alors sous-estimer la croissance de la couche inhibitrice pour certaines teneurs en aluminium dans le bain et ce, surtout pour les faibles durées d'immersion, tel qu'observé aux figures 3.5 à 3.10. On remarque que, si l'on exclut les valeurs de Yamagushi et Hisamatsu (1979) pour 0.12 et 0.15% Al, la sous-estimation de la croissance survient surtout pour les bains contenant entre 0.16 et 0.20% Al, dans la gamme de temps d'immersion inférieure à environ 5 secondes. Cette observation limite l'utilité des modèles de croissance de Dybkov (1986) et Yeremenko et al (1981) pour la modélisation de la formation de l'intermétallique inhibiteur durant la production de tôles galvanisées (non-alliées) en continu, où les temps d'immersion sont généralement inférieurs à 2 secondes et où les teneurs en aluminium des bains sont dans la gamme 0.16-0.23% poids. Cependant, comme le coefficient de diffusion du fer dans Fe_2Al_5 utilisé lors des calculs est un estimé, il se peut que le D_{Fe} *réel* lui soit quelque peu supérieur; les sous-estimations de la croissance seraient alors dues à une sous-estimation de la valeur du coefficient de diffusion du fer dans Fe_2Al_5.

Ce phénomène de sous-estimation de la croissance, si la constante de réaction est positive, suggère une détermination des $K_{0Fe(1)}$ requis pour bien reproduire les résultats expérimentaux avec le modèle "diffusion et réaction" (de façon similaire à 3.3.3.3). Ces calculs ont été effectués d'après les données d'Isobe (1992); ceci a permis de démontrer que la constante de réaction résultante prenait effectivement une valeur négative pour

certains temps d'immersion initiaux. Toutefois, des $K_{0Fe(1)}$ négatifs n'ayant pas de signification physique, ces résultats n'ont pas été inclus dans ce mémoire.

La comparaison des constantes de dissolutions (K*) requises (pour bien reproduire les données disponibles) avec celles calculées par Yamagushi et Hisamatsu (1979) montre que les "K* requis" sont généralement plus élevées que les K* expérimentaux de ces auteurs. Ceci est peut-être dû au fait que Yamagushi et Hisamatsu (1979) ont tenu compte de l'augmentation de la teneur en fer dans le bain avec le temps, alors que les calculs de "K* requis" considèrent que le volume du bain est si grand que la teneur en fer est toujours nulle. Cette supposition surestime la valeur de K*, mais est inévitable vu l'absence de données sur la teneur en fer des différents bains en fonction du temps d'immersion.

Les modèles qui tiennent compte de la dissolution de Fe_2Al_5 lors de sa croissance (équations [13] et [17]) se sont révélés capables de reproduire l'applanissement des courbes de croissance, observé pour les données expérimentales tirées de la littérature. Cependant, il est difficile de déterminer quel modèle donne les meilleurs résultats.

L'analyse attentive des résultats des divers modèles (figures 3.14 à 3.22) montre que, dans l'intervalle de temps d'immersion allant de 0 à 1 seconde, les courbes obtenues avec le modèle "diffusion et dissolution" semblent beaucoup plus rapprochée les unes des

autres que dans le cas des courbes calculées avec les modèles "diffusion et réaction" et "diffusion, réaction et dissolution". De plus, on remarque que les valeurs expérimentales à t = 1 seconde (figures 3.5, 3.7 et 3.8) ont tendance à être plus dispersées selon l'axe des "y" que les résultats des modèles calculés pour ce même temps d'immersion.

Ceci suggère que la comparaison de valeurs expérimentales, *obtenues pour des durées d'immersion inférieures à 1 seconde*, avec les résultats des modèles calculés pour cet intervalle de temps, pourrait permettre de préciser quel modèle reproduit le plus fidèlement la croissance de la couche inhibitrice.

Les figures 4.3 à 4.6 montrent les résultats expérimentaux (pour de faibles temps d'immersion) obtenus dans le cadre de la présente étude, après conversion des quantités d'aluminium en quantités de fer à l'interface (selon le rapport Fe/Al de Fe_2Al_5). Ces figures peuvent maintenant être comparées aux résultats expérimentaux (tirés de la littérature) à t = 1 seconde (figures 4.7 à 4.9), ainsi qu'avec les résultats des modèles pour des durées d'immersion comprises entre 0 et 1 seconde (figures 4.10 à 4.18). Les résultats de ces comparaisons sont résumés au tableau 4.1. Dans ce tableau, les données expérimentales pour les bains sous-saturés en fer à 0.10 et 0.20% poids Al (figures 4.3 et 4.5) sont comparées respectivement aux bains à 0.12 et 0.16% Al, dans le cas des valeurs expérimentales (ou modélisées à partir des données) d'Isobe (figures 4.7, 4.10, 4.13 et 4.16). Pour ce qui est des autres comparaisons, les valeurs expérimentales pour les bains

à 0.20% Al sous-saturés en fer (figure 4.5) sont comparées aux bains "fer faible-0.20% Al" de Borzillo et Hahn (1969), tandis que les valeurs expérimentales des bains 0.20% saturés en fer (figure 4.6) sont comparées aux bains "fer intermédiaire-0.20% Al" de ces mêmes auteurs.

Ce tableau doit être interprété de la façon suivante: pour qu'un modèle se distingue des autres, les résultats expérimentaux à faible temps d'immersion de la présente étude doivent *à la fois être en accord* avec les valeurs expérimentales tirées de la littérature (à t = 1 seconde) *et* avec les courbes calculées à partir du modèle en question.

On constate alors qu'aucun des modèles ne se distingue vraiment après comparaison avec les résultats expérimentaux à faible durée d'immersion. En effet, même si le modèle "diffusion et dissolution" semble être le meilleur pour ce qui est des bains saturés en fer à 450°C contenant 0.20% Al (figures 4.6, 4.8 et 4.14), on remarque que ce modèle est le moins "performant" dans le cas des bains sous-saturés en fer à 470°C et qui contiennent 0.10% Al, où les résultats expérimentaux (figure 4.3) sont beaucoup plus éloignés de la courbe "diffusion et dissolution" (figure 4.13) que des valeurs expérimentales d'Isobe (figure 4.7) et des courbes des autres modèles (figure 4.10 et 4.16).

Il faut cependant être conscient du fait que ces données n'ont pas toutes été produites dans des conditions parfaitement similaires et que des différences au niveau de certains

paramètres de simulation (nature du substrat, degré d'agitation du bain, taux de refroidissement après immersion, etc) peuvent influencer les résultats obtenus; ceci invite à la prudence lors des comparaisons des divers résultats.

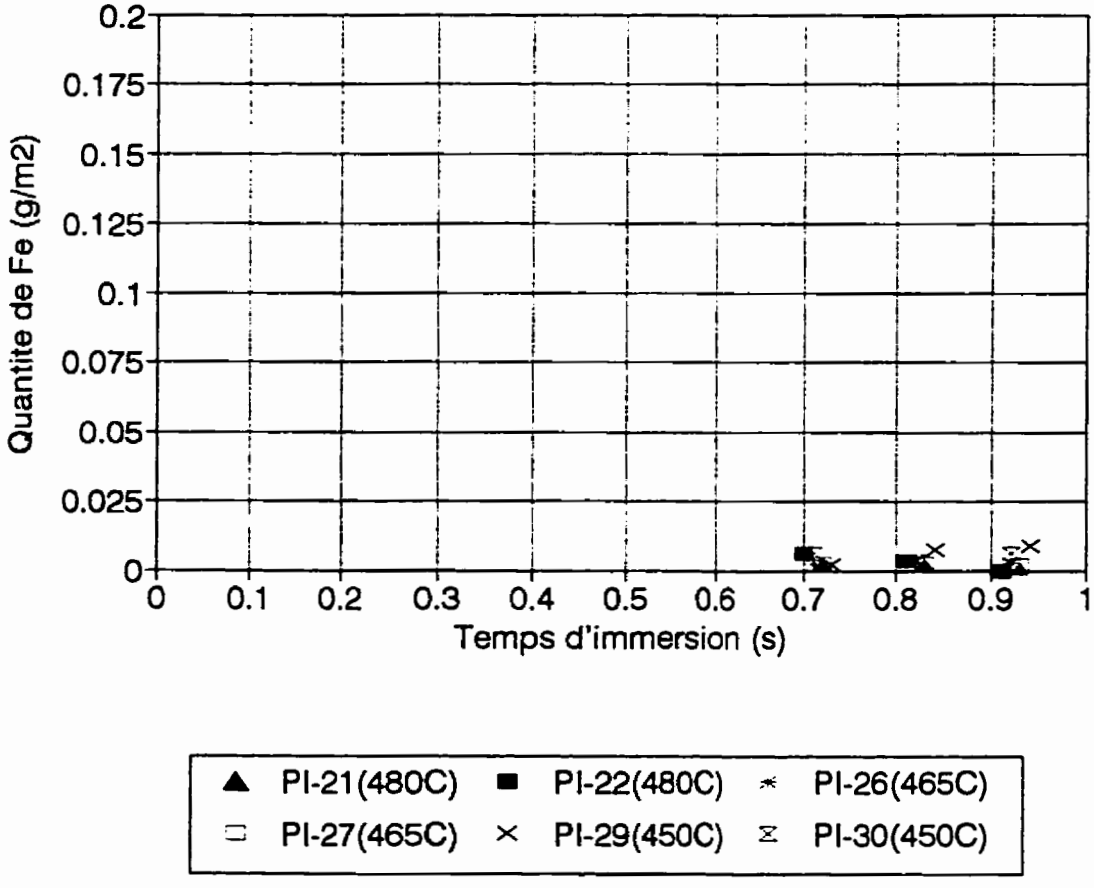


Figure 4.3 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.10% Al (d'après Fig. 2.16)

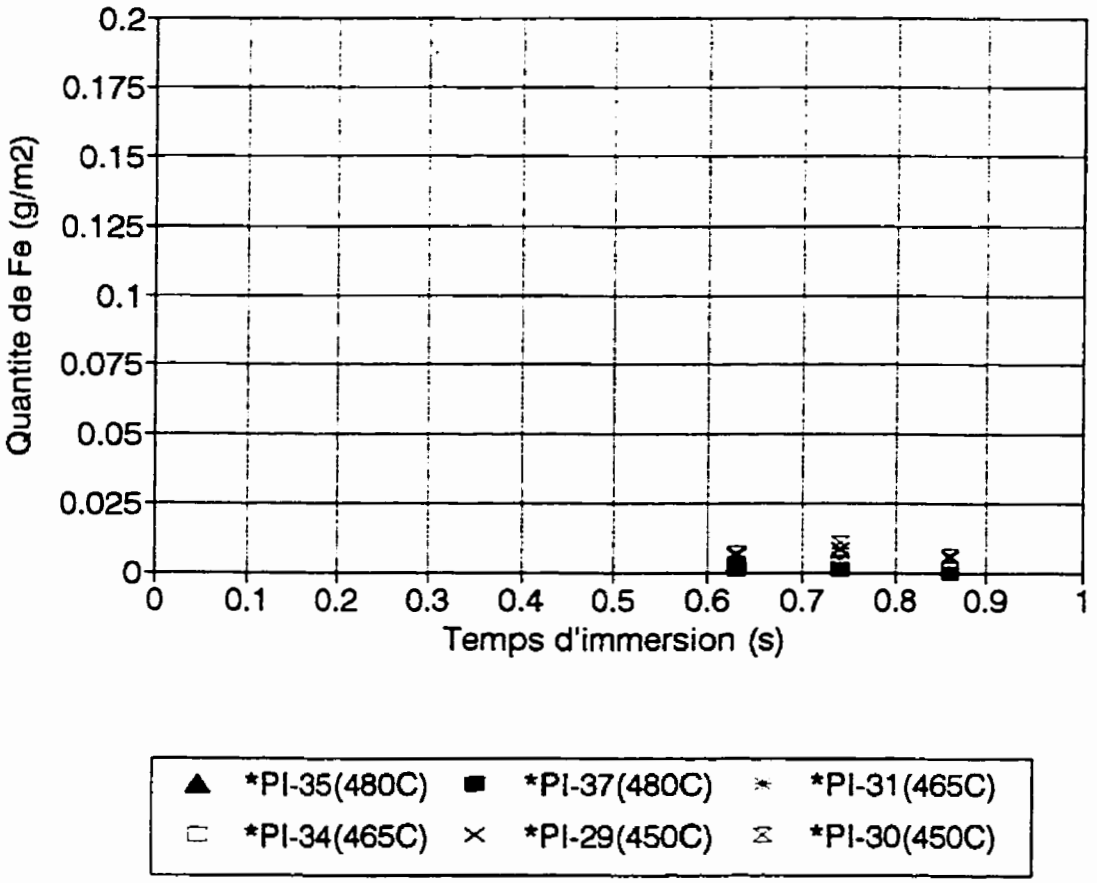


Figure 4.4 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.10% Al (d'après Fig. 2.20)

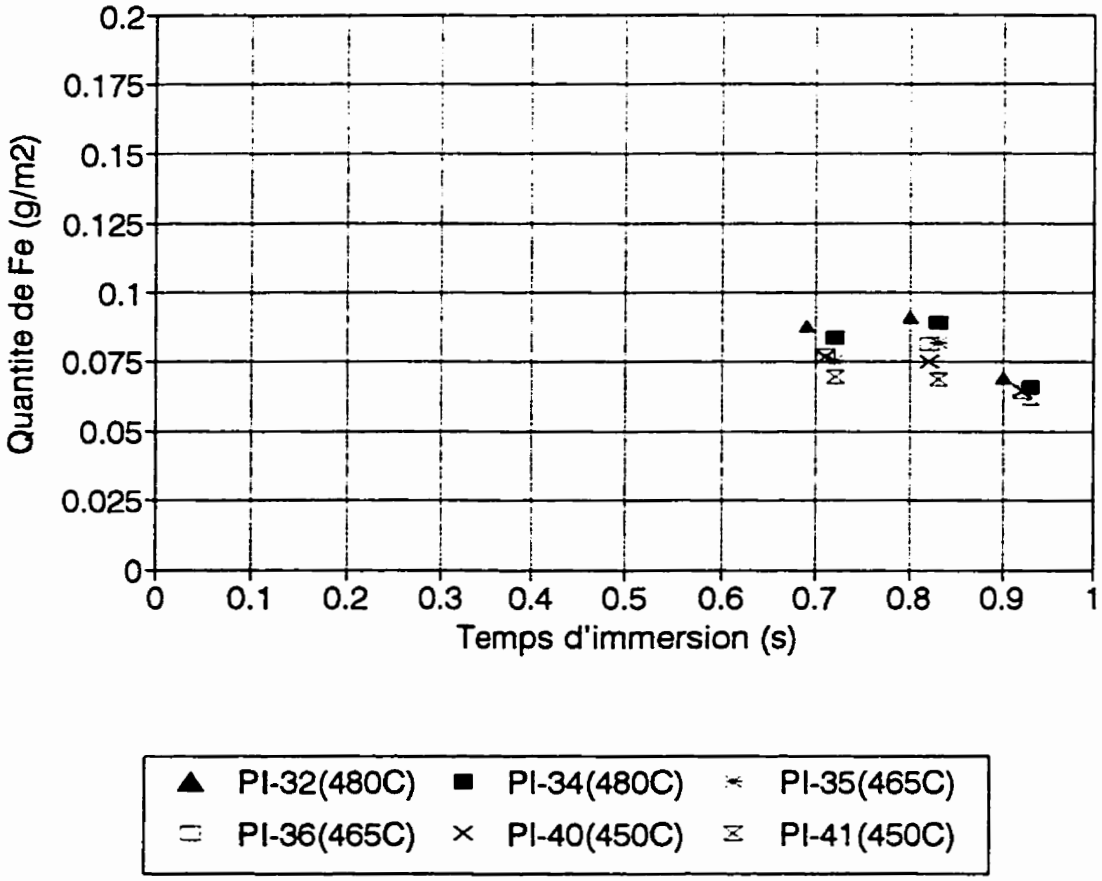


Figure 4.5 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain sous-saturé en fer, 0.20% Al (d'après Fig. 2.17)

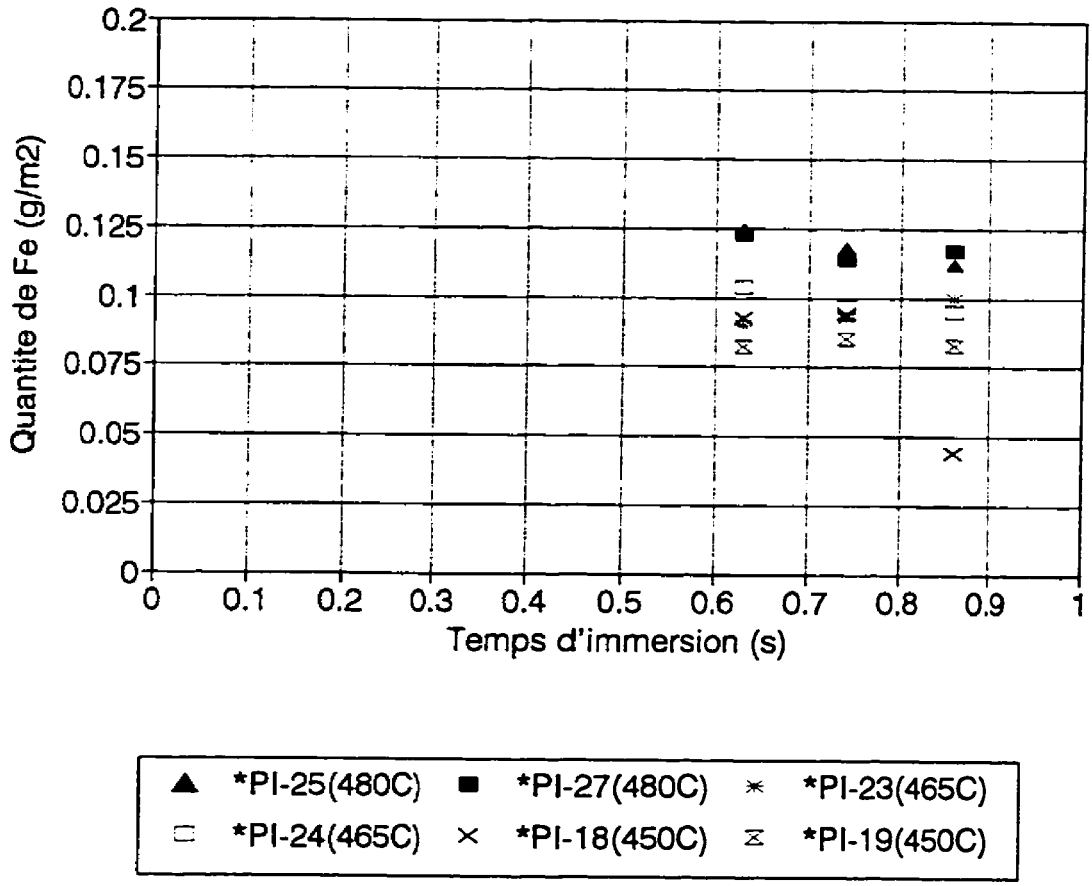


Figure 4.6 Quantité de fer dans la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion, bain saturé en fer, 0.20% Al (d'après Fig. 2.21)

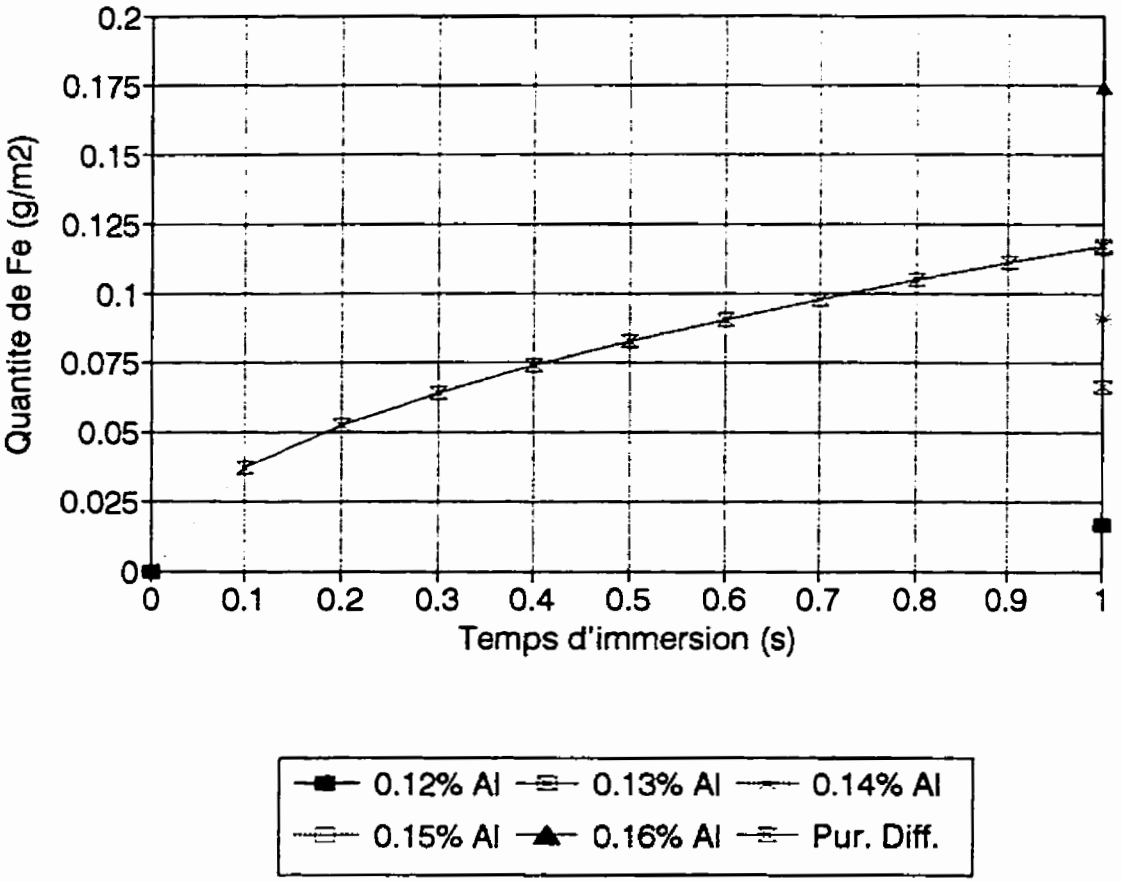


Figure 4.7 Comparaison des données de Isobe (1992) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C [intervalle de 0 à 1 sec.]

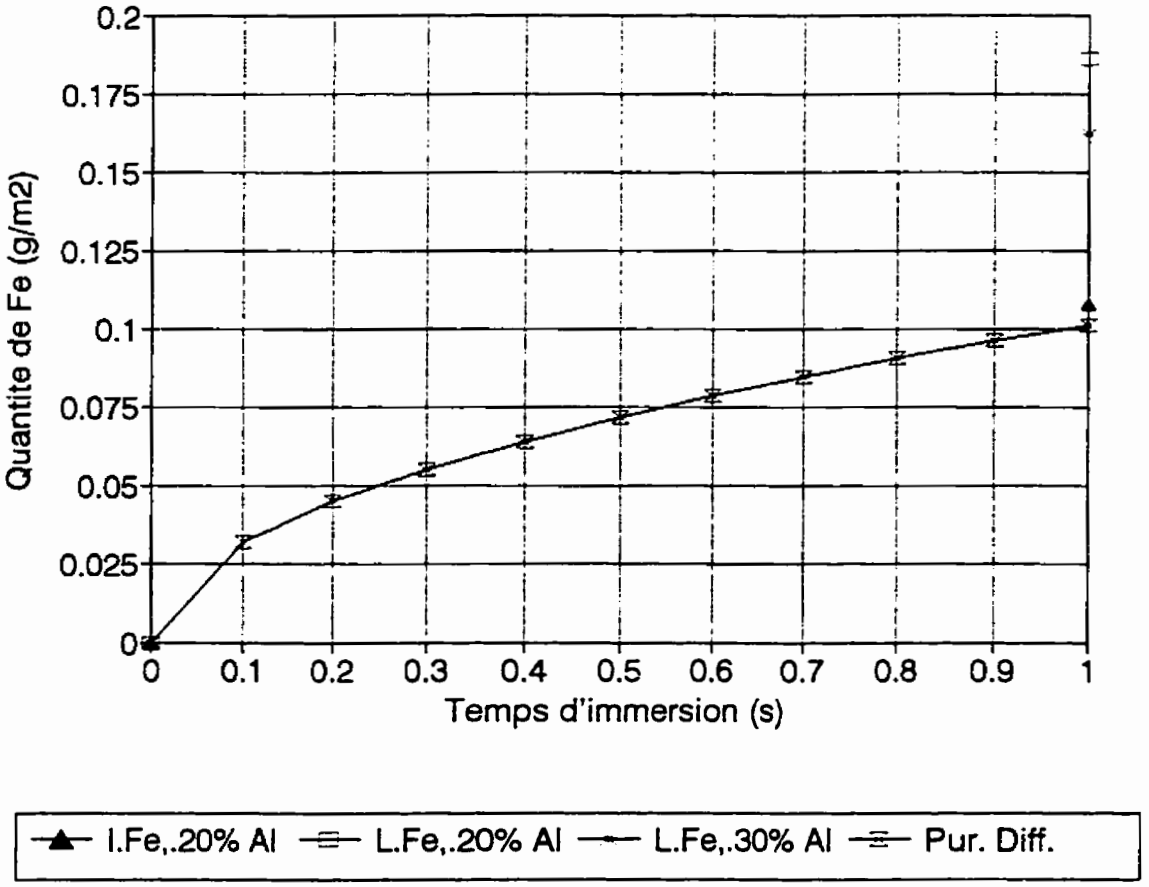


Figure 4.8 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 450°C [intervalle de 0 à 1 sec.]

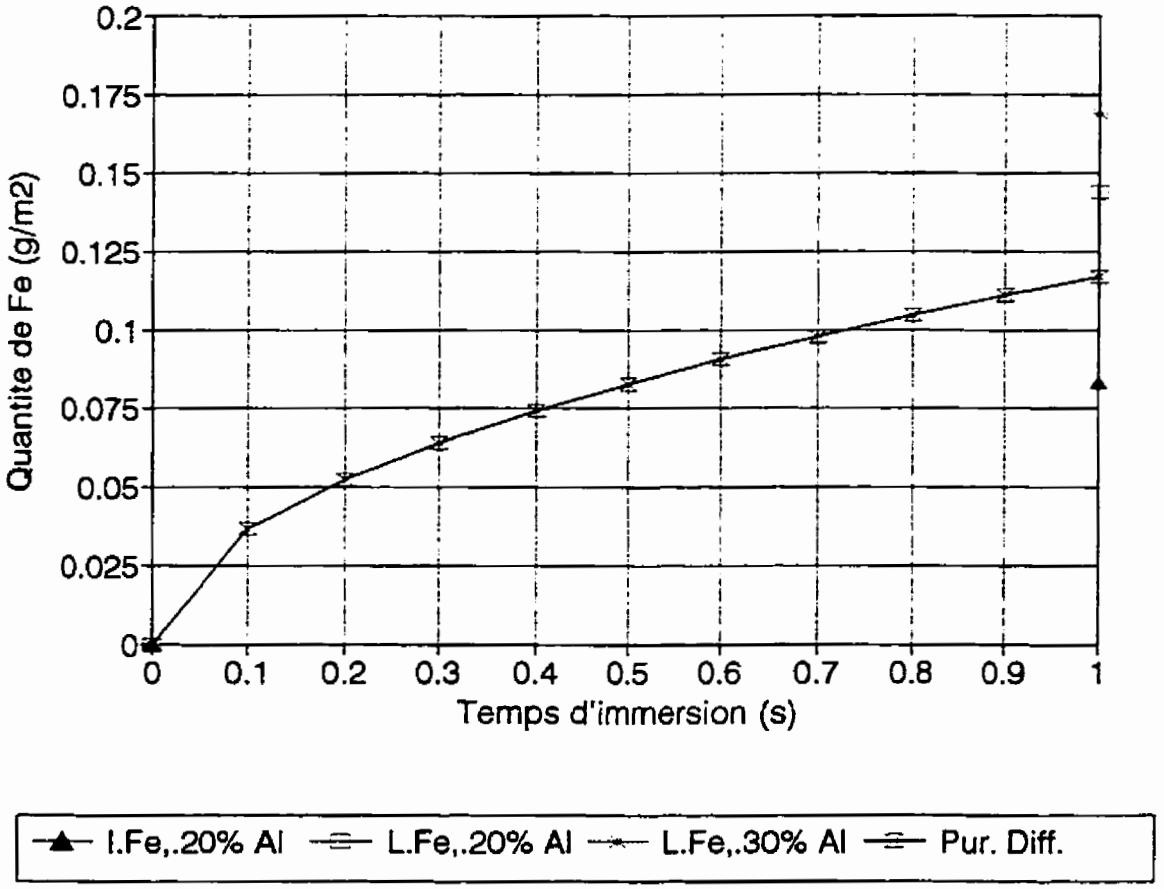


Figure 4.9 Comparaison des données de Borzillo et Hahn (1969) avec un modèle purement diffusionnel, 470°C [intervalle de 0 à 1 sec.]

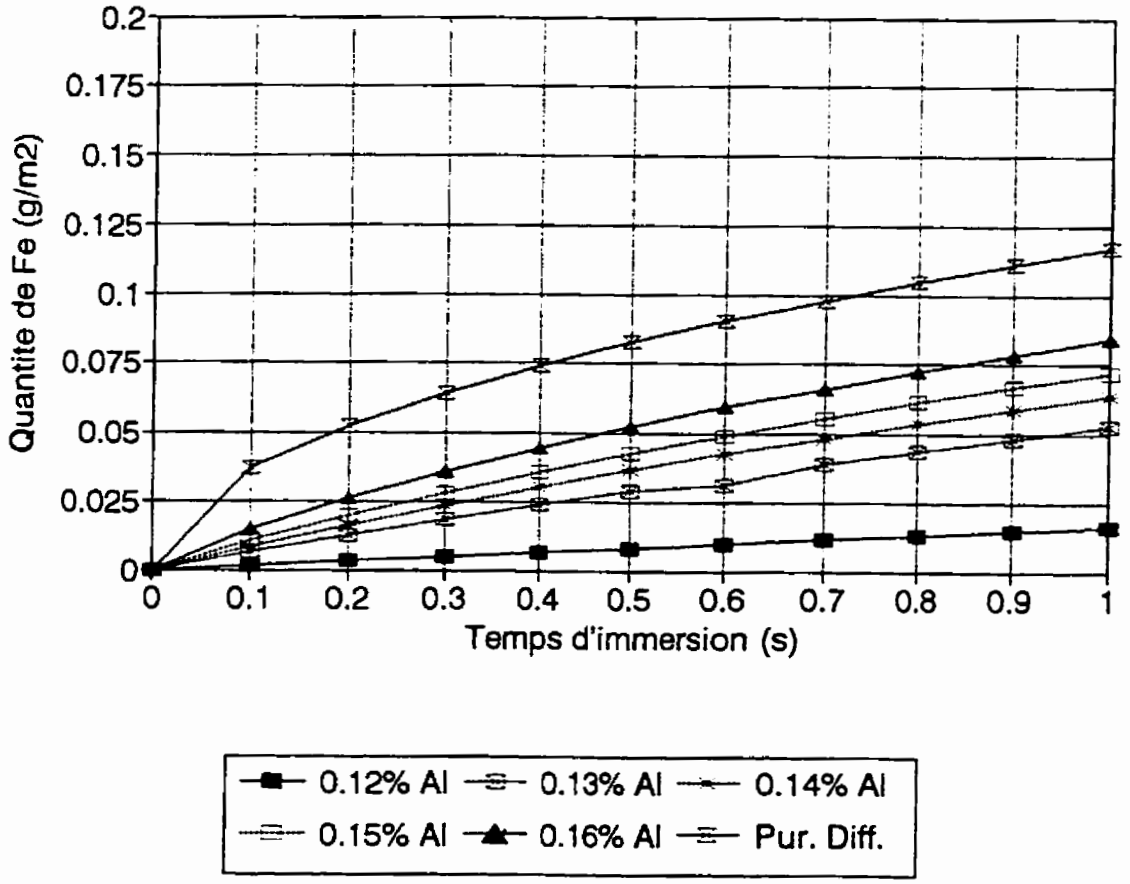


Figure 4.10 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données d'Isobe (1992)) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

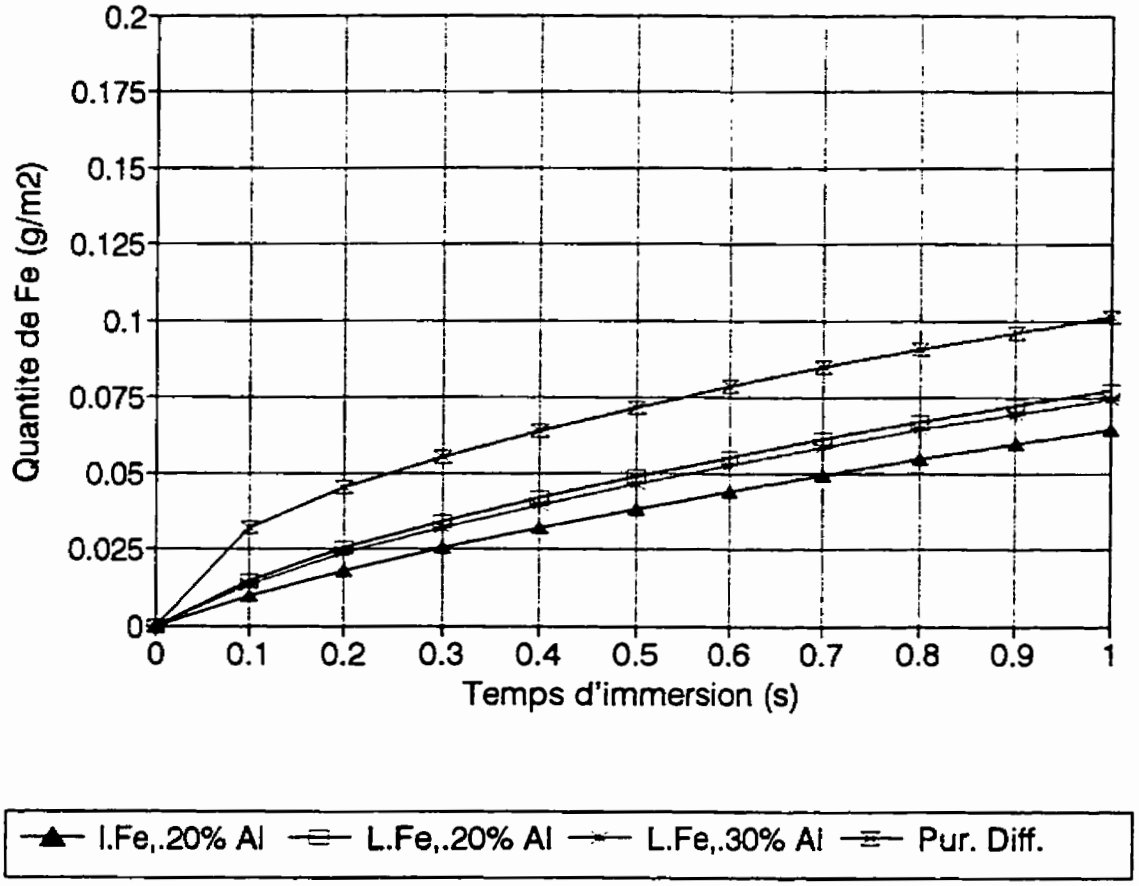


Figure 4.11 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et modèle purement diffusionnel
[T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

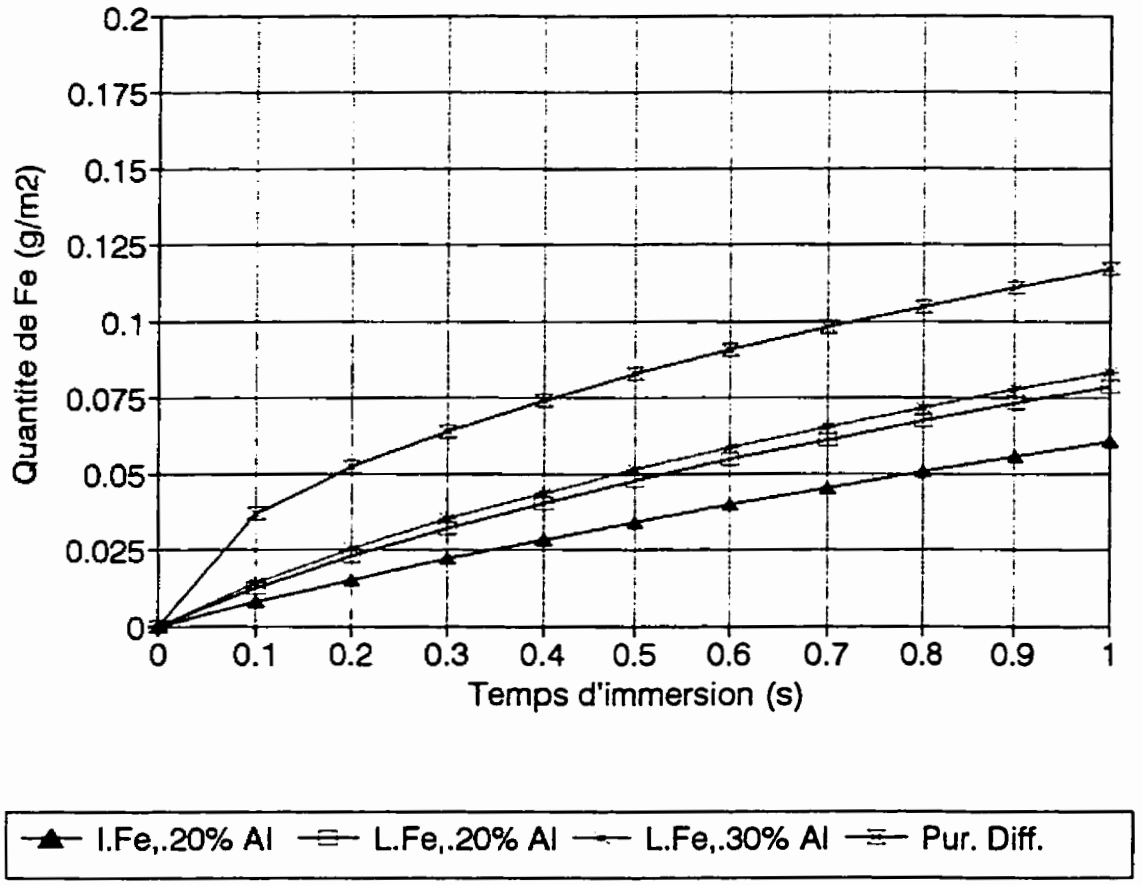


Figure 4.12 Modèle "diffusion et réaction", $K_{0Fe(l)} = K_{Linéaire}$ (à partir des données de Borzillo et Hahn(1969)) et modèle purement diffusionnel
[T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

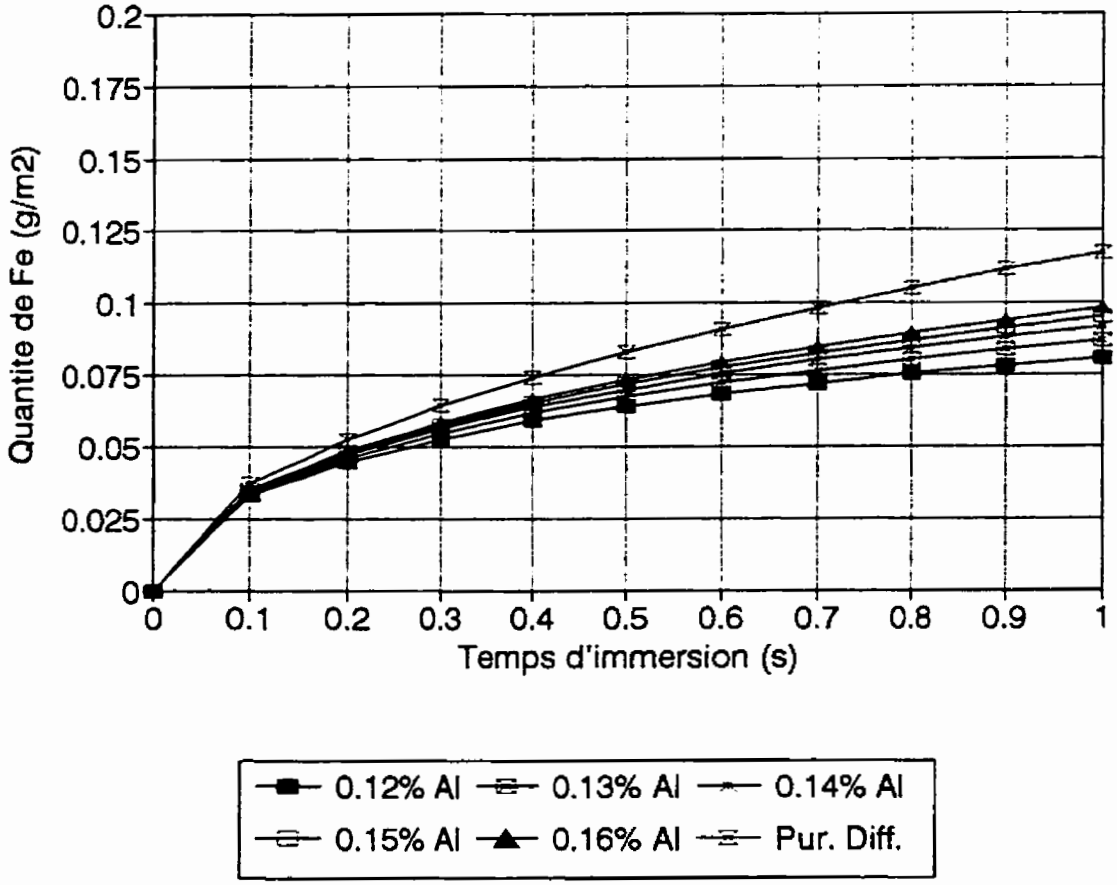


Figure 4.13 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m²s, conditions similaires à Isobe (1992) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

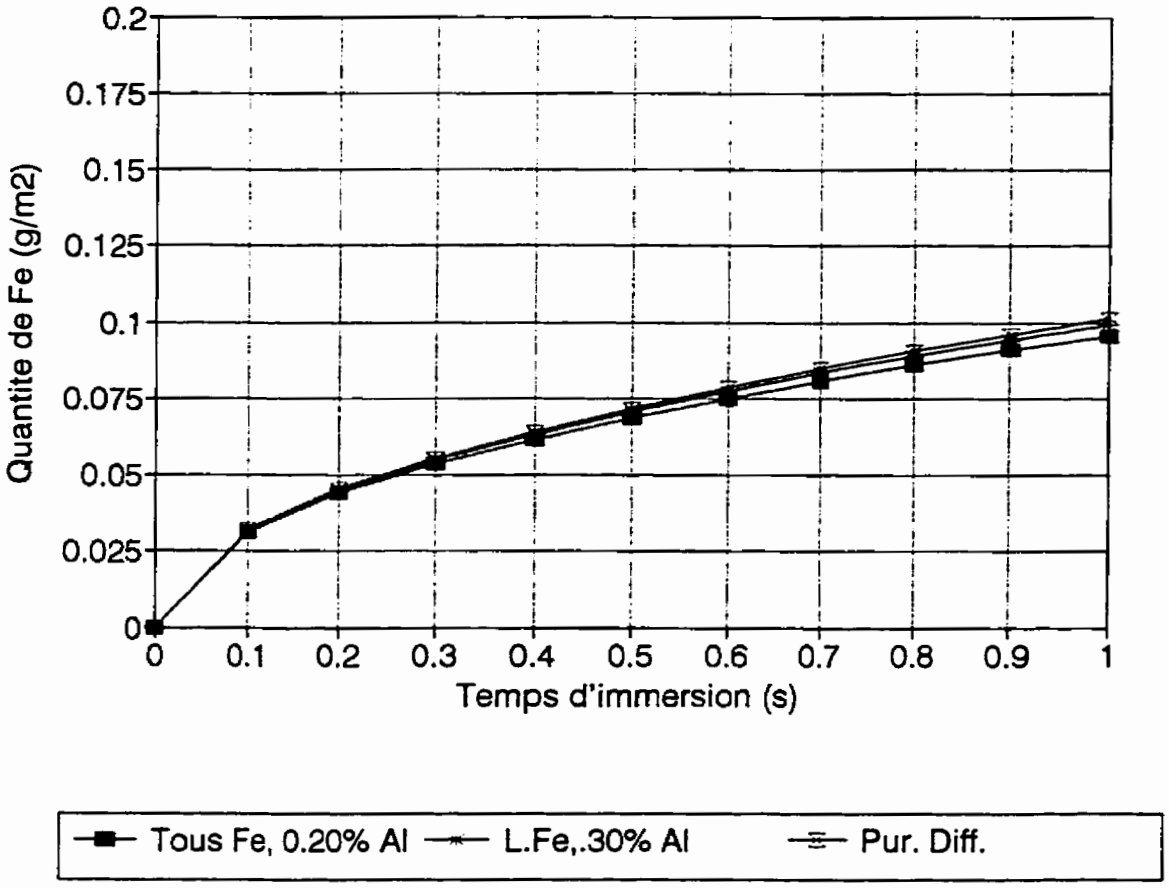


Figure 4.14 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel
[T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

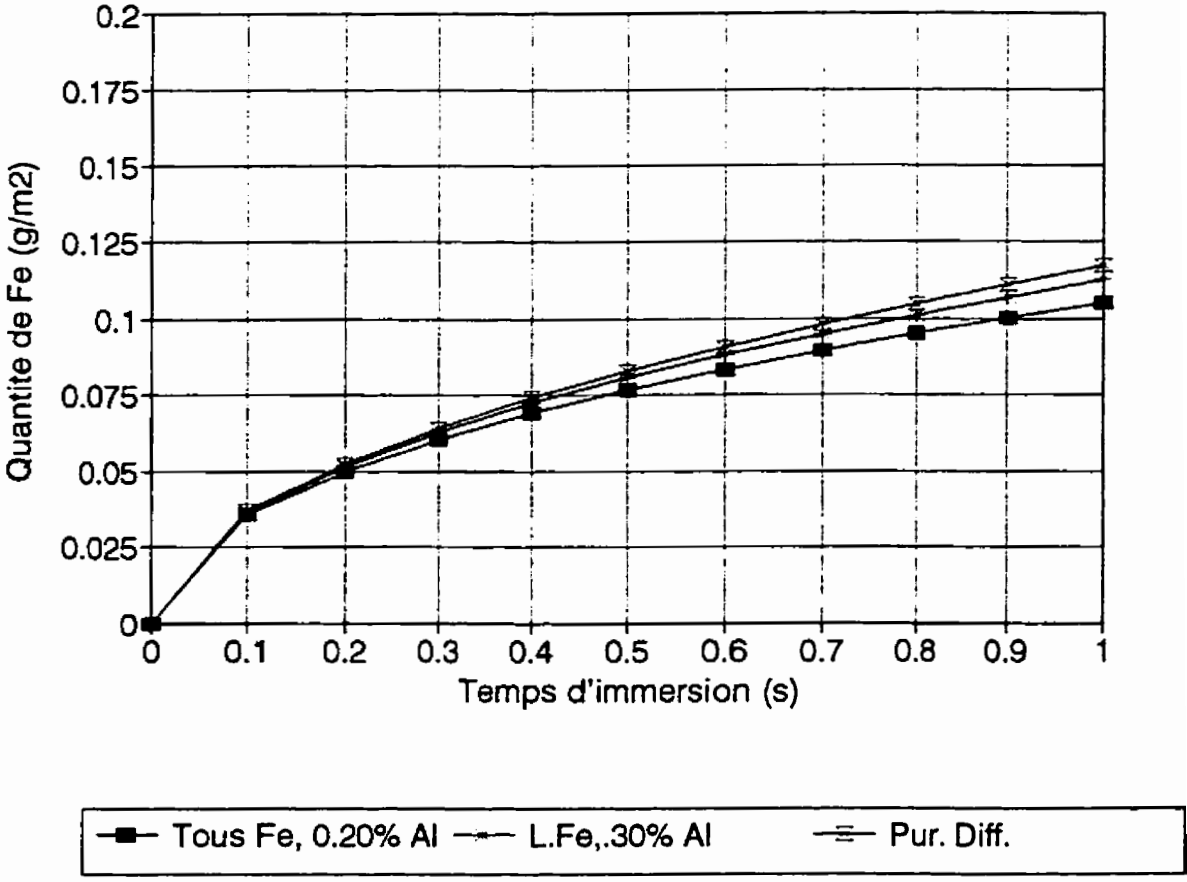


Figure 4.15 Modèle "diffusion et dissolution", K*= 66.85 g/m^{2}s, conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel
[T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

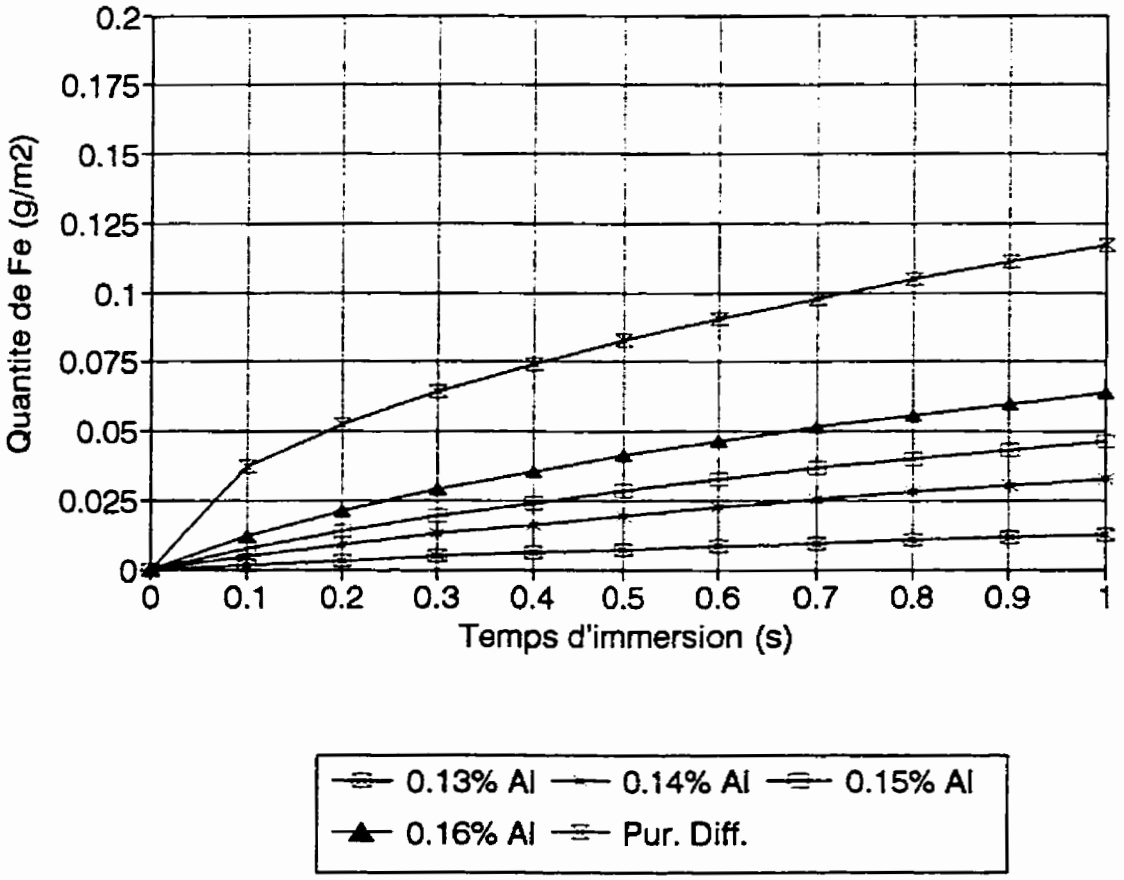


Figure 4.16 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", $K^* = 66.85$ g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ conditions similaires à Isobe (1992) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 470°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

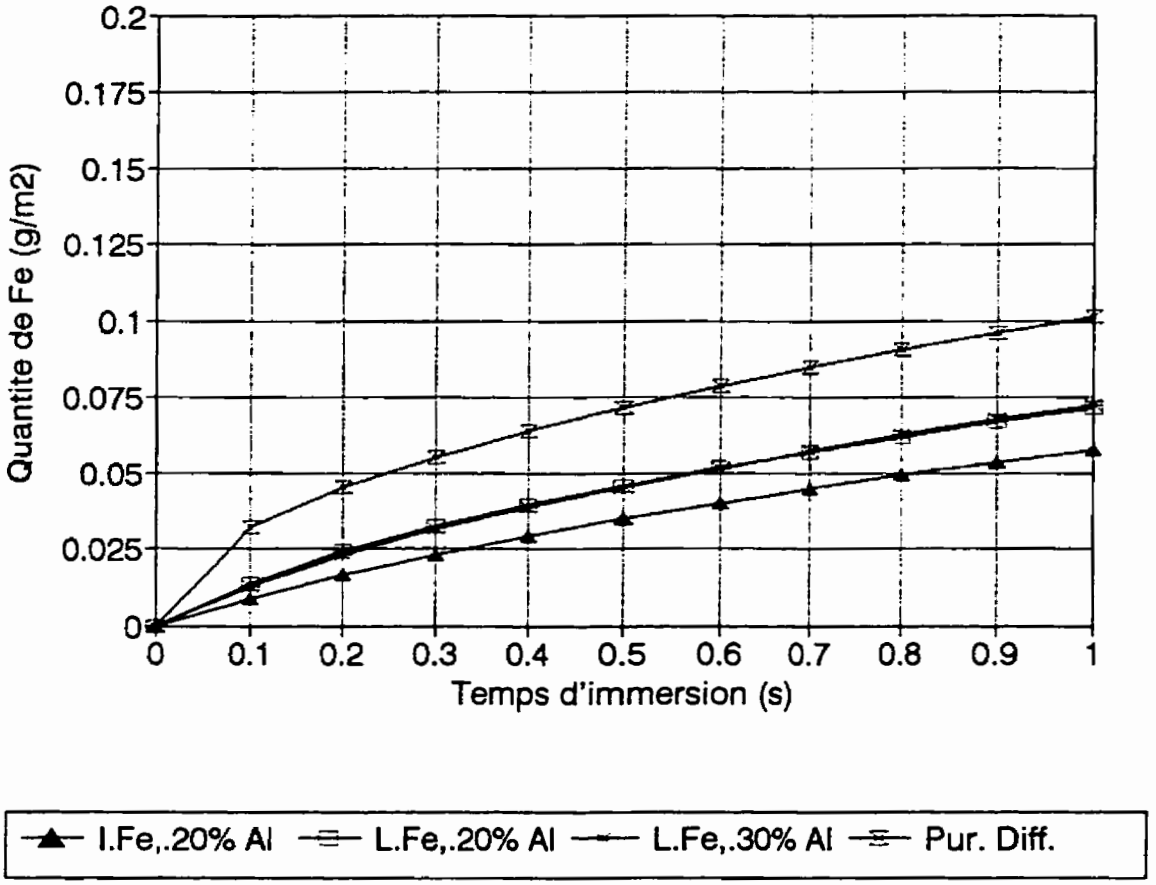


Figure 4.17 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", $K^* = 66.85$ g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [T_{bain} = 450°C, intervalle de 0 à 1 sec.]

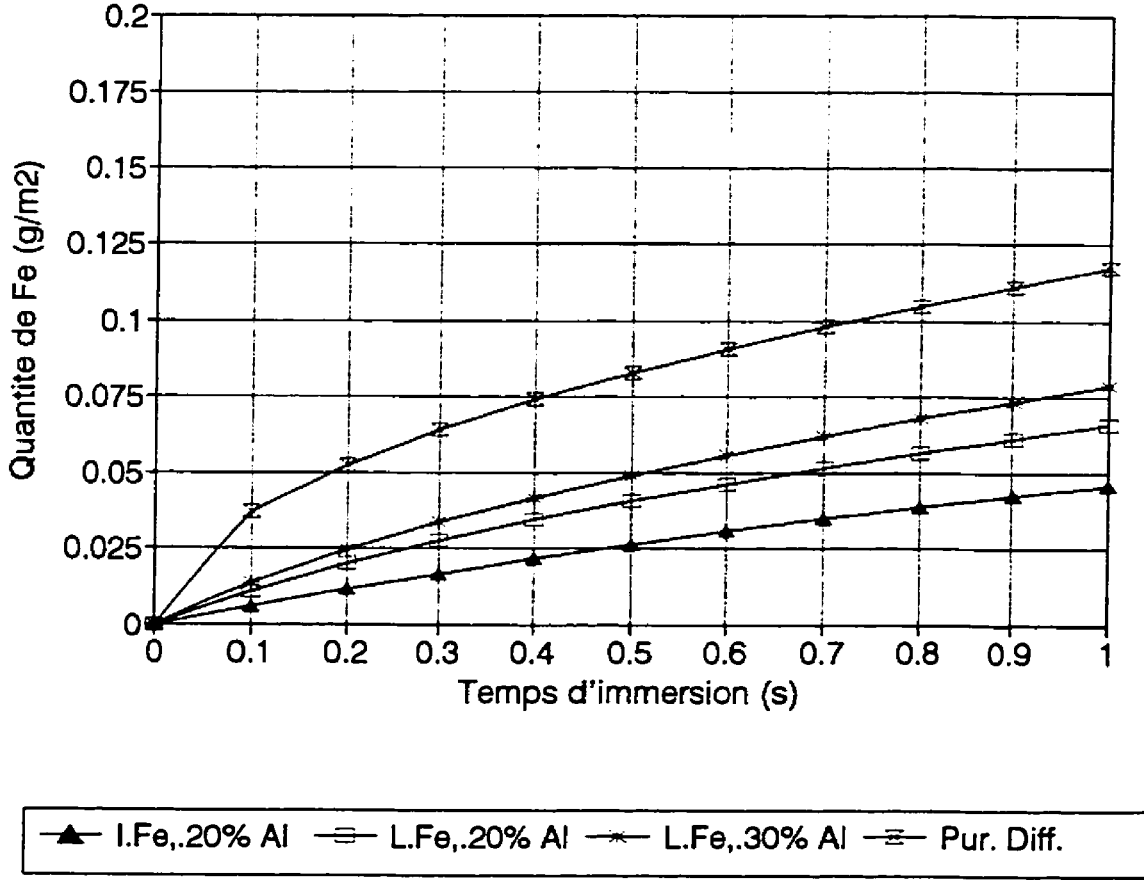


Figure 4.18 Modèle "diffusion, réaction et dissolution", $K^* = 66.85$ g/m²s, $K_{0Fe(1)} = K_{Linéaire}$ conditions similaires à Borzillo et Hahn (1969) et modèle purement diffusionnel [$T_{bain} = 470°C$, intervalle de 0 à 1 sec.]

Tableau 4.1: Comparaison des résultats expérimentaux (t < 1 sec.) avec les données de la littérature ainsi qu'avec les différents modèles (intervalle 0 à 1 sec.)

	0.10% Al, sous-saturé en fer [Fig. 4.1]	0.10% Al, saturé en fer [Fig. 4.2]	0.20% Al, sous-saturé en fer [Fig. 4.3]	0.20% Al, saturé en fer [Fig. 4.4]
Expérimental, Isobe, 470°C, [Fig. 4.5]	< 0.12%	–	< 0.16%	–
Expérimental, Borzillo, 450°C, [Fig. 4.6]	–	–	<	≈
Expérimental, Borzillo, 470°C, [Fig. 4.7]	–	–	<	>
Diff. + Reac., Isobe, 470°C, [Fig. 4.8]	< 0.12%	–	> 0.16%	–
Diff. + Reac., Borzillo, 450°C, [Fig. 4.9]	–	–	≈	>>
Diff. + Reac., Borzillo, 470°C, [Fig. 4.10]	–	–	>	>>
Diff. + Diss., Isobe, 470°C, [Fig. 4.11]	<< 0.12%	–	> 0.16%	–
Diff. + Diss., Borzillo, 450°C, [Fig. 4.12]	–	–	<	≈
Diff. + Diss., Borzillo, 470°C, [Fig. 4.13]	–	–	<	≈
Dif., R. + Dis, Isobe, 470°C, [Fig. 4.14]	< 0.12%	–	> 0.16%	–
Dif., R. + Dis, Borzillo, 450°C, [Fig. 4.15]	–	–	>	>>
Dif., R. + Dis, Borzillo, 470°C, [Fig. 4.16]	–	–	>	>>

Légende:

< N%: résultats expérimentaux plus faibles que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle pour les bains contenant N% poids aluminium;

Légende (suite):

> N%: résultats expérimentaux plus élevés que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle pour les bains contenant N% poids aluminium;

<< N%: résultats expérimentaux beaucoup plus faibles que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle pour les bains contenant N% poids aluminium;

- : comparaison non-pertinente (%Al et/ou %Fe non-comparables);

< : résultats expérimentaux plus faibles que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle, pour les conditions de galvanisation similaires;

> : résultats expérimentaux plus élevés que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle, pour les conditions de galvanisation similaires;

>> : résultats expérimentaux beaucoup plus élevés que la valeur de la littérature ou que la courbe du modèle, pour les conditions de galvanisation similaires;

≈ : résultats expérimentaux en accord avec la valeur de la littérature ou avec la courbe du modèle, pour les conditions de galvanisation similaires;

CONCLUSION

La croissance de la couche inhibitrice $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ durant les premiers instants de la galvanisation est un phénomène complexe. De plus, l'extrême minceur de l'intermétallique pour les immersions de courte durée rend ardue l'étude de sa cinétique de croissance pendant la première seconde de séjour dans le bain de zinc liquide.

De toutes les méthodes de caractérisation utilisées lors de cette étude, seules la spectroscopie des photoélectrons (SPE) et la spectrométrie par absorption atomique (SAA) ont pu fournir des renseignements sur la nature et la formation de l'intermétallique inhibiteur.

Les analyses quantitatives SPE ont révélé la présence, une fois le revêtement Zn(Al) dissous, de nombreux contaminants à la surface de la couche inhibitrice. Des pulvérisations successives suivies de balayages SPE ont permis de constater que certains contaminants comme l'azote, le soufre, l'étain et, dans une certaine mesure, le silicium, n'étaient présents que dans la partie supérieure de la couche, tandis que l'oxygène, le carbone, l'arsenic et le cuivre étaient détectés sur une plus grande distance dans l'épaisseur de l'intermétallique. Les éléments formant le composé inhibiteur (Fe, Al et Zn) ont aussi été détectés, mais les rapports atomiques de ces éléments ne correspondaient pas exactement à ceux de Fe_2Al_5 , ni à ceux de $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$.

Les analyses SAA après dissolution de la couche inhibitrice ont permis de déterminer la quantité d'aluminium à l'interface acier-Zn(Al) pour la gamme de temps d'immersion allant d'environ 0.63 à 0.94 secondes. Il a été constaté que l'influence de la teneur en fer et de la température du bain sur la croissance de l'intermétallique inhibiteur était différente pour les bains contenant 0.10% poids Al, de ceux contenant 0.20% poids Al.

La modélisation mathématique de la croissance de la couche inhibitrice à été réalisée à partir de modèles tenant compte des effets de la diffusion du fer dans l'intermétallique, de la réaction à l'interface $Fe_2Al_5/Zn(Al)_{liq}$ et de la redissolution de Fe_2Al_5 , sur la croissance de la couche. Ces calculs ont permis de confirmer que la croissance de la couche inhibitrice pouvait être modélisée grâce à certains de ces modèles, mais ont aussi révélé que le manque de données expérimentales sur les taux de réaction et de dissolution de Fe_2Al_5 impose de strictes limites à toute modélisation de sa croissance.

À la lumière de cette étude, il est clair que beaucoup de travail reste à faire afin de déterminer de façon précise le rôle des divers facteurs qui influencent la formation et la croissance de la couche inhibitrice lors de la galvanisation en continu.

RÉFÉRENCES

ABE, M. et KANBARA, S. (1983). "Galvanizing of Ti-containing steel and its Fe-Zn reaction", *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 23, B-60

AJERSCH, F., BINET, C. et GAUTHIER, M. (1995). "Mathematical modeling of aluminum transport in galvanizing baths", *Final Report, ILZRO Project ZM-410*

AJERSCH, F., BINET, C. et GAUTHIER, M. (1996). "Mathematical modeling of aluminum transport in galvanizing baths", *Addendum to Final Report, ILZRO Project ZM-410*

ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992

AUBRY, A. et VIALATTE, B. (1991). "Reactivity of synthetic interstitial-free steel in the liquid zinc bath", *Intergalva'91*, Barcelone, Espagne, S4E/1-S4E/9

BABLIK, H. (1950). *Galvanizing*, 3e édition, E & F. Spon., Londres, 204-223

BÉLISLE, S. (1993). "Effect of galvanizing parameters on the aluminum content of galvanized coatings", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, édité par A.R. Marder, TMS, 65-77

BÉLISLE, S., LEZON, V. et GAGNÉ, M. (1991). "The solubility of iron in continuous galvanizing baths", *Journal of Phase Equilibria*, 12, no.3, 257-265

BILELLO, G., AZZERRI, N., BERARDI, P.F. et RAMUNDO, S. (1995). "The new ILP galvanizing line in Novi Ligure works", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 21-26

BINET, C. (1996). "Modélisation de l'écoulement du zinc liquide dans une cuve de galvanisation d'acier", *Mémoire de Maîtrise ès Sciences Appliquées (M.Sc.A.)*, Département de Métallurgie et de Génie des Matériaux, École Polytechnique de Montréal

BORHAN-TAVAKOLI, A. et HENON, J.P. (1982). "The effect of germanium on hot dip galvanized coatings", *Intergalva'82*, 34/1-34/9

BORZILLO, A.R. et HAHN, W.C. (1969). "Growth of the inhibiting aluminum-rich alloy layer on mild steel during galvanizing in zinc that contains aluminum", *Transactions of the ASM*, 62, 729-739

BRUMMITT, G.G., BOSTON, S.L., GUTTMAN, H. et BÉLISLE, S. (1992). "The deportment of aluminum in continuous galvanizing baths", *2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'92)*, Amsterdam, 8-10 septembre, 55-61

BURKE, J. (1965). *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*, Pergamon Press

CACERES, P.G., HOTHAM, C.A., SPITTLE, J.A. et JONES, R.D. (1986). "Mechanisms of formation and growth of intermetallic layer during hot dipping of iron in Zn-3Al and Zn-6Al baths", *Materials Science and Technology*, 2, 871-877

CAMERON, D.I. et ORMAY, M.K. (1961). "The effects of agitation, cooling and aluminium on the alloying in hot dipping in zinc", *6th International Conference on Hot-Dip Galvanizing*, 276-316

CHEN, Z.W., SHARP, R.M. et GREGORY, J.T. (1990). "Lattice parameters and interplanar spacings of Fe_2Al_5 and $Fe_2Al_5Zn_x$", *Materials Forum*, 14, 130-136

CHEN, Z.W., SHARP, R.M. et GREGORY, J.T. (décembre 1990). "Fe-Al-Zn ternary phase diagram at 450°C", *Materials Science and Technology*, 6, 1173-1176

DAUZAT, M., STOUVENOT, F. et MOREAU, T. (1992). "Zinc rich corner of the Fe-Zn-Al revised phase diagram", *2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'92)*, Amsterdam, 8-10 septembre, 449-454

DUBOIS, M. et FERON, S. (1993). "Al pick up on industrial galvanizing sheets", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, édité par A.R. Marder, TMS, 55-64

DYBKOV, V.I. (1986). "Reaction diffusion in heterogeneous binary systems", *Journal of Materials Science*, 21, 3078-3084

FADERL, J., MASCHEK, W. et STRUTZENBERGER, J. (1995). "Spangle size and aluminium pick up for hot dip zinc coatings", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 675-685

FADERL, J., PIMMINGER, M. et SCHONBERGER, L. (1992). "Influence of steel grade and surface topography on the galvannealing reaction", *2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'92)*, Amsterdam, 8-10 septembre, 194-198

FERRIER, A. (1978). "Étude de la formation des composés fer-zinc lors de la galvanisation à chaud", *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, mai, 307-326

FOCT, J., PERROT, P. et REUMONT, G. (1993). "Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28, 1195-1200

GAGNÉ, M. et AJERSCH, F. (1995). "Galvanizing bath water model tests by monitoring pH changes from localized acid additions", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 687-694

GAGNÉ, M., PARÉ, A. et AJERSCH, F. (1993). "Fluid flow modelling of a galvanizing bath for continuous coating of sheet steel", *CIM Conference Proceedings, 2nd International Symposium on Computer Software on Chemical and Extractive Metallurgy*, C.W. Bale et G.A. Irons éditeurs, 305-318

GHUMAN, A.R.P. et GOLDSTEIN, J.I. (1971). "Reaction mechanisms for the coatings formed during the hot dipping of iron in 0 to 10% Al-Zn baths at 450 to 700°C", *Metallurgical Transactions*, 2, 2903-2914

GUTTMAN, H., BÉLISLE, S. et GAGNÉ, M. (1991). "The management of continuous galvanizing baths with emphasis on aluminium", *3rd International Zinc Coated Sheet Conference (Intergalva'91)*, Barcelone, Espagne, S4D/1-S4D-18

GUTTMAN, H. et GAGNÉ, M. (1992). *Survey of galvanizing bath operating practices-Preliminary report*, Centre de Technologie Noranda

GUTTMAN, H. et NIESSEN, P. (1975). "Galvanizing silicon steels in aluminum-containing-baths", *ILZRO Seminar on Galvanizing Silicon-Containing Steels*, Liège, Belgique, 198-218

GUTTMANN, M., LEPRÊTRE, Y., AUBRY, A., ROCH, M.-J., MOREAU, T., DRILLET, P., MATAIGNE, J.M., et BAUDIN, H. (1995). "Mechanisms of the galvanizing reaction. Influence of Ti and P contents in steel and of its surface microstructure after annealing", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 295-307

HARVEY, G.J. et MERCER, P.D. (1973). "Aluminum-rich alloy layers formed during the hot dip galvanizing of low carbon steel", *Metallurgical Transactions*, 4, 619-621

HAUGHTON, M.A. (1953). "The effect of aluminium and iron on the structure of galvanized coatings", *2nd International Conference on Hot Dip Galvanizing*, Düsseldorf, juillet 1952, Oxford, Zinc Development Association, 58-83

HEUMANN, T. et DITTRICH, S (1959). "Über die Kinetik der Reaktion von festem und flüssigem Aluminium mit Eisen", *Zeitschrift fur Metallkunde*, 50, no. 10, 617-625

HORSTMANN, D. (1978). *Reactions between iron and molten zinc*, Zinc Development Association

HUGHES, M.L. (1950). "The influence of aluminium on the alloying action in hot dip galvanizing", *International Conference on Hot Dip Galvanizing*, Copenhague, 17-21 juillet, 31-49

ISOBE, M. (1992). "Initial alloying behavior in the galvannealing process", *CAMP-Iron and Steel Institute of Japan*, 5, 1629-1632

KOSTER, W. et GÖDECKE, T. (1970). "The iron-aluminium-zinc ternary system", *Zeitschrift fur Metallkunde*, 61, 649-658

KUBASCHEWSKI, O. (1982). *Iron Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b.H. Düsseldorf

LARIKOV, L.N., FAL'CHENKO, V.M., POLISHCHUK, D.F., RYABOV, V.R. et LOZOVSKAYA, A.V. (1970). "Diffusional mobility in the intermetallic phases of the system iron-aluminium", *Protective Coatings on Metals*, 3, 66-70

LEIJON, W. et OLEFJORD, I. (1983). "Surface state of batch annealed low-carbon steel sheets", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 12, 239-245

LIN, C.S., CHIOU, W.A. et MESHII, M. (1993). "Effect of Phosphorus content in base steel on the formation of alloy layer in hot-dip coated steel sheets", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, édité par A.R. Marder, TMS, 31-40

LIN, C.S., et MESHII, M. (1995). "Effect of steel chemistry on the formation of the alloy layers on the commercial hot-dip coatings", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 335-342

MACKOWIAK, J. et SHORT, N.R. (1979). "Metallurgy of galvanized coatings", *International Metals Reviews*, no.1, 1-19

MARDER, A.R. (1990). "Microstructural characterization of zinc coatings", *Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance*, edité par G. Krauss et D.K. Matlock, TMS, 55-82

MEMMI, M. et GIARDETTI, G. (1982). "Use of 0.1%-0.2% addition of magnesium to zinc for hot dip galvanizing silicon-killed steels", *Intergalva'82*, 33/1-33/6

NETTER, P., GALDON, F., CHEMELLE, P., LOISON, D. et CHARBONNIER, J.C. (1987). "Influence des paramètres du recuit sur les quantités enrichies et les phases formées en surface des tôles d'aciers extra-doux", *Revue de Métallurgie-CIT*, 84, mai, 393-408

NISHIMOTO, A., INAGAKI, J. et NAKAOKA, K. (1982). "Influence of alloying elements in hot dip galvanized high tensile strength sheet steels on the adhesion and iron-zinc alloying rate", *Tetsu-to-Hagané*, 68, 1404-1410

NISHIMOTO, A., INAGAKI, J. et NAKAOKA, K. (1986). "Effects of surface microstructure and chemical compositions of steels on formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing", *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 26, 807-813

NISHIMURA, K., KISHIDA, K. et ODASHIMA, H. (1992). "Influence of steel type and surface condition on galvanizing reaction", *Developments in the Annealing of Sheet Steels*, édité par R.Pradhan et I.Gupta, TMS, 351-368

NISHIMURA, K., YAMADA, T., et KISHIDA, K. (1994). "Effect of steel surface pretreatment on the hot dip galvanizing reaction", *4th International Conference on Zinc-Coated Steel Sheet*, Paris, France, 9-10 juin, SE6/1-SE6/8

NOTOWIDJOJO, B.D., WINGROVE, A.L. et KENNON, N.F. (1989). "The effect of nickel additions in galvanizing silicon-containing steels", *South East Asia Iron and Steel Institute Quarterly*, 18, 71-78

OLEFJORD, I., LEIJON, W. et JELVESTAM, U. (1980). "Selective surface oxidation during annealing of steel sheets in H_2/N_2", *Applications of Surface Science*, 6, 241-255

PARÉ, A., BINET, C. et AJERSCH, F. (1995). "Numerical simulation of 3-dimensional flow in a continuous strip galvanizing bath", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 695-706

PERROT, P., TISSIER, J.-C. et DAUPHIN, J.-Y. (1992). "Stable and metastable equilibria in the Fe-Zn-Al system at 450°C", *Zeitschrift fur Metallkunde*, 83, no. 11, 786-790

PELTON, A.D. (1988). *Thermodynamic calculation of the solubility of Fe in molten zinc-aluminium alloys rich in zinc*, Thermfact Ltée, Montréal

PORTER, D.A., et EASTERLING, K.E. (1989). *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold (International)

QUANTIN, D. et GALDON, F. (1986). "Galvanisation des aciers durs à forte teneur en carbone: influence de la structure du métal et de quelques éléments d'addition", *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, décembre, 599-609

RÄDEKER, W. et FRIEHE, W. (1967). "Effect of alloying elements on the properties of hot dip galvanized coatings", *7th International Conference on Hot Dip Galvanizing*, Paris, juin 1964, Oxford, Pergammon Press, 167-178

RENNHACK, E.H. (1961). "Zinc-rich corner of the Zn-Fe-Al system", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 221, 775-779

REUMONT, G., DUPONT, G., FOCT, J. et PERROT, P. (1993). "Influences d'additions de manganèse dans le bain de galvanisation sur la morphologie, la cinétique et la thermodynamique des revêtements", *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 1681-1690

SAITO, M., UCHIDA, Y., KITTAKA, T., HIROSE, Y., et HISAMATSU, Y. (1991). "Formation behavior of alloy layer in initial stages of galvanizing", *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 77, 947-954

SANDELIN, R.W. (1941). "Galvanizing characteristics of different types of steel", *Wire and Wire Products*, 16, 28-35

SEBISTY, J.J. (1958). "A study of surface carbides, differential steel attack and pore formation in the galvanizing process", *5th International Galvanizing Conference*, 241-251

SEBISTY, J.J., et EDWARDS, J.O. (1958). "The influence of aluminium, lead and iron on the structure and properties of galvanized coatings", *Rapport de recherche R5 (Direction des Mines)*, Ministère des Mines et des Relevés Techniques, Ottawa, Canada

SEBISTY, J.J., et PALMER, R.H. (1959). "The influence of individual additions of tin, cadmium, antimony and copper on the structure and properties of galvanized coatings", *Rapport d'investigation IR 59-58 (Direction des Mines)*, Ministère des Mines et des Relevés Techniques, Ottawa, Canada

SEBISTY, J.J., et PALMER, R.H. (1961). "The influence of combined additions of tin, cadmium, antimony and copper on the structure and properties of galvanized coatings", *Rapport de Recherche R 86 (Direction des Mines)*, Ministère des Mines et des Relevés Techniques, Ottawa, Canada

SIMARD, A. (1993). "Caractérisation de la microstructure et de la cinétique de formation des revêtements galvanisés alliés", *Mémoire de Maîtrise ès Sciences Appliquées (M.Sc.A.)*, École Polytechnique

SKENAZI, A.F., et ROLLEZ, D. (1988). "Hot dip galvanizing of semi-killed steels with the zinc-nickel bath", *15th International Galvanizing Conference*, Rome, GE2/1-GE2/5

TANG, N.-Y. (1995). "Modeling Al Enrichment in Galvanized Coatings", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26A, juillet, 1699-1704

TANG, N.-Y., et ADAMS, G.R. (1993). "Studies on the inhibition of alloy formation in hot-dip galvanized coatings", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, édité par A.R. Marder, TMS, 41-54

TANG, N.-Y., ADAMS, G.R. et KOLISNYK, P.S. (1995). "On determining effective aluminum in continuous galvanizing baths", *Galvatech'95*, 17-21 septembre, Chicago, Illinois, Iron & Steel Society, 777-782

TANG, N.-Y., et ANDERSON, G.N. (1993). "Aluminum-antimony interaction in molten galvanizing alloys", *85thMeeting of the Galvanizer's Association*, Baltimore, 10-13 octobre

TOKI, T., OSHIMA, K., NAKAMORI, T., SAITO, Y., TSUDA, T. et HOBO, Y. (1993). "Effect of P content in ultra-low carbon Ti stabilized steel on the rate of Fe-Zn alloy formation through ferrite grain boundary diffusion during hot-dip galvanizing", *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, édité par A.R. Marder, TMS, 169-180

TURNBULL, D. (1951). dans *Atom Movements*, American Society for Metals, Cleveland, p.129

URAI, M. (1992). "Effects of phosphorus content in ultra low C-Ti steel on galvannealing behavior", *CAMP-Iron and Steel Institute of Japan*, 5, 1645-1648

UREDNICEK, M. et KIRKALDY, J.S. (1973). "An investigation of the phase constitution of iron-zinc-aluminium at 450°C", *Zeitschrift fur Metallkunde*, 64, no.6, 419-427

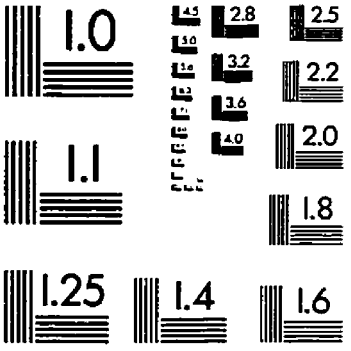
UREDNICEK, M. et KIRKALDY, J.S. (1973). "Mechanism of iron attack inhibition arising from additions of aluminium to liquid Zn(Fe) during galvanizing at 450°C", *Zeitschrift fur Metallkunde*, 64, no.12, 899-910

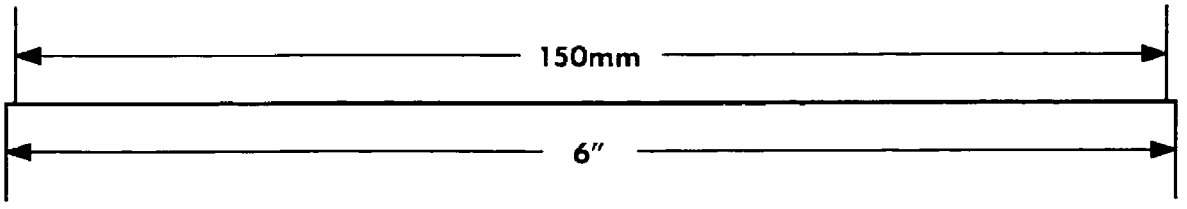
WARNECKE, W., MEYER, L. et SELIGE, A. (1982). "Hot dip galvanizing of hot-rolled strip made from continuously cast steel", *Intergalva'82*, 31/1-31-5

YAMAGUSHI, H. et HISAMATSU, Y. (1979). "Reaction mechanism of the sheet galvanizing", *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 19, 649-658

YEREMENKO, V.N., NATANZON, Ya.V. et DYBKOV, V.I. (1981). "The effect of dissolution on the growth of the Fe_2Al_5 interlayer in the solid iron-liquid aluminium system", *Journal of Materials Science*, 16, 1748-1756

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)





APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved