

PEX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

المركز الوطني للتقنيات
المعدنية والمواد
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

Cinétique et Morphologie des Revêtements
Galvanisés Sur Différents Types D'aciers

Proposé par :
Melle O. Abdessemed

Etudié par :
O. Menchi
Z. Guerroumi

Dirigé par :
Melle O. Abdessemed

PROMOTION : JUIN 88

المدرسة الوطنية للهندسة المعمارية
البيروت - سورية
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
.....

لقد أرسلنا رسلاً بالبينات وأنزلنا معهم الكتاب و
الميزان ليقوم الناس بالقسط وأنزلنا الحديد فيه
بأس شديد و منافع للناس وليعلم الله من ينصره
ورسله بالغيب إن الله قوي عزيز :

صدق الله العظيم:
.....

سورة الحديد

رَبَّنَا عَلَيْكَ تَوَكَّلْنَا
.....

..Dédicaces..



Je dédie ce modeste travail à :

- Ma mère et mon père, pour leurs sacrifices consentis à mon égard, leurs encouragements qui m'ont toujours été utiles, et leur compréhension qui m'a permis de franchir tous les obstacles, surtout ceux rencontrés cette année.
- Mes frères
- Mes sœurs
- Ma nièce Mina sans oublier son père Mohand Akli
- à toute ma famille et tous ceux qui me sont chers

OMAR MENCHI

.....

Je dédie ce mémoire à :

- Ma très chère mère et mon très cher père
- Mon cher frère
- Karim et Fouad
- Mes sœurs
- Ma belle sœur
- A tous ceux qui me sont chers

Zahia.

Remerciements.



Nous tenons avant tout à exprimer notre profonde reconnaissance à mademoiselle Abdessemed Ouarda pour sa précieuse aide et les conseils avèrtis qu'elle nous a donnés tout au long de l'élaboration de ce mémoire, ainsi que monsieur Abadli.

Nous tenons également à remèrcier:

- Les professeurs de l'école nationale polytechnique qui ont contribué à notre formation.
- Le personnel du département mécanique
- Enfin, que tous ceux qui ont de loin ou de près contribué à l'élaboration de cette étude, trouvent ici l'expression notre profonde gratitude.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre 1 Généralités sur la corrosion et la protection	
-Généralités.....	2
-Morphologie et facteurs de la corrosion.....	6
-Utilité de l'étude de la corrosion.....	7
-Protection contre la corrosion.....	7
-Protection électrochimique.....	8
Chapitre 2:Revetement par le zinc	
-Diagramme d'équilibre et morphologie.....	14
-Qualité de l'acier.....	15
-Influence du silicium.....	15
-Qualité du zinc.....	16
-Les sous produits du bain de zinc.....	18
-Température du bain de zinc.....	18
-Durée d'immersion.....	18
-Vitesse d'immersion et de retrait.....	19
-Resistance à la corrosion des couches d'alliages.....	19
Chapitre 3:Préparation et élaboration des échantillons	
-Préparation de la surface des échantillons.....	23
-Dréssage et dégrossissage.....	23
-Dégraissage.....	24
-Rinçage après dégraissage.....	24
-Décapage.....	24
-Rinçage après décapage.....	25
-Fluxage.....	25
-Préchauffage.....	27

-Schéma de la manipulation.....	28
-Description du schéma de la manipulation.....	29
-Elaboration des échantillons.....	30
Chapitre 4: Résultats et interprétation	
-Cinétique.....	33
-Mesure des épaisseurs de la couche galvanisée.....	35
-Croissance des alliages Fe-Zn sur les aciers au carbone faiblement alliés du Mn, Ni, Cr.....	37
-Croissance des alliages en présence du Si.....	38
-Energie d'activation.....	39
-Mesure de dureté.....	44
-Caractérisation des phases par microdureté.....	46
-Caractérisation des phases par micrographie.....	
-Caractérisation des phases par rayons-X.....	66
-Conclusion.....	75

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

..INTRODUCTION.

Les métaux et les aciers sont souvent utilisés dans des conditions de travail très sévères et sont soumis à différents milieux corrosifs. Il est donc primordial de protéger ces matériaux sans altérer leur propriétés mécaniques et électrochimiques, parmi les techniques utilisées en industrie, la galvanisation s'est avérée intéressante. En effet les revêtements de zinc possèdent un grand pouvoir protecteur contre la corrosion des aciers du fait de leur position anodique par rapport au fer.

Cependant, l'épaisseur de la couche de zinc obtenue dépend de nombreux paramètres qui ne sont pas tous parfaitement maîtrisés. Les paramètres les plus influents sur la technique de galvanisation sont les éléments d'addition tels que l'aluminium, le phosphore et surtout le silicium.

Notre travail apporte donc une contribution à l'étude du silicium et son influence sur l'épaisseur et la microstructure des couches galvanisées, pour cela, nous avons d'abord élaboré des éprouvettes à des temps différents, c'est à dire nous avons galvanisé des aciers de différentes nuances en faisant varier le temps d'immersion et ceci pour étudier la cinétique des couches de zinc.

Nous avons ensuite effectué une étude de caractérisation des phases par micrographie, microdureté et par diffraction des rayons-X.

Enfin, nous avons consacré un chapitre sur les différentes méthodes de protection contre la corrosion des métaux et nous avons étudié en détail le procédé de galvanisation.

CHAPITRE « 1 »

**Généralités sur

la corrosion

et

la protection**.

1 - Généralité:

La corrosion fait partie des éléments majeurs qui conduisent à la défaillance et la dégradation des propriétés mécaniques et physico-chimique des métaux (ex: l'usure et la fatigue), elle est le souci primaire de tous les industriels. Elle consiste en une destruction lente et progressive; en effet les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou de réaction chimique, à retourner à l'état original d'oxydes, sulfures et carbonates plus stables.

Le phénomène de corrosion se traduit par la diminution de poids, différence de surface et affaiblissement des propriétés mécaniques.

1.1 - Procéssus de corrosion:

La corrosion se développe suivant différents procédés. La corrosion chimique est l'un de ces procédés qui est une réaction hétérogène entre le métal et une phase gazeuse ou liquide, qui ne dure pas longtemps car elle est suivie par la corrosion électrochimique. Celle-ci se produit par l'existence de deux phases dans le métal (ex: alliage) ou dans le réactif.

Cette hétérogénéité détermine la formation d'une pile, d'où existence d'un courant électrique qui circule entre l'anode et la cathode d'où l'attaque de l'anode.

Ces deux types de corrosion sont les plus répandus dans les métaux, mais il existe deux autres types de corrosion qui sont: -Corrosion biochimique.

-Corrosion par érosion.

4-2- Morphologie et facteurs de la corrosion

On rencontre trois types de corrosion:

1-Uniforme

2-Intergranulaire

3-Par piqûres

La première se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal, la seconde aux joints des grains dû à la précipitation d'une phase d'où formation d'un produit de corrosion aux joints. L'attaque est faible mais les caractéristiques mécaniques diminuent (résistance à la rupture et allongement).

Dans certains cas la corrosion se manifeste à l'intérieur des cristaux, on dit que la corrosion est intra ou transcristalline c'est le cas de corrosion sous contraintes.

La corrosion met en présence deux partenaires, le métal ou

l'alliage et le réactif, de ce fait les facteurs de la corrosion seront les suivants:

- Facteurs définissant les modes d'attaques(ex:concentration du réactif, %C, température, pression).
- Facteurs métallurgiques(composition d'alliage, traitement thermique, traitement mécanique...etc).
- Facteurs définissant les conditions d'emploi(ex:état de surface, forme de pièce...etc).
- Facteurs dépendant du temps(ex:tensions mécaniques...etc).

1-3- L'utilité de l'étude de la corrosion

L'étude de la corrosion a une double importance. la première est économique, elle concerne la réduction des pertes du matériel par détérioration ou par rupture soudaine. Les pertes directes comprennent le coût supplémentaire d'emploi d'alliage et des métaux résistants à la corrosion.

2- Protèction contre la corrosion

La corrosion est un phénomène agissant sur la structure du métal ou de l'alliage. La protèction est plus facile si on traite le métal que la solution, du fait que ceci est économiquement plus avantageux.

Il existe trois sortes de protèction: La première consiste à

allier le métal avec un métal plus noble mais cette méthode est coûteuse. La deuxième est électrochimique et consiste à modifier le processus de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. La troisième consiste à couvrir le métal avec une couche mince métallique qui isole ce métal du réactif, c'est la protection par revêtement.

2.1- Protection électrochimique

Deux types de protection peuvent être envisagés.

2.1.1- Protection cathodique

Pour cette protection, il suffit de former une pile dont les deux électrodes sont le métal à protéger (cathode) et le métal qui joue le rôle de l'anode, celui-ci est moins noble.

Les métaux les plus usuels employés pour la protection cathodique des métaux comme le fer et le cuivre sont Al, Zn, Mg.

2.1.2- Protection anodique

Cette protection est due à la propriété de certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné lorsqu'ils sont parcourus par courant anodique. Cette méthode est applicable que si la courbe intensité potentiel de l'élément présente un

palier de passivation. Le métal à protéger est porté à un potentiel correspondant au palier.

2.2- Protection par revêtement

C'est la méthode la plus utilisée pour des raisons économiques elle consiste à former une couche métallique sur le métal à protéger ou une couche non métallique. Ces revêtements nécessitent tous une préparation de la surface du métal à protéger pour avoir une bonne adhérence.

2.2.1- Protection par revêtement non métallique

Dans cette méthode, on utilise des peintures et des matières plastiques étanches et adhérentes.

2.2.2- Formation d'un film protecteur par voie chimique

Il s'agit essentiellement de phosphatation, elle est faite à chaud dans un bain de phosphate complexe. Le dépôt cristallin est ensuite recouvert de peinture, celui-ci assure une très bonne protection contre la corrosion.

2.2.3- Formation d'un film protecteur par oxydation anodique

Elle est appliquée essentiellement pour l'aluminium et ses alliages. Ce traitement permet de former à la surface du métal par électrolyse une pellicule d'alumine épaisse, dure et qui présente une bonne protection contre la corrosion.

2.24- Protection par revêtement métallique

Dans cette méthode on distingue la protection par un revêtement constitué par un métal ou un alliage moins noble que le métal de base (protection cathodique) et celle obtenue par un revêtement qui est constitué par un métal ou un alliage plus noble que le métal de base (protection anodique). Dans ce dernier cas, le revêtement doit être parfaitement continu car la moindre fissure entraîne la corrosion totale du métal.

2.241- Procédés de revêtement métallique

2.241.1- Électrolyse

Il s'applique aux pièces petites et moyennes. Le dépôt présente toujours une certaine porosité due aux particules étrangères et aux gaz pendant l'électrolyse, donc on est obligé d'effectuer des dépôts d'épaisseur suffisante pour avoir la continuité des pores; exemple de revêtements: Nickel, Cadmium...etc.

2.241.2- Métallisation au pistolet

Le métal fondu au chalumeau est projeté en fine gouttelettes sur la structure à protéger, l'aspect du revêtement est granuleux et très poreux. Le dépôt doit être suffisant pour avoir la continuité des pores.

2.2.4.1.3-Métallisation sous vide

Il s'agit d'un revêtement obtenu par vaporisation sous vide d'un métal porté à haute température par chauffage électrique.

2.2.4.1.4-Dépôt en phase gazeuse

Pour la protection des pièces de forme complexe, la pièce à revêtir est portée à une température légèrement supérieure à celle qui correspond à la décomposition ou à la réduction du composé métallique gazeux. Le dépôt est effectué sous pression réduite du composé, son épaisseur peut atteindre plusieurs dixièmes de millimètres.

2.2.4.1.5-Immersion dans un bain fondu

Toutes les techniques précédentes sont coûteuses et ne sont pas applicables aux grandes pièces, celle qui est plus utilisée est la galvanisation à chaud. Le revêtement s'obtient par immersion rapide dans un bain de métal protecteur. La couche formée est complexe car des phénomènes de diffusion interviennent, exemple méthode de dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage).

2.2.4.1.5.1-Revêtement de plomb

Le revêtement de plomb sur l'acier se prépare par immersion à chaud ou par électrodéposition. Dans la méthode d'immersion à

chaud, on incorpore au bain un faible pourcentage d'étain pour améliorer l'adhérence avec l'acier. Ce revêtement résiste à l'attaque atmosphérique; les revêtements de plomb sont utilisés pour les voitures et pour la protection contre la corrosion par l'eau à l'intérieur des réservoirs des automobiles.

2.2.4.1.5.2-Revêtement d'étain

Les revêtements d'étain sont obtenus par la méthode électrodeposition ou par la méthode d'étamage. La non toxicité des sels d'étain rend l'étamage idéal pour la conservation des boissons et des revêtements.

2.2.4.1.5.3-Revêtement d'aluminium

Le dépôt d'aluminium sur l'acier est obtenu par immersion à chaud ou par métallisation. L'alliage Fe-Al qui se forme à la surface a une bonne résistance à l'oxydation à l'air à haute température et résiste aussi à l'atmosphère du soufre, cependant il ne résiste généralement pas dans les milieux aqueux.

2.2.4.1.5.4-Revêtement du zinc

Il sera traité en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE «2»

** Revêtement

par

le zinc**.

Revêtement par le zinc



Le revêtement de zinc sur l'acier se fait soit par électrodéposition, soit par immersion des échantillons (tôles, fils, tubes...) de fonte ou d'acier convenablement préparés, dans un bain de Zn fondu (galvanisation). Le zinc utilisé en général est pur, il est maintenu à une température comprise entre 450 et 460. Lors de l'immersion il se produit une réaction entre le fer et le zinc par diffusion donnant ainsi plusieurs phases (composés intermétalliques) entre le fer et le zinc, disposées en couches. Le revêtement galvanisé ne consiste donc pas en une superposition de deux couches de zinc sur du fer, mais il est constitué de diverses phases fer-zinc conformément au diagramme d'équilibre.

1- Diagramme d'équilibre et morphologie

La figure (4) montre le diagramme d'équilibre fer-zinc (Kubacki), on distingue quatre phases intermétalliques des solutions solides terminales α (fer) et η (zinc) à 460°C.

-La phase ξ qui se situe entre 92,6% Zn et 94,3% Zn sa structure est monoclinique.

-La phase δ est divisée en deux phases de même structure mais de morphologie différente: l'une est compacte δ_{IK} et l'autre est

fissurée δ_{1p} . La structure est hexagonale complexe, les limites du domaine sont: δ_{1p} 86,9% Zn et δ_{1k} 90,3% Zn.

-La phase η_1 de structure cubique à face centrée ces limites sont: 75,6% Zn et 81,3% Zn.

-La phase η de structure cubique centrée ces limites sont: 69,3% Zn et 71,7% Zn.

Le zinc est hexagonale alors que le fer est cubique centré, la solubilité du fer dans le zinc est faible (0,21%).

L'examen micrographique d'un revêtement galvanisé montre la présence de toutes les phases citées. La phase α au contact de l'acier, la couche ζ de zinc pur en surface en passant par les couches intermédiaires: gamma, gamma1, delta et dzéta.

L'obtention d'un bon revêtement dépend de certains facteurs tels que: la qualité de l'acier, du zinc, la température du bain de zinc, la durée d'immersion...etc.

2. Qualité de l'acier

En général les aciers courant de construction se galvanisent cependant certains composés de l'acier peuvent modifier la réactivité de Zn-Fe en particulier le silicium et le phosphore.

3. Influence du silicium

SANDELIN(1), le premier en 1940 a montré l'influence du silic-

ium sur la croissance des couches intermédiaires lors de la galvanisation. Il a mis en évidence l'existence d'épaisseurs plus importantes que dans le cas du fer pur ce qui correspond à une consommation en zinc plus importante. La courbe (2) montre qu'il existe un pic à 0,07% de silicium qui correspond à une épaisseur maximale pour cette concentration.

il y'a un minimum correspondant toujours à des épaisseurs anormales. La teneur maximale de silicium ne donnant pas ce phénomène est estimée égale à 0,04

Ces surépaisseurs présentent des inconvénients pour les aciers galvanisés citons: l'irrégularité de la surface, son aspect grossier, mauvaise adhérence, mauvaise protection contre la corrosion.

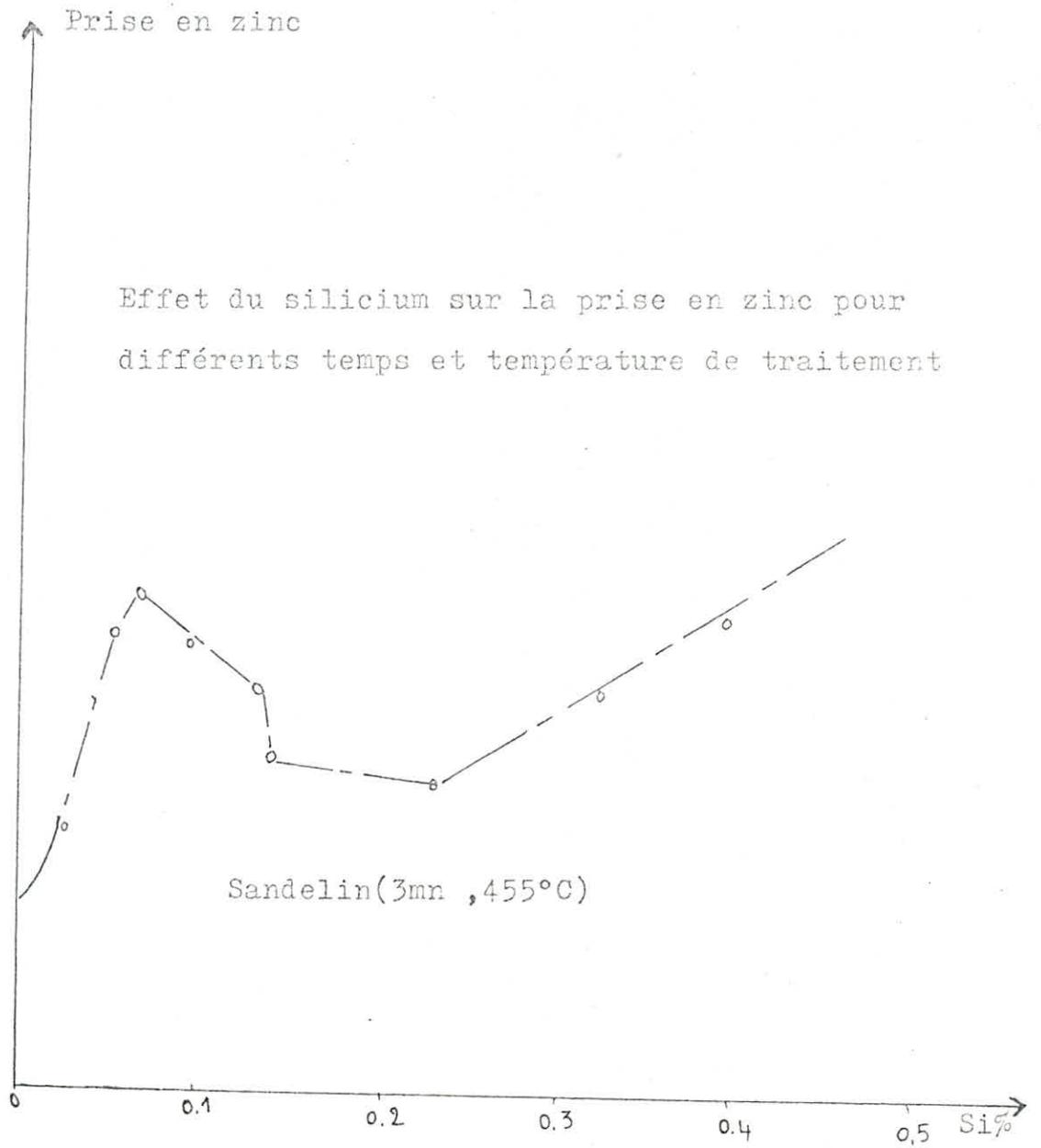
4. Qualité du zinc

Le zinc utilisé en galvanisation n'est pas extra pur voici quelques exemples de la composition du bain selon la norme AFNOR A55-101.

Z9 → 99,995% Zn, 0,003% Pb, 0,003% Cd, 0,002% Fe, 0,001% Sn.

Z5 → 98% Zn, 0,08% Fe, 1,60% Pb.

2Z4 → 97,75% Zn, 1,75% Pb, 0,1% Cd, 0,1% Fe, 0,5% Sn.



Courbe(2)

5. Les sous produits du bain de zinc

Ce sont des mélanges d'oxydes de zinc et de zinc qui se forment à la surface du bain à cause de l'action de l'oxygène de l'air, il existe également des mattes qui sont des alliages à 96% de zinc, elles sont dues au fer dissout dans le bain.

6. Température du bain de zinc

La température du bain de zinc est extrêmement importante car les résultats peuvent être différents si elle n'est pas maintenue constante. La fourchette de galvanisation industrielle est de 445 à 460°C, la réaction fer-zinc formant les couches d'alliages étant d'autant plus fortes que la température est élevée.

7. Durée de l'immersion

Ce facteur a une grande influence sur les résultats obtenus, il est très lié à la température du bain car il assure l'échange thermique entre la pièce et le zinc en fusion. Les pièces bien préparées séjourneront moins longtemps, les pièces de masse importante séjournent plus longtemps dans le bain pour atteindre l'échange thermique total, cela implique un entraînement plus important de zinc d'où un dépôt plus épais.

8. Vitesse d'immersion et de retrait

La vitesse d'immersion est très importante au niveau opératoire puisqu'on doit tenir compte de la masse des pièces de la température et l'état de surface. La vitesse de retrait conditionne la quantité de prise de zinc au bain par effet mécanique et aussi la régularité du dépôt. L'immersion lente et régulière est à recommander, par contre la vitesse de retrait doit être grande.

9. Résistance à la corrosion des couches d'alliages

Exposé à l'atmosphère, le zinc réagit rapidement pour former une couche mince de carbonate basique de zinc c'est à dire un mélange d'oxyde de zinc et de carbonate de zinc. Cette couche est responsable de la protection contre la corrosion. La relation électrochimique entre le zinc et le fer est d'une importance déterminante à cause du pouvoir sacrificiel du zinc qui protège l'acier par une réaction cathodique (le potentiel du fer est de $-0,44V$ celui du zinc est de $-0,76V$).

Les alliages Fe-Zn qui lient le revêtement extérieur de zinc au substrat de fer présentent une plus grande résistance à la corrosion que la couche de zinc extérieure.

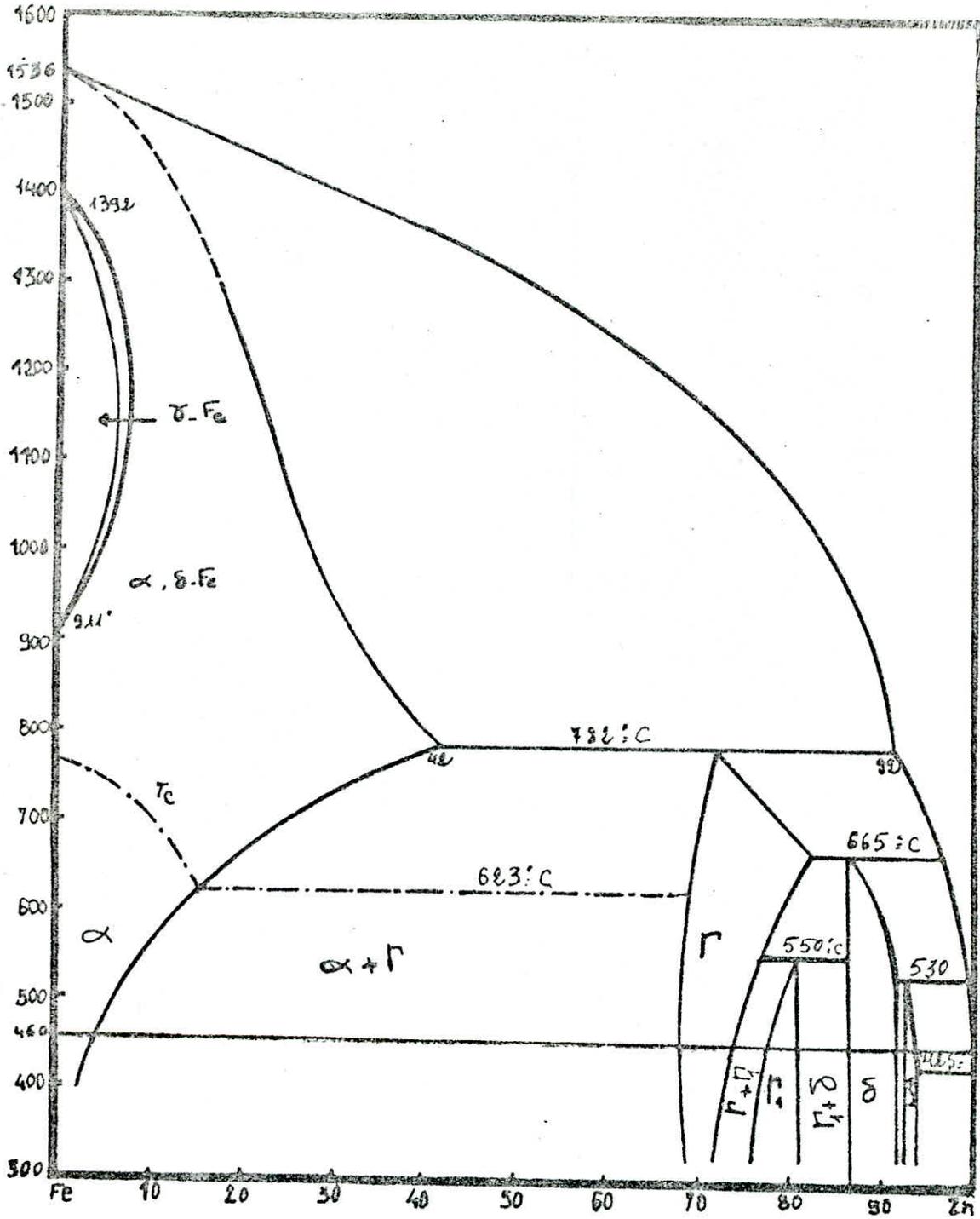
Dans les milieux neutres la corrosion du zinc est très faible à température ambiante, la vitesse de corrosion totale (faite sur

des essais de courte durée) est plus basse pour un PH compris entre 7 et 12. Dans des milieux acides ou très alcalins, l'attaque la plus importante est celle produite par le dégagement d'hydrogène. Au dessus d'un PH environ 12,5 le zinc réagit rapidement pour former des zincates solubles selon la réaction:



Dans l'eau de mer le revêtement de zinc est efficace pour protéger l'acier contre la rouille. Une épaisseur de 3/1000 mm de Zn équivaut environ une année de vie, un dépôt de 13/100 mm protégera donc l'acier contre l'apparition de rouille environ 5 ans.

Diagramme d'équilibre FER-ZINC



Figure(1)

CHAPITRE « 3 »

**Préparation et élaboration
des
échantions**.

1- Préparation de la surface des échantillons

La qualité et l'adhérence de la couche galvanisé dépend en grande partie de l'état de surface de l'acier de base. Celui-ci nécessite une préparation rigoureuse et soignée de la surface avant immersion dans le bain de zinc. Le processus de préparation comporte les phases suivantes:

-Dréssage et dégrossissage.

-Dégraissage.

-Rinçage.

-Décapage.

-Rinçage.

-Fluxage.

-Préchauffage.

1.1-Dréssage et dégrossissage:

Le dréssage des échantillons se fait simplement avec une meule, il permet de drésser les faces des échantillons, et ces derniers passent ensuite à l'opération de polissage grossier (dégrossissage) qui s'opère à l'aide de papiers émeris du plus gros (120) au plus fin (1000). C'est la phase qui permet d'arriver à une surface comparable à un miroir, et ne laisse que des rayures très fines.

En effet, la régularité de la couche de zinc déposée dépend de celle du substrat.

1.2--Dégraissage

C'est l'une des opérations qui déterminent la qualité de la galvanisation. Le but est d'enlever les graisses, les huiles, les lubrifiants et les traces des manipulations précédentes. Cette opération est nécessaire pour avoir un bon décapage.

Le dégraissage peut se faire par plusieurs façons:

- par solution alcaline à chaud ou à froid.
- par vapeur de solvants.

La solution que nous avons utilisée pour dégraisser les surfaces de nos échantillons est le trichloréthylène.

1.3--Rincage après dégraissage

Un bon rincage des échantillons après dégraissage est absolument nécessaire. L'opération s'opère comme suit: les échantillons sont rincés dans un bac d'eau chaude puis dans un autre bac d'eau froide. Cette étape est très délicate car l'acide du décapage peut bien réagir avec la base du dégraissage.

1.4--Décapage

Le but du décapage est d'éliminer la calamine et les autres oxydes qu'on peut trouver sur la surface. Nous avons utilisé

un décapage à l'acide chlorhydrique dilué à 50% à la température ambiante. Ce procédé est simple, mais il est lent sur certains aciers à cause de la dissolution. Le temps de maintien des échantillons dans l'acide chlorhydrique est de 15 minutes.

Le décapage se fait aussi par l'acide sulfurique mis en oeuvre à 75-80 °C, le temps de décapage est petit. Cette méthode est moins utilisée car elle nécessite une installation plus élaborée pour protéger l'environnement (des vapeurs d'acides très toxiques contre la pollution).

1.5-Rincage après décapage

Le rinçage se fait en deux opérations, dans deux bacs distincts. L'eau courante circulera du deuxième bac vers le premier ou seront d'abord immergées les pièces (les échantillons). Le but de cette opération est d'éliminer les chlorures et les sulfates de fer avant immersion dans la solution fluxante. Dans le cas du décapage à l'acide sulfurique le premier rinçage doit se faire à l'eau chaude pour solubiliser les sulfates de fer hydratés. Dans notre cas, nous avons utilisé deux bacs remplis d'eau froide.

1.6-Fluxage

Le but du fluxage est de protéger le métal contre tous risques

d'oxydations après le rinçage qui suit le décapage, et d'améliorer la réaction fer-zinc lors de l'immersion dans le bain de zinc.

Au niveau de cette opération on distingue deux méthodes de galvanisation.

-Galvanisation humide

-Galvanisation à sec que nous avons utilisée

Galvanisation humide

L'immersion des pièces humides dans le bain de zinc provoque la projection du métal qui peut être dangereuse pour les galvanisateurs c'est pourquoi on met un couvercle. De ce fait la solution fluxante est parfois remplacée par un couvert de sels flottant à la surface du bain de zinc, ces sels sont les mêmes que pour la galvanisation à sec.

Galvanisation à sec

Après rinçage, les pièces sont immergées dans une solution fluxante composée de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium de proportions variables respectivement de 60/40 à 90/10 en poids l'opération se fait à chaud entre 75 à 80°C.

La même température a été utilisée dans notre travail et les proportions que nous avons utilisées sont:

75% de $ZnCl_2$, et 25% de NH_4Cl .

1.7 - Préchauffage

Le séchage est assuré par étuvage, avant l'immersion dans le bain de zinc. Dans cette étuve, on doit avoir la température la plus élevée compatible avec les sels de fluxage utilisés. Ce préchauffage améliore le rendement thermique du four de galvanisation par diminution de l'inertie thermique, avec des durées d'immersion plus courtes.

La température d'étuvage que nous avons utilisée est de $130^{\circ}C$, et le temps de séjour est de 30 minutes.

SCHEMA DE LA MANIPULATION

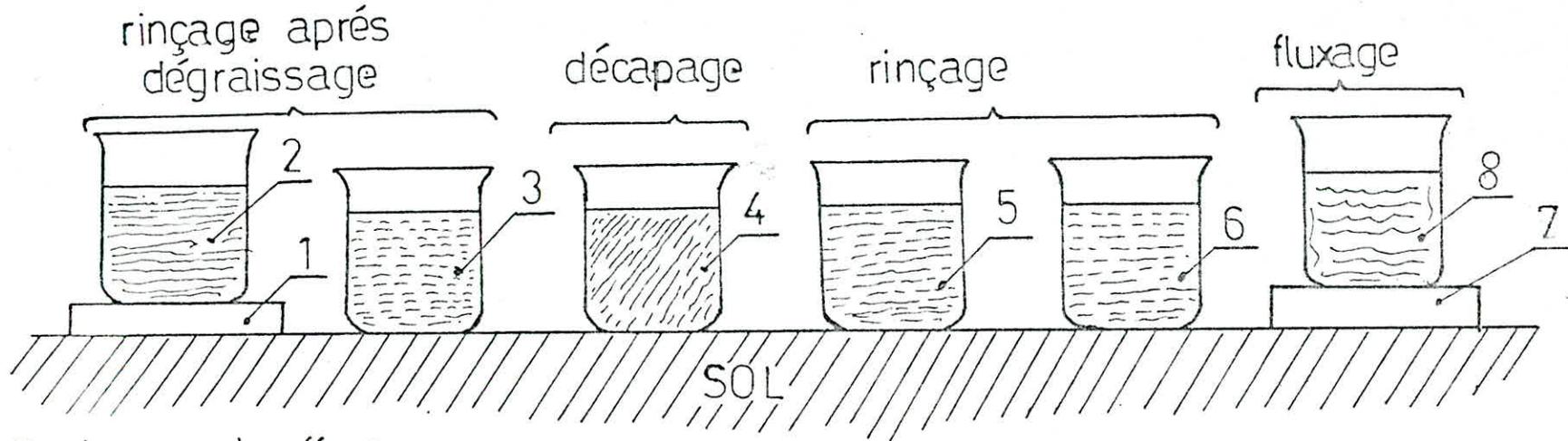
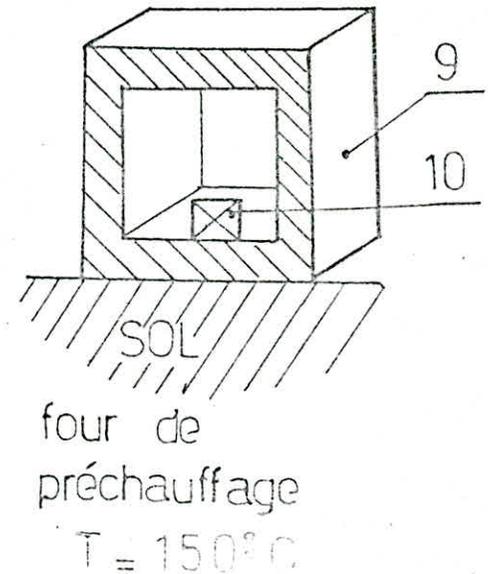
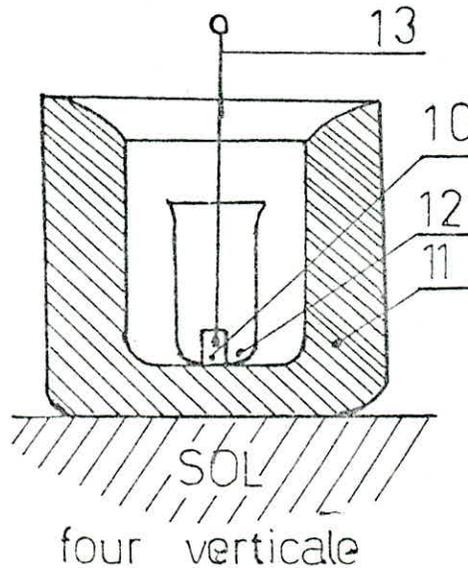


Figure (3)

- 1 et 7 - plaque chauffante .
- 2 - eau chaude $T \gg 70^{\circ}\text{C}$.
- 3, 5 et 6 - bacs d'eau courante .
- 4 - bac d'acide chlorhydrique à 50% .
- 8 - bac de fluxage $T = 75 \text{ à } 80^{\circ}\text{C}$.
- 9 - four électrique pour préchauffage .
- 10 - échantillon .
- 11 - four verticale de galvanisation .
- 12 - creuset contenant le bain de zinc .
- 13 - fil de fer .



2. Description du schéma de manipulation

Le montage expérimental d'élaboration des échantillons est schématisé sur la figure(3).

Tous les traitements sont réalisés dans un bain régulé, le circuit de traitement se compose d'un ensemble d'éléments en série à savoir:

- Un bac d'eau chauffée à une température supérieure ou égale à 70°C sur une plaque chauffante, cette eau est utilisée pour le rinçage après dégraissage.
- Un bac d'eau froide pour le deuxième rinçage après dégraissage.
- Un bac d'acide chlorhydrique dilué à 50%, pour le décapage des échantillons (la durée du décapage est de 15 minutes).
- Deux bacs d'eau froide pour le rinçage après décapage.
- Un bac de fluxage composé d'une solution fluxante préparée avec 25% de NH_4Cl et 75% de ZnCl_2 chauffée à une température de 75 à 80°C sur une plaque chauffante, la durée de fluxage est de 5 minutes.
- Un four de préchauffage maintenu à une température de 150°C pour sécher les échantillons avant de les introduire dans le bain de zinc.

-Un four vertical de galvanisation qui contient un creuset contenant le bain de zinc, c'est donc dans ce dernier qu'on immerge les échantillons, la température est maintenue à 460°C.

3. Elaboration des échantillons

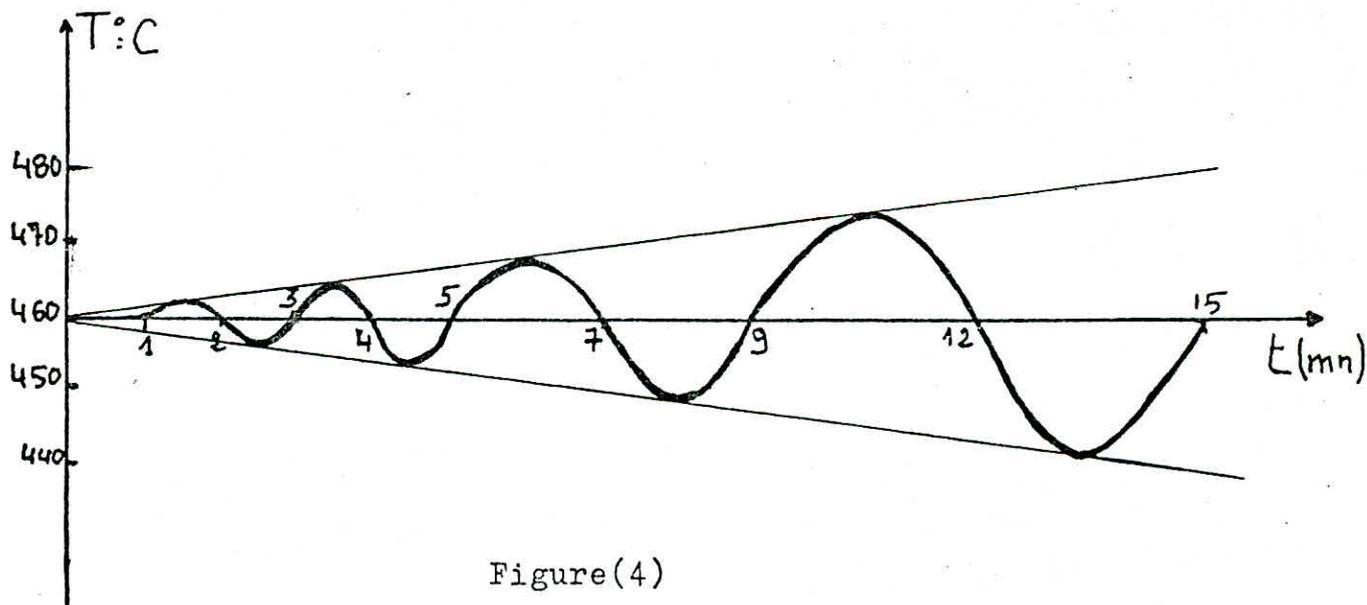
Les échantillons ont été tronçonnés puis réduits à des épaisseurs de 1 mm à 5 mm, à l'aide d'un tour. Les échantillons sont polis pour éliminer la rouille et les peintures qui existaient. Ils sont suspendus à l'aide d'un fil de fer dans un bain de zinc après avoir subi les opérations citées auparavant (dégrossissage, rinçage, décapage, rinçage, fluxage et préchauffage). Le bain de zinc est contenu dans un creuset en céramique de 0,5 litre, le tout est mis dans un four électrique vertical (fig(3)). La température est fixée au début à 460. Au cours du traitement elle fluctue avec le temps, la différence de température T est assez importante, elle peut varier jusqu'à 20°C, pour les temps d'immersion plus grands (12 et 15 minutes).

La variation est due aux conditions de manipulation et à la mauvaise fiabilité de l'appareillage.

Pour avoir une épaisseur de zinc homogène sur l'échantillon, il faut le faire sortir du bain de zinc à une vitesse rapide

et le secouer, car pour les premiers essais nous avons constaté que la surface de zinc n'était pas régulière et présente des zones de surépaisseur de la couche qui est due à une prise de zinc très importante.

La fluctuation de la température au cours
de l'immersion.



Figure(4)

CHAPITRE « 4 »

**Résultats

et

interprétations**.

Cinétique

1-Différents alliages de différentes épaisseurs ont été élaborés avec des temps d'immersion allant de 1 à 15 minutes afin d'étudier la cinétique des couches. Celle-ci est liée au temps d'immersion, à la température du bain et à la vitesse de retrait. Les échantillons élaborés sont étudiés en microscopie optique après une préparation rigoureuse de la surface. Cette préparation comporte les étapes suivantes:

1-1-Tronçonnage

Un échantillon de forme sphérique, carrée ou de plaque mince rectangulaire de dimension respectivement: 5 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre, 5.13.13 mm³, 1.5.15 mm³; est prélevé de la pièce galvanisée par sciage suivant un plan normal à la surface galvanisée.

1-2-Enrobage

Les échantillons sont ensuite enrobés en épaisseur, nous avons utilisé une résine conductrice pour ceux qui sont destinés à l'étude en microsonde.

1-3-Polissage

Après le polissage aux papiers abrasifs (de 120 à 1000) nous

avons procédé aux finitions à l'aide de feutres et d'une pâte diamantée (granulométrie allant de 3 à 1 μ m). La nature de la couche galvanisée et de l'acier étant différente, il n'est donc pas facile d'avoir un bon polissage.

1-4-Attaque

Elle est effectuée rapidement (5 secondes) à l'aide du nital à 5%. Elle permet de mettre en évidence la limite entre les différentes phases et de révéler la structure de chaque phase de la couche d'alliages.

Les principaux paramètres qui influent sur l'épaisseur de la couche galvanisée sont: La température et la durée du traitement, la nature du substrat et la composition chimique des aciers. La composition des différents types d'acier utilisés est représentée sur le tableau suivant:

ELÉMENTS Aciers	C%	Si%	Mn%	Ni%	Cr%
XC12	0,12	-	-	3	0,8
XC38	0,38	-	-	3	0,8
XC10	0,1	-	-	-	-
Acier au Si ①	0,45	1,85	0,4	-	-
Acier au Si ②	0,12	0,2	0,36	-	-
Armco	0,04	-	0,04	0,075	-

Tableau(1)

2-Mesure des épaisseurs de la couche galvanisée

L'épaisseur du revêtement de zinc détermine la vie utile de celui-ci dans les conditions corrosives.

Il existe deux procédés de mesure de l'épaisseur du revêtement.

2-1-Différence de poids avant et après galvanisation

Si on connaît la superficie à galvaniser, on peut calculer l'épaisseur de la couche de zinc par différence de poids entre la pièce avant et après galvanisation en utilisant la densité du zinc avant immersion, la pesée se fait après décapage.

$$\boxed{\rho = \frac{M - M'}{S \cdot e}} \Rightarrow \boxed{e = \frac{M - M'}{S \cdot \rho}}$$

ρ : La densité du zinc ($\rho = 7,13 \text{ g/Cm}^3$)

M : La masse de l'éprouvette après galvanisation en g.

M' : La masse de l'éprouvette avant galvanisation en g.

S : La surface de l'éprouvette en Cm^2 .

e : L'épaisseur de la couche de zinc en Cm.

2-2-Mesure micrographique

Cette méthode est plus pratique. Les couches n'étant pas régulières, nous avons déterminé l'épaisseur en prenant la moyenne de l'épaisseur minimale et maximale, et pour cela nous avons utilisé un micromètre solidaire du microscope.

On constate parfois des couches trop irrégulières dues aux gouttelettes de zinc accrochées sur la surface, et particulièrement sur le fer armco qui était trop léger.

Les résultats obtenus sur les différents alliages ont été regroupés dans le tableau suivant:

Tableau(2):

Épaisseurs Temps(mn)	Acier au Si 1	Acier au Si 2	XC10	XC12	XC38
1	144	48	70	56	72
2	200	58	80	80	112
3	264	128	122	104	136
4	412	165	104	109	120
5	360	136	100	156	120
7	573	228	134	179	273
9	906	178	121	174	184
12	940	335	140	114	232
15	830	300	170	144	224

2.3. Croissance des alliages fer-zinc sur les aciers au carbone faiblement alliés de Mn, Ni, Cr.

Les travaux de Ferrier** ont montré qu'il existe deux régimes différents l'un correspondant aux courtes durées et l'autre aux longues durées. Les relations qui lient d et t sont les suivantes:

$$d = 4 t^{0,3} \quad \text{pour} \quad 5 \leq t \leq 100$$

$$d = 1,5 t^{0,5} \quad \text{pour} \quad 100 \leq t \leq 7000$$

avec d = épaisseur totale en μm et t = durée en secondes

Nous avons représenté sur le meme graphe nos courbes expérimentales ainsi que les résultats de Ferrier (ces graphiques relient en coordonnées logarithmiques, l'épaisseur moyenne de la couche de zinc à la durée d'immersion dans le bain de zinc), nous remarquons les choses suivantes:

-Nous pouvons considerer que la variation de $\ln(d)$ en fonction de $\ln(t)$ est linéaire (aux erreurs près de mesures)

-Pour l'acier XC12 $\ln d = 0,45 \ln t + \ln 9,32$ fig(5)

-Pour l'acier XC10 $\ln d = 0,38 \ln t + \ln 12,9$ fig(6)

-Pour l'acier XC38 $\ln d = 0,34 \ln t + \ln 21,0$ fig(7)

-Les pentes des droites ne different pas trop de celle trouvée par Ferrier, mais les valeurs de d sont plus importantes. Toutes

les droites se trouvent au dessus de la droite établie par Ferrier.

Dans notre éssai, la prise de zinc est plus importante ceci peut etre expliqué par la grande variation de la température au cours du traitement. En effet, la diffusion du zinc dans le fer est d'autant plus importante que la température est grande.

2-4 Croissance des alliages en présence de silicium

Le silicium modifie la cinétique, en effet la loi qui lie d et t est linéaire, d'après Ferrier il existe un seul régime:

$$\boxed{d = 0,8 t} \quad (1)$$

avec d = épaisseur totale en μm et t = durée en secondes

La figure(8) montre nos courbes expérimentales pour l'acier au Si ① (1,85% Si) et l'acier au Si ② (0,2% Si), ainsi que la droite(1). Il est clair que nos résultats ne recourent pas ceux de la bibliographie.

Les lois que nous avons déduites sont les suivantes:

-Pour l'acier au Si ① $\rightarrow d = 1,36 t$

-Pour l'acier au Si ② $\rightarrow d = 0,48 t$

La variation de la température au cours du dépôt ainsi que la différence de vitesse de retrait incluent des erreurs dans les mesures. Donc l'interprétation de ce résultat devient délicate,

cependant, nous pouvons affirmer que la cinétique des alliages au silicium diffère suivant la concentration en silicium. D'après la figure(8) la courbe donnée par Ferrier semble être une moyenne.

3- Energie d'activation

Les résultats précédents ont montré que la variation de l'épaisseur en fonction du temps est la suivante:

pour le XC10----- $d = k t^n$

pour l'acier au Si----- $d = k t$

puisque la diffusion est contrôlée par la température et l'énergie d'activation on peut écrire:

$$k = k \exp(-q/RT)$$

d'où $\ln(t) = \frac{1}{n} \ln(d) - \ln(k) + q/RT$ ----- XC10

$$\ln(t) = \ln(d) - \ln(k) + q/RT$$
----- Acier au SI

L'énergie d'activation(q) ne peut être déterminée dans notre cas qu'à une constante près puisque les mesures sont effectuées à une température constante.

Calcul de l'énergie d'activation

Les droites déduites expérimentalement sont:

pour le XC10----- $\ln(d)=0,379 \ln(t) + \ln(12,89)$

pour l'acier au Si ① ---- $\ln(d)=\ln(t) + \ln(1,36)$

par analogie avec les relations A et B on déduit que:

$q/RT -\ln(k) = -\ln(12,89)$ -----pour le XC10

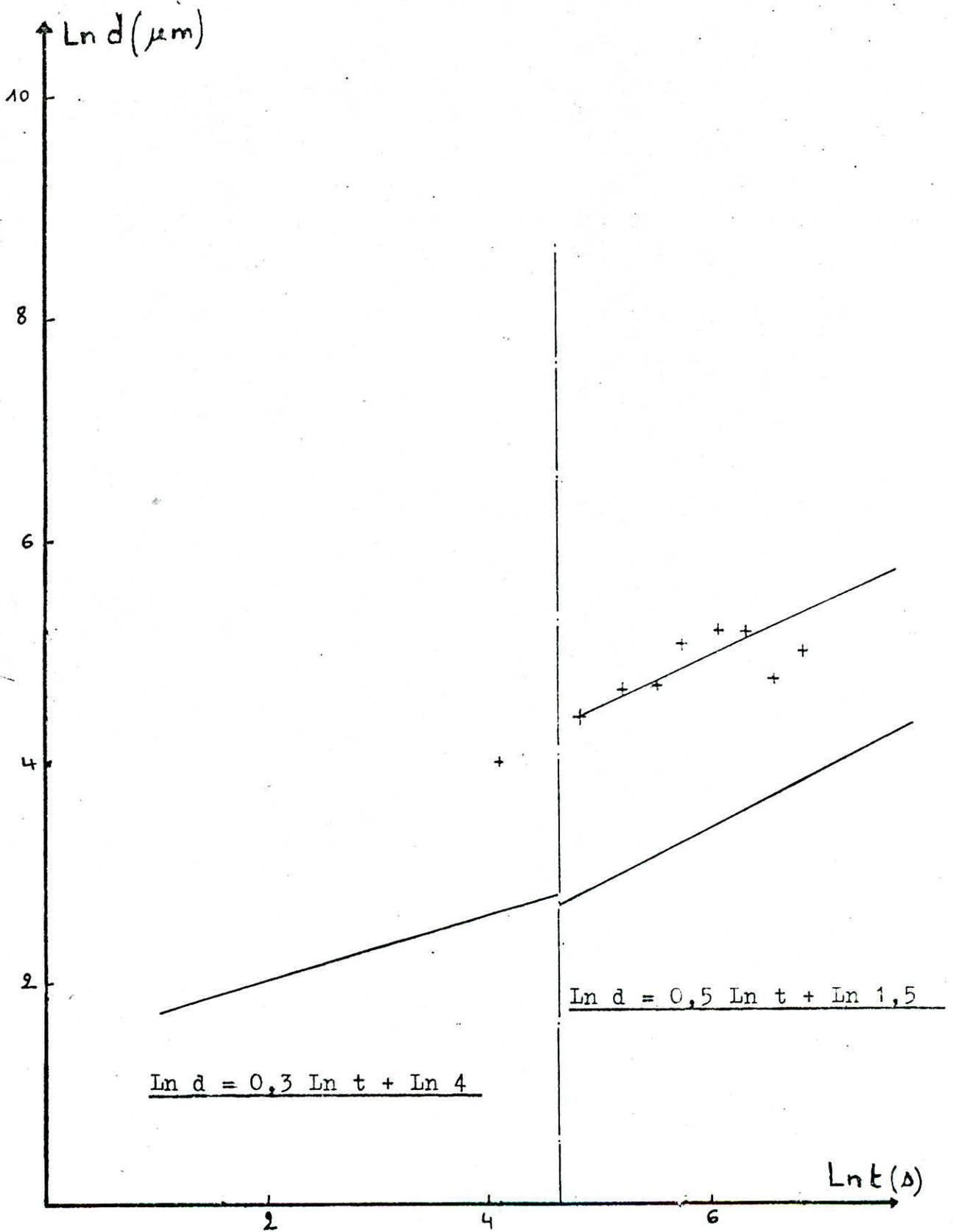
$q/RT -\ln(k) = -\ln(1,36)$ -----pour l'acier au silicium ①

On remarque que l'énergie d'activation est plus importante lorsque le silicium est en présence. Sachant que la diffusion du zinc dans le silicium pur se fait avec une énergie d'activation importante(2), l'addition de celui-ci dans l'acier change le mécanisme de diffusion et le transport de matière devient important.

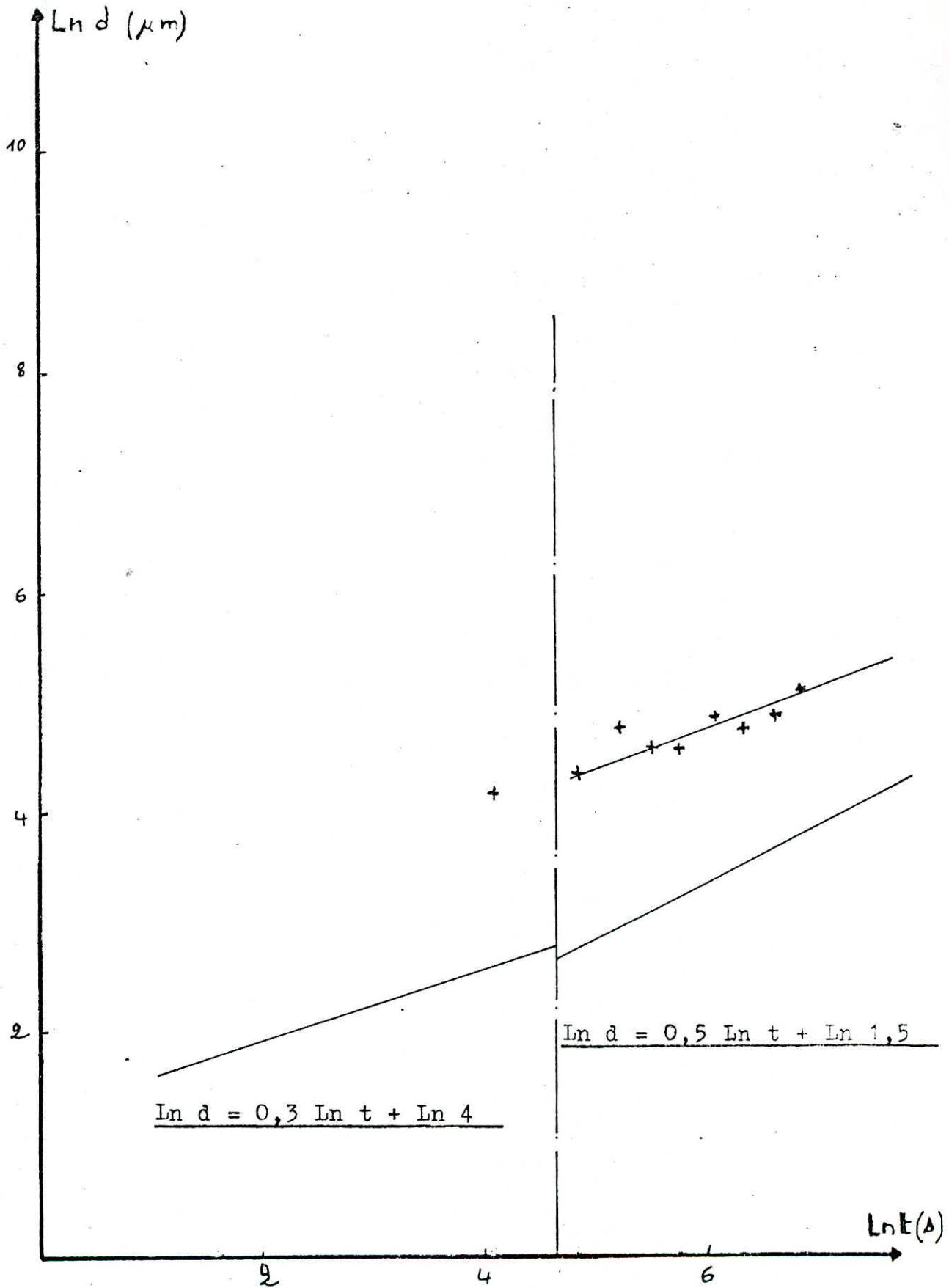
(2):The effect of silicon on the reaction between iron and
dzeta(FeZn).

Keith A.Lichti, et Paul Niessen.

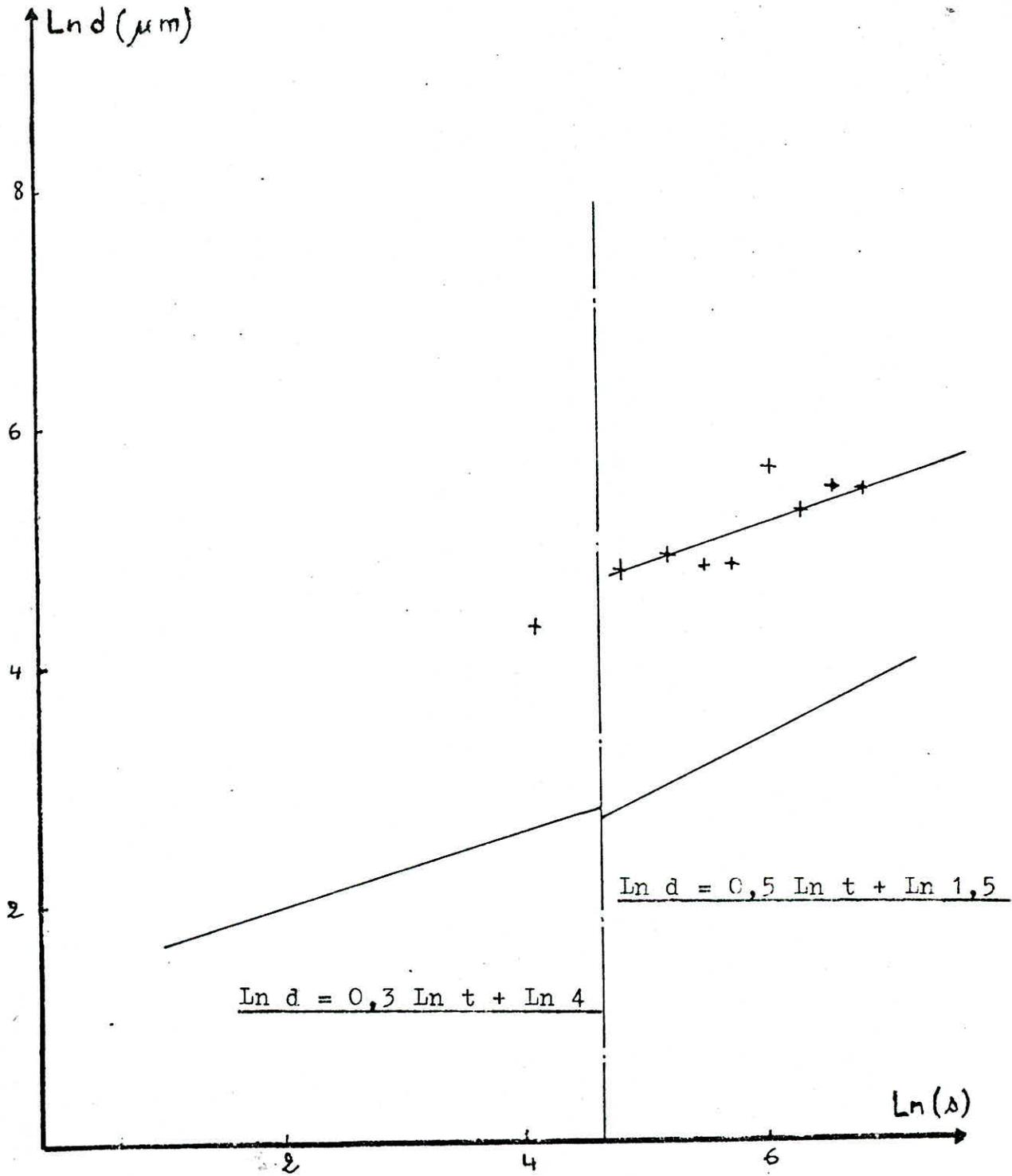
Z.Metallkde, Bd.78(1987 H.1)



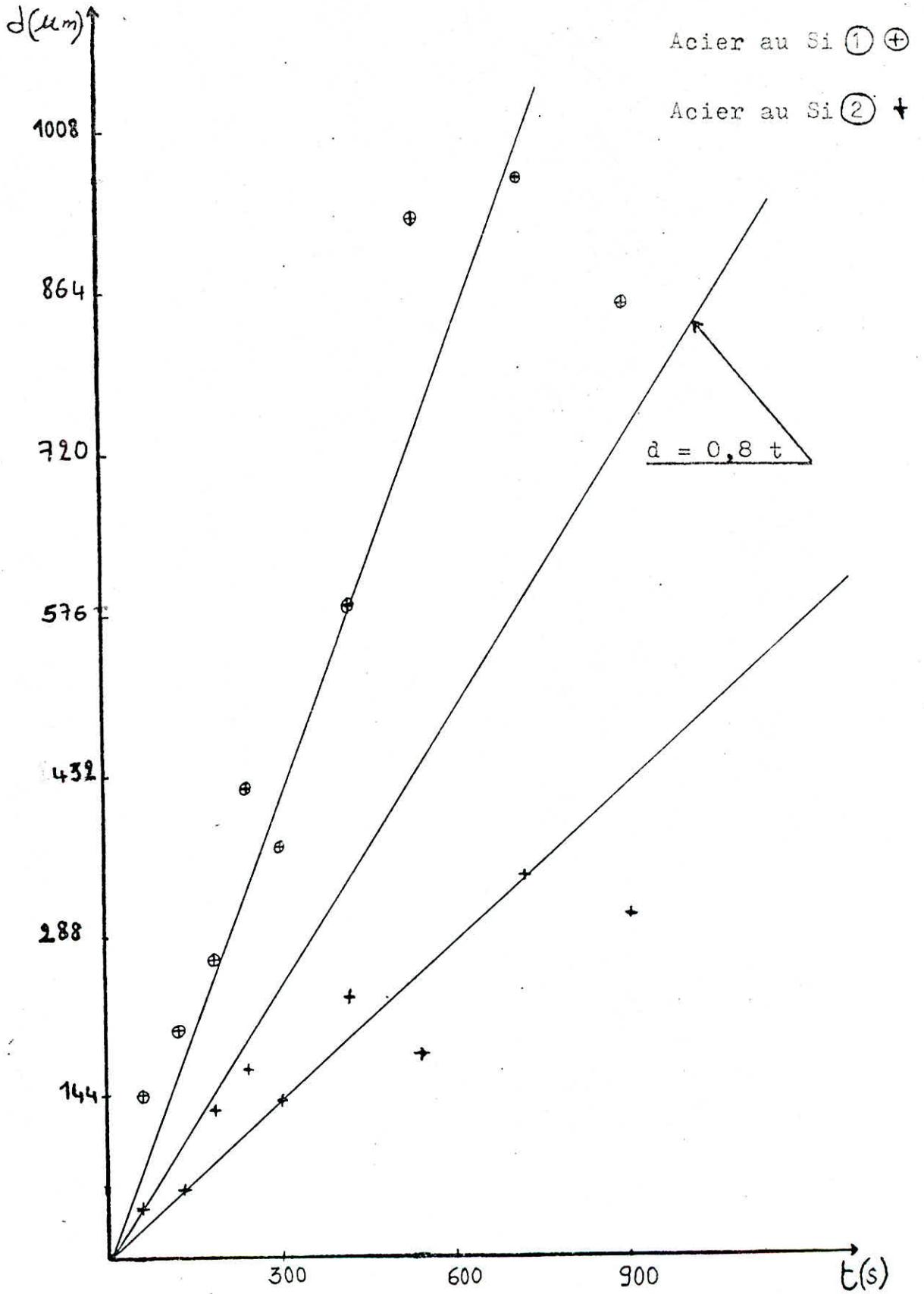
Fig(5): Croissance de la couche Fer-Zinc de l'acier XC12.



Fig(6): Croissance de la couche Fer-Zinc de l'acier XC10.



Fig(7): Croissance de la couche Fer-Zinc de l'acier XC38.



Fig(8): Croissance de la couche Fer-Zinc en présence du Silicium.

4. Mesure de dureté

4-1- Principe

Les mesures de dureté sont d'une grande utilité à cause de leur simplicité et de leur caractère peu destructif. La dureté caractérise la résistance à la déformation. Cependant, le processus opératoire doit être précis pour assurer la reproductibilité et la fidélité des résultats.

On détermine la dureté à l'aide de plusieurs appareils qui diffèrent l'un de l'autre par la forme du pénétrateur. C'est ainsi que l'on distingue les duretés Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop...

La mesure consiste à enfoncer le pénétrateur dans le métal, la charge est constante et on mesure la dimension de l'empreinte qui est d'autant plus grande que le métal est mou.

4-2- Dureté Vickers

L'appareil utilisé au laboratoire est adapté à la microdureté et à la dureté sous une charge n'excédant pas 200g. On utilise un pénétrateur ayant la forme d'une pyramide à base carrée, son angle au sommet α angle entre deux faces opposées est de 136° .

La dureté est définie comme étant le rapport de la force appliquée P , sur la surface totale de l'empreinte. La surface des quatre faces de la pyramide est:

$S = d/2 \sin(\alpha/2)$; tel que : angle au sommet de la pyramide

d: la moyenne des deux diagonales de l'empreinte

La dureté D est donc donnée par l'expression:

$$D = P/S = 2P \sin(\alpha/2) / d$$

Dans ce cas $\alpha = 136^\circ$ et l'expression précédente devient:

$$D = 2P \sin(68^\circ) / d = 1,855 P/d$$

4.3- Mode opératoire

Après avoir bien poli la face de l'échantillon, on le fixe sur le porte échantillon de l'appareil Zeiss en veillant à ce que l'échantillon présenté soit horizontal. Lorsque la phase à étudier est localisée au centre de l'échelle on procède à la mise au point. Le déclenchement du mouvement du pénétrateur est automatique, après 15 secondes il remonte lentement, l'empreinte est localisée et on mesure ainsi les deux diagonales. La moyenne est utilisée pour la lecture des valeurs de la dureté sur le tableau correspondant à la charge appliquée.

4.4-Caractérisation des phases par microdureté

Le tableau(4) donne les valeurs expérimentales de dureté pour les différentes phases pour chaque nuance de l'acier, nous avons schématisé ces résultats sous forme de graphe figure(9) ou nous avons représenté la valeur de la microdureté pour chaque phase pour les aciers suivants:XC12,acier au Si ① et acier au Si ②. Chaque point de la courbe correspond à la moyenne de trois mesures. Les valeurs correspondant aux phases extrêmes sont identiques à celles du fer et du zinc.

Le tableau suivant donne les valeurs de la microdureté d'après la bibliographie*.

Tableau(3):

Les phases	Duretés HV
Fe	104
γ	326
γ_2	505
δ	358
ξ	208
Zn	52

La phase δ étant dure nous remarquons sa présence dans l'acier XC12. En effet, on observe la succession des phases 1,2,3,4.

La seconde qui est plus dure est la phase δ_{AK} alors que la troisième phase est moins dure car elle est fissurée donc elle

correspond bien à la phase \mathcal{S}_{1p} . La première peut être la phase Γ , pour la quatrième phase la microdureté est faible ce qui concorde avec la phase ξ .

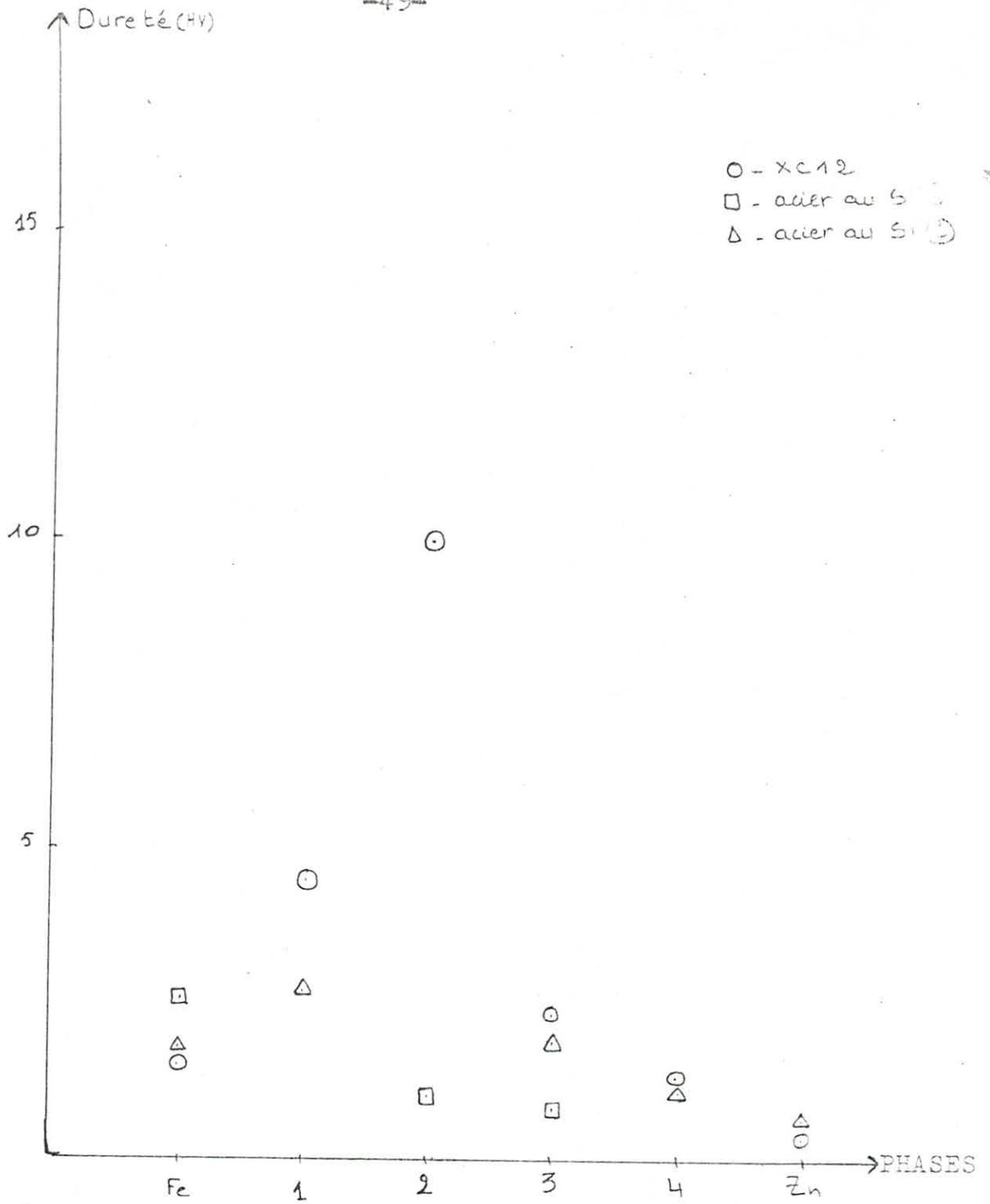
Pour l'acier au Si ① nous n'avons pu mesurer que deux phases, la microdureté de la deuxième phase est légèrement plus grande (elle contient beaucoup de cristaux) que celle de la troisième (la matrice), cette dernière correspond à la phase \mathcal{S} .

La première phase de l'acier au Si ② est la plus dure, elle correspond à la phase Γ tandis que la troisième phase est moins dure, elle concorde avec la phase \mathcal{S} . La quatrième phase est ξ car sa microdureté est plus faible.

Ces résultats ne sont pas très concluants car il est délicat de prendre des mesures sur des phases ou des cristaux de faible dimension. De plus, il ne sont pas reproductibles pour tous les aciers.

Tableau(4).

Dureté HV ↓ Phases →	XC12	Acier au Si ①	Acier au Si ②
Fe	116,5	196,2	137
1	339,3	-	215,6
2	759,9	76,63	-
3	212,2	61,79	142,5
4	96,82	-	85,6
Zn	26,17	-	43



Figure(9)

5 Caractérisation des phases par micrographie

Dans cette partie, nous avons sélectionné quelques échantillons qui sont représentatifs de l'ensemble des résultats. La caractérisation des phases se fait par identification aux micrographies données par Ferrier.

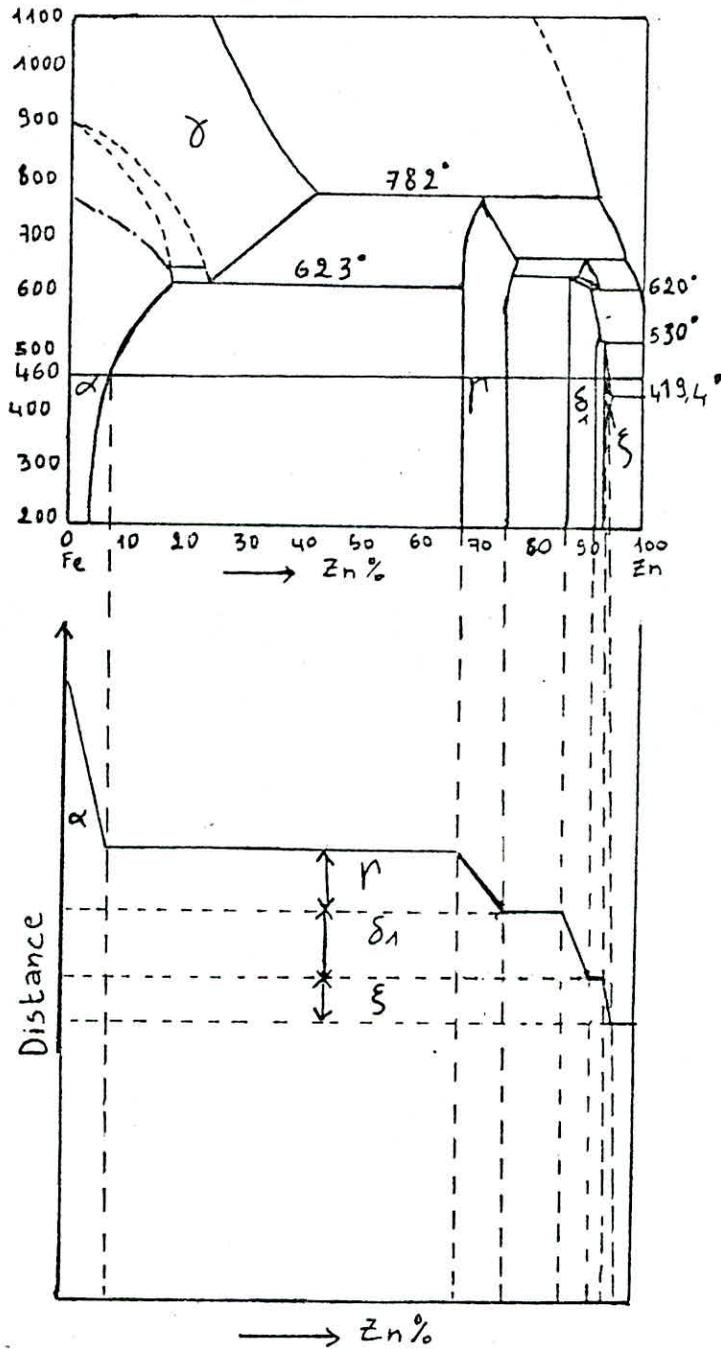
Les observations micrographiques ont été effectuées sur des coupes soigneusement polies et attaquées afin d'identifier les phases présentes.

Après diffusion entre du fer et du zinc, on doit normalement observer une structure constituée d'un empilement des composés ($\alpha, \Gamma, \delta, \xi, \eta$) comme indiqué sur la figure (10).

Les figures (11, 12, 13, 14) montrent les micrographies correspondant aux aciers suivants: Le fer armco, XC38, XC10, XC12, acier au Si (1), acier au Si (2).

On remarque que la morphologie des couches est liée à la composition de l'acier; pour l'acier XC12 et le fer armco, on observe pas de changements importants de structure.

En effet le XC10 et le fer armco présentent les quatre phases prévues par le diagramme de la figure (1), seulement la phase δ_{1P} qui est plus dure présente un aspect beaucoup plus fissuré que



Figure(10)

dans le fer armco, elle est formée de nombreux cristaux en aiguille accolés et perpendiculaires à la surface.

Les aciers XC12 et XC38 ne présentent que trois phases:

-La phase compacte correspond à la phase Γ .

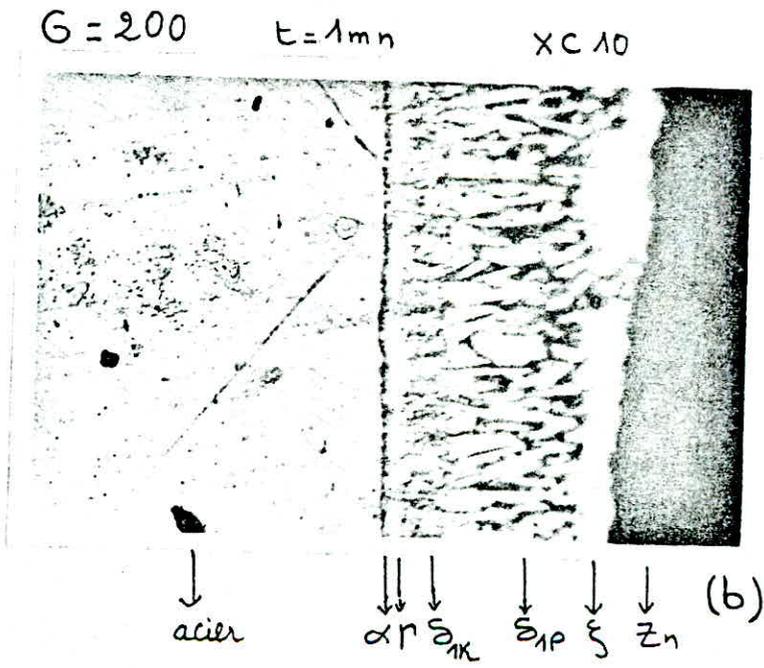
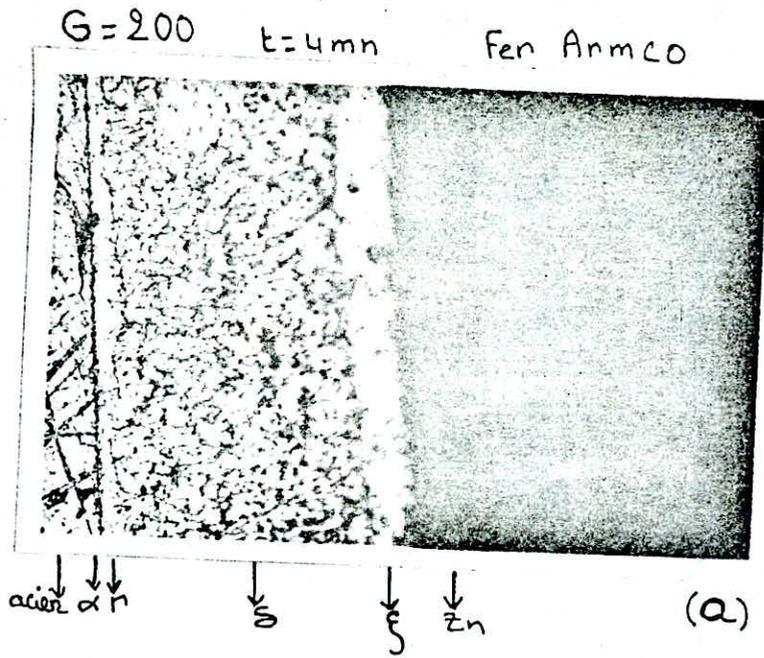
-La différence entre δ et ξ n'est pas très nette comme dans les aciers précédents, et les cristaux s'éloignent et deviennent de moins en moins accolés.

Pour l'acier au Si ② nous remarquons un changement de morphologie: on voit toujours la couche compacte au contact de l'acier mais elle a tendance à disparaître comme le montre la photo(e) les cristaux de la deuxième phase diminuent, notons que les cristaux qui restent sont toujours perpendiculaires à la surface. Ce domaine est biphasé.

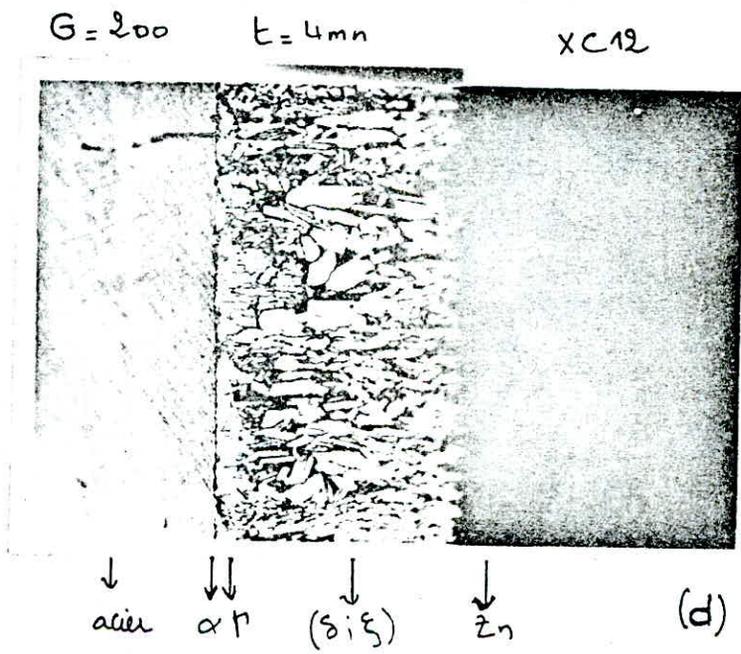
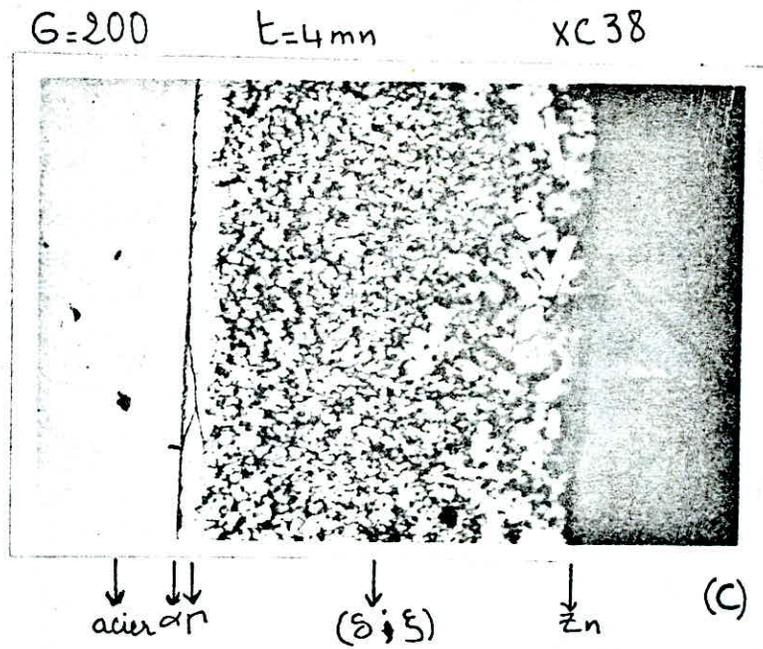
L'acier au Si ① ne présente plus la phase Γ (compacte), et a un aspect identique sur toute l'épaisseur, en effet on observe les mêmes cristaux (en aiguille) noyés dans une matrice (morphologie biphasée) le zinc existe toujours en surface. Cependant nous avons observé une anomalie pour le même acier traité à un temps différent. La figure (14) montre la diminution de la grosseur des cristaux et la structure est spongieuse ceci a été également observé par Ferrier.

En comparant l'épaisseur de l'acier au Si ① à celle de l'acier au Si ② on voit effectivement que le silicium a un effet vraiment marqué sur l'épaisseur.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que le silicium a tendance à diminuer le nombre de phases et particulièrement il fait disparaître la phase Γ (phase compacte) et donne naissance à une structure identique sur toute la couche celle-ci est présentée par un grand nombre de cristaux en forme d'aiguille perpendiculaire à la surface et plongées dans une matrice, l'identification précise de ces phases ne peut se faire que par rayons-X ou par microsonde électronique.



Figure(11)



Figure(12)

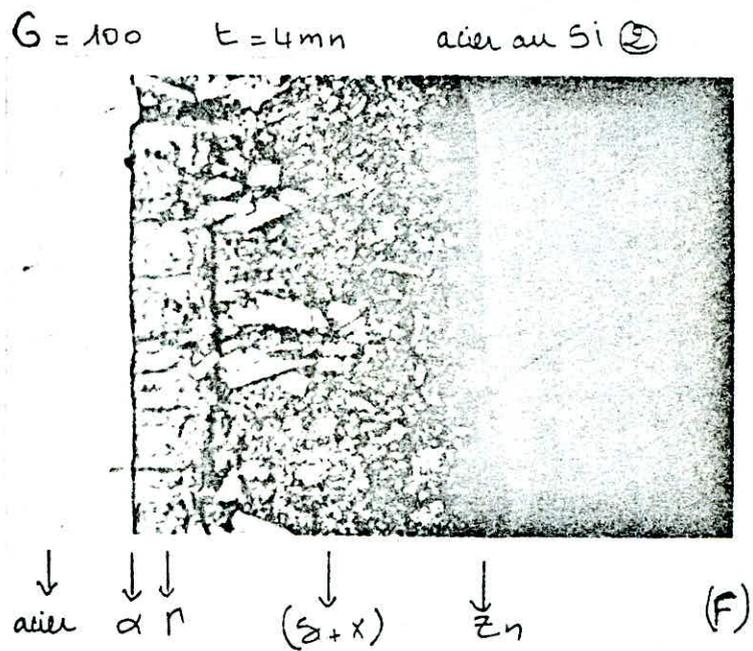
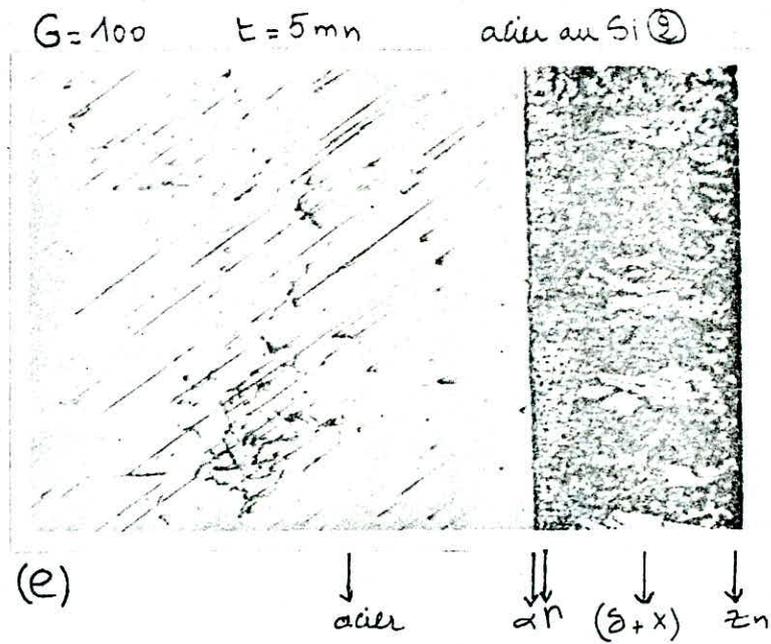
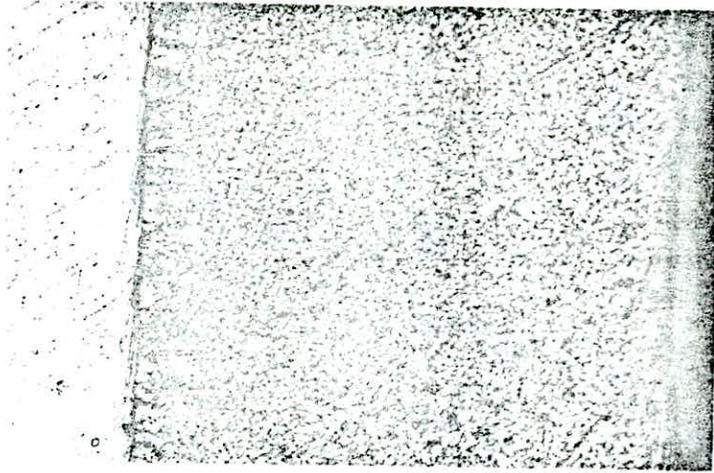


Figure (13)

G=100

t=4mn

acier au Si ①



↓ ↓
acier α

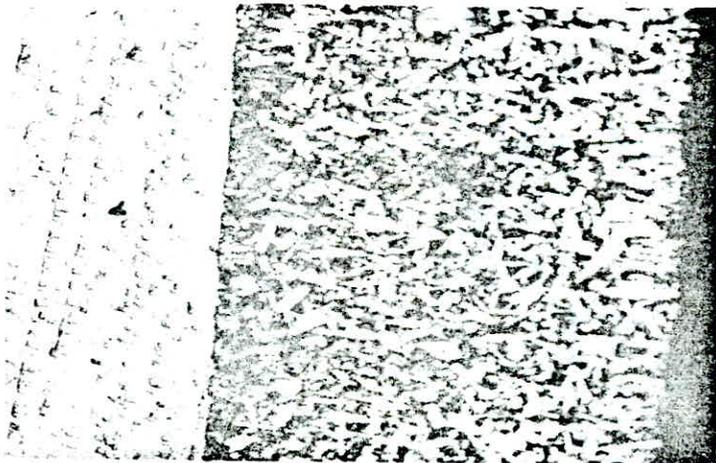
↓
($\delta+x$)

↓ (G)
zn

G=100

t=5mn

acier au Si ①



↓ ↓
acier α

↓
($\delta+x$)

↓ (H)
zn

Figure(14)

Diffraction des RX

Principe de la diffraction des RX

La diffraction des ondes par un cristal permet d'étudier la structure cristalline en déterminant le réseau cristallin la position des atomes dans ce réseau ainsi que la taille de la maille. Elle dépend donc de la longueur d'onde de la radiation et de la structure.

La diffraction peut s'effectuer à l'aide des neutrons, des électrons et le plus souvent de photons X.

Les RX sont produit par le bombardement d'une cible métallique par un faisceau d'électrons. Le rayonnement obtenu est composé d'un large spèctre continu dû à la décélération des électrons dans la cible, ainsi que des raies très intenses. Ces raies corrspondent à l'émission de photons X créés lors des transitions d'électrons comblants dans les atomes, les lacunes électroniques résultantes du bombardement initial.

Les rayons X ont des énergies situées dans la gamme 10^3 à 10^6 eV, tandis que les rayons X utilisés en métallurgie ont des longueur d'ondes (λ) situées dans la gamme 0,2 à 3Å.

Les angles observés pour le faisceau diffracté par un cristal sont expliqués par la loi de BRAGG.

Loi de BRAGG/

Considérons un cristal qui est constitué d'une seule sorte d'atomes tous disposés au noeuds d'un réseau simple et soit une onde incidente formant un angle θ avec le plan du cristal. Envisageons une famille de plan réticulaire. Dans cette famille de plan chaque atome est la source d'une onde diffusée. Toutes ces sources cohérentes sont susceptibles d'interférer. L'onde diffractée dans une direction donnée est la résultante des ondes issues de tous les atomes du cristal.

La résultante est pratiquement nulle sauf lorsque les ondes diffusées ont un déphasage égal à 0.

BRAGG montre que les ondes diffractées par deux plans consécutifs seront en phase si:

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

ou bien: $2(d_{hkl}/n) \sin(\theta) = \lambda$ C'est la loi de BRAGG

La réflexion de BRAGG impose des longueurs d'ondes telle que $\lambda \ll 2d$, et dans le cas des métaux, les distances réticulaires maximales sont de l'ordre de 4Å . La longueur d'onde maximale utilisable donnant lieu au phénomène de diffraction est de 8Å .

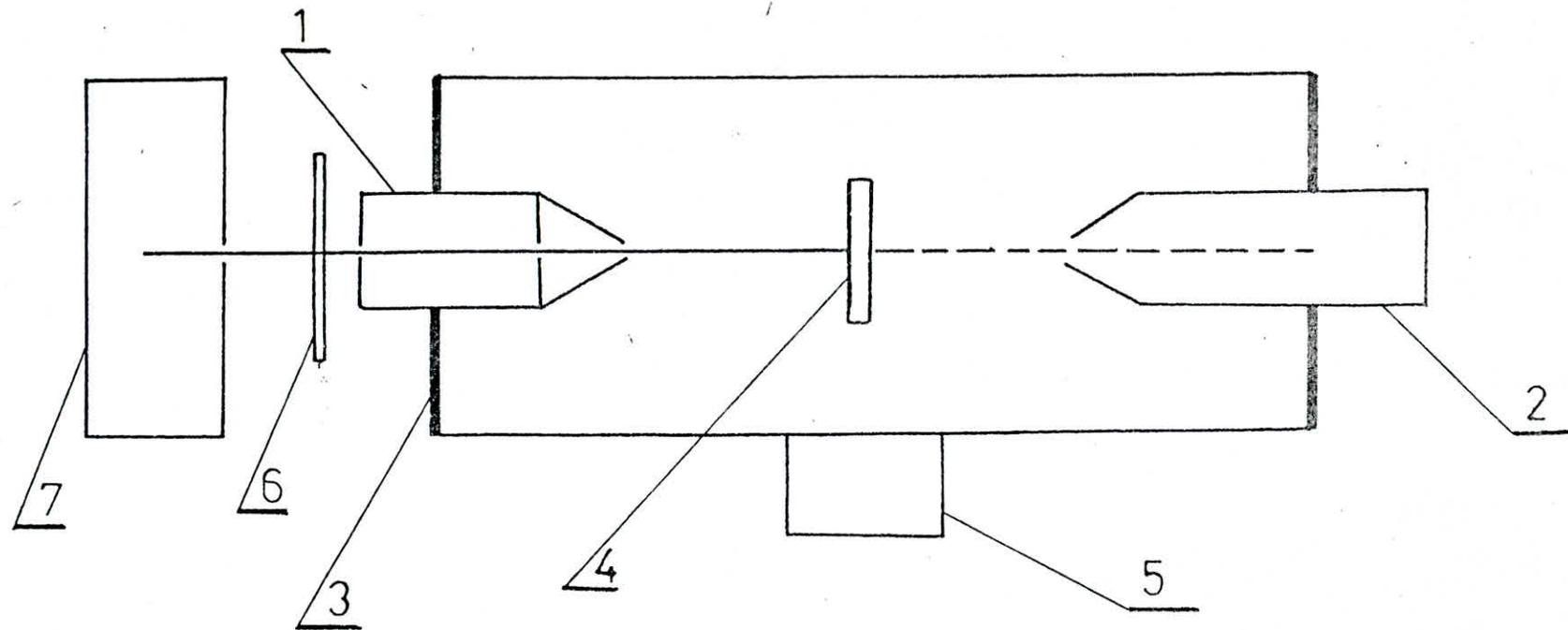
Méthodes expérimentales

Les rayons X de longueurs d'onde λ frappant un cristal sous un angle d'incidence arbitraire ne seront pas automatiquement réfléchis seuls les angles pouvant satisfaire à la loi de BRAGG peuvent être réfléchis ainsi, et pour avoir toutes les réflexions possibles, il est nécessaire de faire varier l'angle θ ou la longueur d'onde λ . Le tableau suivant indique le nom de la méthode suivant la variable choisie.

λ	θ	Méthode
Variable	Fixé	de LAUE
Fixé	Variable	des poudres

Principe de la méthode des poudres D.S

Le faisceau monochromatique incident frappe soit un fil métallique très fin soit un échantillon polycristallin broyé contenu dans un tube capillaire. La figure (5) schématise le montage le plus répandu, type Debye-Scherrer, le faisceau fin de vecteur d'onde k , presque parallèle de rayon X est limité par un collimateur, le rayon transmis est reçu dans un puit pour limiter la diffusion parasite. Le produit étudié est constitué par une infinité de cristaux microscopiques disposés au hasard.

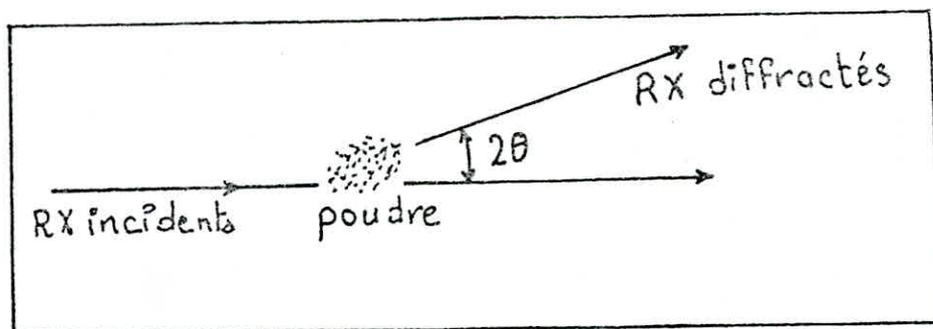


- 1- Collimteur
- 2- Puis
- 3- Film photographique
- 4- Echantillon
- 5- Moteur
- 6- Filtre monochromatique
- 7- Tube (RX)

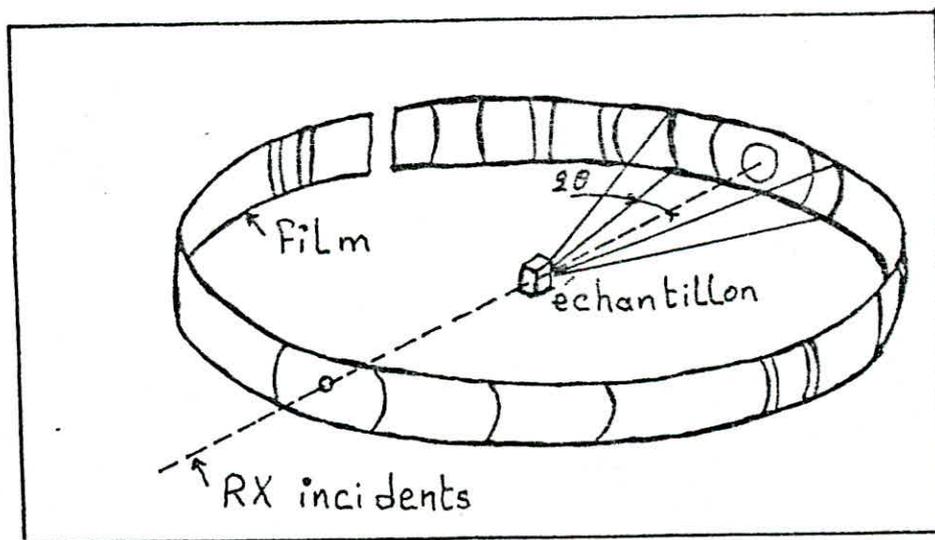
COUPE SCHEMATIQUE d'une chambre DEBYE_SCHERRER

Figure(15)

Pour répondre à la condition de BRAGG on fait tourner l'échantillon autour d'un axe vertical perpendiculaire au faisceau, en le montant sur une tête goniométrique simplifiée, cette dernière permet son centrage sur l'axe et éventuellement sa rotation autour de cet axe à l'aide d'un moteur, en balayant ainsi un grand nombre d'angle d'incidence. Les orientations qui font l'angle voulu θ avec le pinceau incident donneront un rayon réfléchi faisant l'angle 2θ avec le pinceau, les rayons réfléchis seront disposés suivant les génératrices d'un cône, l'axe de ce cône est celui du faisceau incident, le sommet coïncide avec le centre de l'échantillon, et le demi angle au sommet est 2θ comme le montre la figure (16). Les cônes de diffraction sont interceptés par un fin film photographique cylindrique d'axe perpendiculaire à k . Le film étant étalé sur un plan présentera des raies symétriques par rapport au point d'impact du faisceau direct (trou du puits). Connaissant le diamètre de la chambre et la longueur d'onde, nous pouvons déterminer les angles de diffraction correspondants à chaque raie ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl}



Diffraction par une poudre



Figure(16)

Indexation des raies et détermination de la structure cristalline.

La méthode du diffractomètre donne directement l'angle d'incidence θ par contre pour la méthode des poudres on doit le calculer, en mesurant la distance D entre deux raies de la même réflexion:

On a: $\theta = D/4R$; tels que: R = rayon de la chambre D.S

D = distance entre deux raies de la même réflexion et étant donnée la longueur d'onde λ on peut calculer d_i .

$$d_i = \lambda / 2 \sin \theta_i$$

d_i = distance interréticulaire de la $i^{\text{ème}}$ réflexion

λ = longueur d'onde

θ = angle correspondant à la $i^{\text{ème}}$ réflexion

Etablissant les rapports: $\frac{d_1}{d_i} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_1}$

θ_1 = angle correspondant à la première réflexion

On compare les valeurs obtenues ainsi aux valeurs de la suite des rapports des plans réflecteurs ($\frac{d_1}{d_i}$) pour tous les systèmes cependant nous pourons connaître la structure du cristal.

On a: $\lambda = 4d_1 \sin \theta_1$ et $\lambda = 4d_i \sin \theta_i$

En faisant le rapport on trouve: $\frac{d_1}{d_i} = \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_1}$

Pour pouvoir établir la suite des rapports des plans réflecteurs $(\frac{h}{a}, \frac{k}{b}, \frac{l}{c})$, il faut connaître les conditions de réflexion de chaque système.

-Système cubique simple ou primitif P: Quelque soit la valeur de h, k, l on a diffraction.

-Système cubique centré I: $h+k+l=2n$

-Système cubique à face centrée F: h, k, l ont la même parité et $h+k=2n; h+l=2n; k+l=2n$.

-Système hexagonale compact: $h+2k+3l=2n$ et $l \neq \text{impair}$.

-Système monoclinique: $h+k$ impair.

Caractérisation des phases par rayons-X

Nous avons effectué la diffraction des rayons-X en utilisant la méthode de Debye Sherrer, cette méthode permet d'enregistrer l'ensemble des faisceaux diffractés sur un film.

La couche galvanisée a été réduite en poudre fine à l'aide d'une lime à métaux, celle-ci est mise dans un tube capillaire de Linndeman de 0,5 mm de diamètre.

On a utilisé la raie $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre qui est égale à 1,542 Å°, nous n'avons étudié que deux échantillons, vue les difficultés rencontrées pour l'accès aux appareils. Les deux échantillons sont le XC38 et l'acier au Si, ils ont subi tous les deux un traitement de quatre minutes.

Après développement du film voir fig(19), on observe un ensemble de raies autour du puits. La mesure de la distance D entre les raies qui sont autour du puits donne les valeurs de d_{hkl} , la méthode utilisée a été déjà citée auparavant.

Les tableau(5,6) représentent les valeurs de la distance D, l'angle θ , la distance interréticulaire d_{hkl} .

En comparant les valeurs de d_{hkl} expérimentales à celles des fiches A.S.T.M des différents composés nous pourrions déduire

les différentes phases existantes dans la couche de zinc.

Identification des phases de l'acier au silicium ②

--La phase α

On a identifié deux raies appartenant à la phase α dont les

d_{hkl} sont les suivants:

$$d_{hkl} = 2,055 \text{ \AA} \text{-----} (110)$$

$$d_{hkl} = 1,173 \text{ \AA} \text{-----} (211)$$

la phase α a une structure cubique centrée:

$$\text{donc: } d_{hkl} = a / (\overset{h^2}{h^2} + \overset{k^2}{k^2} + \overset{l^2}{l^2})^{1/2}$$

$$a = 2,906 \text{ \AA} \text{-----} (110)$$

$$a = 2,873 \text{ \AA} \text{-----} (211)$$

Calcul de la précision sur a

$$2 d = \lambda / \sin(\theta) \Rightarrow 2 a / (\overset{h^2}{h^2} + \overset{k^2}{k^2} + \overset{l^2}{l^2})^{1/2} = \lambda / \sin(\theta)$$

$$\Delta \lambda / \lambda = \Delta a / a + \cos(\theta) \cdot \Delta \theta / \sin(\theta)$$

$$\text{et comme } \Delta \lambda = 0 \Rightarrow |\Delta a / a| = |\Delta \theta \cdot \cotg(\theta)|$$

$$\text{or: } D = 4\theta \Rightarrow \Delta D = 4 \Delta \theta$$

$$\Delta a / a = \Delta D \cdot \cotg(\theta) / 4$$

$$O_{\max} = 41^\circ \Rightarrow \Delta a / a \approx 5\%$$

-La phase η

La phase η a une structure hexagonale:

$$d_{hkl} = a / \left(\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,342 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (103) \\ d_{hkl} = 1,173 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (112) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,664 \text{ \AA}^\circ \\ c = 4,951 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,342 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (103) \\ d_{hkl} = 2,055 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (101) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,601 \text{ \AA}^\circ \\ c = 5,0121 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 2,336 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (100) \\ d_{hkl} = 2,491 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (002) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,697 \text{ \AA}^\circ \\ c = 4,982 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

-La phase ξ

La phase ξ a une structure monoclinique

$$d_{hkl} = 1 / (Q_{hkl})^{\frac{1}{2}}$$

$$Q_{hkl} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + (2lh/ca) \cdot \cos(1/\beta)$$

On ne peut pas déterminer les paramètres a, b, c, β car dans le film on n'a que deux raies, ceci n'est pas suffisant pour résoudre une équation à quatre inconnues

-La phase δ

la phase δ a une structure hexagonale:

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 2,124 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (101) \\ d_{hkl} = 1,893 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (102) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,565 \text{ \AA}^\circ \\ c = 7,254 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

-La phase Γ

Nous avons identifié deux raies communes aux phases Γ et δ
le calcul du paramètre de la maille(cubique) donne les
valeurs suivantes:

$$a = 9,011 \text{ \AA} \text{-----}(330)$$

$$a = 9,052 \text{ \AA} \text{-----}(332)$$

on voit que la différence est importante donc ces pics
ne peuvent pas appartenir à la phase Γ .

-REMARQUE

La raie de $d_{hkl} = 3,076 \text{ \AA}$ montre la présence de la phase FeSi_2
de réseau orthorhombique.

Le plan (hkl) qui correspond à $d_{hkl} = 3,076 \text{ \AA}$ est (202).

Tableau(5): Acier au Si 2

D(mm)	θ	sin θ	d(A) hkl	(hkl) des différentes phases						
				Fe	Zn	r	δ	ξ	FeSi ₂	
58	14,5	0,250	3,076							202
72	18	0,309	2,491		002					
77	19,24	0,3296	2,336		100					
85	21,25	0,3624	2,124				101	221		
88	22	0,3746	2,055	110	101					
94	23,5	0,3987	1,931							
96	24	0,4067	1,893						040	
108	27	0,4539	1,696				102			
140	35	0,5735	1,342		103					
164	41	0,6560	1,173	211	112					

Figure(17)

Identification des phases de l'acier XC38

-La phase α

$$d_{hkl} = 2,0253 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (110)$$

$$a = 2,864 \text{ \AA}^\circ$$

-La phase ζ

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 2,478 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (002) \\ d_{hkl} = 2,3097 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (100) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,667 \text{ \AA}^\circ \\ c = 4,956 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,6910 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (102) \\ d_{hkl} = 1,3358 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (110) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,671 \text{ \AA}^\circ \\ c = 4,955 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,1578 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (200) \\ d_{hkl} = 1,1149 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (201) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,673 \text{ \AA}^\circ \\ c = 4,950 \text{ \AA}^\circ \end{array}$$

-La phase Γ

$$d_{hkl} = 2,1272 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (330) \quad a = 9,0249 \text{ \AA}^\circ$$

$$d_{hkl} = 1,3358 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (631) \quad a = 9,0598 \text{ \AA}^\circ$$

$$d_{hkl} = 1,1149 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (811) \quad a = 9,0574 \text{ \AA}^\circ$$

-La phase ξ

Impossible de déterminer les paramètres a, b, c, β car on a que trois équations:

$$d_{hkl} = 2,478 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (130)$$

$$d_{hkl} = 2,1272 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (221)$$

$$d_{hkl} = 2,0806 \text{ \AA}^\circ \text{-----} (\bar{4}22)$$

-La phase δ

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,6910 \text{ \AA} \text{-----} (102) \\ d_{hkl} = 1,1578 \text{ \AA} \text{-----} (201) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,7554 \text{ \AA} \\ c = 4\,7940 \text{ \AA} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{hkl} = 1,1578 \text{ \AA} \text{-----} (201) \\ d_{hkl} = 1,1149 \text{ \AA} \text{-----} (004) \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 2,7680 \text{ \AA} \\ c = 4,4590 \text{ \AA} \end{array}$$

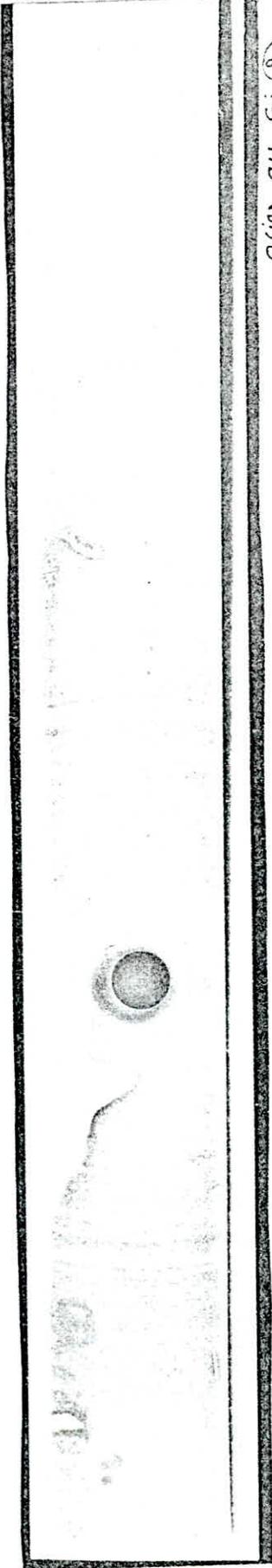
Conclusion

Les petits cristaux qui existent dans la couche de zinc de l'acier au silicium ① et ② sont probablement du FeSi_2 .

Tableau(6):XC38

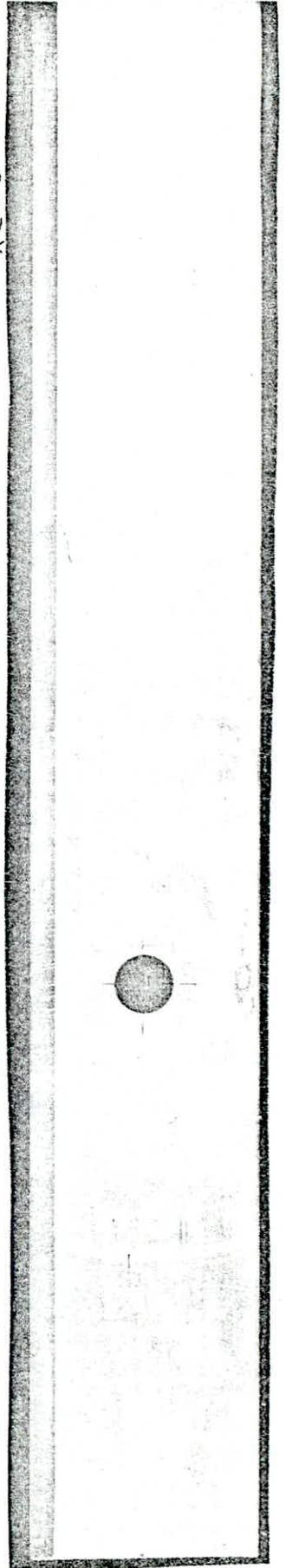
D(mm)	θ	sin θ	$d(\text{Å})$ hkl	(hkl) des différentes phases				
				Fe	Zn	r	ξ	δ
72,5	18,125	0,340	2,478		002		130	
78	19,5	0,334	2,310		100			
85	21,25	0,362	2,127			330	221	
87	21,75	0,371	2,081				$\bar{4}22$	
89,5	22,38	0,381	2,025	110				
108,5	27,13	0,456	1,691		102			102
141	35,25	0,577	1,336		110	631		
167	41,75	0,666	1,158		200			201
175	43,75	0,692	1,115		201	811		004

Figure(18)



aller au si (2)

XC 38



..CONCLUSION.
~~~~~

Le montage expérimental d'élaboration s'est avéré adéquat pour la galvanisation de nos échantillons. Cependant il présente un inconvénient qui est la régulation de la température.

L'étude de la galvanisation nous a permis de mettre en évidence quelques facteurs prépondérants.

-Le carbone n'a pas d'effet important sur la microstructure et sur l'épaisseur de la couche de zinc déposée contrairement ~~au~~ <sup>le</sup> silicium, ~~il~~ a une influence vraiment marquée.

Nos courbes de croissance des couches Fe-Zn ont montré l'influence du temps d'immersion ainsi que l'influence du silicium sur l'épaisseur du revêtement, ceci a permis d'affirmer que l'énergie d'activation du zinc diffusé dans le fer est importante en présence du silicium, ce qui permet un bon contrôle des épaisseurs.

-L'étude micrographique a montré la différence de morphologie avec la variation de la concentration en silicium, elle a montré que le silicium a tendance à éliminer certaines phases et ceci est en accord avec la bibliographie.

-La technique expérimentale de diffraction des rayons-X(D-S) a permis l'identification de la structure cristalline des différentes phases présentes, en accord avec celles données

dans le diagramme d'équilibre. Les plans réflecteurs des aciers XC38 et acier au silicium 2 coïncident avec ceux donnés par les fiches ASTM ce qui confirme les prévisions théoriques.

*en fin*

*pour compléter notre étude*

-Il serait intéressant de suivre l'évolution et la croissance des couches Fe-Zn en présence du phosphore, de même une étude de la cinétique à différentes températures en fixant le temps d'immersion peut donner des renseignements intéressants sur l'énergie d'activation.

# ..Bibliographie.

- \*OKubaschewski:Iron based binary diagrams, springer  
verlag, Berlin 1982
- \*\*AFerrier:Etude de la formation des composés Fe-Zn  
lors de la galvanisation à chaud  
Mémoire scientifique Revue métallurgie-Mai 1978
- 1 RW Sandelin:galvanising characteristics of different  
types of steel virect wire prod,15,Dec1940 P721 749
- \*\*\*GF Bastin,F,j,j Van Loo:A new compounds in iron-zinc  
system.Z metall kde Bd(1974) H 10
- J.Barralis:Précis de métallurgie
- J.Benard:Métallurgie générale
- Galvano,organo:Traitement de surface,1970,1967
- Technique de l'ingénieur:TRaitement de surface  
Galvanisation par immersion à chaud,1534-1
- Eyrolles,ORLOWSKI,Comment vaincre la corrosion métallique
- H.UHLIG:Corrosion et protection
- Research article(807):Effects of surface microstructure  
and chemical compositions of steels on formation of  
Fe-Zn compounds during continous galvanisation
-

