

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION SUR LA  
MICROSTRUCTURE ET LA RÉSISTANCE AU POUDRAGE DE  
REVÊTEMENTS GALVANISÉS ET ALLIÉS**

ÉRIC BOUTIN

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)

AOÛT 1997



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

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.

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 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.

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.

0-612-33115-6

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION SUR LA  
MICROSTRUCTURE ET LA RÉSISTANCE AU POUDRAGE DE  
REVÊTEMENTS GALVANISÉS ET ALLIÉS**

Présenté par Éric BOUTIN

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

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

M. Sylvain TURENNE, Ph.D., président

M. Gilles L'ESPÉRANCE, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. Serge BÉLISLE, M. Sc. A., membre

*A mes vieux et Elena qui  
m'ont supporté (enduré)  
tout au long de cette  
entreprise...*

## REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier en premier lieu le professeur Gilles L'Espérance qui m'a donné l'opportunité de travailler dans son équipe. Nos discussions tant verbales qu'écrites (e-mail !) et ses conseils m'ont donné une formation additionnelle qui m'a permis d'obtenir mon diplôme et me sera utile dans ma carrière future. Je tiens à remercier également Dr. Serge Bélisle qui a su apporter une contribution essentielle au projet grâce à son expertise dans le domaine. Je le remercie d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance de mon mémoire ainsi que le Dr. Sylvain Turenne qui a accepté d'en être le président.

Je me dois de souligner le support indispensable qu'ont pu me fournir mes collègues Éric Baril et Weimin Zhong grâce à leurs nombreuses discussions, scientifiques ou non. Le personnel du (CM)<sup>2</sup> (René Veillette, Élise Campeau, Jean Claudimon et Jacques Desrochers) a toujours su montrer beaucoup de disponibilité et une très grande compétence qui m'a été utile tout au long de ce mémoire. Il en est de même pour le personnel du Centre de Technologie Noranda (Bruce Henshaw, Robert Bouchard et Line Mongeon). Comment ne pas remercier tous les autres collègues et amis du (CM)<sup>2</sup> avec qui j'ai eu la chance de travailler et de m'amuser tout au long du ce travail.

La réalisation de ce travail n'aurait pu être possible sans l'apport financier conjoint du Centre de Technologie Noranda et de l'organisme gouvernemental du CRSNG (subvention allouée au Dr. Gilles L'Espérance).

## RÉSUMÉ

Des échantillons galvanisés et alliés ont été produits à l'aide d'un simulateur de galvanisation. Le cycle thermique choisi ressemble à celui appliqué aux échantillons industriels. Les substrats utilisés sont des aciers : ultra bas carbone (ULC) et libre d'éléments interstitiels (IF-Ti et IF-Ti/Nb). Les bains de galvanisation étaient sous-saturés en fer et contenaient des niveaux d'aluminium de : 0.10%, 0.12%, 0.14% et 0.16%. Les températures de recuit étaient de : 460°C, 490°C et 530°C.

Les échantillons ont été étudiés à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplé à un analyseur d'images et par diffraction des rayons X. La première série d'échantillons a montré que le niveau de fer dans le bain a une influence sur le début de la réaction Fe-Zn mais qu'il n'y a pas de différences significatives pour les échantillons complètement alliés. Les échantillons partiellement recuits constituent la deuxième série. Ceux-ci ont mis en évidence que les substrats IF sont plus réactifs que les aciers ULC pour tous les niveaux d'aluminium et les températures étudiés. La croissance des phases intermétalliques Fe-Zn pour des températures inférieures à 490°C se produit initialement par la présence de grains de  $\zeta$  qui se transforment par la suite en zone alliée localement (ZAL). Ces ZAL coalescent ensuite pour couvrir toute la surface de l'échantillon. Ce mécanisme de croissance a été observé pour tous les niveaux d'aluminium et tous les substrats.

La troisième série a été réalisée afin de déterminer les conditions d'opérations (microstructure du revêtement) qui offre la meilleure résistance au poudrage (pliage en V 60°). Le niveau de fer doit être inférieur à 13% si on désire conserver une bonne résistance au poudrage et ce, pour toutes les conditions d'élaboration. Une augmentation de la température de recuit entraîne une diminution du ratio  $\zeta/\delta_1$  qui diminue la résistance

au poudrage. L'augmentation du niveau d'aluminium améliore la résistance au poudrage pour un même niveau de fer dans le revêtement. Nos études ont montré qu'un niveau d'aluminium élevé augmente l'efficacité de la couche inhibitrice Fe-Al. Ceci entraîne une difficulté de la croissance des phases intermétalliques Fe-Zn et la croissance se produit principalement par germination et croissance des ZAL (0.16% Al). La distribution des phases dans le revêtement est donc moins uniforme (présence de cratères) et permet d'accommoder les contraintes de déformation. De plus, une augmentation du niveau d'aluminium dans le bain réduit l'épaisseur de la phase  $\Gamma$ , ce qui contribue aussi à améliorer la résistance au poudrage. Enfin, lorsque le niveau de fer dans le revêtement est élevé, on remarque une fragilisation importante des substrats pour toutes les conditions étudiées.

Les paramètres d'opération qui offrent la meilleure résistance au poudrage sont : température de recuit de 460°C, niveau d'aluminium de 0.14%. Ces paramètres donnent la microstructure suivante : 5%  $\Gamma$ , 17%  $\delta_c$ , 40%  $\delta_p$  et un ratio  $\zeta/\delta_1$  de 1.0.

## ABSTRACT

Galvanized and galvanized samples were prepared with the Noranda Technology Center simulator. The heat cycle was similar to the one used in the industry. The substrates used were : ultra low carbon (ULC) and interstitial free (IF-Ti and IF-Ti/Nb). The galvanizing baths were under saturated in iron and contained: 0.10%, 0.12%, 0.14% and 0.16% of aluminum. The galvannealing temperatures were : 460°C, 490°C and 530°C.

The samples were studied by x-ray diffraction and SEM coupled with image analysis. The first campaign showed that the iron content in the bath has an influence at the beginning of the Fe-Zn reaction but, for completely galvanized sample, there are no significant differences. The second campaign consists of partly galvanized sample. It was shown that the IF substrates were more reactive than the ULC for all aluminum levels and temperatures. The initial growth of Fe-Zn intermetallics for temperatures under 490°C is by  $\zeta$  phase which transforms into outbursts. These outbursts coalesce and cover the entire surface of the substrate. This growth mechanism has been observed for all the aluminum levels and substrates.

The third campaign was realized to determine the operational conditions (microstructure of the coating) which gives the best powdering resistance (60° V bend tests). The iron content must be under 13% in order to keep a good powdering resistance for all the operational conditions. An increase of temperature reduces the  $\zeta/\delta_1$  ratio which is detrimental to the powdering resistance. The increase of aluminum improves the powdering resistance for the same iron content in the coating. Our studies showed that a high aluminum level increases inhibition of the Fe-Zn reaction. This higher inhibiting behavior results in a growth of Fe-Zn intermetallics by outbursts reaction (0.16% Al).



The distribution of the phase in the coating is then less uniform (presence of craters). Craters allow the coating to accommodate the deformation during the bending. Furthermore, an increase of the aluminum level diminishes the thickness of the  $\Gamma$  phase, which is good for powdering resistance. Finally, when the iron level in the coating is high, there is an important embrittlement of the steel substrate by Zn for all the conditions studied.

The operational parameters that offer the best powdering resistance are : galvannealing temperature of 460°C, aluminum level of 0.14%. The microstructure associated with these operational parameters is the following : 5% $\Gamma$ , 17%  $\delta_c$ , 40%  $\delta_p$  and a ratio  $\zeta/\delta_1$  of 1.0.

**TABLE DES MATIÈRES**

<b><u>DÉDICACE</u></b>	<b><u>IV</u></b>
<b><u>REMERCIEMENTS</u></b>	<b><u>V</u></b>
<b><u>RÉSUMÉ</u></b>	<b><u>VI</u></b>
<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b><u>VIII</u></b>
<b><u>TABLE DES MATIÈRES</u></b>	<b><u>X</u></b>
<b><u>LISTE DES TABLEAUX</u></b>	<b><u>XV</u></b>
<b><u>LISTE DES FIGURES</u></b>	<b><u>XVII</u></b>
<b><u>LISTE DES ANNEXES</u></b>	<b><u>XXII</u></b>
<b><u>INTRODUCTION</u></b>	<b><u>1</u></b>

<b>1. REVUE DE LA LITTÉRATURE</b>	<b>3</b>
<b>1.1 INTRODUCTION.</b>	<b>3</b>
<b>1.2 DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE DES ÉCHANTILLONS GALVANISÉS ET DES REVÊTEMENTS COMPLÈTEMENT ALLIÉS .</b>	<b>3</b>
<b>1.3 CINÉTIQUE DE FORMATION DES INTERMÉTALLIQUES.</b>	<b>6</b>
1.3.1 BAIN DE ZINC SANS ALUMINIUM.	6
1.3.2 BAIN DE ZINC CONTENANT DE L'ALUMINIUM.	8
1.3.2.1 Formation et bris de la couche inhibitrice $Fe_2Al_3$ .	8
1.3.2.2 Formation des intermétalliques Fe-Zn dans le bain contenant de l'aluminium.	11
1.3.2.2.1 Bain contenant 0.12%Al et moins.	11
1.3.2.2.2 Bain contenant plus de 0.12% d'aluminium.	15
1.3.3 EFFET DU SUBSTRAT SUR LA FORMATION DES INTERMÉTALLIQUES .	20
1.3.3.1 Niveau de carbone et d'azote dans le substrat.	20
1.3.3.2 Addition de Ti dans le substrat.	21
1.3.3.3 Addition de Nb dans le substrat.	21
1.3.3.4 Autres éléments d'addition.	21
1.3.4 FORMATION DES INTERMÉTALLIQUES FE-ZN LORS DU RECUIT.	22
<b>1.4 MISE EN FORME DES ACIERS GALVANISÉS ET ALLIÉS.</b>	<b>31</b>
1.4.1 PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS TYPES D'ESSAIS DE MISE EN FORME.	32
1.4.1.1 Essai de poudrage.	33
1.4.1.2 Essai d'exfoliation.	34
1.4.1.3 Essais de cisaillement.	36
1.4.2 PARAMÈTRES D'OPÉRATION.	36
1.4.2.1 Substrat.	36
1.4.2.2 Niveau d'aluminium.	37
1.4.2.3 Recuit.	38
1.4.3 EFFET DE LA MICROSTRUCTURE, DE L'ÉPAISSEUR ET DU NIVEAU DE FE DANS LE REVÊTEMENT SUR LA RÉSISTANCE AU POUDRAGE.	41
1.4.4 TEXTURE.	48

<b>2. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE</b>	<b>49</b>
<b>2.1 INTRODUCTION.</b>	<b>49</b>
<b>2.2 APPROCHE EXPÉRIMENTALE.</b>	<b>49</b>
2.2.1 CHOIX DES SUBSTRATS, COMPOSITION DES BAINS DE GALVANISATION ET DES TEMPÉRATURES DE RECUIT.	49
2.2.2 PRODUCTION DES ÉCHANTILLONS CHEZ NORANDA AVEC LE SIMULATEUR.	53
2.2.3 MESURE DE L'ÉPAISSEUR ET DU NIVEAU DE FER DES REVÊTEMENTS PAR DISSOLUTION DES REVÊTEMENTS.	53
2.2.4 MESURE DU NIVEAU DE FER DANS LES REVÊTEMENTS.	54
2.2.5 PROCÉDURES DE MISE EN FORME.	55
2.2.5.1 Test de pliage 60° en V.	55
2.2.5.1.1 Montage expérimental.	56
2.2.5.2 Test de cisaillement.	57
2.2.6 TECHNIQUE MÉTALLOGRAPHIQUE.	57
2.2.7 TECHNIQUE ULTRAMICROTOMIQUE.	59
<b>2.3 OBSERVATIONS.</b>	<b>60</b>
2.3.1 MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.	60
2.3.2 ANALYSE D'IMAGES.	61
2.3.3 DIFFRACTION DES RAYONS X.	65
2.3.3.1 Acquisition des spectres.	65
2.3.3.2 Déconvolution des spectres de diffraction rayons X.	67
2.3.4 MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.	69
2.3.4.1 Facteur Cliff-Lorimer.	70
2.3.4.2 Calcul de l'erreur absolue.	72
2.3.5 MICROSCOPE AUGER.	73

<b>3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.</b>	<b>75</b>
<b>3.1 EFFET DU NIVEAU DE FER DANS LE BAIN DE GALVANISATION.</b>	<b>75</b>
3.1.1 MATRICE EXPÉRIMENTALE.	75
3.1.2 OBSERVATIONS AU MEB.	76
3.1.2.1 Échantillons galvanisés.	76
3.1.2.2 Échantillons galvanisés et alliés.	79
<b>3.2 ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES REVÊTEMENTS GALVANISÉS ET ALLIÉS.</b>	<b>82</b>
3.2.1 MATRICE EXPÉRIMENTALE.	82
3.2.2 OBSERVATIONS DES ÉCHANTILLONS GALVANISÉS.	85
3.2.3 OBSERVATION DES ÉCHANTILLONS PARTIELLEMENT RECUITS.	89
3.2.3.1 Effet de l'aluminium.	92
3.2.3.2 Effet du substrat.	94
3.2.4 MÉCANISMES D'ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE.	97
<b>3.3 ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE AU POUDRAGE.</b>	<b>106</b>
3.3.1 MATRICE EXPÉRIMENTALE.	106
3.3.1.1 Temps de recuit nécessaire pour obtenir les revêtements galvanisés et alliés.	108
3.3.2 CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE.	110
3.3.2.1 Diffraction des rayons X.	110
3.3.2.1.1 Absorption des rayons X.	111
3.3.2.1.2 Distribution relative des phases intermétalliques Fe-Zn dans le revêtement.	115
3.3.2.1.3 Étude de l'interface acier/revêtement.	124
3.3.2.2 Microscopie électronique en transmission.	126
3.3.2.3 Analyses d'images.	131
3.3.2.3.1 Effets du niveau de fer dans les revêtements.	139
3.3.2.3.2 Effets de la température de recuit.	143

3.3.2.3.3 Effets du niveau d'aluminium.	147
3.3.2.3.4 Effets du substrat.	152
<b>3.3.3 RÉSISTANCE AU POUDRAGE EN FONCTION DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION.</b>	<b>156</b>
3.3.3.1 Effet du niveau de fer dans le revêtement.	160
3.3.3.2 Effets de la température de recuit.	161
3.3.3.3 Effets du niveau d'aluminium et du substrat.	167
3.3.3.4 Effets de la microstructure sur la résistance au poudrage.	170
3.3.3.5 Mécanismes de rupture des revêtements.	174
3.3.3.5.1 Observations au microscope optique.	175
3.3.3.5.2 Observation au microscope Auger.	177
<b>3.4 OPTIMISATION DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION.</b>	<b>182</b>
<b><u>4. DISCUSSION DES TECHNIQUES D'ANALYSES.</u></b>	<b><u>184</u></b>
<b>4.1 ANALYSES PAR VOIE HUMIDE</b>	<b>184</b>
<b>4.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.</b>	<b>186</b>
4.2.1 DÉCONVOLUTION DES SPECTRES.	186
<b>4.3 SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X AU MET.</b>	<b>188</b>
<b>4.4 ANALYSE D'IMAGES.</b>	<b>191</b>
4.4.1 ATTAQUE CHIMIQUE	191
4.4.2 ANALYSEUR D'IMAGES.	192
<b>4.5 TECHNIQUE DE MESURE DU POUDRAGE</b>	<b>195</b>
<b><u>CONCLUSION</u></b>	<b><u>197</u></b>
<b><u>RÉFÉRENCES</u></b>	<b><u>200</u></b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition des intermétalliques Fe-Zn. _____	4
Tableau 1.2 : Caractéristiques des composés Fe-Zn (Guttman, 1994). _____	8
Tableau 1.3 : Coefficient de croissance de la couche riche en aluminium ( $\text{g}^2/\text{m}^4/\text{sec}$ ) (Borzillo et al, 69). _____	9
Tableau 1.4 : Formation des intermétalliques Fe-Zn à la surface de l'acier pour des échantillons galvanisés. C= couche continue, I= cristaux isolés ou ZAL, N= pas de cristaux. (Kiusalaas, 1989). _____	18
Tableau 2.1 : Compositions chimiques des aciers. _____	50
Tableau 2.2 : Pics utilisés pour le calcul de l'intensité total de chaque phase. _____	69
Tableau 2.3 : Évaluation du facteur $K_{\text{ZnFe}}$ à l'aide des intensités nettes obtenues avec le programme Graphesp. _____	71
Tableau 3.1 : Conditions d'élaboration des échantillons de la première série. _____	76
Tableau 3.2 : Échantillons galvanisés pour des niveaux d'Al de 0.10%, 0.12%, 0.14% et 0.16%. _____	82
Tableau 3.3 : Conditions d'élaboration des échantillons partiellement recuits. _____	84
Tableau 3.4 : Résumé des observations sur l'effet du niveau d'aluminium et du substrat lors de la galvanisation (3.5 sec d'immersion, T 465°C, sous-saturé en Fe). _____	88
Tableau 3.5 : Type de microstructure en fonction des paramètres opérationnels. _____	92
Tableau 3.6 : Résumé des différents modèles et de nos observations. _____	105
Tableau 3.7 : Matrice des échantillons préparés pour le test de poudrage _____	106
Tableau 3.8 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat IF-Ti. _____	115
Tableau 3.9 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat IF-Ti/Nb _____	116
Tableau 3.10 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat de ULC. _____	116
Tableau 3.11 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat IF-Ti. _____	133

Tableau 3.12 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat IF-Ti/Nb. _____	134
Tableau 3.13 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat ULC. _____	135
Tableau 3.14 : Niveau de fer de la phase $\zeta$ pour les échantillons POL 267 (Ti/Nb - 0.16%Al - 530°C) et POL 381 (ULC - 0.10%Al - 460°C) mesuré par EDS. _____	146
Tableau 3.15 : Continuité de la phase $\Gamma$ . _____	154
Tableau 3.16 : Résistance au poudrage pour les substrats IF-Ti. _____	157
Tableau 3.17 : Résistance au poudrage pour les substrats IF-Ti/Nb. _____	158
Tableau 3.18 : Résistance au poudrage pour les substrats ULC. _____	159
Tableau 3.19 : Résistance au poudrage pour un niveau d'aluminium de 0.10% selon la microstructure. _____	162
Tableau 3.20 : Résumé de l'effet des paramètres d'opération sur la microstructure et la résistance au poudrage. _____	182
Tableau 4.1 : Comparaison des résultats obtenus par analyse d'images entre 10 et 20 photos pour l'échantillon POL 267 F1. _____	194



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Microstructure typique d'un acier galvanisé et allié.	5
Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Zn (Burton et al, 92).	5
Figure 1.3 : Diagramme ternaire Fe-Zn-Al sur lequel sont illustrées les courbes de transformations (Yamaguchi, 79).	12
Figure 1.4 : Microstructures dont la numérotation correspond à celles des différents chemins de diffusion présentés à la figure 1.3 (Yamaguchi, 79).	13
Figure 1.5 : Structures des couches intermétalliques Fe-Zn en fonction du temps, du niveau d'aluminium et de la température du bain.	15
Figure 1.6 : Schéma de la couche $Fe_2Al_5$ (Guttman, 94).	19
Figure 1.7 : Mouvement des interfaces des différentes phases à 300°C (Onishi, 1974).	23
Figure 1.8 : Effet du niveau d'aluminium sur le temps pour obtenir un revêtement moyennement recuit ; épaisseur des revêtements 22.9-25.4 $\mu m$ (Smith, 1972).	25
Figure 1.9 : Schéma de la variation de la morphologie des aciers galvanisés et alliés avec $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$ (Jordan et al, 1994).	28
Figure 1.10 : Schéma de la croissance latérale de la phase $\Gamma$ (Adachi, 95).	29
Figure 1.11 : Modélisation de la séquence de réaction (Simard, 1993).	30
Figure 1.12 : Schéma du poudrage et de l'exfoliation (Urai, 1992).	32
Figure 1.13 : a) Pliage 90° (Kato et al, 1994), b) pliage à 60° en V (Arimura et al, 1995), c) " Double Olsen " (van der Heiden et al, 1994) d) " cup test " (Namakura et al, 1988).	33
Figure 1.14 : a) " Draw bed test " (Kato et al, 1994), b) pliage en U (Arimura et al, 1995), c) " hat channel test " (Urai et al, 1995).	34
Figure 1.15 : a) Relation entre le mode d'exfoliation et la quantité d'exfoliation (Inagaki et al, 1989) b) Mode de déformation et exfoliation (Hashiguchi, 1990).	35
Figure 1.16 : Essai de cisaillement (Kato et al, 1994).	36

Figure 1.17 : a) Relation entre le niveau de fer et le ratio $\zeta/\delta_1$ , b) distribution de la dureté d'un revêtement contenant 11% Fe (Urai et al, 1989).	38
Figure 1.18 : Effet des conditions de galvanisation sur la résistance au poudrage (Urai et al, 1989).	39
Figure 1.19 : Effet du niveau de fer dans le revêtement sur le poudrage (Namakura et al, 1988).	41
Figure 1.20 : Résistance au poudrage en fonction du niveau de fer et de l'épaisseur du revêtement pour des aciers a) AK b) IF (Smith et al, 89).	43
Figure 1.21 : a) Distribution des phases en fonction du niveau de fer ; b) Poudrage en fonction du niveau de fer (Claus, 1995).	45
Figure 1.22 : Schéma du mode de rupture suite à un essai de traction (Sakurai et al, 1992).	46
Figure 2.1 : a) image initiale, b) contours des différentes phases, c) application de la grille de 300 lignes et mesures de l'épaisseur de chaque phase.	63
Figure 2.2 : Schéma d'un diffractomètre (configuration Bragg-Brandano).	66
Figure 2.3 : Schéma des grains de fer arrachés lors de l'essai de cisaillement.	73
Figure 3.1 : Échantillons galvanisés a) 0.12% Al et 0.020% Fe, b) 0.12% Al et 0.045% Fe, c) 0.165% Al et 0.010% Fe, d) 0.165% Al et 0.030% Fe.	77
Figure 3.2 : Revêtements complètement alliés a) 0.12% Al, sous saturé en Fe, b) 0.12%Al, saturé.	79
Figure 3.3 : Échantillons galvanisés et alliés dans un bain de 0.165% Al recuit 13 sec. a) sous-saturé en Fe, b) saturé ; c) 32 sec. sous-saturé, d) 38 sec. saturé.	80
Figure 3.4 : Échantillons galvanisés 3.5 sec.	86
Figure 3.5 : Échantillons de IF-Ti/Nb galvanisés 3.5 sec. (a) 0.10% Al ; (b) 0.12% Al ; (c) 0.14% Al ;(d) 0.16% Al.	87
Figure 3.6 : Microstructure typique d'un échantillon partiellement recuit (Ti, 0.16% Al, 7.5 sec., 446°C).	89
Figure 3.7 : Microstructure présentant un cratère.	91

Figure 3.8 : a) Ti-0.16%Al, 4.5 sec, 455°C, b) Ti-0.14%Al, 4 sec, 462°C. _____	93
Figure 3.9 : a) Ti-0.16%Al, 4.5 sec, 455°C ; b) ULC-0.16%Al, 4 sec, 460°C. _____	94
Figure 3.10 : a)Ti-0.16%Al, 6.5 sec, 445°C ; b)ULC-0.16%Al, 7.5 sec, 475°C. _____	95
Figure 3.11 : a)ULC-0.16%Al, 14 sec, 485°C, b) TN-0.14%Al, 13 sec, 437°C. _____	95
Figure 3.12 : Temps de recuit nécessaire pour obtenir des niveaux de fer entre 8.5 et 11% en fonction des paramètres opérationnels. _____	109
Figure 3.13 : Effet du passage des rayons X à travers la matière (Henry et al, 1951). _	112
Figure 3.14 : Absorption des rayons X $\text{CuK}\alpha_1$ dans les différentes phases pour un angle $\theta$ de 25°. _____	113
Figure 3.15 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti. _____	117
Figure 3.16 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti/Nb. _____	118
Figure 3.17 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat ULC. _____	119
Figure 3.18 : Spectres rayons X des échantillons # POL 267 et 301. _____	121
Figure 3.19 : Relation entre le niveau de fer et le ratio d'intensité de diffraction de $\zeta/\delta_1$ . _____	122
Figure 3.20 : Diffraction des rayons X de la phase à l'interface de l'acier. _____	125
Figure 3.21 : Coupe par ultramicrotomie de l'échantillon # POL 278 _____	127
Figure 3.22 : Profil rayons X de l'échantillon POL 278 (ULC - 0.16%Al - 460°C). _	128
Figure 3.23 : Profil rayons X de l'échantillon POL 381 (ULC - 0.10%Al - 460°C). _	128
Figure 3.24 : Profil rayons X de l'échantillon POL 383 (ULC - 0.10%Al - 530°C). _	129
Figure 3.25 : Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti. _____	136
Figure 3.26 : Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti/Nb. _____	137
Figure 3.27 : Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat ULC. _____	138

Figure 3.28 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat IF-Ti. _____	140
Figure 3.29 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat IF-Ti/Nb. ____	140
Figure 3.30 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat ULC. _____	141
Figure 3.31 : Relation entre le niveau de fer et le ratio d'épaisseur $\zeta/\delta_1$ mesuré par analyse d'images. _____	144
Figure 3.32 : Épaisseur relative de la phase $\delta_p$ en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	148
Figure 3.33 : Épaisseur relative de la phase $\delta_c$ en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	148
Figure 3.34 : Épaisseur de la phase $\Gamma$ en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	149
Figure 3.35 : Microstructures typiques des échantillons a) POL278F2 (ULC - 0.16% Al - 460°C), b) POL381F2 (ULC - 0.10% Al - 460°C). _____	150
Figure 3.36 : Surface des échantillons a) POL278F2, b) POL381F2. _____	150
Figure 3.37 : Nombre de lignes égales à zéro pour la phase $\delta_p$ en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	151
Figure 3.38 : Nombre de lignes égales à zéro pour la phase $\Gamma$ en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	153
Figure 3.39 : Résistance au poudrage en fonction du niveau de fer dans le revêtement. _____	160
Figure 3.40 : Résistance au poudrage pour des niveaux d'aluminium constants de a ) 0.10%, b) 0.12%. _____	165
Figure 3.41 : Résistance au poudrage pour des niveaux d'aluminium constants de a ) 0.14%, b) 0.16%. _____	166
Figure 3.42 : Résistance au poudrage pour une température de a) 460°C, b) 490°C. ____	168
Figure 3.43 : Résistance au poudrage pour une température de 530°C. _____	169
Figure 3.44 : Résistance au poudrage en fonction du ratio $\zeta/\delta_1$ et du niveau de fer. ____	171
Figure 3.45 : Résistance au poudrage en fonction de l'épaisseur de la phase $\Gamma$ et du niveau de fer. _____	172
Figure 3.46 : Résistance au poudrage en fonction de la continuité de la phase $\Gamma$ . _____	173

Figure 3.47 : a) POL 188F1 (9.2% Fe); b) POL 380F1 (14.9% Fe).	177
Figure 3.48 : Particule de fer étudiée en microscopie Auger.	179
Figure 3.49 : Spectre Auger avant décapage de la particule de Fe.	180
Figure 3.50 : Spectre Auger après 15 sec de décapage.	180
Figure 3.51 : Spectre Auger après 45 sec de décapage.	181
Figure 4.1 : Schéma de la disposition des phases.	193

**LISTE DES ANNEXES**

<b>Annexe 1 : Taille et facteur de forme des grains des aciers ULC, IF-Ti et IF-Ti/Nb.</b>	<b>__ 213</b>
<b>Annexe 2 : Plan du poinçon et de la matrice pour l'essai de pliage en V 60°.</b>	<b>_____ 214</b>
<b>Annexe 3 : Vitesse de déformation de la tôle lors de la mise en forme.</b>	<b>_____ 215</b>
<b>Annexe 4 : Routine d'analyse d'images sur Vision 2.1.</b>	<b>_____ 217</b>
<b>Annexe 5 : Calcul de l'épaisseur critique d'absorption pour le fer.</b>	<b>_____ 219</b>

## INTRODUCTION

---

L'utilisation des aciers galvanisés et alliés connaît une grande croissance surtout au niveau du marché de l'automobile. En effet, ces types de revêtements présentent plusieurs avantages par rapport aux aciers galvanisés conventionnels. Les principaux avantages sont : une meilleure résistance à la corrosion, meilleure adhérence de la peinture et augmentation de la vie des électrodes de soudage.

Malgré tous ces avantages, il y a un inconvénient majeur lors de la mise en forme de ces revêtements. En effet, les composés intermétalliques Fe-Zn qui se forment lors du recuit sont fragiles et ont tendance à fissurer et décoller de la surface de l'acier lors de la mise en forme des aciers galvanisés et alliés. Les mécanismes de bris du revêtement sont appelés le poudrage et l'exfoliation. Les problèmes associés au bris du revêtement sont :

- l'acier n'est pas protégé par une couche de zinc à l'endroit où le poudrage se produit
- les particules de revêtement qui se décollent s'accumulent sur les matrices et les poinçons, ce qui introduit de nouveaux défauts sur les pièces suivantes lors de leur mise en forme

L'objectif de ce programme de recherche est la compréhension des paramètres de production qui influencent la microstructure et la résistance au poudrage des aciers galvanisés et alliés. Les paramètres d'opération qui ont été étudiés sont : le niveau d'aluminium dans le bain, la température de recuit de l'acier galvanisé et la nature du substrat.

Afin de comprendre les mécanismes qui influencent la résistance au poudrage, des essais de pliage en V à 60° ont été effectués sur les différents revêtements. La caractérisation

générale des revêtements a été accomplie par l'utilisation de la diffraction des rayons X et aussi par microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse d'images. La caractérisation de la microstructure fine a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission couplé à un système de spectrométrie des rayons X (EDS).

Il s'agit de déterminer quels sont les paramètres d'opération qui offrent une microstructure qui possède une bonne résistance au poudrage. Pour ce faire, nous devons étudier l'effet de chacun des paramètres sur la microstructure. En connaissant ces effets, il est possible de faire la corrélation entre les paramètres d'opération, la microstructure des revêtements et la résistance au poudrage.

Les données obtenues lors de ce projet seront utiles pour les industries qui produisent des aciers galvanisés et alliés. Elles permettront d'établir une fenêtre d'opération en plus de faciliter l'interprétation des problèmes de production.

Le chapitre un est une revue de la littérature. Le chapitre deux présente la méthodologie adoptée pour réaliser ce projet. Le chapitre trois présente les résultats obtenus et une discussion de ces résultats. Nous avons adopté cette combinaison des résultats et de la discussion puisqu'elle permet de comprendre les résultats eux-mêmes mais aussi les relations qui existent entre les différentes sections du chapitre. Le chapitre quatre est une discussion qui porte uniquement sur les méthodes expérimentales puisque les résultats sont analysés dans le chapitre précédent.



### **1.1 INTRODUCTION.**

Ce chapitre a pour objet de faire la lumière sur ce qui s'est fait jusqu'à maintenant par les chercheurs partout à travers le monde. Agathe Simard a fait une très bonne revue de la littérature en ce qui concerne le procédé de fabrication des aciers galvanisés et galvanisés et alliés (Simard, 93). Ce chapitre est divisé en quatre sections principales: effets du substrat, du bain et la température de recuit sur la réaction d'alliage, la cinétique de formation des composés Fe-Zn, effets de la microstructure sur la formabilité et diffraction des rayons X.

### **1.2 DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE DES ÉCHANTILLONS GALVANISÉS ET DES REVÊTEMENTS COMPLÈTEMENT ALLIÉS .**

Le procédé de galvanisation en continu est très utilisé dans l'industrie à cause de ses faibles coûts de production et de sa simplicité (apparente). Pour éviter la formation de composés intermétalliques sur les échantillons galvanisés, les producteurs utilisent des bains de Zn qui contiennent une faible quantité d'aluminium (approximativement 0.18% poids). Cette addition change la cinétique de formation des intermétalliques Fe-Zn puisqu'il y a formation d'une couche inhibitrice  $Fe_2Al_5$  d'une épaisseur de  $\approx 100$  nm. La microstructure d'un revêtement galvanisé est donc une couche inhibitrice de  $Fe_2Al_5$  adjacente au substrat et le zinc pur ( $\eta$ ) au dessus.

Les échantillons galvanisés et alliés ont une microstructure complètement différente. Le cycle thermique qu'ont subi ces échantillons a transformé le zinc pur en phases

intermétalliques Fe-Zn. Les mécanismes de destruction de la couche inhibitrice sont expliqués un peu plus loin dans ce chapitre. Il y a interdiffusion du fer et du zinc pour former ces intermétalliques. Le tableau 1.1 donne la composition et le réseau cristallin des phases intermétalliques (Burton et Perrot, 92).

**Tableau 1.1 : Composition des intermétalliques Fe-Zn.**

Phase	Composition, %pds Zn	Réseau cristallin
$\Gamma$ -FeZn <sub>3</sub>	72 à 75	Cubique centré
$\Gamma'$ -FeZn <sub>4</sub>	78 à 83	Cubique à faces centrées
$\delta_1$ -FeZn <sub>10</sub>	89 à 93	Hexagonal
$\zeta$ -FeZn <sub>13</sub>	94 à 94.8	Monoclinique

La microstructure typique correspond à celle que l'on retrouve à l'équilibre (figure 1.1) :  $\Gamma$  qui se trouve directement au-dessus du substrat (il n'y a plus de couche inhibitrice) suivi de  $\delta_1$  et  $\zeta$  à la surface. Il y a cependant une incertitude pour ce qui est de la phase qui se trouve entre  $\Gamma$  et  $\delta_1$ . Ghoniem et al (1972) ont proposé un diagramme d'équilibre présentant deux morphologie différentes de la phase  $\delta_1$ . La phase riche en fer est nommée  $\delta_k$  et présente une morphologie compacte. L'autre phase s'appelle  $\delta_p$  et présente une morphologie palissade. Cependant, Bastin et al (1976) ont montré qu'il s'agissait d'une seule phase et qu'il n'y avait pas de gradient de concentration abrupte entre ces deux morphologies. Ils ont tout de même admis qu'il y a une différence de morphologie entre la phase  $\delta_1$  riche en fer et pauvre en fer. Il y a une différence de microdureté entre celles-ci mais il n'est pas possible d'expliquer ceci par la texture puisqu'elle est la même pour les deux morphologies.

Lin et al (1995) ont observés qu'au début de l'alliage, cette région était biphasée  $\delta_1 + \Gamma_1$ . En poursuivant le recuit, cette région devint monophasée  $\Gamma_1$ . Selon Adachi et al (1995),

$\delta_1$  monophasé est en contact avec  $\Gamma$  au début de l'alliage et se transforme en  $\Gamma_1$  avec le temps alors de Marder et al (1995) considère qu'il n'y a pas de couches qui contiennent de  $\Gamma_1$ .

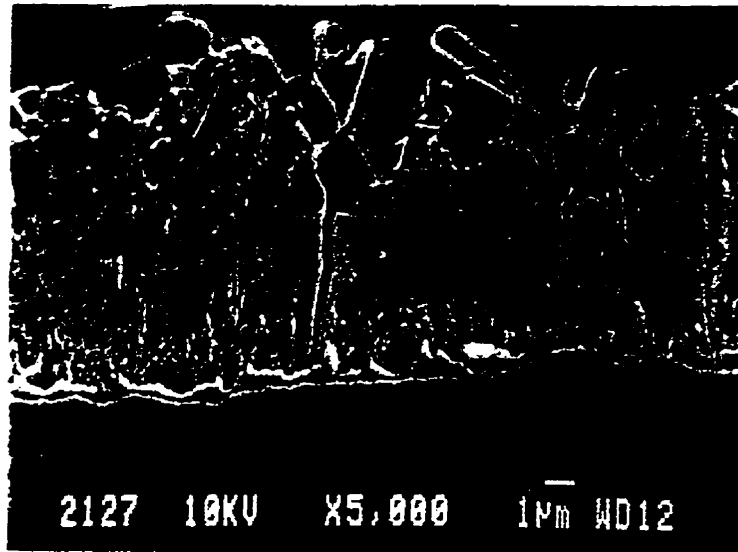


Figure 1.1 : Microstructure typique d'un acier galvanisé et allié.

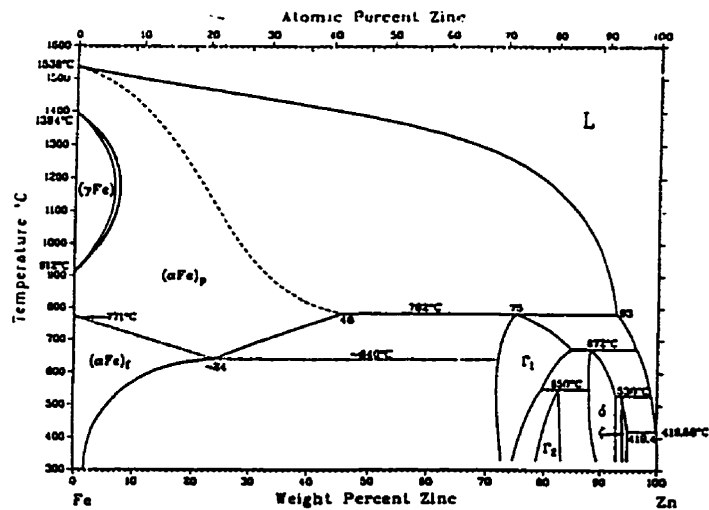


Figure 1.2 : Diagramme d'équilibre binaire Fe-Zn (Burton et al, 92).

### 1.3 CINÉTIQUE DE FORMATION DES INTERMÉTALLIQUES.

Il y a eu beaucoup de travaux qui ont été réalisés sur la cinétique de formation des intermétalliques Fe-Zn dans le bain de galvanisation et lors du recuit. Il serait impossible de citer tous les auteurs qui ont discuté de ce sujet. Il ne sera question que des mécanismes proposés qui semblent les plus intéressants à l'auteur. Les trois sous-sections de ce chapitre sont les parties du procédé les plus importantes dans la compréhension des mécanismes de croissance des phases intermétalliques Fe-Zn.

#### 1.3.1 Bain de zinc sans aluminium.

Lorsqu'il n'y a pas d'aluminium dans le bain, le zinc attaque l'acier très rapidement pour former des composés intermétalliques Fe-Zn. La structure est composée de couches successives qui correspondent à celles que l'on retrouve à l'équilibre. Tel que le montre le diagramme d'équilibre figure 1.2 c'est une fois de plus les phases riches en fer qui sont directement sur le fer soit  $\Gamma$ ,  $\delta$  et  $\zeta$  (Horstmann, 78). Pour des températures de bain qui vont jusqu'à 490°C, il y a formation de couches denses qui adhèrent bien au substrat. Dans ces conditions, la phase  $\delta_1$ , a une structure palissade. Cependant, pour des températures supérieures entre 490°C et 530°C, il n'y a qu'un mince film de  $\delta_1$  compact et la phase  $\zeta$  n'est pas présente même si cette phase est stable au niveau thermodynamique jusqu'à 530°C. Selon Horstmann (1954), il y aurait formation de couches (loose) non adhérentes à ces températures, ce qui empêcherait la formation de la couche  $\zeta$  qui préserve la phase  $\delta_1$ . Puisque la phase  $\zeta$  n'est pas présente, l'équilibre entre la phase  $\delta_1$  et le zinc liquide est modifié et les contraintes présentes dans la phase  $\delta_1$  ne sont plus absorbées ce qui fait que le revêtement se brise et se détache (Hershman, 1967 ; Horstmann et al, 1970 ; Peters et al, 1971). Hershman (1967) a observé pour une gamme de températures de 490 à 515°C une mince couche de  $\Gamma$  sous le  $\delta_1$ .

Le premier composé à se former est  $\zeta$  et par la suite  $\delta_1$  (Cameron et al, 1959). En prolongeant le temps de galvanisation, la phase  $\Gamma$  apparaît. Il y a plusieurs auteurs qui ont mesuré des vitesses de croissance des différentes phases ainsi que de la totalité du revêtement. Il est possible d'utiliser une loi de croissance exponentielle pour représenter la vitesse de croissance des couches intermétalliques :

$$d = ct^n \quad (1.1)$$

où  $d$  est l'épaisseur de la couche,  $t$  le temps d'immersion et  $c$  une valeur de croissance qui caractérise la vitesse de croissance. L'exposant  $n$  est la mesure de la variation de la croissance en fonction du temps. Si  $n = 0.5$ , il s'agit de la loi de croissance parabolique qui est généralement observée lors de croissance contrôlée par diffusion.

Les valeurs obtenues pour les différentes phases intermétalliques sont :  $\delta_1$  ( $n \approx 0.5-0.68$ ),  $\zeta$  ( $n \approx 0.16-0.42$ ) et  $\Gamma$  ( $n \approx 0.1-0.5$ ) (Guttman et al, 1995). Comme nous pouvons le constater, la phase  $\delta_1$  a un taux de croissance plus grand que les deux autres phases et celle-ci croît dans les deux directions au détriment des phases  $\zeta$  et  $\Gamma$ .

Comme le fait remarquer Horstmann (1978), il y a une grande quantité de zinc qui réagit avec peu de fer et si le système était à l'équilibre, il n'y aurait qu'un mélange de cristal de  $\zeta$  et de zinc liquide saturé en fer. Il y a plusieurs mécanismes qui peuvent expliquer les contradictions entre les observations des différents auteurs. Horstmann (1978) propose cinq mécanismes où l'apparition des phases se fait en tendant vers l'équilibre. Pour sa part, Guttman (1994) montre que les enthalpies de formation ( $\Delta H$ ) et que l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) sont très proches et qu'une petite perturbation du système entraîne une modification dans la germination et la croissance des phases Fe-Zn (tableau 1.2).

**Tableau 1.2 : Caractéristiques des composés Fe-Zn (Guttman, 1994).**

Phase	Réseau cristallin	Atomes/cellule	Fe (%pds) 450°C	$\Delta H$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G$ KJ.mol <sup>-1</sup>	Dureté (VPN)
$\eta$ -Zn	hexag	2	<0.03			37
$\zeta$	monocl	28	5-6	-11.7	-2.8	270
$\delta_1$	hexag	551±5	7-12	-11.5	-3.5	450-470
$\Gamma'$	CFC	408	17-19	-11.7	-4.1	510-550
$\Gamma$	CC	52	23-28	-10.9	-4.2	450
$\alpha$ -Fe	CC	2	95			150

### 1.3.2 Bain de zinc contenant de l'aluminium.

#### 1.3.2.1 Formation et bris de la couche inhibitrice Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.

L'aluminium est ajouté au bain de galvanisation afin d'inhiber la formation de composés intermétalliques Fe-Zn. Dans le cas des aciers galvanisés, cela est important puisque ces phases sont fragiles et détériorent les propriétés de mise en forme de ces aciers. Dans le cas des aciers galvanisés et alliés, l'ajout d'aluminium a pour but de retarder l'alliage Fe-Zn jusqu'au recuit afin de contrôler toutes les étapes de l'alliage. Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes qui empêchent la formation des intermétalliques par l'aluminium.

Haughton (1952) a déterminé que l'aluminium diffuse du zinc liquide à l'intérieur de l'acier pour former une couche de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Cette couche protectrice se forme pour des niveaux d'aluminium entre 0.10 et 0.20%. Il est possible d'augmenter l'épaisseur de cette couche, et donc son effet protecteur, en augmentant le niveau d'Al dans le bain. Le mécanisme de formation proposé pour la phase Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> est par une diffusion d'aluminium du zinc liquide jusqu'à l'acier. Cette diffusion causerait une déplétion d'Al et donc une

augmentation du rapport Fe/Al dans le zinc liquide. Cette condition serait favorable à une croissance rapide de régions très alliées (ZAL) qui détruirait la continuité de la couche protectrice en fissurant celle-ci, ce qui exposerait la surface de l'acier à l'attaque par le zinc liquide.

La croissance des intermétalliques Fe-Zn est aussi fonction du type d'acier utilisé. Horstmann (1964) a observé que l'alliage se fait plus lentement sur les aciers effervescents que sur un acier calmé où les éléments d'alliages, spécialement le C sont répartis uniformément sur toute la surface. Comme mécanisme de destruction, il a proposé que la couche initiale de  $Fe_2Al_5$  se transforme en un composé ternaire Fe-Al-Zn qui se transforme par la suite en composé Fe-Zn. Selon Borzillo et al (1969), le rapport Al/Fe du bain de galvanisation joue un rôle très important sur la vitesse de croissance de la couche riche en Al comme le montre le tableau 1.3. Il prétend que les phases riches en Al sont composées de 1) couche mince de  $Fe_2Al_5$  et 2) nodules de phase ternaire. La taille et la fréquence de ces nodules augmente avec la température, le temps d'immersion et le niveau de fer. Ces nodules continuent de croître et coalescent pour former une couche peu adhérente qui décolle et se retrouve dans le bain.

**Tableau 1.3 : Coefficient de croissance de la couche riche en aluminium ( $g^2/m^4/sec$ ) (Borzillo et al, 69).**

Temp. du bain °C	Composition du bain, % poids		
	Niveau de Fe interm.	Bas niveau de fer	
	0.20% Al 0.011 à 0.015% Fe	0.20% Al 0.002 à 0.007% Fe	0.30% Al 0.004 à 0.006% Fe
430	$37.2 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-4}$
450	$47.6 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$
470	$216.1 \times 10^{-4}$	$56.3 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-4}$

La plupart des auteurs sont d'accord pour dire que l'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain augmente le temps d'inhibition. Cependant, il y a un désaccord sur la nature

du revêtement et les mécanismes de formation et de destruction de celui-ci. Ghuman et al (1971) proposent un modèle qui ressemble à celui d'Horstmann mais selon lui, la première couche à se former n'est pas  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  mais un composé Fe-Al-Zn ayant la composition 10-14%Al, 22-25%Fe et 60-65%Zn. Cette couche primaire se transforme avec un temps d'immersion plus long en une autre couche Fe-Al-Zn moins compacte de composition 24-30%Al, 33-36%Fe et 34-40%Zn. En prolongeant encore le temps d'immersion dans le bain, cette couche secondaire s'enrichit en Al et la morphologie de cette couche ressemble à celle du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

L'état de surface de l'acier joue aussi un rôle sur la formation de la couche inhibitrice. En effet, l'aluminium est très réactif avec l'oxygène en particulier et aurait tendance à former des oxydes avec l'oxygène présent. Lin et al [1](1995) ont remarqué la présence d'oxygène proche de l'interface acier-revêtement ainsi que la présence d'Al. Ils supposent qu'il s'agit d'un oxyde d'Al ce qui est en accord avec ce qu'avaient proposés Fellner et al (1982). De plus, ils ont obtenu des clichés de diffraction des électrons qui montrent que la couche inhibitrice n'est pas un composé binaire Fe-Al, Fe-Zn ou Zn-Al connu pour les substrats ELC.

Urednicek et al (1973) et Yamaguchi et al (1979), ont proposé un modèle basé sur un « chemin de diffusion » (diffusion path) isotherme qui peut devenir instable dû à l'existence d'un degré de liberté supplémentaire qui provient de l'aluminium. Ceci rend le front de réaction instable et par conséquent non plan. La cause de ces instabilités serait selon l'auteur, une déplétion en Al à l'interface liquide/solide qui provient de la formation de la couche  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  immédiatement suivi par la phase  $\text{FeAl}_3$ . Cette déplétion change le chemin de diffusion de l'équilibre à un chemin hors équilibre ce qui permet l'apparition des phases  $\delta_1$  et  $\Gamma$  et par la suite,  $\zeta$ . La réaction  $\text{Zn} + \text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn}) \rightarrow \delta_1$  est favorisée afin de diminuer l'énergie libre du système.



Enfin, Guttman et al (1995) prétendent que la couche inhibitrice est composée de  $Fe_2Al_5$  sursaturée en Zn. Cette couche serait composée en réalité d'une couche inférieure (grains équiaxes de 60 nm) et d'une couche supérieure (grains « pancake » de 300-600 nm). Le mécanisme de destruction correspond à celui de Hisamatsu (1989) où le zinc pénètre dans la couche inhibitrice par les joints de grains et réagit par la suite avec l'acier d'une façon très violente (zone alliée localement, ZAL). Contrairement à Urednicek (1973), la cause de l'instabilité est un enrichissement en Zn dans la phase  $Fe_2Al_5$  et à l'interface substrat/ $Fe_2Al_5$ . De plus, il n'a pas observé la réduction des oxydes par l'aluminium dans une période de temps raisonnable ce qui invalide le mécanisme d'oxydation.

### **1.3.2.2 Formation des intermétalliques Fe-Zn dans le bain contenant de l'aluminium.**

Il a été démontré dans la section précédente que l'inhibition n'est que transitoire. Si la tôle est immergée pendant une période de temps suffisante, il y a bris de la couche inhibitrice et attaque de l'acier par le zinc liquide. Tel que mentionné dans la section de la formation et destruction de la couche Fe-Al, il y a plusieurs mécanismes de bris de l'inhibition qui sont fonction du niveau d'aluminium dans le bain, la température du bain et la nature du substrat.

#### **1.3.2.2.1 Bain contenant 0.12%Al et moins.**

Ghuman et al (1971) ont observé les mêmes structures  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$  pour un temps d'immersion de 3 sec. pour un bain contenant 0.10% Al ainsi que Haughton (1953) pour un bain contenant 0.05%Al. Ce dernier a remarqué que pour un bain contenant 0.10%Al (sous-saturé en fer), il y a peu d'intermétalliques à l'exception de quelques ZAL et de

cristaux angulaires qui se forment à la surface de la couche inhibitrice. Cependant, lorsque le bain est saturé en fer, la totalité du revêtement est alliée. Pour des concentrations de 0.03 à 0.06%Al, Yamaguchi et al (1979) n'ont pas observé la couche  $Fe_2Al_3$ . Ils utilisent le principe des chemins de diffusion proposé par Urednicek et al (1973) illustré à la figure 1.3. Le chemin qu'ils proposent avec une augmentation du temps d'immersion est (4-2)→(4-3)→(4-2)→(5-1)→(5-2)→(5-3) ce qui implique qu'il n'y a pas de formation de la couche inhibitrice  $Fe_2Al_3$ . Les microstructures associées aux chemins parcourus sont présentées à la figure 1.4.

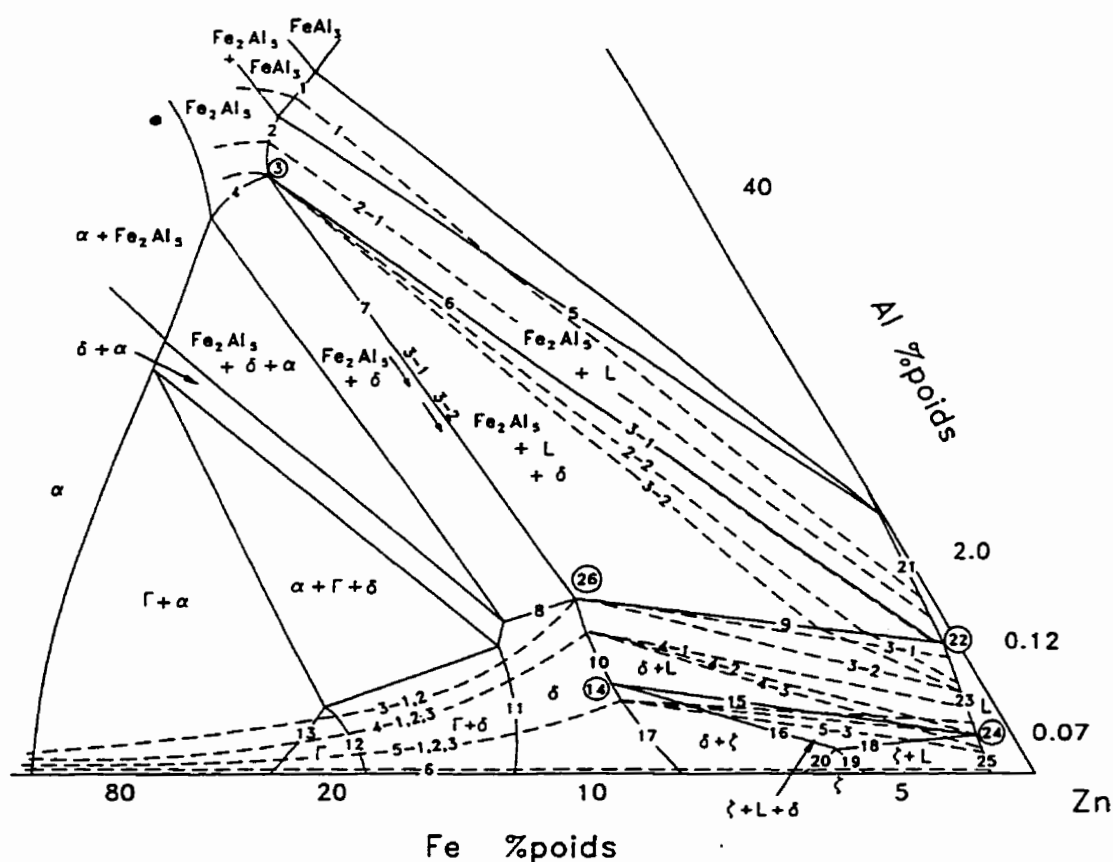
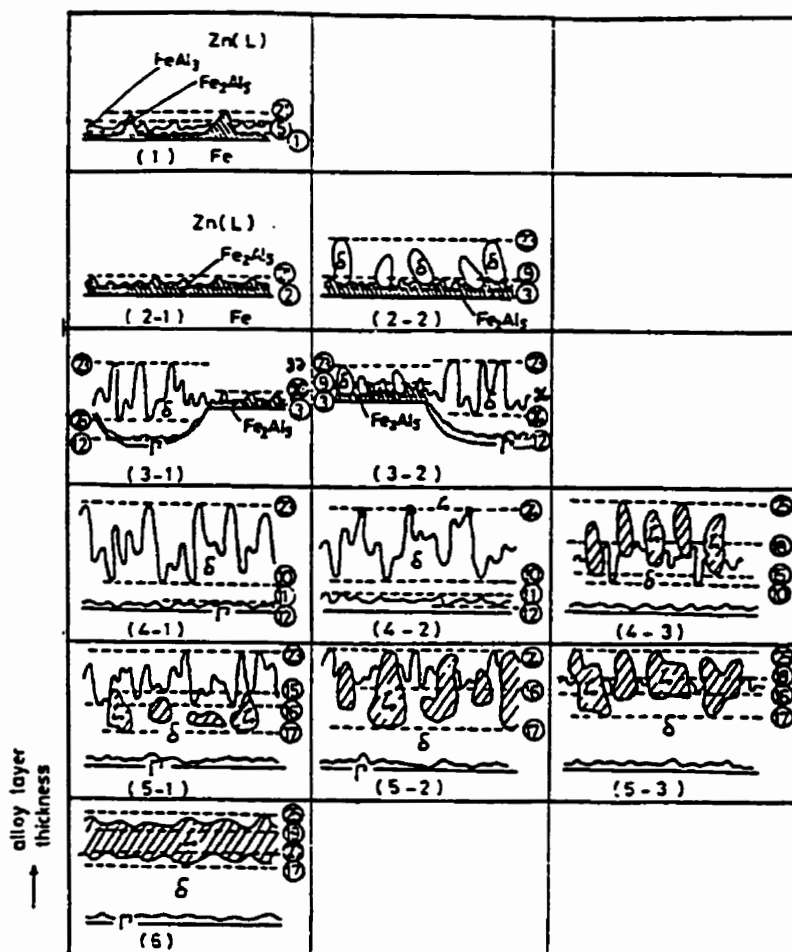


Figure 1.3 : Diagramme ternaire Fe-Zn-Al sur lequel sont illustrées les courbes de transformations (Yamaguchi, 79).



**Figure 1.4 : Microstructures dont la numérotation correspond à celles des différents chemins de diffusion présentés à la figure 1.3 (Yamaguchi, 79).**

Pour des températures inférieures à 485°C et des niveaux d'aluminium dans le bain entre 0.03 et 0.10%, Horstmann (1978) a observé que le premier composé à se former est une mince couche de  $\delta_1$ . Celle-ci ne croît pas au cours de la réaction mais se brise localement ce qui permet la croissance de la phase  $\zeta$ . Ces cristaux de  $\zeta$  coalescent et forment la couche dense des composés Fe-Zn qui consiste en  $\delta_1$  avec  $\zeta$  au-dessus. Il a montré que l'effet d'inhibition et de la microstructure qui en résulte est fonction du niveau d'aluminium dans le bain et de la température du bain (figure 1.5). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Kiusalaas et al (1989). Ils disent qu'il n'y a pas d'effet d'inhibition et que les phases  $\delta_1$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se forment simultanément pour un bain de 0.12% Al.

Les deux mécanismes primaires de formation des intermétalliques Fe-Zn seraient la formation de  $\zeta$  colonnaire et les ZAL (Inagaki et al, 1992). Ils n'ont pas observé de composés intermétalliques Fe-Al pour des bains contenant de 0.04 à 0.12%Al. De plus, l'apparition des ZAL diminue en augmentant le niveau d'aluminium et en diminuant la température du bain de zinc liquide. La structure des ZAL serait  $\Gamma$  en contact avec l'acier,  $\delta_1$  et  $\zeta$ .

Guttmann (1994) a remarqué qu'il y avait une couche inhibitrice qui se formait pour des niveaux d'aluminium aussi bas que 0.05% Al ce qui implique que la formation d'une couche inhibitrice métastable se faisait très rapidement. Ceci s'explique par le fait qu'il y a une plus grande affinité du fer pour l'aluminium. Selon l'auteur :

- un faible niveau d'aluminium pourrait accélérer la réaction Fe-Zn à cause de l'interface métastable qui serait déstabilisée par l'aluminium, ce qui permettrait aux intermétalliques Fe-Zn de croître
- l'effet d'inhibition apparaît pour des niveaux plus bas que 0.12%Al ce qui indiquerait une inversion de la compétition entre Fe-Al et Fe-Zn

- la concentration critique d'aluminium pour une période d'incubation nulle augmente avec la température

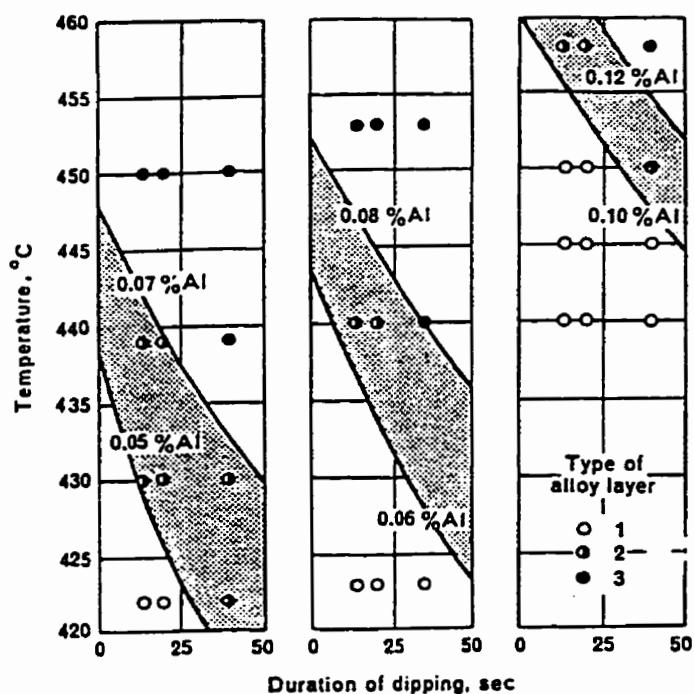


Figure 1.5 : Structures des couches intermétalliques Fe-Zn en fonction du temps, du niveau d'aluminium et de la température du bain.

#### 1.3.2.2.2 Bain contenant plus de 0.12% d'aluminium.

Les travaux de Ghuman et al (1971) pour un bain contenant 0.25% Al à 450°C montrent qu'il y a formation de la structure à l'interface et la phase  $\eta$  pour un temps d'immersion de 3 sec. Le composé qui inhibe la réaction selon ces auteurs serait un composé ternaire Fe-Al-Zn (non pas  $Fe_2Al_5$ ) tel que décrit dans la section 1.3.2.1. Haughton (1953) a observé que la croissance des couches intermétalliques dans un bain contenant 0.20%Al était similaire à celle d'un bain de 0.10%Al (section précédente). Les ZAL ont tendance à apparaître aux joints de grain de l'acier. La fréquence des ZAL est plus faible avec des

niveaux d'aluminium plus élevés. Lorsqu'il y a des ZAL, celles-ci sont plus profondes dans l'acier et couvrent une plus petite surface qu'à 0.10%Al. Dans le cas des bains saturés en fer, les attaques semblaient plus superficielles.

L'équilibre entre le  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et le zinc liquide se produit dans les environs de 0.10 à 4.0%Al (Horstmann, 1978). Une structure continue de cristaux « needle-shaped » se forme à la surface mais lorsque la couche  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  est plus épaisse, elle a tendance à se briser localement et il y a formation de ZAL, particulièrement si le niveau d'aluminium est plus élevé et que le temps d'immersion est plus long. De plus, des résidus de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  peuvent être observés entre les ZAL. Avec un temps d'immersion encore plus long, les ZAL croissent jusqu'à ce qu'elles couvrent toute la surface de l'acier. Par la suite, la microstructure consiste en une mince phase de  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$  en surface.

Selon Yamaguchi et al (1979), l'équilibre entre  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et le zinc liquide se produit à 0.12%Al dans le bain (figure 1.3). Ils ont proposé deux chemins dans la gamme de composition 0.10 à 0.15%Al et de 0.15 à 0.30%Al. La morphologie de l'alliage change dans le premier cas de la façon suivante : (2-2)→(3-2)→(4-2)→(5-1)→(5-2). Il y a formation d'une couche de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  suivie d'une déplétion d'aluminium à l'interface du liquide. Dans le deuxième cas, la morphologie change de (1)→(2-1)→(3-1)→(4-1)→(5-1). Les auteurs donnent la même raison pour le changement des chemins de diffusion soit une déplétion d'aluminium à l'interface liquide  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

Nishimoto et al (1986) ont observé trois types de morphologie qui se développaient lors de la galvanisation. Il s'agit des ZAL (type-1), structure granulaire fine (type-2) et une structure « pillar-like » (type-3). En utilisant la technique Mössbauer, ils ont identifié les phases présentes dans chaque type de morphologies :  $\zeta$  et  $\delta_1$  qui contiennent de l'aluminium pour le type-1 et le type 3 alors qu'il s'agit de  $\delta_1$  qui contient de l'aluminium pour le type-2. Ils ont proposé un mécanisme de formation des ZAL. Ils croient que

l'activité aux joints de grain est plus grande qu'à l'intérieur des grains. La déplétion d'aluminium se fera donc préférentiellement aux joints de grain. Cette déplétion favorise la formation de la phase  $\delta_1$  et le germe pénètre rapidement au travers de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Par la suite, la phase  $\zeta$  croît rapidement alors que les germes  $\delta_1$  commencent à se former à l'intérieur des grains. La dernière étape consiste en la coalescence des différentes ZAL.

Kiusalaas et al (1989) n'ont pas observé de couches continues d'intermétalliques Fe-Zn à 0.16 et 0.20% Al mais plutôt des cristaux isolés et des ZAL. Le tableau 1.4 résume les observations qu'ils ont effectués. Ce qui est étonnant dans ces résultats c'est qu'à 0.16%Al, il faut 7 secondes pour que l'inhibition soit complète et 5 secondes à 0.20%Al. Il y a donc une période de « pré-inhibition » qui est fonction du niveau d'aluminium où il y a formation d'une couche inhibitrice et  $\delta$  métastable. La cinétique de formation des différents types d'intermétalliques détermine la proportion des phases au début de l'alliage. Par la suite, il y a dissolution de la phase  $\delta$  métastable et il ne reste plus que la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Plus les ZAL ont eu le temps de croître, plus il faut de temps pour les dissoudre. Le mécanisme proposé pour la formation des ZAL est donc une formation rapide de ceux-ci en même temps que le  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  suivi d'une croissance rapide avant d'atteindre le stade de réaction stable. Kiusalaas et al (1989) ont montré que l'hypothèse de Nishimoto et al (1986) n'est pas valide puisque les ZAL peuvent être évitées en prolongeant le temps d'immersion. En effet, en prolongeant le temps d'immersion, le phénomène de déplétion devrait s'amplifier mais au contraire, il disparaît.

**Tableau 1.4 : Formation des intermétalliques Fe-Zn à la surface de l'acier pour des échantillons galvanisés. C= couche continue, I= cristaux isolés ou ZAL, N= pas de cristaux. (Kiusalaas, 1989).**

Temps d'immersion (s)	Niveau d'aluminium (pourcentage poids)		
	0.12	0.16	0.20
3	C	I	I
5	C	I	N
7	C	N	N
10	C	N	N

Lorsque le composé Fe-Al se forme, la germination de la phase  $\zeta$  semble se faire à l'interface liquide solide (Inagaki et al, 1992). En effet, il y a un enrichissement en aluminium qui est détecté dans la partie inférieure du cristal  $\zeta$ . Les mécanismes d'apparition proposés sont soit une transformation locale du composé Fe-Al ou des inhomogénéités dans la phase Fe-Al. La croissance de la phase serait contrôlée par diffusion à l'état solide et avec la progression de la réaction, il y aurait formation des composés  $\delta_1$  et  $\Gamma$ . Pour ce qui est de la formation des ZAL, il utilise le modèle proposé par Nishimoto et Hisamatsu.

Le mécanisme de destruction de la couche inhibitrice proposé par Nishimoto ne décrit pas très bien ce qui se passe en réalité. Hisamatsu (1989) a réalisé une expérience où une couche de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur était déposée sur l'acier avant d'être immergée dans un bain de galvanisation contenant 0.16%Al. Après une période de 30 minutes, cette couche était brisée et il y avait présence de ZAL. Ces derniers ont observé que le zinc diffuse au travers de la couche inhibitrice et forme des ZAL qui détruisent la couche inhibitrice. Guttman (1994) va plus loin dans le phénomène de diffusion du zinc et/ou du fer au travers de la couche inhibitrice. Il y aurait une compétition entre la croissance



de la couche inhibitrice et la diffusion intergranulaire du zinc au travers de celle-ci jusqu'à l'acier. Ce zinc réagit avec l'acier pour former des intermétalliques Fe-Zn à l'interface  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Puisque  $D_{\text{Zn}} > D_{\text{Fe}}$  dans la couche inhibitrice, cette dernière finit toujours par être détruite. Ces observations semblent contradictoires avec celles des autres auteurs puisque ceux-ci pensent qu'il s'agit d'une déplétion en aluminium qui est la cause des instabilités de la couche inhibitrice alors que Guttman propose comme modèle de déstabilisation, la diffusion du zinc au travers de cette couche. Le fait que les autres auteurs aient observé que les ZAL se produisent préférentiellement aux joints de grains de l'acier est en accord avec le modèle de diffusion aux joints de grain du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  proposé par Guttman. En effet, ceux-ci ont observé une texture dans la couche inhibitrice. Les joints de grains de l'acier ne sont donc pas directement responsables de la formation des ZAL. Ils favorisent la formation de joints de grains ayant un grand angle entre les différentes colonies de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  où la diffusion du zinc est plus rapide. Un autre mécanisme de diffusion accéléré proposé par Guttman est la diffusion à l'interface des oxydes et de la couche inhibitrice (figure 1.6).

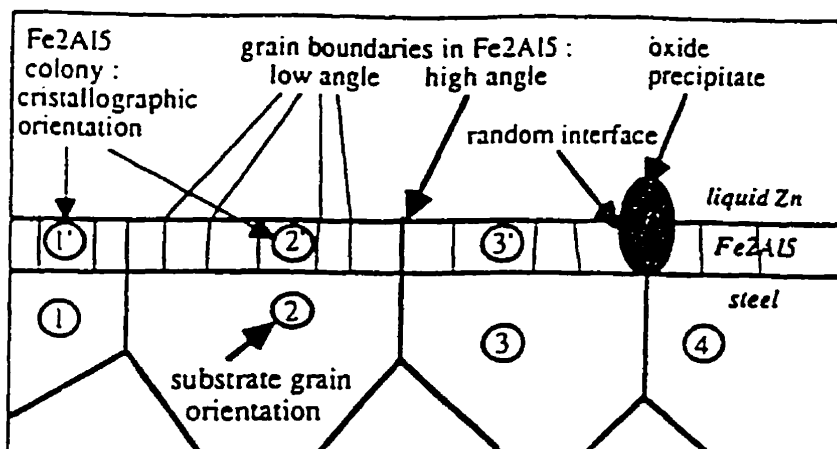


Figure 1.6 : Schéma de la couche  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (Guttman, 94).

### **1.3.3 Effet du substrat sur la formation des intermétalliques .**

Les substrats ont une influence importante dans la formation des couches intermétalliques. Certains types de substrats comme les aciers bas carbone (LC) et les aciers rephosphorés (Nishimoto et al, 1986 ; Marder et al, 1995) ralentissent la formation des phases Fe-Zn lors du recuit alors que d'autres substrats (IF-Ti, IF-Ti/Nb) accélèrent la formation de ces composés (Guttmann et al, 1995 ; Nishimoto et al, 1986). Ce sont les différents éléments ajoutés lors de l'élaboration de ces aciers qui changent les caractéristiques de formation des intermétalliques.

#### **1.3.3.1 Niveau de carbone et d'azote dans le substrat.**

La réactivité des aciers est fonction des éléments d'addition que l'on retrouve dans ceux-ci. Parfois, les éléments d'addition changent localement la concentration de carbone et d'azote libre. Nishimoto et al (1986) ont montré que le carbone en solution solide inhibe la formation des ZAL. A la suite du recuit d'un acier, il y a généralement ségrégation du carbone aux joints de grains de l'acier lors du refroidissement. Cette ségrégation semble responsable de la diminution de l'énergie libre totale aux joints de grain qui inhibe par la suite la formation des ZAL. Shewmon et al (1986) ont de plus observé une diffusion accélérée du zinc par les joints de grains de ferrite. Comme on vient de le voir, le carbone en solution solide joue un rôle important dans la croissance des phases intermétalliques.

Smith et al (1972) ont remarqué que l'azote libre dans l'acier influence la stabilité de la couche inhibitrice. En effet, en étudiant la réaction entre un acier contenant de l'azote libre et un acier dénitruré, ils ont observé que la réaction d'alliage se produisait plus rapidement sur l'acier dénitruré. L'azote libre joue donc un rôle d'inhibiteur.

### **1.3.3.2 Addition de Ti dans le substrat.**

Les aciers IF (interstitial free) sont des aciers calmés au titane. Selon Nishimoto et al (1986) et Hisamatsu (1989), le titane rend l'acier plus réactif lors de la galvanisation de la tôle et du recuit subséquent et conduit à des zones alliées localement ZAL (outbursts). Cet effet serait dû aux joints de grains plus énergétiques puisqu'ils contiennent moins d'impuretés comme le carbone et l'azote qui ont précipités sous forme de TiC et TiN. Guttmann et al (1995) ont étudié l'effet du Ti en excès avec des températures de rosée différentes afin de déterminer l'effet de l'état d'oxydation de surface sur la formation des ZAL mais puisqu'il n'y a pas de signe d'oxydation majeure impliquant le Ti, il s'agit d'un autre mécanisme.

### **1.3.3.3 Addition de Nb dans le substrat.**

L'addition de niobium réduit l'inhibition du carbone en solution par une précipitation de carbure de niobium. La microstructure des revêtements est principalement constituée de ZAL et d'une structure granulaire fine Nishimoto et al (1986) et Guttmann et al (1995).

### **1.3.3.4 Autres éléments d'addition.**

Les éléments comme (Mn, Si, Al, P) ont tendance à s'accumuler à la surface de l'acier en fonction du potentiel oxydant de l'atmosphère du four (Guttmann et al, 1995). Toujours selon Guttmann, une addition de 0.1 % P inhibe la formation des ZAL. L'effet du P peut être expliqué par une protection des joints de grains du  $Fe_2Al_5$  ou de ceux du substrat ou les deux. Des ZAL ont été observés par Maschek et al (1995) mais le nombre des ZAL diminue en augmentant la température de recuit Coffin et al (1995). Selon tous les auteurs, le P retarde l'apparition des phases intermétalliques Fe-Zn dans le bain de

galvanisation et lors du recuit. Lin et al [2](1995) ont observé que la phase qui se trouvait directement sur l'acier était la phase  $\Gamma_1$  et non la phase  $\Gamma$  tel qu'observé pour les substrats IF. La ségrégation du P favorise la germination de  $\Gamma_1$  et non  $\Gamma$ . Cette phase  $\Gamma_1$  offre une meilleure résistance au cisaillement mais pour des échantillons ayant le même niveau de fer dans le revêtement que des échantillons IF, ceci devient un inconvénient puisqu'il y a formation d'une phase  $\delta_1$  plus riche en fer et donc plus fragile. Toujours selon ces auteurs, les joints de grains du fer ont une influence mineure dans l'effet inhibiteur du P. Selon Toki et al (1994) et van Kesveld et al (1995), la pénétration du Zn par les joints de grains du fer est limitée par l'effet combiné de la précipitation du TiFeP et des atomes interstitiels.

Le silicium retarde la formation des intermétalliques Fe-Zn en empêchant le zinc de pénétrer aux joints de grains (Hirose et al, 1980 ; Abe et al, 1985). De plus, le Si est à l'origine d'une microstructure basaltique, effet Sandelin (Nishimoto et al, 1986 ; Foct et al, 1994).

#### **1.3.4 Formation des intermétalliques Fe-Zn lors du recuit.**

Les aciers galvanisés et alliés sont des aciers qui ont été galvanisés et qui subissent un recuit dans un four afin d'obtenir un revêtement allié ayant les différentes couches intermétalliques Fe-Zn. La section précédente nous a montré que le niveau d'aluminium dans le bain et le type de substrat jouent un très grand rôle sur les mécanismes de croissance et la vitesse de croissance des différentes phases intermétalliques Fe-Zn.

Avant d'aborder les aciers galvanisés et alliés produits en continu, il est important de discuter des travaux de Onishi (1974). Ils ont étudié le couple de diffusion Fe-Zn pour des échantillons électrogalvanisés et recuits par la suite. Les recuits étaient effectués à

des températures inférieures au point de fusion du zinc (300, 380 et 410°C). Le mouvement des interfaces des différentes phases intermétalliques est présenté à la figure 1.7.

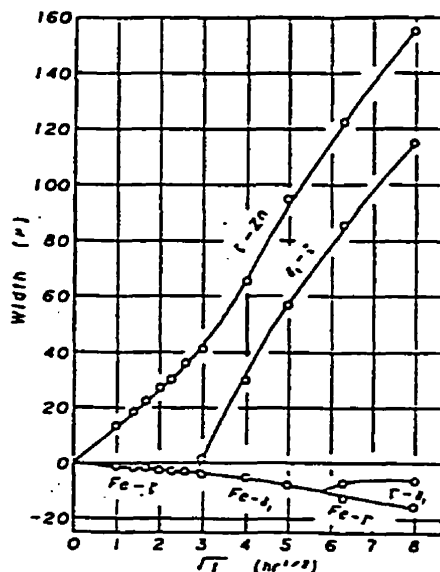


Figure 1.7 : Mouvement des interfaces des différentes phases à 300°C (Onishi, 1974).

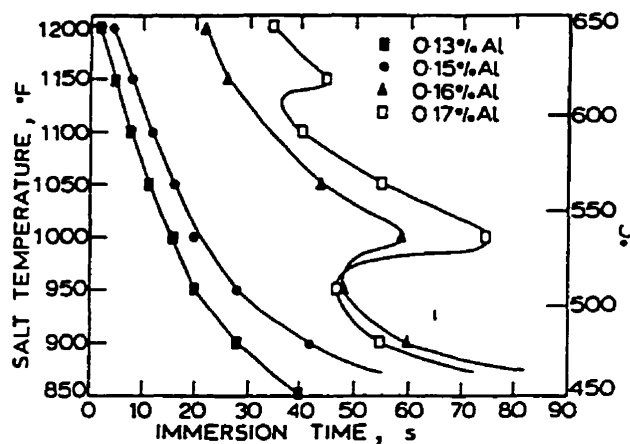
Ce que cette figure nous révèle c'est que la première phase à se former est  $\zeta$ . Afin de mesurer le déplacement de l'interface et l'effet Kirkendall, les auteurs ont utilisé un marqueur de molybdène. L'interface  $\zeta$ -Zn se déplace vers la surface du revêtement beaucoup plus rapidement que l'interface  $\zeta$ -Fe et la vitesse de croissance est parabolique. Par la suite, la phase  $\delta_1$  palissade apparaît et le mouvement des interfaces est semblable à celui de  $\zeta$ . Il faut noter que la phase  $\delta_1$  croît plus rapidement que la phase  $\zeta$  ce qui fait que cette dernière est consommée par  $\delta_1$ . Suite à l'apparition de la phase  $\Gamma$ , la croissance de la phase  $\delta_1$  est très rapide. Le mouvement de l'interface  $\Gamma$ /acier se fait dans la direction de l'acier. Les dernières phases à apparaître sont  $\Gamma_1$  et une autre structure  $\delta_1$  compacte. Les taux de croissance pour l'ensemble des phases qui constituent le

revêtement et pour les phases individuelles sont : 0.43 (revêtement), 0.49 ( $\delta_1$ ), 0.36 ( $\zeta$ ) et 0.23 ( $\Gamma$ ).

Faderl et al (1992) ont réalisé le même type d'expérience pour des aciers bas carbone (LC) et IF à des températures de recuit de 390 et 440°C. L'augmentation du niveau de fer dans le revêtement concorde très bien avec le modèle exponentiel. La vitesse d'alliage est un peu plus rapide pour l'échantillon IF que LC dû à une plus grande réactivité du substrat IF. Due à la grande vitesse de réaction, le zinc n'a pas le temps de devenir liquide avant que l'alliage soit complet et il s'agit donc d'un couple de diffusion solide/solide. La croissance est homogène sur toute la surface au niveau micro et macroscopique. De plus, il n'a pas de ZAL. La particularité de ces essais est qu'il n'y a pas de couche inhibitrice à l'interface acier/Zn pour les échantillons électro galvanisés. Ceci démontre que l'aluminium joue un rôle important sur la germination et la croissance des phases lors du recuit d'un acier galvanisé dans un bain contenant de l'aluminium. En effet, les ZAL sont généralement observées lors de la croissance des phases intermétalliques Fe-Zn lorsque les échantillons sont préparés dans un bain de galvanisation en continu. Puisque ce type de morphologie n'est pas retrouvé lors de la croissance des phases intermétalliques provenant d'un échantillon électro galvanisé qui ne contient pas d'aluminium, le mécanisme de croissance des phases doit être complètement différent. Une autre différence fondamentale entre les essais présentés ci-haut et les échantillons galvanisés et alliés en continu est que dans le premier cas, la réaction se fait à l'état solide alors que la réaction dans le second cas se fait à l'état liquide. Les coefficients de diffusion sont complètement différents ainsi que le type de croissance des couches intermétalliques.

Les premiers aciers qui ont été étudiés pour les aciers galvanisés et alliés sont les aciers calmés à l'aluminium et effervescents. Smith et al (1972) ont étudié l'effet du substrat, le niveau d'aluminium dans le bain (0.13%, 0.15%, 0.16%, 0.17%Al), le temps (1 à 100 s)

et la température de recuit (450 à 650°C) ainsi que l'épaisseur du revêtement sur la cinétique de formation de l'alliage. Les recuits étaient réalisés dans un bain de sel fondu à 460°C. Une augmentation du niveau d'aluminium, une diminution de la température de recuit, un revêtement plus épais et une température d'immersion élevée lors de la galvanisation ralentissent la formation d'un revêtement moyennement allié (dès que la phase  $\eta$  a disparu). Pour des niveaux d'aluminium de 0.13% et 0.16%, le temps nécessaire pour obtenir un revêtement moyennement allié se comporte d'une façon monotone mais il y a une discontinuité pour des niveaux supérieurs ou égaux à 0.16%Al comme le montre la figure 1.8.



**Figure 1.8 : Effet du niveau d'aluminium sur le temps pour obtenir un revêtement moyennement recuit ; épaisseur des revêtements 22.9-25.4  $\mu\text{m}$  (Smith, 1972).**

Cette discontinuité se produit à environ 510°C, ce qui correspond au point péritectique de la phase  $\zeta$ . La phase  $\zeta$  n'étant plus stable à cette température, la cinétique de formation des intermétalliques est complètement modifiée. A plus basse température, la phase  $\zeta$  se forme en premier alors qu'à haute température, c'est  $\delta_1$ . Par conséquent, il faut plus de temps pour allier le revêtement. La raison pour laquelle ces discontinuités ne sont pas observées pour des faibles niveaux d'aluminium est qu'à basse température de recuit, les échantillons produits pour des bains contenant  $\leq 0.15\% \text{Al}$  contiennent plus de

cristaux de la phase  $\delta_1$ . La plus faible concentration de cristaux de  $\zeta$  et les temps de recuit plus courts font en sorte qu'il n'est pas possible de voir ces discontinuités pour de faibles teneurs en aluminium.

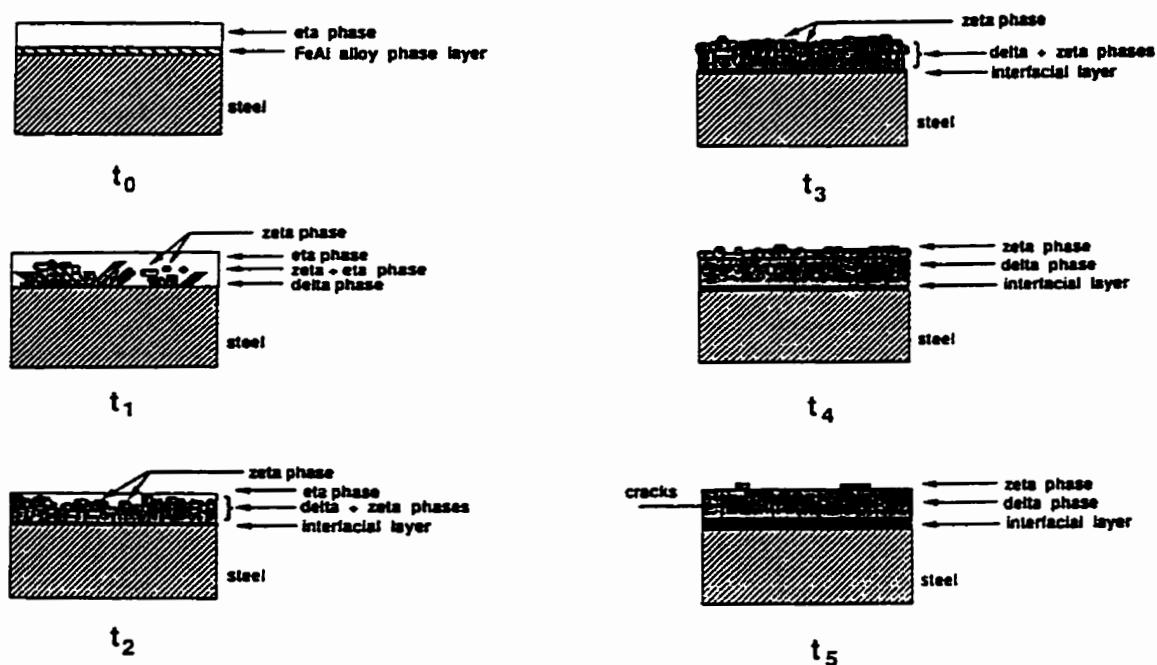
Cependant, Mercer (1992) n'a pas observé ces discontinuités pour des aciers : AK, LCP et IF-Ti. Il a observé qu'une augmentation de la température d'alliage, augmente la vitesse de réaction. De plus, la vitesse de croissance sur ces aciers augmente de la façon suivante : LCP, AK et IF-Ti (les différences sont expliquées par Nishimoto et al, 1986). La séquence de formation des phases intermétalliques est l'apparition initiale de la phase  $\zeta$ . Par la suite, des ZAL constituées de  $\delta_1$  croissent et coalescent pour former une couche continue de  $\delta_1$  avec  $\zeta$  au-dessus. Lorsque la phase  $\delta_1$  est continue, la phase  $\Gamma$  se forme à l'interface acier/ $\delta_1$ .

La formation de l'alliage est expliquée par la croissance, lors du recuit, des germes qui apparaissent lors de la galvanisation (Inagaki et al, 1992). Le processus serait une formation de  $\zeta$  basaltique pour une température inférieure à 490°C suivie par l'apparition des ZAL qui génère les phases  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$  (ces phases sont toutes comprises dans les ZAL et la phase  $\Gamma$  apparaît dès le début contrairement à ce qu'a observé Mercer, 1992). A plus haute température la phase  $\zeta$  est inhibée. La croissance de la phase  $\Gamma$  est beaucoup plus rapide sur un substrat de IF-Ti que dans le cas d'un acier AK. Ceci s'explique par le fait que la germination des ZAL se fait plus rapidement sur les aciers IF-Ti.

Dans le cas des aciers galvanisés et alliés, l'alliage du revêtement se ferait par diffusion du fer à travers la couche Fe-Al (Isobe, 1992). Ce fer réagirait avec le zinc pour former la phase  $\delta_1$  qui dissolverait la couche Fe-Al. Les premières phases à apparaître seraient à 460°C la phase  $\zeta$  et à 490°C  $\delta_1$ . Ces observations n'expliquent pas la présence des ZAL et sont contraires à tout ce qui se trouve dans la littérature quant aux coefficients de diffusion entre le fer et le zinc à travers la couche Fe-Al (Guttmann, 1994).



Jordan et al (1994) ont étudié la croissance des phases sur un substrat IF-Ti avec des niveaux d'aluminium dans le bain de 0.10 et 0.15% et saturé en fer. Ils n'ont pas observé la formation de ZAL pour un niveau d'aluminium de 0.10% Al mais par contre, ils ont noté la présence de cratères dans certaines régions. Les auteurs n'étaient pas en mesure de proposer un modèle pour la formation de ces cratères. A 0.15% Al, les ZAL font leur apparition. Le mécanisme expliquant la croissance non uniforme des intermétalliques Fe-Zn est basé sur les instabilités à l'interface Fe-Al causées par les impuretés dans le bain ou dans l'acier. La première phase à apparaître serait  $\delta_1$  à l'interface acier/revêtement. Les ZAL peuvent aussi se former et entraîner la croissance rapide de la phase  $\delta_1$  et  $\Gamma$ . La phase  $\zeta$  se formerait lors du refroidissement. Le modèle de développement est présenté à la figure 1.9. Comme le montre la figure 1.9, en poursuivant le recuit, la phase  $\delta_1$  croît par diffusion du fer et la phase  $\zeta$  qui s'était formée au début se transforme en  $\delta_1$  par un front de diffusion qui se poursuit jusqu'à la surface du revêtement. Lors de la croissance de la phase  $\delta_1$ , la phase  $\Gamma$  se forme à l'interface acier/ $\delta_1$ . Cette dernière cesse de croître lorsqu'elle atteint une épaisseur de  $\approx 1 \mu\text{m}$ . La phase  $\zeta$  est poussée jusqu'à la surface de l'acier et la phase  $\delta_1$  s'enrichit en fer. Lorsque la phase  $\delta_1$  atteint la surface du revêtement, la phase  $\Gamma$  se remet à croître au dépend de la phase  $\delta_1$ . C'est à partir de ce moment que la croissance se fait par diffusion plane solide-solide. Ils ont observé qu'après un alliage complet du revêtement, il y a formation de fissures dans la phase  $\delta_1$  selon l'axe colonnaire. Ces travaux montrent des phénomènes très intéressants mais il ne s'agit pas d'échantillons galvanisés et alliés en continu. Les échantillons étudiés ont été galvanisés puis solidifiés. Le recuit s'est effectué dans un microscope environnemental ce qui implique que le zinc était solide lors de la montée en température. Ceci ne correspond pas aux conditions observées lors de la production d'échantillons galvanisés et alliés où le zinc est encore à l'état liquide lorsque le recuit commence.



**Figure 1.9 : Schéma de la variation de la morphologie des aciers galvanisés et alliés avec  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$  (Jordan et al, 1994).**

Certains auteurs ont utilisé une technique de caractérisation très puissante qui est la microscopie électronique en transmission (MET) pour étudier l'évolution des phases lors du recuit. Adachi et al (1995) ont étudié des échantillons galvanisés et alliés pour des substrats de Ti et un bain de zinc contenant 0.10% Al. L'évolution de la microstructure correspond à celle observée par Inagaki et al (1992). Selon les auteurs, la formation des ZAL est liée à la dépendance de coefficient d'interdiffusion Fe/Zn en fonction de l'orientation des grains du substrat. De plus, lorsqu'il y a plus de 11% de fer dans le revêtement, la phase  $\Gamma_1$  se forme à l'interface  $\Gamma/\delta_1$ . Ce qui est le plus intéressant de leur étude est le mécanisme de croissance de la phase  $\Gamma$ . A l'aide du MET, ils ont remarqué la présence de « rebord » (ledges) à l'interface  $\Gamma/\alpha$ -Fe. Ces rebords montrent que la

croissance de la phase  $\Gamma$  est latérale (croissance 2D) (figure 1.10). C'est un des facteurs qui explique que l'interface  $\alpha$ -Fe/ $\Gamma$  ou  $\alpha$ -Fe/Zn influence la diffusion  $\alpha$ -Fe/Zn.

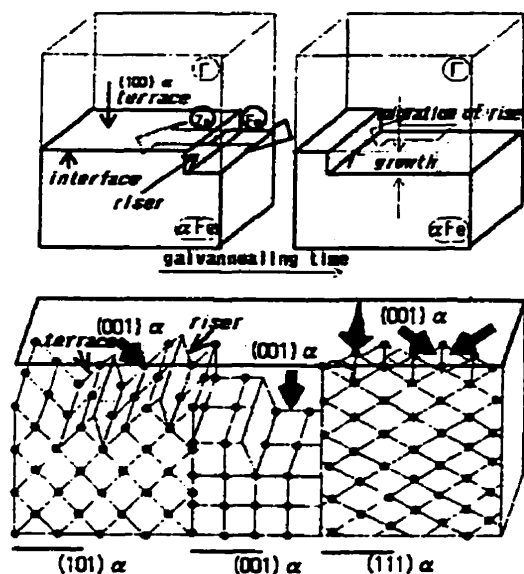


Figure 1.10 : Schéma de la croissance latérale de la phase  $\Gamma$  (Adachi, 1995).

La phase  $\Gamma$  est partiellement cohérente avec les grains du fer. La croissance de la phase  $\Gamma$  est plus rapide aux joints de grains de  $\alpha$ -Fe et peut s'expliquer par un mécanisme de collecteur/donneur ou par une balance d'énergie entre les joints de grains du fer et l'interface  $\Gamma$ /Fe. Au contraire, la croissance de la phase  $\Gamma$  est plus lente aux joints de grains de la phase  $\Gamma$ . Ceci serait attribuable à une balance d'énergie entre les joints de grains de  $\Gamma$  et l'interface  $\alpha$ -Fe/ $\Gamma$ .

Simard (1993) a proposé un modèle d'évolution microstructurale (figure 1.11). Ce modèle se compose de cinq étapes. La première consiste en la formation lors de la galvanisation de germes Fe-Zn en même temps que la couche inhibitrice  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Les cristaux basaltiques de  $\zeta$  croissent rapidement pendant cette période. Pendant la deuxième étape, le film de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  recouvre entièrement la surface du substrat et les

cristaux de  $\zeta$  cessent de croître. La déstabilisation de la couche inhibitrice due à une déplétion d'aluminium et un régime hors équilibre entre  $\zeta$  et  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  constitue la troisième étape. C'est l'apparition de petits cristaux de  $\delta_1$  qui serait responsable de la destruction de la couche inhibitrice. La quatrième étape est la réaction rapide entre le fer et le zinc. Les grains de  $\zeta$  basaltiques sont repoussés vers la surface et il y a formation d'une couche compacte d'intermétalliques Fe-Zn. La cinquième étape est lorsqu'il n'y a plus de zinc libre à la surface. Il y a donc expansion rapide des phases  $\delta_1$  et  $\Gamma$ .

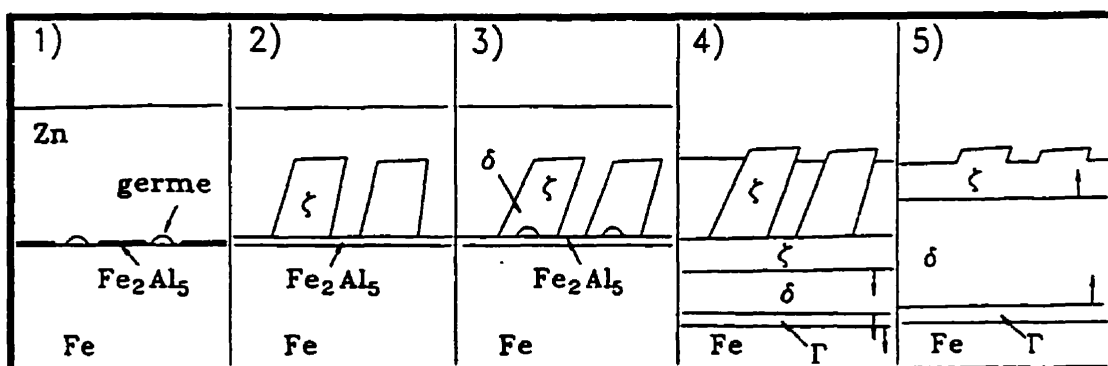


Figure 1.11 : Modélisation de la séquence de réaction (Simard, 1993).

Le dernier mécanisme de croissance présenté dans cette section propose un mécanisme exactement contraire à tous ceux que l'on a vue précédemment. Il s'agit des travaux de Lin et al [2](1995). La technique de caractérisation utilisée est le MET. Ils ont étudié deux types de substrats soit IF et IF-P. La galvanisation se faisait dans un bain contenant 0.14% Al

Les échantillons tels que galvanisés pour le substrat IF étaient composés de  $\Gamma_1$ ,  $\delta_1$ ,  $\zeta$  et de  $\text{FeAl}_3$ . Ils n'ont pas observé de couche inhibitrice continue. Ils croient qu'elle a été détruite durant la galvanisation. Lors du recuit, il y a formation d'une couche liquide sursaturée en fer qui se forme au-dessus du substrat. Cette couche se transforme par

« surfusion structurale » (constitutional supercooling) en  $\Gamma_1$ . La germination de la phase  $\Gamma$  se produit à l'interface acier/ $\Gamma_1$ . A cette étape, le reste du revêtement s'est transformé en  $\delta_1$  par solidification isotherme.

Ils ont fait des essais pour se convaincre que la solidification se produisait effectivement par (supercooling). Ils nous font remarquer qu'il faut, à 405°C, 120 minutes pour compléter la transformation  $\zeta$  alors qu'il ne faut que 5-10 secondes pour former la phase  $\delta_1$  lors du recuit d'un acier galvanisé et allié. Cette différence ne peut être expliquée par la théorie de diffusion en utilisant les données de coefficient de diffusion. Cette différence ne peut être expliquée que par la diffusion entre l'état liquide et solide.

#### **1.4 MISE EN FORME DES ACIERS GALVANISÉS ET ALLIÉS.**

Les revêtements galvanisés et alliés ont plusieurs avantages par rapport aux aciers uniquement galvanisés. Le problème principal relié à ce type de revêtement est leur fragilité lors des procédés de mise en forme. L'effet des différents paramètres opérationnels sur les aspects microstructuraux lors de la production des aciers galvanisés et alliés a été démontré dans la section précédente. Il est important de déterminer les paramètres opérationnels qui minimisent l'endommagement des revêtements lors de la mise en forme. Pour ce faire, il existe plusieurs types d'essais pour évaluer la résistance des revêtements et ainsi déterminer une fenêtre d'opération (operating window).

### 1.4.1 Présentation des différents types d'essais de mise en forme.

Les différences entre les types d'essais de mise en forme sont principalement dans le mode de sollicitation du revêtement. Ce qui est intéressant c'est qu'un revêtement peut avoir une très bonne résistance pour un essai et être mauvais pour un autre essai. C'est pourquoi il est important de choisir un essai de mise en forme en fonction des conditions de mise en forme de la tôle. Le mode de rupture des revêtements est généralement divisé en deux soit : poudrage (powdering) et exfoliation ou délaminage (flaking). La figure 1.12 montre la différence entre le poudrage et l'exfoliation. Le poudrage peut être considéré comme un endommagement du revêtement par bris de petits morceaux perpendiculaires au revêtement. L'exfoliation est une décohésion importante du revêtement sur une grande surface qui se fait d'une façon parallèle à l'interface.

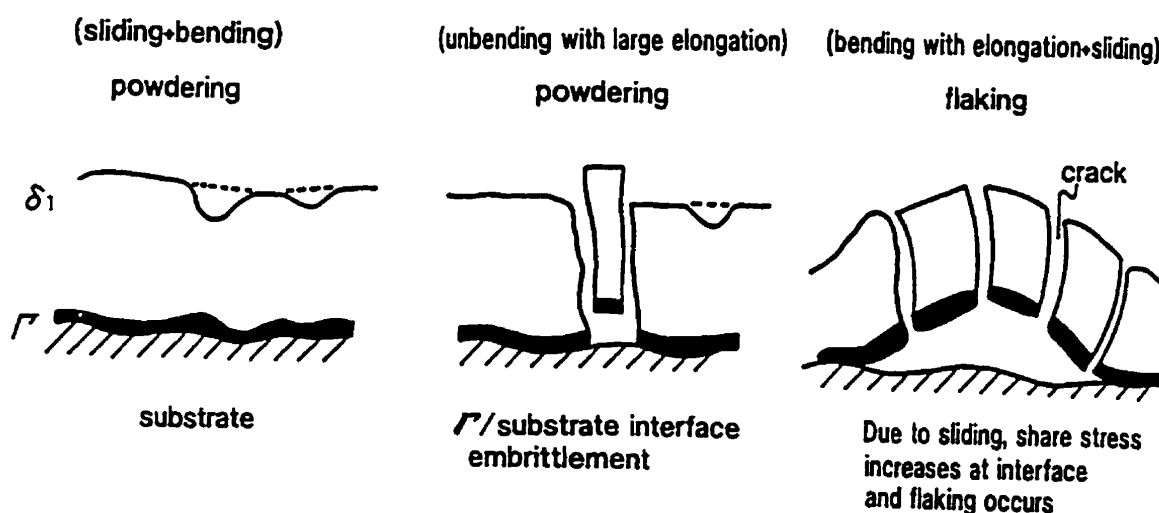


Figure 1.12 : Schéma du poudrage et de l'exfoliation (Urai, 1992).

### 1.4.1.1 Essai de poudrage.

Les essais de pliage sont les plus simples à utiliser et à interpréter. Le mode de sollicitation est une compression du revêtement. Le pliage peut être réalisé à l'aide d'un poinçon ou sans poinçon. La mesure du niveau de poudrage peut se faire à l'aide d'un papier adhésif que l'on colle sur la partie étudiée ou par perte de poids. Un autre essai de poudrage est très utilisé dans l'industrie, il s'agit du « Double Olsen ». La mesure du niveau de poudrage pour ce type d'essai est par perte de poids. La figure 1.13 montre les différents types d'essais utilisés dans la littérature. Peu importe le type de pliage, c'est toujours le côté en compression qui est observé puisque c'est dans ces conditions qu'il y a le plus de dommage au revêtement (Goggins et al, 1991 ; Gallo et al, 1995). Selon les auteurs, l'initiation des fissures se fait à l'interface avec l'acier et aussi à la surface extérieure du revêtement où il y a concentration de contraintes. La propagation se fait avec un certain angle et lorsque deux fissures se rencontrent, il y a un morceau de revêtement qui est brisé. Dans le cas des contraintes en tension, les fissures se propagent perpendiculairement au revêtement et ne se rencontrent pas ce qui fait qu'il n'y a pas de matériau expulsé. Selon Martin et al (1992), le bris du revêtement se fait soit à l'interface acier/revêtement ou dans la région  $\Gamma_1 + \delta_1$ .

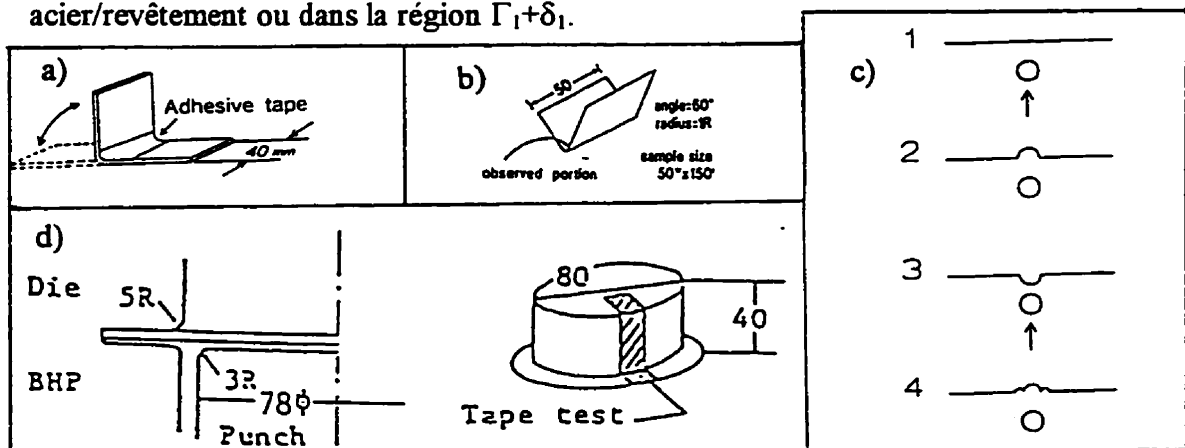


Figure 1.13 : a) Pliage 90° (Kato et al, 1994), b) pliage à 60° en V (Arimura et al, 1995), c) « Double Olsen » (van der Heiden et al, 1994) d) « cup test » (Namakura et al, 1988).

### 1.4.1.2 Essai d'exfoliation.

Les essais d'exfoliation sont plus sévères puisqu'ils impliquent généralement des contraintes de compression accompagnées de glissement. Le glissement inclut une nouvelle contrainte qui est le frottement. Puisque le frottement a une grande influence sur la résistance au poudrage, c'est pour cette raison que les essais d'exfoliation ont été introduits. Les deux modes de rupture sont présents lors de ces essais. Les trois essais les plus populaires sont le « draw bed test », le pliage en U et le « hat channel test » (figure 1.14). Les mesures de niveau de poudrage se font par perte de poids.

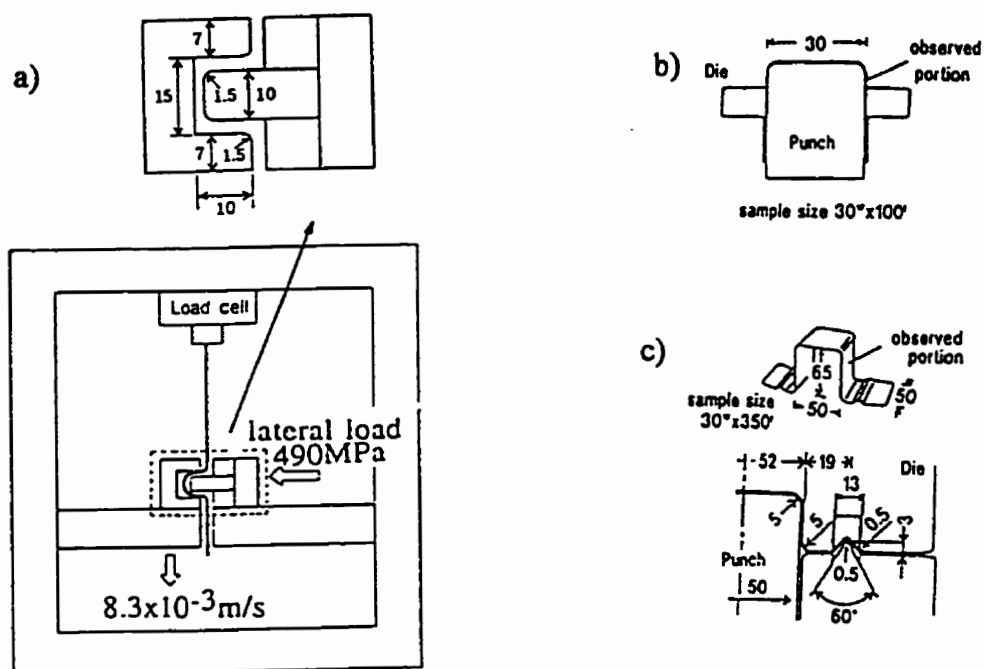
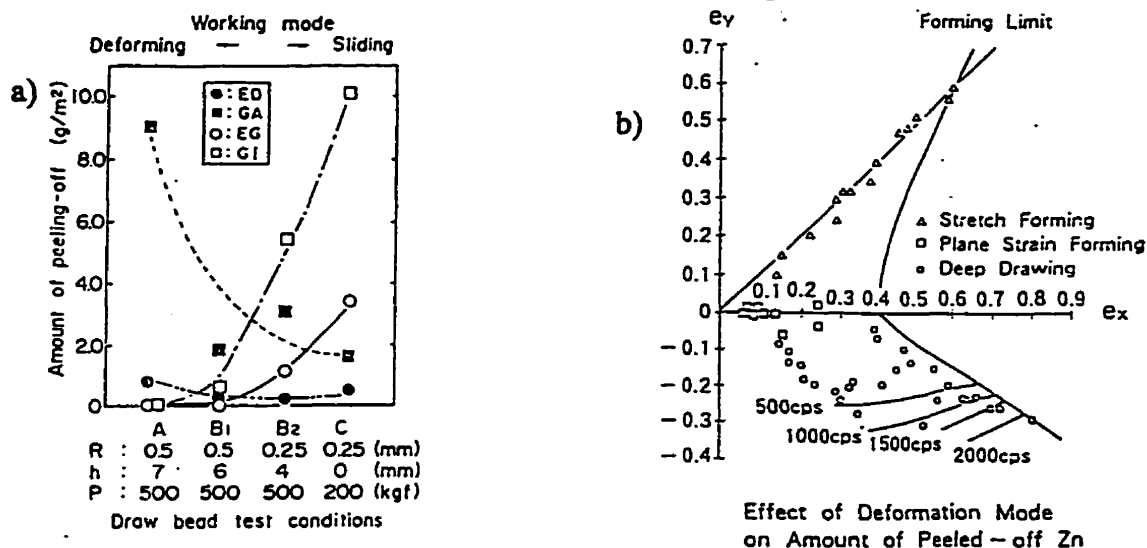


Figure 1.14 : a) « Draw bed test » (Kato et al, 1994), b) pliage en U (Arimura et al, 1995), c) « hat channel test » (Urai et al, 1995).



Pendant le pliage lors d'un essai « hat channel », il y a un peu de poudrage (Urai et al, 1992). L'étape de dépliage résulte en une augmentation du poudrage. Lorsqu'il y a en plus glissement, alors il y a très grande augmentation de l'exfoliation. L'exfoliation se produit à l'intérieur de la phase  $\delta_1$  et aussi à l'interface acier/revêtement. La vitesse de déformation change le mode de rupture lors d'un essai « hat channel ». Une faible vitesse de déformation donne principalement du poudrage alors qu'une grande vitesse de déformation donne beaucoup d'exfoliation (Urai et al, 1995).

Inagaki et al (1989) ont utilisé le « draw bed test » selon trois modes différents pour caractériser l'exfoliation des échantillons galvanisés et galvanisés et alliés. Les résultats montrent que les aciers galvanisés sont sensibles lorsqu'il y a principalement du glissement alors que les aciers galvanisés et alliés sont plus sensibles à la déformation (figure 1.15 a)). Hashiguchi (1990) ont montré que le mode de déformation (essai d'étirage, déformation plane et emboutissage profond) a une grande importance sur la rupture des revêtements et que ce sont principalement les contraintes de compression qui sont responsables de l'endommagement des revêtements (figure 1.15 b)).



**Figure 1.15 :** a) Relation entre le mode d'exfoliation et la quantité d'exfoliation (Inagaki et al, 1989) b) Mode de déformation et exfoliation (Hashiguchi, 1990).

### 1.4.1.3 Essais de cisaillement.

Ces essais sont utilisés pour connaître la résistance au cisaillement des interfaces. L'essai utilisé est le « lap Shear test ». Il s'agit de coller le revêtement à un morceau d'acier et de briser l'interface à l'aide d'un essai de traction (figure 1.16). L'avantage de cette technique, est qu'elle permet en plus d'étudier l'interface revêtement/acier à l'aide de la diffraction des rayons X et autres techniques de caractérisation.

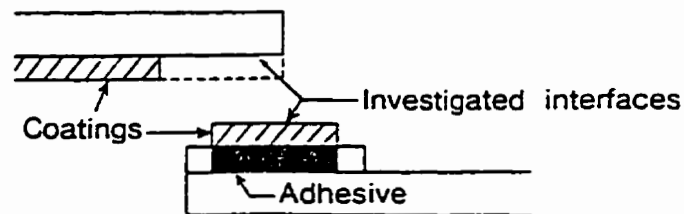


Figure 1.16 : Essai de cisaillement (Kato et al, 1994).

## 1.4.2 Paramètres d'opération.

### 1.4.2.1 Substrat.

Lucas et al (1989) ont remarqué que l'inhibition n'est pas aussi efficace sur les aciers IF que les aciers AK. Ils expliquent ce comportement à l'aide du modèle des joints de grains plus réactifs des IF (Nishimoto et al, 1986). L'addition de phosphore joue un rôle important puisque la phase  $\Gamma$  n'est pas présente pour ces substrats (Smith et al, 1989).

Cheng et al (1995) ont montré que le type de rupture est différent pour les différents substrats. Les aciers IF ont plutôt tendance à briser par délaminage alors que les aciers contenant du phosphore brisent par poudrage. Cette différence s'explique par le fait que

la résistance de l'interface est plus grande pour les aciers IF-P puisque la phase à l'interface est  $\Gamma_1$ . Ces derniers brisent par poudrage puisque la phase  $\delta_1$  est plus riche en fer.

Une augmentation du point de rosée lors du recuit avant la galvanisation, augmente la réactivité de l'acier (van Koesveld et al, 1995). Les oxydes qui se forment avec un point de rosée faible sont gros et en surface alors que les particules qui se forment pour des points de rosée élevés sont internes, petites et distribuées d'une façon dense. Cette différence change complètement la formation de la couche inhibitrice. Le modèle proposé par ces derniers suggère que l'aluminium réagit avec les oxydes de surface ce qui peut rendre la couche inhibitrice moins efficace. Un autre facteur qui influence la réactivité des aciers est une consolidation résiduelle (température et/ou temps de recuit trop faible). La présence de dislocations en surface augmente la diffusion ce qui augmente la réactivité.

#### 1.4.2.2 Niveau d'aluminium.

L'augmentation du niveau d'aluminium diminue l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  pour des substrats IF-Ti et par conséquent, améliore la résistance au poudrage (Smith et al, 1989). Urai et al (1989) pour leur part n'ont pas observé d'effet du niveau d'aluminium sur l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  pour des substrats AKDQ. Cependant, ces auteurs aussi ont observé qu'une augmentation du niveau d'aluminium améliore la résistance au poudrage des revêtements. Ils expliquent ceci par une croissance différente des phases dans des bains de zinc contenant 0.12 et 0.16% d'aluminium. La croissance des phases se fait spontanément et d'une façon homogène à 0.12% Al alors qu'elle est inhomogène pour 0.16% Al. Donc, un revêtement produit dans un bain de 0.12% Al est constitué principalement de la phase  $\delta_1$  pour un niveau de fer de 11% dans le revêtement alors qu'à

0.16% Al, il sera constitué de  $\delta_1$  et de grains de  $\zeta$  dispersés. Ceci est démontré par la figure 1.17 a) et b). On constate que le rapport  $\zeta/\delta_1$  à un même niveau de fer dans le revêtement est plus élevé pour un bain contenant 0.16% Al à partir de 9% Fe et qu'il y a une grande variation dans la microdureté des revêtements produits à partir d'un bain de 0.16% Al.

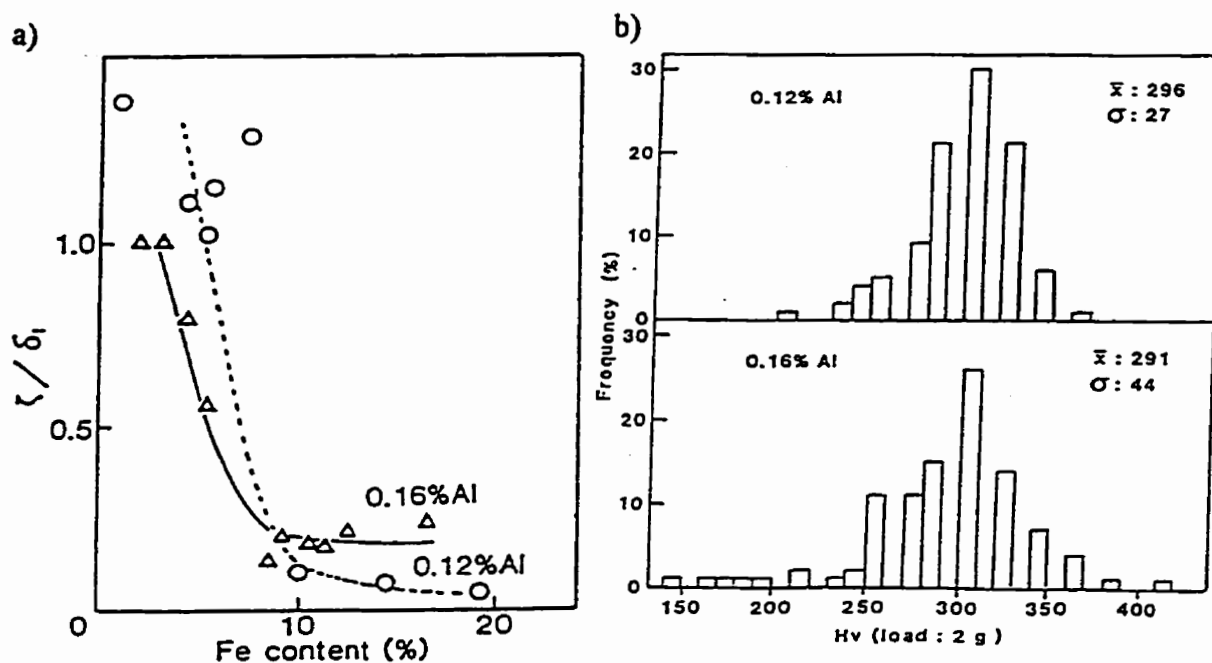


Figure 1.17 : a) Relation entre le niveau de fer et le ratio  $\zeta/\delta_1$ , b) distribution de la dureté d'un revêtement contenant 11% Fe (Urai et al, 1989).

#### 1.4.2.3 Recuit.

Une augmentation de la température de recuit augmente la proportion de la phase  $\delta_1$  ce qui diminue la résistance au poudrage (Lucas et al, 1989). La même tendance est observée par Urai et al (1989). (Nakamori et al, 1988 ; van der Heiden et al, 1994) ont observé qu'il s'agissait d'une phase  $\delta_1$  riche en fer (12 - 14% Fe) dont l'épaisseur croît avec la température et qui diminue la résistance au poudrage. De plus, une augmentation

de la température du bain augmente la quantité de poudrage (figure 1.18). Toutes ces conditions accélèrent l'alliage, ce qui semble nuisible pour la résistance au poudrage.

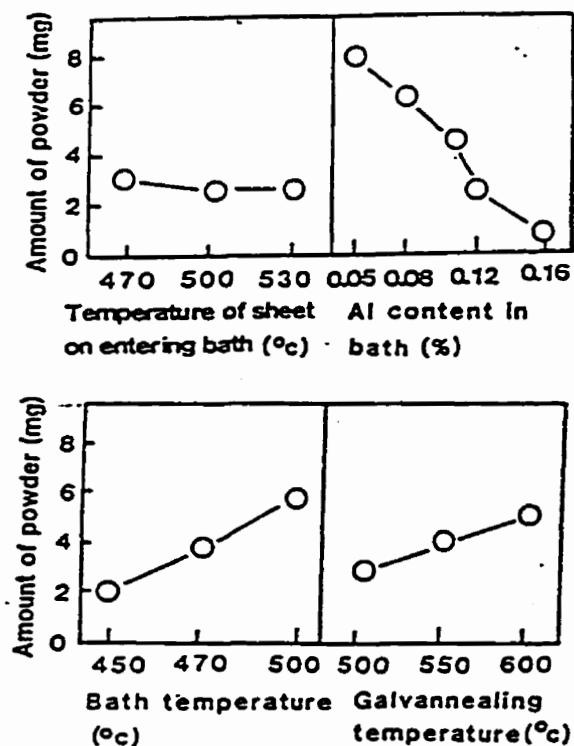


Figure 1.18 : Effet des conditions de galvanisation sur la résistance au poudrage (Urai et al, 1989).

Tel que mentionné dans la partie précédente, la phase  $\zeta$  n'est plus stable à partir de 530°C. La température de recuit peut donc changer la séquence de formation des phases intermétalliques et aussi la croissance de celles-ci. Nakamori et al (1988) ont observé que la surface des échantillons contenant le même niveau de fer n'est pas la même selon la température de recuit. En effet, à basse température, la surface est constituée de grains de  $\zeta$  alors qu'à haute température, elle est constituée de  $\delta_1$ . Ceci a une grande influence sur les caractéristiques de friction du revêtement mais pas directement sur la résistance au poudrage comme le disait Ito et al (1977). Les échantillons produits à haute température

contiennent plus de  $\Gamma$  pour un même niveau de fer que les échantillons produits à plus faible température ce qui diminue la résistance au poudrage (Kato et al, 1994).

Le type de four utilisé pour réaliser le recuit des échantillons galvanisés et alliés ne semble pas avoir d'influence sur la résistance au poudrage de ces derniers. van der Heiden et al (1994) ont utilisé trois types de four soit : induction, résistance et gaz. Ils n'ont pas observé d'effet sur la résistance au poudrage malgré le fait que le profil thermique soit inversé pour le four à induction en comparaison des deux autres types de fours.

Le taux de refroidissement après le recuit influence la résistance au poudrage. Sakurai et al (1992) ont montré qu'un refroidissement rapide à haute température de recuit (500 - 580°C) détériore la résistance au poudrage. Les auteurs supposent qu'en refroidissant lentement à partir de températures élevées, la phase  $\Gamma_1$  a le temps de se former et que cette phase améliore la résistance au poudrage pour des aciers AK préparés dans un bain contenant 0.15% d'Al. A basse température de recuit, la phase qu'ils ont observée à l'interface est  $\Gamma_1$  alors qu'à haute température (550°C et plus), c'est la phase  $\Gamma$  qui est favorisée selon le diagramme d'équilibre (Gellings et al, 1980).

Tajiri et al (1990) sont allés plus loin en effectuant un recuit de détente des échantillons galvanisés et alliés. Ils obtiennent des résultats intéressants puisque lors du recuit, le niveau de fer augmente dans le revêtement mais en même temps, la résistance au poudrage est améliorée. Ils expliquent ceci par le fait qu'un recuit de quelques secondes à haute température introduit des contraintes résiduelles dans le revêtement. Le recuit de détente permet de réduire ces contraintes ce qui diminue l'initiation des fissures et leur propagation et par conséquent, augmente la résistance au poudrage. En effet, Foct et al (1995) montrent pour des échantillons composés des couches  $\Gamma$ ,  $\delta_k$ ,  $\delta_p$  et  $\zeta$  qu'il y a formation de fissures pour accommoder les contraintes lors du refroidissement puisque le

coefficient d'expansion thermique entre le substrat et la phase  $\delta_1$  est très différent et que la phase  $\delta_1$  est très fragile ( $K_{Ic}^{\delta} = 2 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ).

#### 1.4.3 Effet de la microstructure, de l'épaisseur et du niveau de Fe dans le revêtement sur la résistance au poudrage.

Namakura et al (1988) ont étudié trois types d'aciers AK, ULC-Ti, ULC-Ti/Nb. Le niveau d'aluminium utilisé était de 0.10% Al. Selon les auteurs, l'augmentation du niveau de fer dans le revêtement détériore la résistance au poudrage comme le montre la figure 1.19. Cette figure nous montre aussi les phases présentes pour un niveau de fer donné. La meilleure résistance au poudrage est obtenue avec un faible niveau de fer et une microstructure principalement composée de  $\zeta$  (test de pliage, cup test).

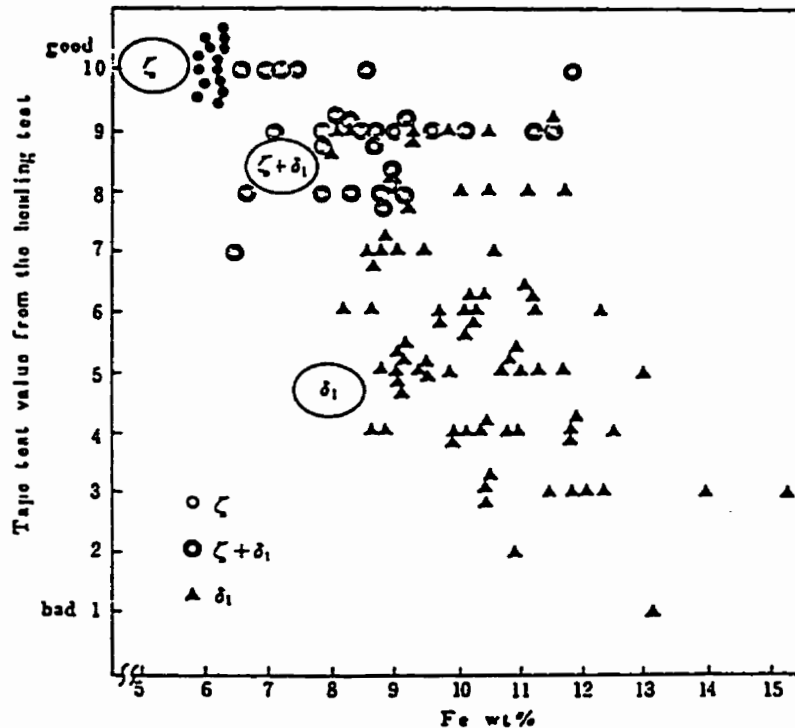


Figure 1.19 : Effet du niveau de fer dans le revêtement sur le poudrage (Namakura et al, 1988).

Le poudrage se produirait de la façon suivante : formation de fissures due à une augmentation des contraintes dans la couche la plus dure (interface revêtement/acier), propagation jusqu'à la surface de cette fissure et avec une plus grande contrainte, formation d'une autre fissure et la portion qui se trouve entre les deux fissures est exfoliée du substrat.

La phase  $\zeta$  est capable de relaxer les contraintes de compression. Lorsque le revêtement est constitué principalement de  $\delta_1$  et  $\zeta$  en surface, le poudrage est important (test de pliage). Lors d'un test de pliage en U, les forces de déformation augmentent avec la proportion de  $\zeta$  mais il n'a pas plus d'exfoliation. Selon Hisamatsu (1989) et Urai et al (1989), la résistance au poudrage est améliorée en augmentant la quantité de  $\zeta$  et en diminuant la température du recuit (tel que mentionné dans la section sur l'effet de l'aluminium). Les paramètres opérationnels doivent être contrôlés afin d'obtenir la phase  $\zeta$  en surface peu importe le type de substrat.

Kato et al (1994) ont utilisé le draw bed test pour faire les mesures d'exfoliation. Il y a un changement du type de rupture en fonction du niveau de fer dans le revêtement. Plus le niveau de fer est faible, plus la proportion de  $\zeta$  est élevée ce qui augmente le niveau de friction. Dans ces conditions, le mode de rupture principal est l'exfoliation alors que pour les niveaux de fer élevés (moins de 60% de  $\zeta$ ), la rupture se produit par poudrage. La présence de la phase  $\zeta$  est souhaitable pour des tôles qui doivent subir des contraintes en tension ou de pliage sans frottement puisque celle-ci est ductile et accommode bien la déformation (Gallo et al, 1995).

L'épaisseur du revêtement joue un rôle important sur la quantité de poudrage ou d'exfoliation obtenue lors des essais de mise en forme (Jagannathan et al, 1992; Inagaki et al, 1989). La quantité d'exfoliation augmente presque linéairement avec l'épaisseur du revêtement, doublant de 45 à 60 g/m<sup>2</sup> pour un draw bed test (Inagaki et al, 1989). Pour



tenir compte de l'effet de l'épaisseur des revêtements et de la concentration en fer, il est préférable d'utiliser la quantité de fer dans le revêtement ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) (Jagannathan et al, 1992). Une augmentation du niveau de fer dans le revêtement augmente la dureté de celui-ci et diminue la résistance à l'exfoliation. Smith et al (1989) montrent à l'aide de l'essai de pliage en V  $60^\circ$ , que le paramètre le plus important est le niveau de fer. En effet, des revêtements d'épaisseurs très différentes mais ayant le même niveau de fer, se comportent de façon similaire (figure 1.20). Donc pour des revêtements ayant 10% et moins de fer, la résistance au poudrage est bonne pour les deux types d'aciers. La différence entre les résultats de Inagaki (1989) et Smith (1989) provient probablement des différents modes de sollicitation. Leurs observations correspondent bien avec ce qu'ont trouvé (Namakura, 1988; Warnecke, 1985; Cheng, 1992; Jagannathan, 1992, Gallo, 1995) puisque le poudrage augmente avec l'augmentation de la phase  $\Gamma$  et une diminution de la phase  $\zeta$ . De plus, ils ont observé que l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  augmentait avec le niveau de fer dans le revêtement.

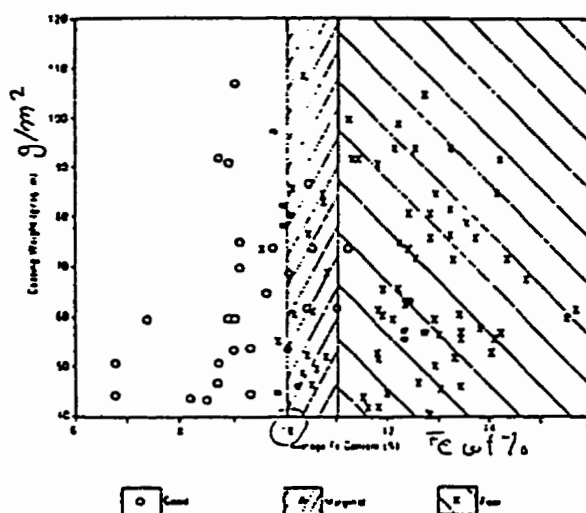


Figure 1.20 : Résistance au poudrage en fonction du niveau de fer et de l'épaisseur du revêtement pour des aciers a) AK b) IF (Smith et al, 89).

L'augmentation de l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  détériore les propriétés de poudrage sur des aciers AK (Warnecke et al, 1985) et ULC-Ti/Nb (Kato et al, 1994) pour des recuits entre 420 et 510°C. Warnecke et al (1985) recommandent de produire des revêtements uniquement composés de la phase  $\delta_1$ . Cependant, Lucas et al (1989) ont remarqué qu'une augmentation de l'épaisseur de la phase  $\delta_1$  était néfaste pour la résistance au poudrage des aciers galvanisés et alliés alors que la phase  $\Gamma$  ne semble pas avoir de grande influence. Il faut préciser que les études d'épaisseurs étaient effectuées à l'aide de la dissolution coulométrique et que cette technique peut introduire une grande incertitude quant à la précision des mesures. Plus le niveau de fer est élevé dans le revêtement, plus le poudrage est important.

(Nakamori et al, 1988; Mercer, 1992 ; van Koesveld et al, 1995) ont démontré que la résistance au poudrage ne peut être associée uniquement à la phase  $\Gamma$  en produisant des échantillons contenant des niveaux de fer aussi élevé que 22% à 640°C qui possédaient une bonne résistance au poudrage. Ils ont montré que l'augmentation de la température augmente l'épaisseur de la phase  $\delta_1$  riche en fer et que les ruptures se produisent principalement dans cette phase ou à l'interface de celle-ci et de la phase  $\Gamma$ . Cependant, lorsque le niveau de fer atteint 22%, la majeure partie du revêtement est constituée de  $\Gamma$  et c'est pourquoi la résistance au poudrage s'améliore de nouveau.

Claus et al (1995) ont montré l'effet de la microstructure et du niveau de fer dans le revêtement sur la résistance au poudrage. Les échantillons qu'ils ont étudiés sont des tôles IF-Ti galvanisés sur une ligne industrielle qui contient 0.18% d'aluminium dans le bain. Par la suite, les échantillons sont recuits dans un laboratoire afin d'obtenir des échantillons galvanisés et alliés. La figure 1.21 a) montre la relation qu'il y a entre la microstructure et le niveau de fer dans le revêtement. On remarque que l'épaisseur des phases  $\delta_1$  et  $\Gamma$  augmente rapidement à partir de 2 g/m<sup>2</sup> de fer dans le revêtement. Pour ce qui est du poudrage, il commence à partir de 3 g/m<sup>2</sup> de fer.

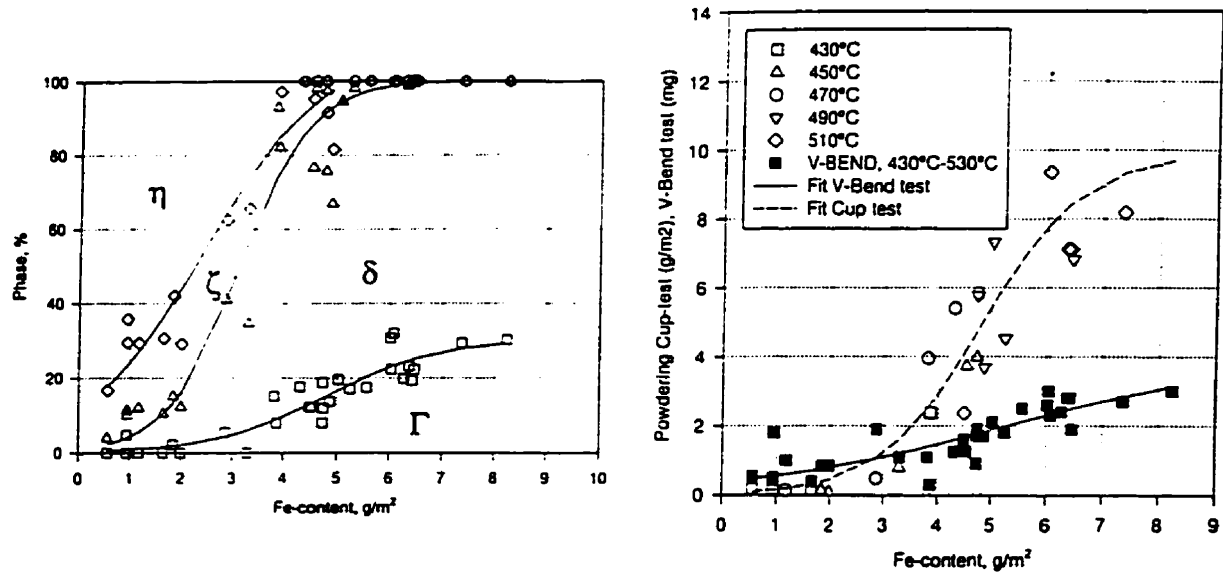


Figure 1.21 : a) Distribution des phases en fonction du niveau de fer ; b) Poudrage en fonction du niveau de fer (Claus et al, 1995).

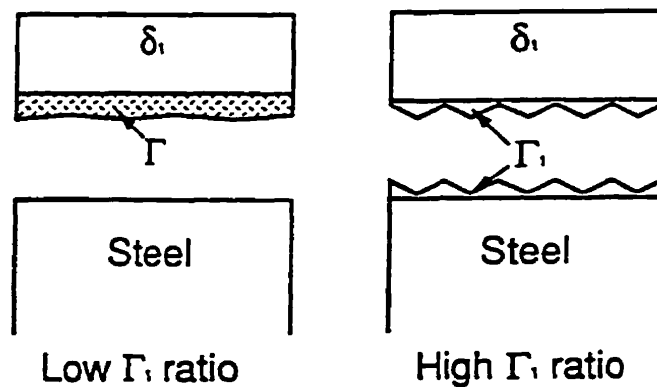
Selon Claus et al (1995) la microstructure qui offre le meilleur compromis tant au niveau du poudrage et de la vie des électrodes de soudage est composée de 4.5 g/m<sup>2</sup> de fer dans le revêtement (≈ 9.5% Fe). Ceci implique donc une microstructure composée de 10 à 15% de Γ, 80% de δ<sub>1</sub> et la surface composée de ζ.

Comme le mentionnait Sakurai et al (1992) dans la section précédente, en contrôlant le cycle thermique, il est possible d'obtenir la phase Γ ou Γ<sub>1</sub> à l'interface. Plus l'épaisseur des phases Γ et Γ<sub>1</sub> est grande, moins bonne est la résistance au poudrage. Les forces d'adhésion des interfaces peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$F[\text{Fe} - \Gamma] < F[\Gamma + \Gamma_1] < F[\text{Fe} - (\Gamma + \Gamma_1)]$$

Le mode de rupture n'est donc pas le même si c'est la phase Γ ou Γ<sub>1</sub> qui se trouve à l'interface comme le montre le schéma de la figure 1.22. En augmentant le ratio Γ<sub>1</sub>/Γ<sub>1</sub>+Γ,

on améliore la résistance au poudrage. Cheng et al (1995) montrent la même tendance pour des substrat IF et IF-P. La résistance au cisaillement de la phase  $\Gamma_1$  est plus grande que celle de la phase  $\Gamma$ . Selon Foct et al (1995), la ténacité de l'interface  $\alpha/\Gamma$  est beaucoup plus grande que celle des interfaces  $\alpha/\delta_1$  ou  $\delta_1/\Gamma$  puisque la phase  $\Gamma$  est mince. Selon ce dernier, c'est la résistance de l'interface  $\alpha/\delta_1$  qui est la plus critique.



**Figure 1.22 : Schéma du mode de rupture suite à un essai de traction (Sakurai et al, 1992).**

Les essais de cisaillement réalisés par Claus et al (1995) montrent qu'il y a une diminution de la résistance à partir de  $3 \text{ g/m}^2$  de Fe. La rupture se produit principalement à l'interface acier/ $\Gamma$ . Cependant, certains grains de fer sont brisés lors de ces essais mais des études à l'aide de EPMA n'ont pas montré de fragilisation par le zinc. Il y aurait probablement un niveau critique de recouvrement du substrat par la phase  $\Gamma$  qui diminuerait la résistance au cisaillement.

van Koesveld et al (1995) ont réalisé des essais de cisaillement sur des aciers ULC-Ti et ULC-Ti+Si. Selon leur étude, pour améliorer la résistance de l'interface, il faut soit ajouter du Si ou augmenter la rugosité entre l'acier et le revêtement. Contrairement à Claus et al (1995), ces auteurs ont observé à l'aide d'un microscope Auger un

enrichissement de zinc aux joints de grains du fer pour les deux types de substrats. Les études de Allegra et al (1983) sur des échantillons recouverts de 55% Al-Zn ont montré qu'il y a fragilisation de l'acier par diffusion aux joints de grains du zinc réduisant la cohésion intergranulaire de l'acier pour des températures de recuit entre 316 et 510°C. Pour des températures supérieures à 510°C, le coefficient de diffusion du zinc à l'intérieur des grains de l'acier est supérieur ou égal à celui des joints de grains. De plus, Shewmon et al (1986) ont observé que la diffusion se faisait initialement aux joints de grains entre 400 et 600°C ce qui supporte l'hypothèse d'une fragilisation des joints de grains de l'acier.

L'uniformité de l'épaisseur du revêtement peut aussi jouer un rôle sur la résistance au poudrage. En effet, van der Heiden et al (1994) ont observé des cratères qui se forment lors du recuit de l'acier galvanisé. Ces cratères proviendraient de la réaction des ZAL qui se produisent lorsque la couche inhibitrice  $Fe_2Al_5$  se brise localement. Dans le cas des aciers plus réactifs, la réaction se produit d'une façon plus homogène ce qui fait qu'il y a moins de cratères. Ces ZAL consommeraient beaucoup de zinc liquide qui se trouve entre les grains par effet de capillarité (Rensen et al, 1993). Il est connu que les ZAL croissent vers l'acier et pour que l'alliage se produise, il faut un apport important de zinc. La taille des cratères peut être associée à la taille des grains ferritiques puisque les ZAL se trouvent principalement aux joints de grains (van Koesveld et al, 1995). Ces cratères ne semblent pas avoir d'effets négatifs sur la résistance au poudrage, au contraire, puisqu'ils permettent un relâchement des contraintes de compression. De plus, il n'y a pas d'effets négatifs sur la résistance à la corrosion et sur l'adhésion de la peinture.

#### 1.4.4 Texture.

La texture de l'acier joue un rôle sur la formation des intermétalliques, en particulier pour la phase  $\zeta$  (Nakamori et al, 1996). La croissance de la phase  $\zeta$  se fait d'une façon ordonnée sur les grains  $(111)_\alpha$  alors qu'elle est désordonnée sur les grains  $(001)_\alpha$  et  $(101)_\alpha$ . Le taux de croissance des intermétalliques dans un bain de zinc contenant 0.10% Al est donc plus élevé sur les grains  $(001)_\alpha$  et  $(101)_\alpha$  que sur les grains  $(111)_\alpha$ . Ils ont observé le même comportement lors du recuit de l'acier galvanisé c'est-à-dire que la croissance de la phase  $\zeta$  est retardée sur les grains  $(111)_\alpha$ . Ceci a tendance à former des cratères sur ces grains. On constate donc qu'il n'y a pas seulement les joints de grains qui ont une influence sur la vitesse de croissance des phases.

Comme le mentionnait van Koesveld et al (1995), la texture de l'acier joue un rôle sur le taux de croissance des grains Fe-Zn ce qui pourrait être la cause des cratères. Comme le mentionnait l'auteur dans la section précédente, ces cratères semblent bénéfique pour la résistance au poudrage.

## MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

---

### 2.1 INTRODUCTION.

Il y a deux étapes principales qui constituent la méthode expérimentale, l'élaboration des échantillons à l'aide du simulateur Noranda et l'étude de la microstructure et des propriétés mécaniques de ces échantillons. La première partie qui est la description de l'élaboration des échantillons a été faite dans les travaux d'Agathe Simard (Simard, 93). La deuxième partie portera sur les études de formabilité par poudrage, l'étude des coupes transversales par analyse d'images et diffraction des rayons X.

### 2.2 APPROCHE EXPÉRIMENTALE.

#### 2.2.1 Choix des substrats, composition des bains de galvanisation et des températures de recuit.

La revue de la littérature nous a montrée que les substrats ont des réactivités qui sont différentes c'est-à-dire que la réaction d'alliage du revêtement peut se produire à des vitesses différentes. Afin de déterminer l'influence de la réactivité des aciers sur les propriétés mécaniques du revêtement, il était nécessaire d'utiliser des substrats qui possédaient des réactivités différentes.

Le choix s'est porté sur un acier à bas niveau de carbone (ULC), un acier à bas niveau d'interstitiels stabilisé au titane (IF-Ti) et un autre stabilisé au titane et niobium (IF-Ti/Nb). L'acier ULC n'est pas très réactif alors que l'acier IF-Ti est très réactif et

finalement le IF-Ti/Nb est de réactivité moyenne. Ces trois nuances d'aciers sont présentement très utilisées pour la galvanisation. Les compositions chimiques sont présentées dans le tableau suivant. On remarque qu'il y a deux types de substrats IF-Ti/Nb soit celui de LTV et Dofasco. Le substrat de LTV était faiblement allié en niobium et c'est pour cette raison que nous avons observé l'évolution de la microstructure sur des échantillons riches en Nb tel que celui de Dofasco. La taille de grain ainsi que le facteur de forme des grains sont présentés en annexe 1.

**Tableau 2.1 : Composition chimique des aciers.**

Substrats	C	Mn	P	Si	S	Al	Ti	Nb	N
ULC	0.006	0.18	0.004	0.01	0.010	0.05	<0.001	0.017	0.0039
IF-Ti	0.004	0.09	0.008	0.01	0.011	0.03	0.050	0.017	0.0023
IF-Ti/Nb (LTV)	0.006	0.11	0.013	0.01	0.003	0.03	0.050	0.018	0.0025
IF-Ti/Nb (Dof.)	0.003	0.15	0.004	0.01	0.009	0.04	0.021	0.028	0.0013

Il y a un intérêt croissant pour des aciers qui ont de meilleures qualités de mise en forme et une faible réactivité. Les aciers à bas niveau d'intersitiels stabilisés au phosphore sont de plus en plus populaires puisqu'ils offrent de bonnes propriétés mécaniques. Il est préférable d'avoir des aciers qui ont une faible réactivité puisqu'il est possible de mieux contrôler l'alliage lors du recuit. Les autres aciers qui gagnent en popularité sont les aciers à durcissement structural (bake hardenable) mis en forme puis recuit, et les aciers HSLA plus résistants.



La composition du bain de galvanisation a une très grande influence sur la germination et la croissance des phases Fe-Zn dans le bain de zinc et lors du recuit d'alliage. Les deux paramètres que nous avons contrôlés sont le niveau de fer ainsi que le niveau d'aluminium.

Dans les milieux industriels, les bains de galvanisation sont saturés en fer. Cela pose un problème pour le calcul de l'aluminium libre dans le bain en plus de former des particules d'intermétalliques Fe-Zn-Al qui flottent ou qui se retrouvent au fond du bain (dross). Une expérience a été faite pour vérifier l'effet du niveau de fer sur la germination et la croissance des phases intermétalliques. Les conditions utilisées étaient : bain qui ne contient pas de fer, sous-saturé en fer et saturé en fer pour des niveaux d'aluminium de 0.12% et 0.165%. Ces essais ont montré qu'il n'y avait pas de différences substantielles entre un bain sous-saturé et sursaturé en fer au niveau de la cinétique de formation des phases intermétalliques Fe-Zn et de la microstructure finale. Le choix a été d'utiliser un bain sous-saturé.

Nous avons appris de la littérature que la formation d'une couche inhibitrice se produit pour des niveaux d'aluminium dans le bain proche de 0.12%. Cette couche joue un rôle important sur la germination et la croissance des phases intermétalliques. De plus, l'épaisseur de cette couche varie selon la teneur en aluminium dans le bain. Les échantillons ont été produits avec des teneurs d'aluminium dans le bain de 0.10%, 0.12%, 0.14% et 0.16%. La tendance de l'industrie est d'utiliser des bains avec des niveaux d'aluminium relativement hauts puisqu'il serait possible de produire des aciers galvanisés (haute teneur 0.18% et plus) et des aciers galvanisés et alliés (0.16% et moins).

Avec ces conditions, il est possible d'étudier l'effet des mécanismes de croissance sur les propriétés de poudrage. En effet, à 0.10%Al, il n'y a pas de couche inhibitrice, 0.12%,

apparition d'une couche très mince et probablement non uniforme, 0.14%Al, couche uniforme et mince et finalement, 0.16%Al, couche uniforme et épaisse.

Le niveau d'aluminium dans le bain est contrôlé en prélevant des échantillons de zinc liquide qui sont analysés par spectrométrie de masse. Il est connu que le niveau d'aluminium dans le bain a tendance à diminuer lors de la production des échantillons. Afin de conserver ce niveau le plus proche possible de la valeur désirée, des ajouts d'aluminium étaient faits à tous les jours.

Les températures de recuit lors de l'alliage qui sont étudiés correspondent à celles généralement utilisées dans l'industrie soit 460°C, 490°C et 530°C. Une fois de plus, la température joue un rôle sur la vitesse de réaction lors de l'alliage. A faible température, il est plus facile de contrôler l'alliage qu'à haute température. L'inconvénient, c'est qu'à faible température, le temps d'alliage est plus long et pour l'industrie, cela impose soit une réduction de la vitesse de la tôle ou un four plus grand. Dans chacun des cas, il y a un coût additionnel engendré par une température d'alliage trop faible. Par contre, une température de chauffage trop élevée n'est pas souhaitable puisque ce sont les coûts de chauffage qui seront très importants. La fourchette choisie correspond aux températures utilisées dans l'industrie.

Les autres paramètres qui ont été utilisés pour la production des échantillons sont : Température de recristallisation des tôles à 800°C pour une minute avec une température de rosée de (-64 °C) et une atmosphère réductrice de 5%H<sub>2</sub>, 95% azote. La température des substrats à l'entrée du bain était de 465°C. La température de bain était maintenue constante à 465°C. Le temps d'immersion dans le bain de zinc peut jouer un rôle important, principalement sur la formation et la destruction de la couche inhibitrice mais ces effets n'ont pas fait l'objet de ces travaux et a été fixé à 3.5 secondes.

### **2.2.2 Production des échantillons chez Noranda avec le simulateur.**

La technique de production des échantillons à l'aide du simulateur Noranda est décrite en détail dans le mémoire d'Agathe Simard (Simard, 1993).

### **2.2.3 Mesure de l'épaisseur et du niveau de fer des revêtements par dissolution des revêtements.**

L'évaluation de l'épaisseur des revêtements est obtenue par dissolution complète du revêtement. Deux techniques ont été utilisées pour faire les dissolutions. La première consiste à couper avec précision un morceau d'échantillon de 4 cm<sup>2</sup> le plus proche possible du thermocouple. Par la suite, la surface de l'échantillon est nettoyée avec de l'acétone. Le poids initial de l'échantillon est mesuré à l'aide d'une balance qui a une précision jusqu'au dixmillième de gramme. Il est possible d'appliquer une laque sur une des faces afin de connaître l'épaisseur et la teneur en fer de chacune des faces. La laque est appliquée après la mesure du poids puisqu'elle peut être attaquée lors de l'attaque ce qui fausserait les résultats lors de la mesure du poids après attaque. Le revêtement est dissous à l'aide de 20 ml d'une solution aqueuse 25% HCl. Lorsque la dissolution est terminée, la laque, s'il y en a, est enlevée et l'échantillon est pesé de nouveau. La différence entre la masse initiale et la masse finale, donne la masse du revêtement par mètre carré. La solution qui contient le fer est conservée puisqu'elle sera utilisée pour le calcul du niveau de fer.

La deuxième technique de dissolution consiste à utiliser une cellule de dissolution. Il n'est pas nécessaire de couper les échantillons de façon précise puisque l'aire de la cellule est de 4 cm<sup>2</sup>. La section d'intérêt est scellée à l'aide de la cellule et la solution d'attaque est introduite dans la cellule. Lorsque la dissolution est terminée, on récupère le liquide

et il est possible de poursuivre les mêmes étapes que pour la dissolution sans cellule. Il y a plusieurs avantages à utiliser une cellule. Un avantage en particulier est qu'il n'est pas nécessaire de couper l'échantillon avec précision. L'autre avantage principal est que cette technique est plus rapide puisqu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une laque et de l'enlever avant les mesures.

Lors de la galvanisation, l'épaisseur des revêtements est contrôlée en ajustant la pression des couteaux d'azote. Pour modifier la pression, il suffit de changer la valeur de la pression des couteaux dans le programme du simulateur. Ceci permet de modifier facilement la pression et par conséquent l'épaisseur des revêtements. Le simulateur Noranda est conçu pour travailler avec des couteaux à haute pression alors que l'industrie utilise des couteaux à basse pression.

Les masses de revêtements qui étaient visées lors des essais étaient entre 45 et 60 g/m<sup>2</sup>. Ce sont une fois de plus des épaisseurs de revêtement qui sont utilisées dans l'industrie puisqu'ils offrent une bonne protection contre la corrosion sans être trop épais. La littérature montre que des revêtements épais ont généralement une mauvaise résistance au poudrage. De plus, les revêtement épais coûtent plus cher à produire.

#### **2.2.4 Mesure du niveau de fer dans les revêtements.**

Le niveau de fer visé dans les revêtements était entre 8% et 10.5%. Afin de vérifier rapidement le niveau de fer des échantillons, la technique par titration du fer a été utilisée. Cette technique n'est pas aussi précise que des mesures par absorption atomique (ICP) mais elle est rapide. Puisqu'il fallait ajuster les conditions expérimentales après chaque échantillon afin de respecter les fourchettes expérimentales fixées, cette technique se révélait appropriée. La précision de cette technique est de plus ou moins 1% poids de fer.

Les étapes de la procédure sont :

- la solution de 20 ml est diluée à 30 ml et 5 ml de HCl sont ajoutés par la suite
- ajout de 20 ml de solution tampon (150g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 150 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dilués à 100 ml)
- la solution doit reposer un minute
- 5 gouttes d'indicateur sont ajoutées à la solution (0.5% poids de Diphenyl-Amin-Sulphanate + 0.4% poids de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la solution est ensuite filtrée). La couleur devient alors verte.
- la solution est titrée avec une solution de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (N/0.025, 1.2256 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> diluée jusqu'à 1000 ml), 1 ml de cette solution correspond à 1.4 mg de fer. Le point de virage est atteint lorsque la couleur de la solution vire au violet.

## 2.2.5 Procédures de mise en forme.

### 2.2.5.1 Test de pliage 60° en V.

Le test de pliage en V est utilisé pour évaluer la résistance du revêtement à la décohésion du substrat. Il existe plusieurs tests pour caractériser cette cohésion comme le « double Olsen », tests de pliage a différents angles avec ou sans matrice. Ce qui différencie les différents tests, c'est le type de contraintes qui sont appliquées sur le revêtement lors de la mise en forme. La revue de la littérature montre que la résistance au poudrage ou à l'écaillage est fonction du mode de sollicitation. Le test de pliage en V a été choisi parce qu'il est simple à effectuer et parce que c'est un essai standard dans plusieurs entreprises qui produisent des aciers galvanisés et alliés. Il s'agit de plier une tôle galvanisée et alliée

et de mesurer la quantité de revêtement qui se décolle ou qui brise en utilisant la perte de masse ou un test comparatif à l'aide d'une charte.

#### **2.2.5.1.1 Montage expérimental.**

Le poinçon et la matrice ont été usinés à partir des plans que LTV nous a fournis. Le plan est en annexe 2. Le poinçon était monté sur la machine de traction-compression Instron 1125. La vitesse de traverse était constante à 5 mm/min et c'est la matrice qui se déplaçait. La vitesse de déformation de la tôle a été mesurée à l'aide d'une caméra vidéo et le résultat est montré en détail en annexe 3.

Les échantillons coupés à l'aide d'une tranche faisaient 8 cm de long par 3 cm de large. Les échantillons étaient bien nettoyés à l'aide d'acétone. Par la suite, le ruban adhésif était collé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un rouleau en caoutchouc afin d'assurer une bonne adhésion sur toute la surface de l'échantillon et ainsi éviter la formation de bulles d'air sous le ruban. Le montage était placé entre le poinçon et la matrice, de façon à ce que le ruban à coller soit face au poinçon. Le poinçon était descendu jusqu'à la surface de l'échantillon. Cette position était notre référence pour mesurer le déplacement de la traverse. La distance parcourue par la traverse était de 10.6 mm. Lorsque la traverse avait parcouru cette distance, l'essai était arrêté pour ne pas endommager la machine de traction.

L'échantillon est déplié à l'aide d'une presse hydraulique manuelle. Lorsqu'il est déplié, on s'assure une fois de plus de l'adhésion du ruban en appuyant à l'aide de son pouce sur la surface de la zone pliée. Le ruban est décollé et c'est par un test comparatif que la cote est donnée. Les standards de la mesure de poudrage ont été fournis par la compagnie LTV.

### **2.2.5.2 Test de cisaillement.**

Les tests de cisaillement effectués sont en cisaillement pur. Ils ont été réalisés dans le but de connaître le comportement de l'interface acier-revêtement en cisaillement. Le test consiste à coller deux morceaux d'un même échantillon face à face à l'aide d'un époxy G1. Cette époxy offre une bonne résistance en cisaillement et elle permet d'utiliser le microscope Auger. Par la suite, ce montage est placé dans la machine de traction jusqu'à ce qu'il y ait rupture de l'interface. Les interfaces ainsi brisées sont étudiées au microscope Auger et par diffraction des rayons X.

### **2.2.6 Technique métallographique.**

Le polissage des sections galvanisées et galvanisées et alliées est délicat puisque ces revêtements sont sensibles à l'eau et à l'humidité. C'est pourquoi les chercheurs du centre de technologie Noranda ont mis au point une technique de préparation des échantillons.

Les échantillons sont coupés dans le milieu d'une des sections de poudrage afin de voir les défauts qui sont générés lors de la mise en forme. Cette option permet de plus de pouvoir faire des mesures d'épaisseur par analyse d'image des sections qui se trouvent de chaque côté de la zone endommagée. Ces échantillons sont enrobés dans une époxy (no: 20-8130-128, durcisseur no: 20-8132-032) de Buhler. Celle-ci est assez fluide pour bien s'infiltrer entre les grains de zeta et offre une bonne cohésion avec le revêtement. L'époxy résiste bien aux alcools de nettoyage comme l'alcool éthylique et l'acétone.

Les interfaces acier-revêtement sont placés perpendiculairement à la direction de polissage avec le côté d'intérêt en compression. Le côté en tension est généralement

détruit lors du polissage. Pour toutes les étapes de polissage grossier, la pression est de 2.5 lbs/échantillon, vitesse de rotation du tapis de 250 rpm et un temps de polissage de 1 minute pour les papiers aux carbure de silicium 60, 120, 240, 400, 600. On utilise l'eau comme lubrifiant jusqu'au papier 400. Par la suite, on utilise une huile de polissage qui ne contient pas d'eau. La pression est augmentée à 3.0 lbs/échantillon pour les papiers 2400 et 4000 (fapa) pour une période de 30 s encore lubrifié à l'huile.

Le polissage intermédiaire est réalisé avec une vitesse de rotation de 120 rpm et une pression de 2.5 lbs/échantillon. La solution de polissage est le 1 µm de Buehler 40-6540 et 10 gouttes de 1 µm polycristallin. Le tapis doit être humide et non mouillé. Suite à l'application des produits de polissage, on s'assure de l'uniformité de la distribution des particules en utilisant un papier pour étendre les produits. Le tapis utilisé est le dp-mol de Struers. Enfin le polissage final est fait à la main à l'aide d'un tapis dp-nap de Struers (préalablement usé). La vitesse de rotation du tapis est 120 rpm pour un temps maximum de 30 sec. La solution de polissage est un aérosol de Buehler 1 µm 40-6264. Une fois de plus, le tapis doit être humide et non mouillé.

La microstructure des échantillons est mise en évidence à l'aide de la solution d'attaque de Kilpatrik. Cette solution d'attaque a l'avantage de donner une couleur à chaque phase. Il est donc facile de savoir si l'attaque est réussie et d'avoir une bonne idée des phases qui sont présentes grâce au microscope optique. La solution de Kilpatrik consiste en : quelques gouttes de zéphrin chlorure dans 25 ml d'une solution d'acide picrique 4% (4 g d'acide picrique dans 96 ml d'éthanol) avec 25 ml d'une solution d'acide nitrique 2% (2 ml d'acide nitrique dans 98 ml d'eau distillée). Le tout dilué dans 150 ml d'éthanol. Lorsque l'on veut faire l'attaque, on utilise 5 ml de cette solution diluée avec 15 ml d'éthanol. Les attaques varient entre 5 et 15 secondes selon le niveau d'alliage du revêtement. Plus un revêtement est allié, plus le temps d'attaque est long. La couleur



des phases telles qu'observées au microscope optique est : Brun foncé  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  bleu pâle proche du  $\Gamma$  et devient brun pâle en s'éloignant de la surface, bleu pour  $\zeta$  et blanc pour  $\eta$ .

### 2.2.7 Technique ultramicrotomique.

L'ultramicrotomie est utilisée pour préparer des coupes très minces ( $\approx 70$  nm) transparentes au faisceau d'un microscope électronique à transmission (MET). Cette technique a été utilisée afin d'étudier d'une façon très précise l'interface entre le revêtement et l'acier galvanisé et allié par MET.

La technique de l'ultramicrotomie est décrite en détail dans le mémoire d'Agathe Simard (Simard, 1993). Les conditions de préparation étaient :

vitesse de coupe : 0.7 mm/sec

épaisseur de coupe : 27 nm sur l'appareil (la pratique nous a cependant montré que l'épaisseur réelle est plutôt de 75 nm)

angle du couteau : 55°

médium de coupe : à sec

grille : Ti

film sur la grille : Formvar

film de support : dépôt de carbone

## **2.3 OBSERVATIONS.**

### **2.3.1 Microscope électronique à balayage.**

Les revêtements galvanisés et galvanisés et alliés ont généralement moins de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans l'industrie de l'automobile. Comme les revêtements alliés sont composés de plusieurs phases, il est nécessaire d'utiliser une technique d'observation des sections métallographiques ayant une bonne résolution spatiale. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé lors des études est un Philips XL30. Ce microscope possède un canon à effet de champs. L'avantage de ce type de source est qu'elle donne une très bonne brillance permettant d'obtenir des sondes plus petites.

Les conditions d'utilisation du microscope sont 10 kV et une taille de spot de 5. La distance de travail est environ 10 - 15 mm. La taille de sonde est donc de  $\sim 10$  nm. Cette résolution est suffisante pour faire l'étude des différentes phases. Le grossissement utilisé pour l'étude par analyse d'images est de 5000 X. Les études ont été faites à l'aide des électrons secondaires. Le signal qui provient de l'interaction entre le faisceau incident d'électrons et le spécimen correspond à la taille initiale du faisceau. Il est possible d'obtenir des informations de nature chimique à l'aide de ce type de microscope en utilisant les électrons rétrodiffusés. Le coefficient de rétrodiffusion est fonction de la densité moyenne des phases. Puisque les densités du fer et du zinc sont similaires et que leur numéro atomique est élevé, il n'est pas possible de détecter le contraste chimique entre les différentes phases. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés permet aussi d'obtenir un contraste topographique. En faisant une combinaison des signaux d'électrons rétrodiffusés et secondaires, il est possible de faire bien ressortir la phase gamma mais il n'y a pas de contraste entre les autres phases.

La cartographie rayons X n'a pas été retenue puisque le contraste n'est pas suffisant. Le temps d'acquisition est très élevé en plus d'offrir une résolution spatiale très faible ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Il ne serait pas possible de déterminer avec précision l'épaisseur de la phase gamma. De plus, la résolution des cartes est faible soit de 512X512 pour les cartes de haute résolution. Les photos ont une résolution de 712 X 484.

Il y a une technique qui permet d'augmenter la surface des phases par un facteur de dix en polissant à  $6^\circ$ . L'utilisation d'un microscope optique devient possible pour caractériser les différentes phases. En joignant une attaque colorante (Kilpatrik) avec le microscope optique, il est possible de faire de l'analyse d'images automatique basée sur la couleur des phases. C'est une technique très rapide qui permet d'étudier plusieurs champs et qui donne une idée de la microstructure du revêtement. Le problème associé à cette technique est que l'information provient de régions très différentes de la section. En effet, pour un revêtement de  $10 \mu\text{m}$ , l'information qui provient du haut de la section se trouve à  $99.5 \mu\text{m}$  de l'information qui provient du bas. De plus, il n'est pas possible de distinguer les outbursts et les discontinuités du revêtement. Ces informations sont très importantes dans cette étude et c'est pourquoi cette technique n'a pas été utilisée.

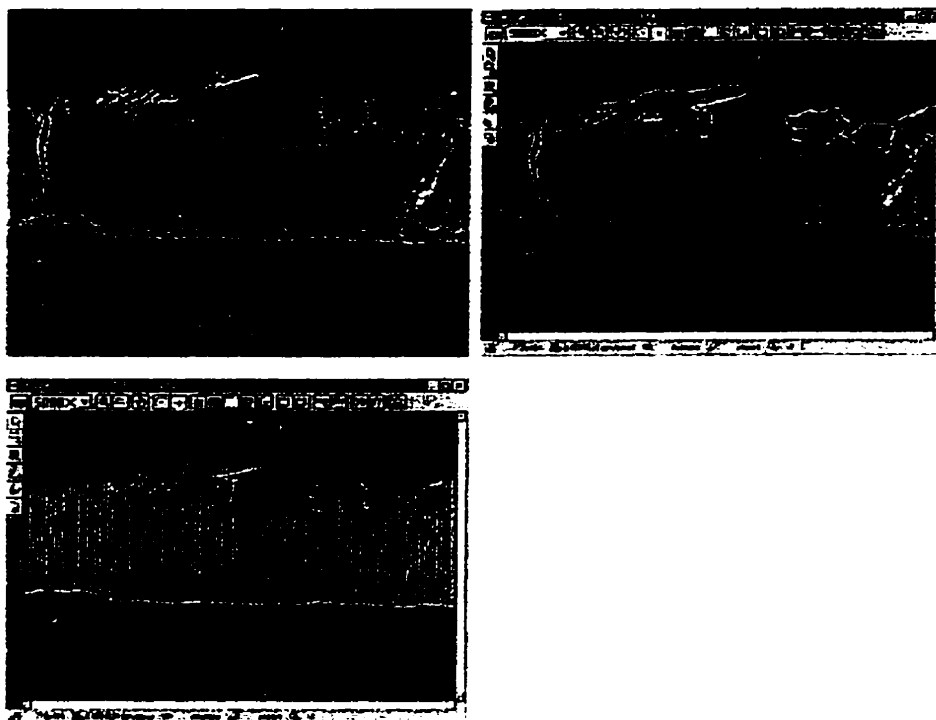
### 2.3.2 Analyse d'images.

Le poudrage est certainement fonction de la microstructure et afin de caractériser correctement la microstructure, il est nécessaire d'utiliser un outil comme l'analyse d'images. Cette technique est précise en plus d'être rapide. L'analyseur d'images utilisé dans ces travaux est le système Vision 2.1 de CLEMEX.

Cet appareil est très puissant mais le problème avec les échantillons galvanisés et alliés est un manque de contraste. Tel que mentionné dans la section du MEB, il n'a pas été

possible d'obtenir un contraste satisfaisant entre les quatre phases qui constituent un revêtement allié. Cet inconvénient obviait l'utilisation de l'analyse d'images automatique.

Il y a deux routines d'analyses qui ont été développées pour les différents types de revêtements (voir annexe 4). La première a été développée pour les revêtements uniformes qui présentent des couches presque constantes pour la totalité de l'image. Il suffit de tracer à la main les contours de chaque phase. Les contours sont tracés dans des bitplanes différents afin de pouvoir séparer chaque phase lors des mesures. Lorsque les contours sont tous tracés, on procède par étape en faisant un ou exclusif. Les deux lignes deviennent de la même couleur et il est possible d'utiliser l'outil de remplissage. Lorsque la phase est de la couleur solide, on applique un grillage vertical de 300 lignes sur l'image. En faisant une opération ET, il y a 300 lignes qui ont la hauteur de la phase étudiée. On répète les mêmes étapes pour toutes les phases. Il est possible de suivre les étapes à l'aide de la figure 2.1 (page suivante).



**Figure 2.1 : a) image initiale, b) contours des différentes phases, c) application de la grille de 300 lignes et mesures de l'épaisseur de chaque phases.**

Les données sont ensuite sauvegardées dans un fichier de format texte. Ce fichier est constitué de chaque valeur de longueur d'une phase (bitplane). Les phases sont sauvegardées de façon séquentielle soit de la phase gamma jusqu'à la phase zeta (bitplane bleu à magenta). Voici un exemple de fichier de résultats obtenu à l'aide du logiciel Vision 2.1.

BpName	Routine	Mag	Unit	Calib	MeasType	MeasCnt	FieldCnt	ObjCnt	TotArea
Bitplane 1	ROUTINE	5000	Microns	0.038314	OBJ	5	1	303	505.876179

PatNo	FldNo	ObjId	Cat	Length
n	n	n	n	µm
1	1	1	1	0.613
1	1	2	1	0.651

...

BpName	Routine	Mag	Unit	Calib	MeasType	MeasCnt	FieldCnt	ObjCnt	TotArea
Bitplane 2	ROUTINE5000X		Microns	0.038314	OBJ	5	1	301	502.022027

PatNo	FidNo	ObjId	Cat	Length
n	n	n	n	µm
1	1	1	2	2.2
1	1	2	2	2.2
1	1	3	2	2.2

...

Puisqu'il y avait 10 champs étudiés par échantillon, il y avait 10 fichiers de résultats comme celui-ci qui étaient produits pour un échantillon. Pour tracer les graphiques de distribution de chaque phase, il était nécessaire de fusionner ces 10 fichiers de façon à obtenir les données de chaque phase séparément. Le programme Epais2.exe était utilisé à cette fin et il en résultait quatre fichiers soit un pour chaque phase.

Cette technique est rapide pour des revêtements uniformes puisque chaque interface n'est tracée qu'une seule fois. Le problème avec cette routine se produit lorsque le revêtement n'est pas continu ou uniforme. En effet, les deux lignes doivent se toucher s'il y a un trou ou une discontinuité dans la phase. Lors de l'opération de OU EXCLUSIF, les lignes qui se touchent s'effacent et on doit trouver tous les petits trous qui se créent et les retracer à la main. Pour palier à ce problème, une deuxième routine a été développée. Elle consiste à tracer tous les contours d'une interface et de la remplir immédiatement à l'aide de l'outil de remplissage. Cela permet de tracer des contours aussi complexes que possible et d'éviter l'étape de OU EXCLUSIF. Cela signifie que les contours doivent être tracés deux fois mais c'est plus rapide que trouver et boucher les trous laissés par l'opération OU EXCLUSIF. On applique à nouveau une grille de 300 lignes verticales suivi d'une opération ET. Les étapes suivantes sont les mêmes que celles de la première routine et les fichiers de sortie ont la même forme.

### 2.3.3 Diffraction des rayons X.

#### 2.3.3.1 Acquisition des spectres.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la microstructure des revêtements galvanisés et alliés. Cette technique a l'avantage de donner une information volumique et provenant d'une surface relativement grande. Les échantillons qui ont été étudiés sont les mêmes qui ont servi pour le test de pliage. Il est donc possible d'associer un comportement au poudrage en fonction de la microstructure.

Le diffractomètre est un Philips X-PERT. Ce diffractomètre permet d'obtenir des spectres standards Bragg-Brandano ( $\theta$ -  $2\theta$ ) et des spectres à des angles rasants. La source de Cu fonctionnait avec des conditions d'utilisation de 45 kV et 40 mA. La source était en mode ligne avec une fente « soller slit » de  $0.04^\circ$ .

Pour les études en mode Bragg-Brandano, la fente de divergence était  $1/6^\circ$  et le masque de 15 mm. Le monochromateur est un cristal de Cu courbé qui ne laisse passer que les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Puisque les échantillons n'étaient pas parfaitement plats, la largeur du faisceau rayon X incident est réduite par la fente de divergence de  $1/6^\circ$  au lieu de la fente usuelle de  $1^\circ$ . Le balayage des angles s'est fait en mode continu avec un pas de  $0.04^\circ$  et un temps d'acquisition de 3 s par pas. Les spectres ont été accumulés dans la région qui contient tous les pics importants soit de  $35$  à  $50^\circ$  et de  $64.5$  à  $66^\circ$ .

Les échantillons étaient nettoyés avec de l'acétone pour enlever tous résidus de colle et de poudre. Par la suite, ils étaient insérés dans le diffractomètre. Le temps d'acquisition était de 55 min/échantillon. En utilisant une fente de divergence de  $1^\circ$ , le temps d'acquisition n'aurait été que de 15 minutes pour une même intensité.

Les échantillons qui ont été préparés pour les tests de cisaillement ont été étudiés par diffraction des rayons X en angle rasant. Cette technique de diffraction permet d'obtenir une profondeur de pénétration des rayons X de moins de  $1 \mu\text{m}$ . Cette caractéristique est intéressante pour déterminer les phases qui sont présentes en surface.

Le principe de diffraction des rayons X n'est pas le même entre le mode Bragg-Brandano et angle rasant. Dans le cas du mode de diffraction Bragg-Brandano, la source et le détecteur rayons X se déplacent à la même vitesse angulaire. La source et le détecteur font un angle  $\theta$  par rapport à la surface de l'échantillon qui donne le  $2\theta$  de la loi de Bragg. Ce type de configuration est présenté à l'aide de la figure 2.2.

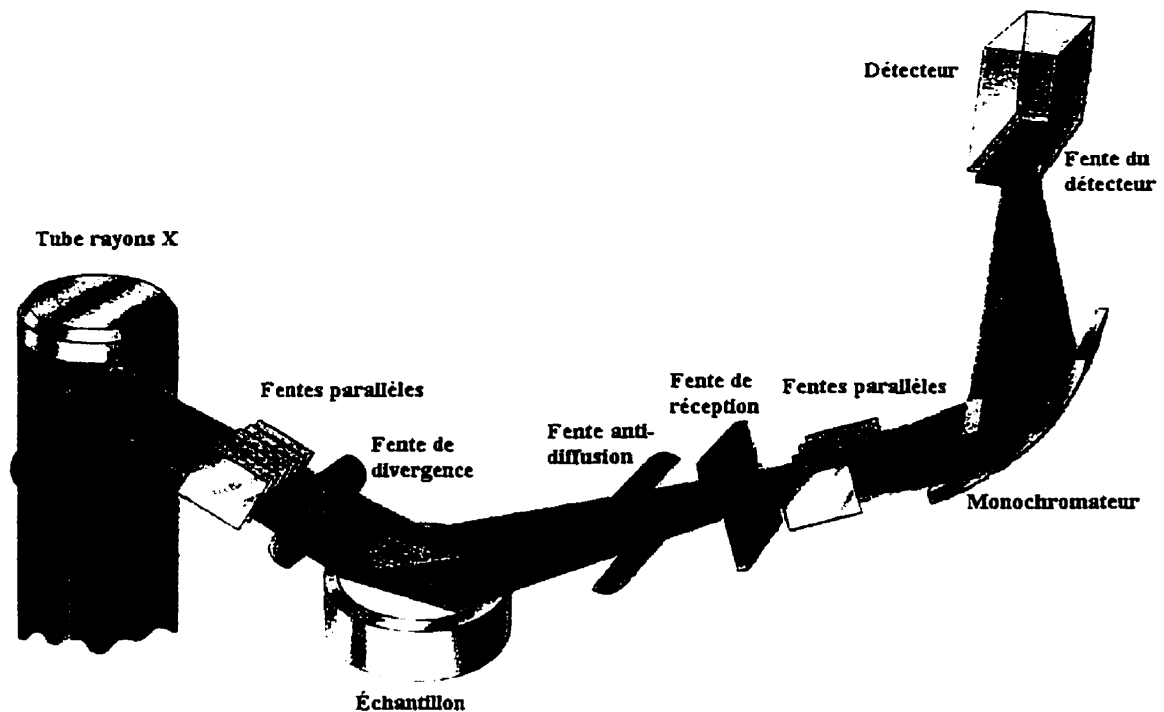


Figure 2.2 : Schéma d'un diffractomètre (configuration Bragg-Brandano).



Dans le cas de l'angle rasant, l'angle de la source reste le même et il n'y a que le détecteur qui se déplace. La loi de Bragg est toujours respectée puisque la position du détecteur est  $2\theta - \alpha$  (angle d'incidence du faisceau rayons X). Cette technique est hors focus ce qui a pour effet d'augmenter la largeur des pics.

L'optique est particulière dans ce cas. La fente de divergence est  $1/32^\circ$  afin d'obtenir un faisceau le plus parallèle possible. Il y a un collimateur du côté du détecteur et un monochromateur plat en graphite. Ces modifications sont nécessaires puisque le système est hors focus. L'angle d'incidence est choisi en fonction de la profondeur de pénétration désirée. L'équation suivante donne la relation entre la profondeur de pénétration et l'angle d'incidence.

$$\frac{I(t)}{I_\infty} = 1 - \exp\left(\frac{-\mu t}{\sin \alpha} - \frac{\mu t}{\sin(2\theta - \alpha)}\right) \quad (2.1)$$

$I_\infty$  : intensité de la source rayons X

$\mu$  : coefficient d'absorption massique

$t$  : profondeur de pénétration des rayons X.

### 2.3.3.2 Déconvolution des spectres de diffraction rayons X.

La déconvolution des spectres rayons X a été réalisée à l'aide du logiciel de déconvolution de Philips. Tous les pics qui se trouvaient entre  $35^\circ$  à  $50^\circ$  et le pic du fer à  $65.02^\circ$  ont été déconvulés à l'aide de ce logiciel. Cette région contenait entre 30 et 50 pics selon les types de microstructures étudiées.

Afin de déconvoluer une région contenant autant de pics, il faut utiliser plusieurs régions contenant huit pics ou moins. En effet, le logiciel ne permet pas de déconvoluer des

régions qui contiennent plus de huit pics. Donc, lorsque la région est sélectionnée, il faut entrer la position approximative des pics, la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi qu'une approximation de l'intensité du bruit de fond. La déconvolution des spectres rayons X donne les renseignements suivants : hauteur du pic, position du pic, largeur à mi-hauteur, aire du pic et intensité du bruit de fond. Pour déterminer l'intensité d'un pic, on utilise l'aire du pic.

Ce programme de déconvolution est très puissant puisqu'il tient compte de 12 facteurs qui correspondent à un pic obtenu par diffraction des rayons X. Les principaux facteurs utilisés sont : la position du pic  $K_{\alpha}$ , l'intensité relative du pic  $K_{\alpha}$ , par rapport à celle de  $K_{\alpha}$ , et les erreurs de détection.

Lors de la déconvolution, tous les pics sont considérés afin d'obtenir l'intensité totale réelle de chaque pic. Lorsque certains pics sont superposés, ils ne sont pas inclus dans le calcul de l'intensité total associé à chaque phase. Par exemple, il y a un pic de la phase  $\zeta$  qui se trouve à  $41.78^\circ$  et un de la phase  $\delta_1$  à  $41.8^\circ$ . Il n'est pas possible de séparer ces deux pics même en utilisant le logiciel de déconvolution. Alors, ces deux pics ne seront pas considérés dans le calcul de l'intensité totale pour les deux phases. On peut donc faire un tableau qui résume les pics qui ont été considérés pour le calcul de l'intensité total de chaque phase à l'aide du tableau 2.2.

C'est en additionnant l'intensité des pics mesurés lors de la déconvolution et qui sont compris dans cette liste que l'intensité totale était calculée. De cette façon, on était certain que l'intensité d'un pic ne serait pas attribuée à deux phases différentes.

**Tableau 2.2 : Pics utilisés pour le calcul de l'intensité total de chaque phase.**

Phase	Position	Phase	Position	Phase	Position	Phase	Position	Phase	Position
$\zeta$	35.73	$\delta_1$	37.51	$\Gamma$	37.41	$\Gamma_1$	37.38	$\eta$	36.30
$\zeta$	40.08	$\delta_1$	41.13	$\Gamma$	42.7	$\Gamma_1$	41.05	$\eta$	38.39
$\zeta$	40.45	$\delta_1$	42.28	$\Gamma$	47.44	$\Gamma_1$	41.32	$\eta$	43.23
$\zeta$	41.23	$\delta_1$	43.14			$\Gamma_1$	43.52		
$\zeta$	41.50	$\delta_1$	43.65			$\Gamma_1$	43.83		
$\zeta$	42.55	$\delta_1$	44.32			$\Gamma_1$	45.94		
$\zeta$	42.76	$\delta_1$	45.55			$\Gamma_1$	46.23		
$\zeta$	43.36	$\delta_1$	48.32			$\Gamma_1$	47.36		
$\zeta$	43.98	$\delta_1$	48.79			$\Gamma_1$	48.18		
$\zeta$	45.64								
$\zeta$	47.83								

#### 2.3.4 Microscope électronique à transmission.

Le microscope électronique à transmission offre une très bonne résolution spatiale, ce qui est particulièrement intéressant pour des études analytiques. Le MET couplé avec un détecteur rayons X est un instrument analytique de premier ordre pour l'étude des composés de faibles tailles. Dans le cas présent, les phases intéressantes à étudier à l'aide du MET sont les phases à l'interface soit  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  et la phase  $\delta_1$ .

Le volume d'interaction des rayons X est très petit ce qui fait que le nombre de comptes est faible. Pour augmenter le nombre de comptes, il faut augmenter le courant de sonde mais cela se fait au détriment de la taille du faisceau. Les raies étudiées sont celles du fer  $K_\alpha$  et du zinc  $K_\alpha$  qui sont généralement intenses. La raie  $K_\alpha$  de l'aluminium n'est pas étudiée puisque l'intensité de celle-ci est proche de la limite de détection et qu'il ne s'agit pas d'une étude sur la dissolution de la phase  $Fe_2Al_5$ -Zn lors du recuit.

L'ultramicrotomie déforme fortement les échantillons ce qui empêche l'étude par diffraction électronique pour identifier les phases intermétalliques par MET. La taille de grain des intermétalliques est de l'ordre de 50 nm et il n'est pas possible d'obtenir un cliché de diffraction même si les phases ont des réseaux cristallins différents.

#### 2.3.4.1 Facteur Cliff-Lorimer.

La concentration des éléments Fe et Zn peut être quantifiée à l'aide du facteur Cliff-Lorimer si le critère de la lame mince est respecté. Lorsque le critère de la lame mince est respecté, il n'est pas nécessaire de tenir compte du facteur d'absorption dans les calculs de concentration. La relation est donc la suivante :

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.2)$$

où  $C_A$  est la concentration de l'élément,  $K_{AB}$  le facteur de Cliff-Lorimer et  $I_A$  est l'intensité du pic rayons X. La vérification du critère de la lame mince est en annexe. Le facteur  $K_{AB}$  peut être déterminé à l'aide d'un standard de composition connue ou d'une façon théorique. L'équation 2.3 donne l'expression du facteur K.

$$K_{Zn-Fe} = \frac{(Qwa/A)_{Fe} \epsilon_{Fe}}{(Qwa/A)_{Zn} \epsilon_{Zn}} \quad (2.3)$$

- A : numéro atomique
- a : facteur de transition
- Q : section efficace d'ionisation
- w : rendement de fluorescence
- $\epsilon$  : efficacité de détection

Le problème majeur avec la détermination théorique du facteur K est d'estimer de façon précise la section efficace d'ionisation ainsi que l'efficacité de détection (particulièrement pour les éléments légers). L'erreur relative sur le facteur K théorique est donc supérieure à 10% alors que pour le facteur K expérimental, l'erreur relative se trouve entre 1 et 4%.

Le standard qui a été utilisé lors des mesures du facteur K est :  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . On remarque que les deux éléments d'intérêt se trouvent dans ce standard, ce qui évite l'utilisation de plusieurs standards. La quantification de l'intensité des pics a été effectuée à l'aide du programme Graphesp. L'évaluation de facteur  $K_{\text{ZnFe}}$  est présentée dans le tableau suivant 2.3.

**Tableau 2.3 : Évaluation du facteur  $K_{\text{ZnFe}}$  à l'aide des intensités nettes obtenues avec le programme Graphesp.**

# d'analyse	$I_{\text{Zn}}$	$I_{\text{Fe}}$	$K_{\text{Zn-Fe}}$
K1	7259	15416	1.2430
K2	16980	36922	1.2727
K3	13070	28257	1.2654
K4	5714	12095	1.2389
K5	5827	12622	1.2678
K6	7759	16363	1.2343
K7	8420	19171	1.3326
K8	13994	27175	1.1366
K9	8770	18570	1.2393
K10	12447	25864	1.2162

La valeur  $K_{\text{ZnFe}}$  peut être évaluée en traçant le graphique du rapport d'intensité  $I_{\text{Zn}}/I_{\text{Fe}}$  en fonction de la somme des intensités. En effectuant une régression linéaire sur ces points, il est possible d'obtenir la valeur du rapport d'intensité  $I_{\text{Zn}}/I_{\text{Fe}}$  à zéro. Le facteur obtenu à l'aide de cette technique est :  $K_{\text{ZnFe}} = 1.27$ .

### 2.3.4.2 Calcul de l'erreur absolue.

L'erreur totale sur chaque analyse comporte plusieurs sources. L'erreur relative finale calculée sur les échantillons est la somme de l'erreur relative due au facteur  $K_{Zn-Fe}$  plus celles associées à chaque intensité qui ont servi à faire le calcul de concentration. L'équation 2.4 permet de calculer l'erreur absolue pour des raies dont la distribution est gaussienne (Joy et al, 1986).

$$E_{Fe}^{abs} = C_{Fe} \left( 3 \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{I_i}}{I_i} + E_{K_{Zn-Fe}}^{rel} \right) \quad (2.4)$$

$E_{Fe}$  est l'erreur absolue de la barrette d'erreur qui sera disposée de part et d'autre de la concentration mesurée  $C_{Fe}$ .  $I_i$  sont les intensités nettes des raies utilisées pour mesurer le fer et le zinc. Puisque la quantité de zinc est négligeable dans le fer, l'erreur relative associée au zinc ne sera pas considérée.

L'erreur relative du facteur  $K_{Zn-Fe}$  est obtenue par

$$\% E_{K_{Zn-Fe}}^{rel} = \left( \frac{t^{n-1}}{\sqrt{n}} \right) \left( \frac{S_c}{K_{Zn-Fe}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

où  $t$  est la fonction de distribution statistique de Student avec un niveau de confiance de 95%,  $S_c$  est l'écart type pour  $n$  échantillons. Pour un échantillon parfaitement homogène, la mesure d'erreur sur  $K_{ab}$  peut atteindre  $\pm 0.5\%$ . Typiquement, ces valeurs d'erreurs se trouvent entre  $\pm 1$  à  $\pm 4\%$ . L'erreur relative sur  $K_{Zn-Fe}$  est :  $\pm 2.65\%$

### 2.3.5 Microscope Auger.

La microscopie Auger est utilisée pour des études de surface. Cette technique s'applique bien pour déterminer s'il y a un enrichissement de zinc aux joints de grains du fer. Lors du test de cisaillement, il y a des grains de fer qui sont arrachés comme le montre le schéma de la figure 2.3. En étudiant la surface de ces grains de fer, il est possible de détecter du zinc. Ces informations sont importantes puisque la résistance au poudrage peut être la combinaison d'une fragilisation de l'acier par le zinc et d'une mauvaise cohésion entre les intermétalliques Fe-Zn et acier.

La résolution latérale de cette technique est approximativement de  $1\ \mu\text{m}$  mais ce qui la rend intéressante c'est que l'on obtient une information chimique provenant d'une épaisseur de quelques couches atomiques ce qui la rend particulièrement utile pour étudier un enrichissement possible de zinc aux joints de grains de fer.

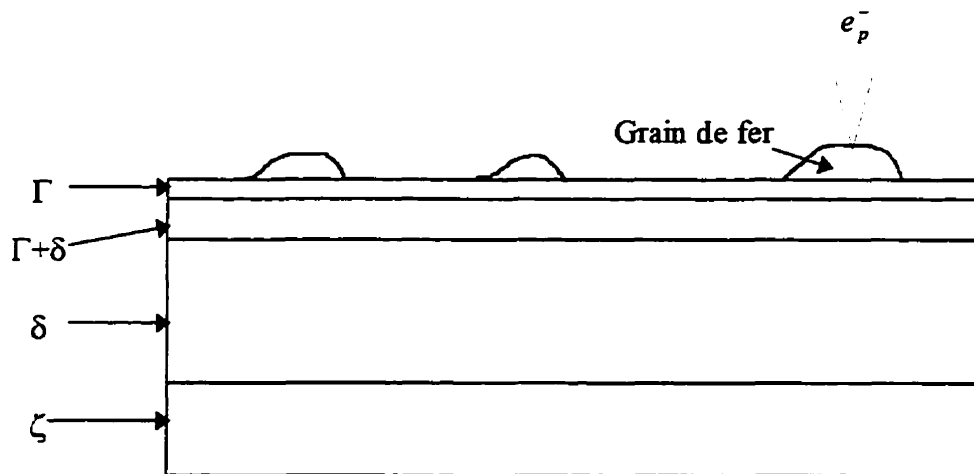


Figure 2.3 : Schéma des grains de fer arrachés lors de l'essai de cisaillement.

Le fonctionnement d'un microscope Auger est exactement le même que celui d'un MEB. Il s'agit d'une sonde électronique qui balaye l'échantillon et l'imagerie peut se faire par

les électrons secondaires ou rétrodiffusés. Les différences se trouvent au niveau du vide qui doit être environ de  $1 \times 10^{-7}$  Pa comparativement à  $1 \times 10^{-5}$  Pa pour les MEB conventionnels, un décapeur ionique à l'argon et bien sûr le détecteur des électrons Auger. La qualité du vide doit être très bonne puisque les interactions qui nous intéressent se passent en surface. Si le vide n'est pas assez bon, il y a contamination de la surface et les analyses ne sont plus satisfaisantes puisqu'il y a des pics de carbone trop importants. La spectrométrie Auger est une analyse ponctuelle. Le faisceau est dirigé sur la région d'intérêt et reste immobile pour toute la durée de l'analyse. Les conditions d'utilisation sont les suivantes : 20 kV,  $\sim 1 \times 10^{-7}$  A. Les événements Auger se produisent dans tout le volume d'interaction sauf que seuls ceux qui se passent à la surface peuvent être détectés et il est donc possible d'utiliser des courants de sondes importants. La tension d'accélération est élevée pour obtenir une bonne résolution latérale.

La première étape d'une analyse Auger est de s'assurer que la région d'intérêt se trouve à l'eucentrique. Cette étape est importante puisque le faisceau ionique d'argon est ajusté en fonction de la hauteur eucentrique. Si cette hauteur n'est pas respectée, le décapage ionique ne se fera pas sur la région d'intérêt mais plutôt sur une autre région. Les paramètres d'acquisition des spectres sont optimisés en fonction du signal qui provient de l'échantillon. Les paramètres constants sont : 32 ms, 5 passes, step de 2 eV, 40 à 1500 eV et mode différentiel avec une modulation de 7 eV. Les échantillons n'ont pas été inclinés puisque les particules avaient de petits diamètres et une faible épaisseur.

Il a été mentionné plus haut qu'il est possible de décaper la surface qui est étudiée. L'avantage est que l'on obtient une information qui a une relativement bonne résolution en plus d'obtenir une information en profondeur. S'il s'agit d'un enrichissement des joints de grains, en s'éloignant de ces joints par décapage, il devrait donc y avoir une variation des profils Auger avec la profondeur.



## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

---

### 3.1 EFFET DU NIVEAU DE FER DANS LE BAIN DE GALVANISATION.

#### 3.1.1 Matrice expérimentale.

La première série d'essais avait pour but de caractériser l'effet du fer sur la réactivité des aciers en fonction du niveau d'aluminium. Tel que mentionné au chapitre 2, le ratio Fe/Al peut jouer un rôle important sur la formation de la couche inhibitrice.

Il est possible de suivre le profil thermique de l'acier (et donc du revêtement) à l'aide d'un thermocouple situé juste au-dessus de la zone d'intérêt. Les conditions d'élaboration des échantillons sont présentées dans le tableau 3.1. Tous les échantillons ont été refroidis à l'azote liquide.

Pour chaque niveau d'aluminium, le bain de zinc était libre de fer, sous-saturé en fer ou sursaturé en fer Bélisle et al (1991). Comme le montre la matrice expérimentale, l'effet du niveau de fer dans le bain a été observé dans le bain de zinc et lors du recuit. Les sections transversales des échantillons ont été attaquées puis observées au MEB.

**Tableau 3.1 : Conditions d'élaboration des échantillons de la première série.**

	# d'éch	Al % poids dans le bain	Fe % poids dans le bain	Acier	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (s)
1	PL15	0.12	0.000	ULC/TI/NB	---	0,00
2	PL35	0.12	0.000	ULC/TI/NB	500,00	1,20
3	PL34	0.12	0.000	ULC/TI/NB	500,00	10,00
4	PL36	0.12	0.020	ULC/TI/NB	---	0,00
5	PL37	0.12	0.020	ULC/TI/NB	500,00	1,20
6	PL42	0.12	0.020	ULC/TI/NB	500,00	10,00
7	PL43	0.12	0.045	ULC/TI/NB	---	0,00
8	PL47	0.12	0.045	ULC/TI/NB	500,00	1,20
9	PL49	0.12	0.045	ULC/TI/NB	500,00	10,00
10	PL56	0.165	0.000	ULC/TI/NB	---	0,00
11	PL60	0.165	0,000	ULC/TI/NB	500,00	11
12	PL61	0.165	0,000	ULC/TI/NB	500,00	16,50
13	PL62	0.165	0.000	ULC/TI/NB	500,00	24,00
14	PL63	0.165	0.000	ULC/TI/NB	500,00	37
15	PL64	0.165	0.010	ULC/TI/NB	---	0
16	PL65	0.165	0.010	ULC/TI/NB	500,00	7.3
17	PL66	0.165	0.010	ULC/TI/NB	500,00	13
18	PL67	0.165	0.010	ULC/TI/NB	500,00	32
19	PL69	0.165	0.030	ULC/TI/NB	---	0
20	PL70	0.165	0.030	ULC/TI/NB	500,00	11
21	PL71	0.165	0.030	ULC/TI/NB	500,00	13
22	PL72	0.165	0.030	ULC/TI/NB	500,00	38

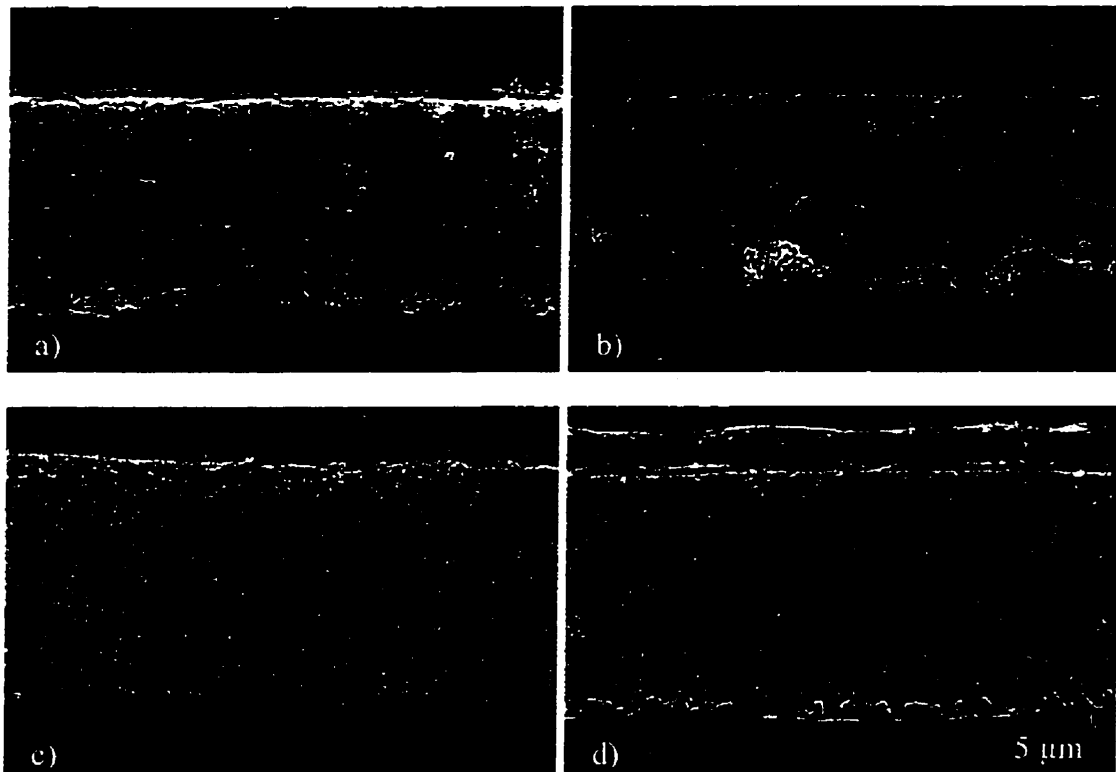
### 3.1.2 Observations au MEB.

#### 3.1.2.1 Échantillons galvanisés.

La figure 3.1 montre des régions typiques des échantillons galvanisés pour des conditions sous-saturés et sursaturés en fer pour les deux niveaux d'aluminium. Comme nous pouvons le constater à 0.12% d'aluminium, il y a une présence plus importante de

composés Fe-Zn pour l'échantillon provenant d'un bain sursaturé en fer (figure 3.1 (b)) par rapport à celui qui provient d'un bain sous-saturé (figure 3.1 (a)). Les deux microstructures présentent de gros grains de  $\zeta$  mais il y a un début de formation de ZAL dans le cas de l'échantillon sursaturé en fer. Ceci indique que la réactivité de l'acier est plus grande lorsque le bain est sursaturé en fer.

Il en est de même pour le niveau d'aluminium de 0.165%. En effet, les revêtements produits dans un bain sous-saturé en fer ne présentent que la phase  $\eta$ , alors qu'on note la présence de petits cristaux de  $\zeta$  ou  $\delta_1$  de  $0.5 \mu\text{m}$  pour l'échantillon provenant d'un bain sursaturé en fer.



**Figure 3.1 :** Échantillons galvanisés a) 0.12% Al et 0.020% Fe, b) 0.12% Al et 0.045% Fe, c) 0.165% Al et 0.010% Fe, d) 0.165% Al et 0.030% Fe.

La présence de ces grains pour les bains sursaturés en fer contenant 0.165% d'aluminium nous révèle des aspects importants sur la croissance des phases lors de la galvanisation. En effet, les grains de  $\zeta$  et de  $\delta_1$  présents peuvent être le fruit de deux réactions possibles. La première hypothèse est que ces grains ont crû directement sur la couche inhibitrice lors de la galvanisation. Il pourrait y avoir, formation d'une couche limite où le niveau de fer serait plus élevé juste au-dessus de la couche inhibitrice. Puisque le bain est sursaturé en fer, le fer qui se trouve à proximité de la couche inhibitrice précipiterait sur cette dernière pour former des grains de  $\delta_1$  et de  $\zeta$ . Le niveau de saturation de cette couche limite ainsi que l'épaisseur de celle-ci serait fonction du niveau de fer et d'aluminium dans le bain de galvanisation. Borzillo a montré que le niveau de fer dans le bain influence la vitesse de croissance de la couche inhibitrice (tableau 1.3). Comme le montre les figures 3.1 (c) et (d), le ratio Fe/Al aurait aussi des répercussions sur la sursaturation en fer au-dessus de la couche inhibitrice ou sur la formation des intermétalliques Fe-Zn. La croissance rapide subséquente des autres phases pourrait se faire par diffusion à l'état solide et liquide.

La deuxième hypothèse est que les phases  $\delta_1$  et  $\zeta$  qui se trouvent à la surface de l'échantillon sursaturé seraient apparues lors du refroidissement de l'échantillon. En reprenant l'hypothèse qu'une couche limite riche en fer se trouvent au-dessus de la couche inhibitrice lors de la galvanisation, il est concevable qu'elle se solidifie par la précipitation des phases  $\delta_1$  et  $\zeta$  lors du refroidissement. Toutefois, il est peu probable qu'il s'agisse du mécanisme principal de croissance puisque les échantillons ont été refroidis à l'azote liquide. Il serait possible de vérifier expérimentalement cette hypothèse en étudiant l'effet du temps d'immersion et des vitesses de refroidissement sur la croissance des intermétalliques Fe-Zn.

### 3.1.2.2 Échantillons galvanisés et alliés.

Les échantillons partiellement alliés et complètement alliés ont été étudiés selon la même procédure que les échantillons galvanisés. Après un recuit de 1.2 seconde, les échantillons produits à 0.12% Al présentent une morphologie semblable c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'une phase  $\Gamma$  uniforme de moins de 1  $\mu\text{m}$ ,  $\delta_1$  au-dessus et de gros grains de  $\zeta$  à la surface. Il en est de même pour les échantillons recuits pour 10 sec. (figure 3.2).

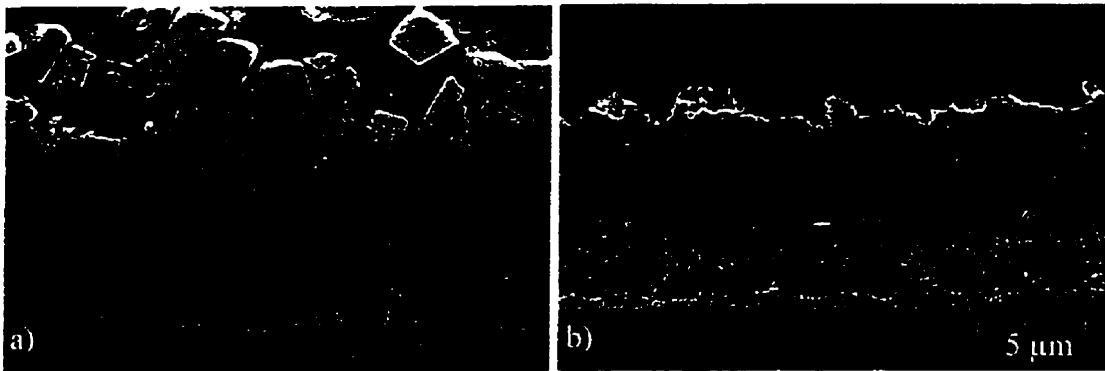
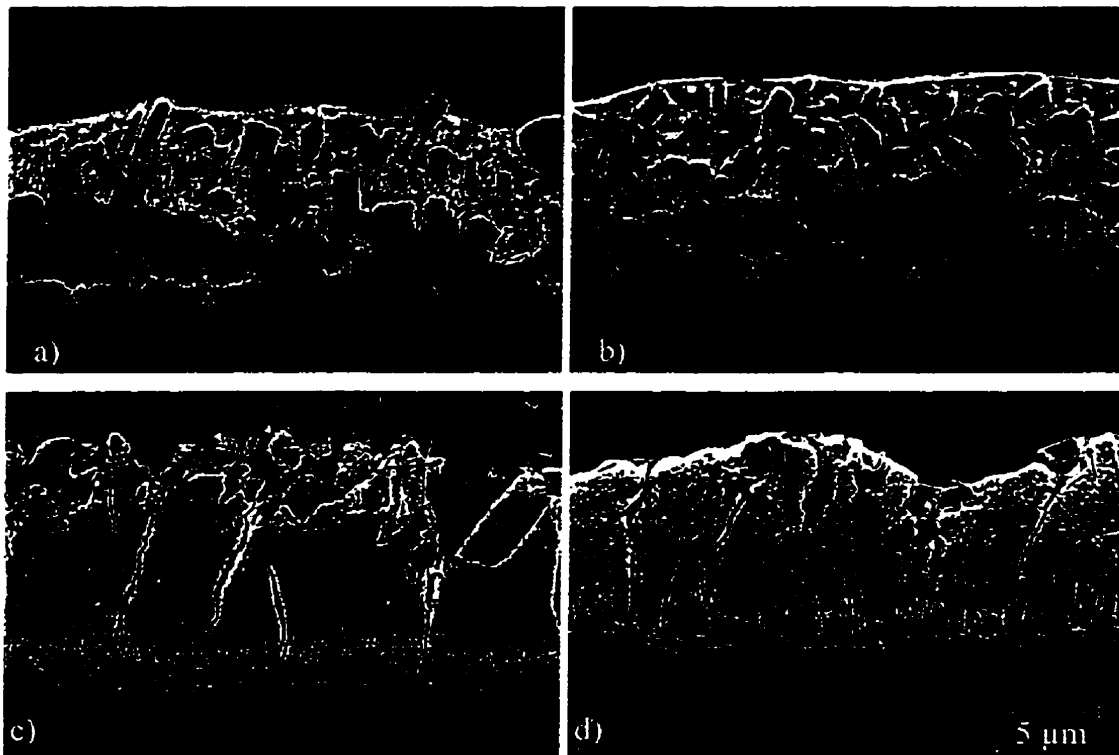


Figure 3.2 : Revêtements complètement alliés a) 0.12% Al, sous saturé en Fe, b) 0.12%Al, sursaturé.

L'évolution de la microstructure à 0.165% Al se fait par germination et croissance des ZAL pour les bains sous-saturés et sursaturés (voir flèches dans les figures 3.3 (a) et (b)). Les deux échantillons présentent une proportion de la phase  $\eta$  relativement importante en plus de contenir de nombreux cristaux de  $\zeta$ . Pour ce qui est de l'interface, elle est principalement composée de ZAL qui ont coalescé. On peut donc en déduire que la vitesse de croissance des phases est similaire pour ces deux échantillons recuits 13 sec.

La microstructure finale est la même pour les échantillons complètement alliés (figure 3.3 (c) et (d)). On retrouve les quatre phases principales dans des proportions qui sont

comparables. La phase qui se trouve à l'interface est  $\Gamma$ , au dessus on retrouve les phases  $\delta_c$ ,  $\delta_p$  et  $\zeta$  en surface. Un autre aspect important des microstructures qui se compare très bien est la présence des fissures. (Goggins, 91) ont rapporté que les échantillons galvanisés et alliés présentaient des fissures à la suite du recuit. Ces fissures sont observées sur les échantillons préparés dans un bain sous-saturé et sursaturé en fer. Ces fissures peuvent avoir une influence importante lors des essais de mise en forme des échantillons.



**Figure 3.3 : Échantillons galvanisés et alliés dans un bain de 0.165% Al recuit 13 sec. a) sous-saturé en Fe, b) sursaturé ; c) 32 sec. sous-saturé, d) 38 sec. sursaturé.**

Il est donc possible d'affirmer que les échantillons galvanisés et alliés produits dans un bain sous-saturé en fer ont des microstructures semblables à celles des aciers galvanisés

alliés produits à partir d'un bain sursaturé et par conséquent, que le comportement lors de la mise en forme de ces derniers devrait être comparable.

En résumé, il y a un effet important du ratio Fe/Al dans le bain de galvanisation sur la formation de la couche inhibitrice et des premiers intermétalliques Fe-Zn. Les échantillons galvanisés dans un bain sous-saturé en fer présentent des intermétalliques Fe-Zn de plus petites tailles et moins nombreux et que ceux produits dans un bain sursaturé en fer. Lors du recuit, cette effet semble mineur puisque les microstructures observées sont les mêmes pour toutes les conditions d'élaboration. Les travaux de (Baril, 97) permettront de mieux comprendre l'effet du niveau de fer et de l'aluminium dans le bain de zinc sur la formation et la destruction de la couche inhibitrice.

## 3.2 ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE DES REVÊTEMENTS GALVANISÉS ET ALLIÉS.

### 3.2.1 Matrice expérimentale.

La microstructure des revêtements galvanisés et alliés joue un rôle important sur la résistance au poudrage tel que montré dans la revue de la littérature. Il est donc important de comprendre l'évolution de la microstructure lors du recuit pour les différentes conditions d'élaboration des échantillons. Pour être en mesure de bien comprendre ce qui se passe, il faut d'abord connaître le revêtement de base, c'est-à-dire les échantillons uniquement galvanisés. Le tableau 3.2 présente les échantillons qui ont été galvanisés et refroidis à l'air.

**Tableau 3.2 : Échantillons galvanisés pour des niveaux d'Al de 0.10%, 0.12%, 0.14% et 0.16%.**

	No échantillon	Al % poids dans le bain	Substrats	Temps d'immer. (sec.)
1	POL 358	0.10	Ti-LTV	3.5
2	POL 364	0.10	Ti/Nb-DOF	3.5
3	POL 354	0.10	ULC-LTV	3.5
4	POL 339	0.12	Ti-LTV	3.5
5	POL 343	0.12	Ti/Nb-DOF	3.5
6	POL 333	0.12	ULC-LTV	3.5
7	POL 290	0.14	Ti-LTV	3.5
8	POL 295	0.14	Ti/Nb-DOF	3.5
9	POL 283	0.14	ULC-LTV	3.5
10	POL 131	0.16	Ti-LTV	3.5
11	POL 137	0.16	Ti/Nb-DOF	3.5
12	POL 125	0.16	ULC-LTV	3.5



Les échantillons Ti/Nb étudiés dans cette section ne sont pas les mêmes que ceux qui seront étudiés dans le chapitre de la résistance au poudrage. Ces échantillons ont été choisis parce que le niveau de Nb est plus élevé et qu'il est plus représentatif des niveaux utilisés dans l'industrie. Nous avons cru bon de présenter ces résultats puisque les substrats IF Ti/Nb présentent un intérêt industriel au niveau de la mise en forme.

Lors des recuits partiels, ces trois substrats ont été étudiés pour des niveaux d'aluminium dans le bain de 0.14% et 0.16% seulement. Les échantillons produits dans des bains contenant 0.10% et 0.12% d'aluminium n'ont pas été étudiés puisque le début de la formation des intermétalliques se produit lors de la galvanisation.

La réaction d'alliage se produit très rapidement lors du recuit. La procédure de production des échantillons a été légèrement modifiée. La vitesse de montée en température lors du recuit s'est faite plus lentement afin d'obtenir un meilleur contrôle sur les températures de recuit. L'étude s'est basée sur une montée en forme d'escalier c'est-à-dire que l'on atteignait une certaine température et que celle-ci était maintenue pour une courte période de temps. Tous les échantillons ont été refroidis à l'azote liquide. Le tableau 3.3 donne la liste des échantillons produits lors de cette étude.

Tableau 3.3 : Conditions d'élaboration des échantillons partiellement recuits.

	No échantillon	Al % poids dans le bain	Substrat	Temp. (°C)	Temps (sec.)	fer (% poids)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )
1	POL 220	0.16	Ti-Nb Dof	475	10.6	9.25	66.0
2	POL 221	0.16	Ti-Nb Dof	470	13.5	---	---
3	POL 222	0.16	Ti-Nb Dof	460	6.5	---	---
4	POL 223	0.16	Ti-Nb Dof	473	3.5	7.15	49.6
5	POL 242	0.16	ULC LTV	460	4	1.15	60.3
6	POL 243	0.16	ULC LTV	475	7.5	1.37	60.5
7	POL 244	0.16	ULC LTV	465	17.5	1.89	58.3
8	POL 245	0.16	ULC LTV	475	30	7.89	64.7
9	POL 246	0.16	ULC LTV	475	29.5	---	---
10	POL 247	0.16	ULC LTV	477	22.5	7.72	60.1
11	POL 248	0.16	ULC LTV	485	14	3.65	74.1
12	POL 249	0.16	Ti LTV	460	41.3	---	---
13	POL 250	0.16	Ti LTV	445	6.5	1.44	55.3
14	POL 252	0.16	Ti LTV	460	48.5	12.19	64.5
15	POL 256	0.16	Ti LTV	465	23	---	---
16	POL 257	0.16	Ti LTV	485	3.5	1.60	65.4
17	POL 259	0.16	Ti LTV	455	4.5	1.35	56.5
18	POL 260	0.16	Ti LTV	460	50.4	---	---
19	POL 261	0.16	Ti LTV	437	5.5	---	---
20	POL 262	0.16	Ti LTV	446	7.5	1.86	67.6
21	POL 263	0.16	Ti LTV	460	28	---	---
22	POL 264	0.16	Ti LTV	436	11	---	---
23	POL 304	0.14	Ti-Nb Dof	426	1	0.45	61.1
24	POL 305	0.14	Ti-Nb Dof	490	4.5	8.31	66.1
25	POL 306	0.14	Ti-Nb Dof	455	25	---	---
26	POL 307	0.14	Ti-Nb Dof	437	13	4.50	68.2
27	POL 308	0.14	Ti-Nb Dof	460	24	---	---
28	POL 311	0.14	ULC-LTV	459	2.5	0.34	61.0
29	POL 312	0.14	ULC-LTV	477	4	3.06	62.0
30	POL 313	0.14	ULC-LTV	436	13.5	9.07	71.4
31	POL 318	0.14	Ti-LTV	482	3	7.60	60.6
32	POL 319	0.14	Ti-LTV	454	30	---	---
33	POL 320	0.14	Ti-LTV	440	15	4.83	63.7
34	POL 321	0.14	Ti-LTV	457	22	---	---
35	POL 322	0.14	Ti-LTV	480	23	---	---
36	POL 326	0.14	Ti-LTV	462	4	4.00	64.3

Puisque la période d'alliage initiale était étudiée dans cette matrice, les échantillons ayant été recuits pour une trop longue période n'ont pas été considérés. Les deux dernières colonnes du tableau donnent la teneur en fer (% poids) mesurée par absorption atomique (ICP) ainsi que l'épaisseur moyenne du revêtement après le recuit. Comme nous pouvons le constater, les températures moyennes obtenues varient entre 436 et 490°C. Le temps de maintien des températures varie d'une seconde jusqu'à 50 secondes. Il a donc été possible de suivre l'évolution de la microstructure en fonction du temps et de la température de recuit. Les échantillons étaient refroidis à l'azote liquide après le recuit.

### 3.2.2 Observations des échantillons galvanisés.

Les échantillons galvanisés sont présentés à la figure 3.4. A 0.10% d'aluminium pour le substrat IF-Ti, la réaction est violente et se produit par germination et coalescence des ZAL et aussi par croissance de gros grains de  $\zeta$  sur toute la surface alors qu'à 0.12%, la réaction ne fait que commencer et présente quelques grains de  $\zeta$  dispersés. La cinétique de formation des intermétalliques est complètement modifiée pour le substrat IF lorsque le niveau d'aluminium passe de 0.10 à 0.12%.

Les substrats ULC présentent une morphologie semblable entre 0.10% et 0.12%, c'est à dire qu'il y a une croissance uniforme des grains de  $\zeta$ , quoique moins importante à 0.12%. Lorsque le niveau d'aluminium passe à 0.14%, la quantité de grain de  $\zeta$  est encore plus faible qu'à 0.12%. Donc, dans le cas du ULC, la transition se produit d'une façon continue avec l'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain.

Pour le niveau d'aluminium de 0.14%, la microstructure est composée de quelques grains de  $\zeta$  sur ces deux substrats. A 0.16%, les grains de  $\zeta$  sont très petits mais sont une fois de plus similaire entre les deux substrats.

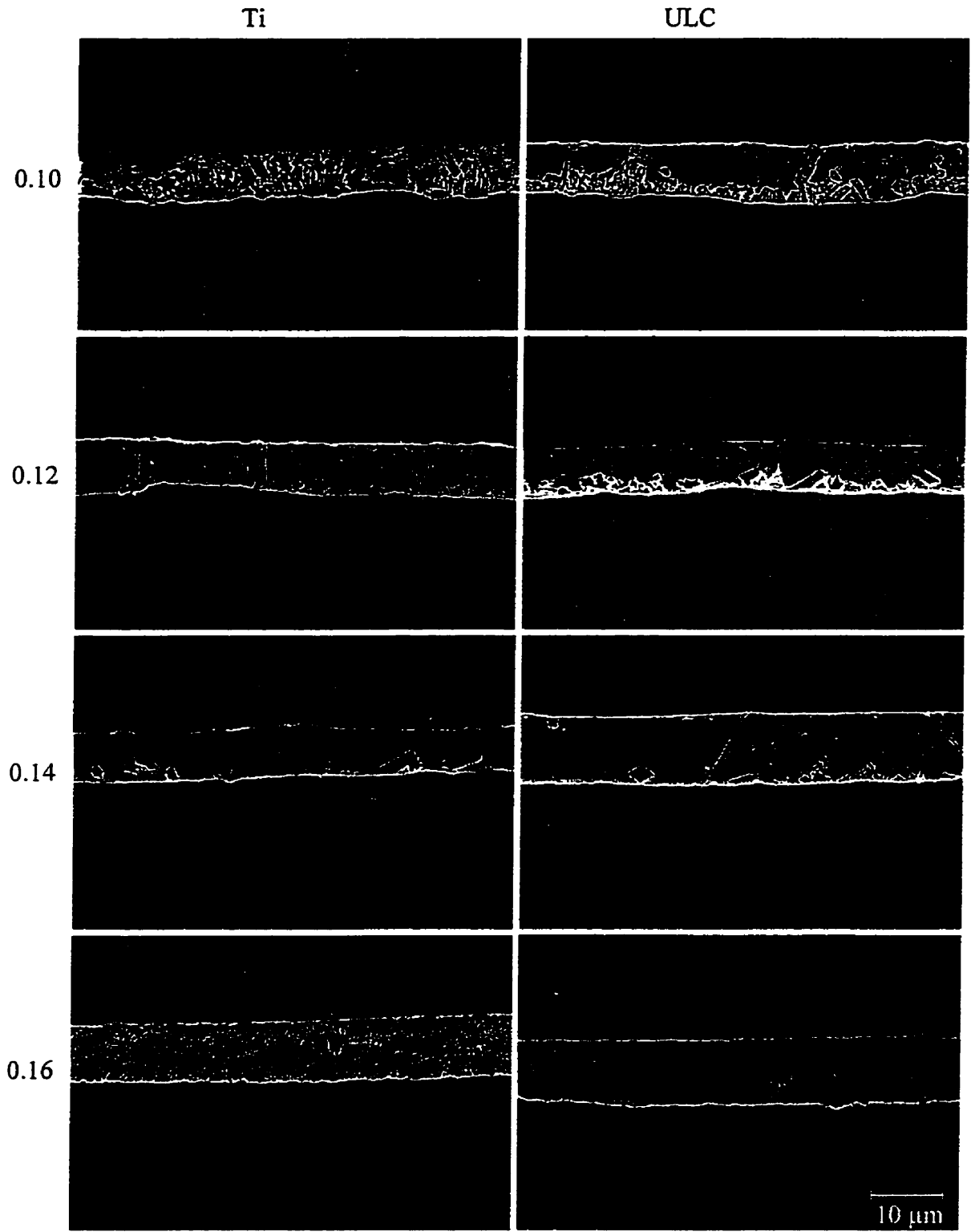
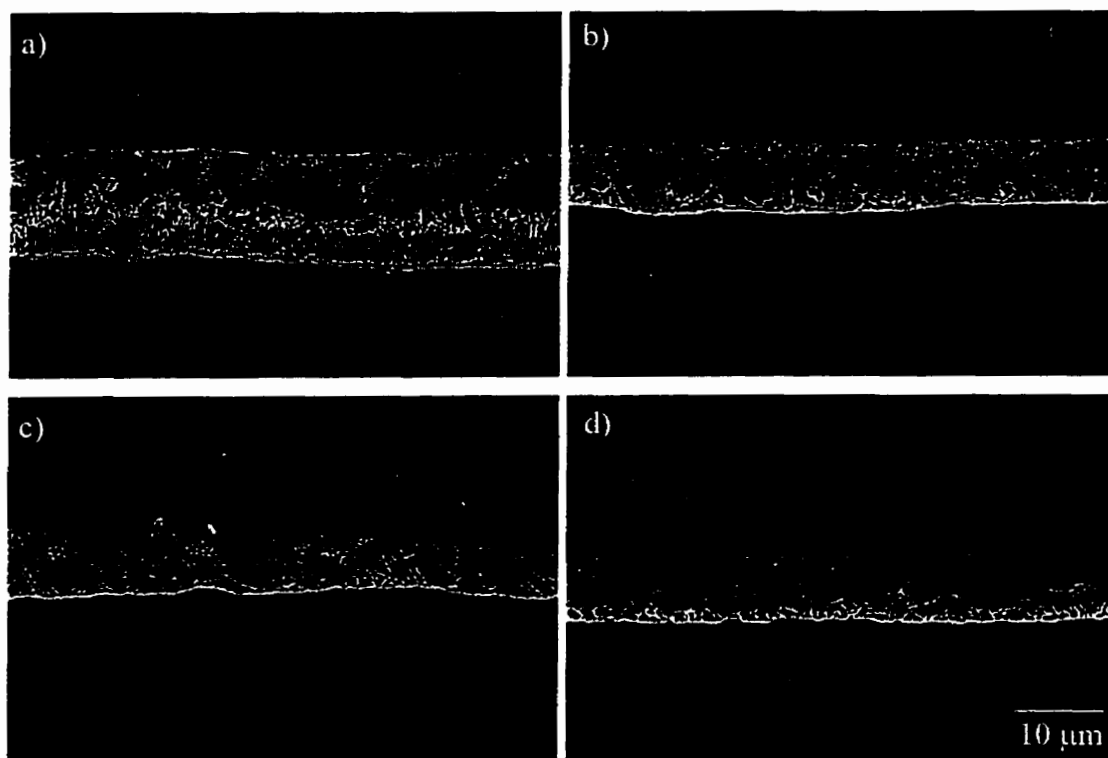


Figure 3.4 : Échantillons galvanisés 3.5 sec.

On peut aussi présenter l'évolution de la microstructure en fonction du niveau d'aluminium pour le substrat IF-Ti/Nb (figure 3.5). La réaction se produit de façon très violente à 0.10% d'aluminium puisque la totalité du revêtement est composée de ZAL qui ont coalescées (figure 3.5 (a)). La cinétique de formation des intermétalliques ralentit beaucoup à 0.12% mais reste un peu plus élevée que celles observées sur les deux autres substrats (figure 3.5 (b)). Il en est de même pour les niveaux d'aluminium de 0.14% et 0.16%



**Figure 3.5 :** Échantillons de IF-Ti/Nb galvanisés 3.5 sec. (a) 0.10% Al ; (b) 0.12% Al ; (c) 0.14% Al ;(d) 0.16% Al.

Les travaux de Baril (1997) montrent qu'il n'y a pas de formation de la couche inhibitrice à 0.10% Al pour les trois types de substrats, ce qui explique la rapidité de la réaction pour les trois substrats. Cette couche commence à se former à partir de 0.12%

pour les trois substrats. Cette couche commence à se former à partir de 0.12% d'aluminium. Les substrat IF sont plus réactifs à 0.10% Al puisqu'ils présentent la plus grande quantité d'intermétalliques Fe-Zn suite à la galvanisation de 3.5 sec. Cependant, la transition est brutale entre 0.10% et 0.12% d'aluminium pour ces substrats alors qu'elle se fait graduellement pour le ULC. On peut résumer les observations à l'aide du tableau suivant.

**Tableau 3.4 : Résumé des observations sur l'effet du niveau d'aluminium et du substrat lors de la galvanisation (3.5 sec d'immersion, T 465°C, sous-saturé en Fe).**

Aluminium (% pds)	ULC	IF-Ti	IF-Ti/Nb
0.10	Interface recouverte de grains de $\zeta + \delta_1$ et quelques ZAL	Interface composée de plusieurs ZAL et quelques grains de $\zeta$	ZAL qui ont coalescées.
0.12	Plusieurs grains de $\zeta$	Quelques grains de $\zeta$	Plusieurs grains de $\zeta$
0.14	Quelques grains de $\zeta$	Quelques grains de $\zeta$	Quelques grains de $\zeta$
0.16	Grains très fins de $\zeta$	Grains très fins de $\zeta$	Grains fins de $\zeta$

Comme on vient de le voir, ce qui différencie les trois substrats, c'est la réactivité de ceux-ci ainsi que l'efficacité de la couche inhibitrice. Ces différences sur la cinétique de formation de Fe-Zn en fonction du niveau d'aluminium et du substrat ont certainement des répercussions sur les caractéristiques de résistance au poudrage. L'élaboration d'un mécanisme de formation des intermétalliques Fe-Zn et Fe-Al lors de la galvanisation ne fait pas partie du cadre de ce travail. Les travaux de Baril (1997) permettront de nous apporter les réponses.

### 3.2.3 Observation des échantillons partiellement recuits.

Les échantillons ont été préparés selon la technique expérimentale présentée dans le chapitre 2. Il est possible d'observer les aspects microstructuraux à la suite d'une attaque à l'aide du réactif Kilpatrik. L'étude des coupes transversales nous a révélé que la croissance des couches intermétalliques se fait par plusieurs modes. Nishimoto (1986) avaient proposé trois modes de croissance des intermétalliques pour des bains contenant plus de 0.12% d'aluminium soit : type-1 (ZAL), type-2 ( $\delta_1$ ) et type-3 ( $\zeta$  et  $\delta$ ). Ceci correspond bien avec ce que l'on trouve sur les échantillons partiellement recuits. La figure 3.6 montre une microstructure typique d'un échantillon partiellement recuit avec une flèche représentant chaque type de morphologie.

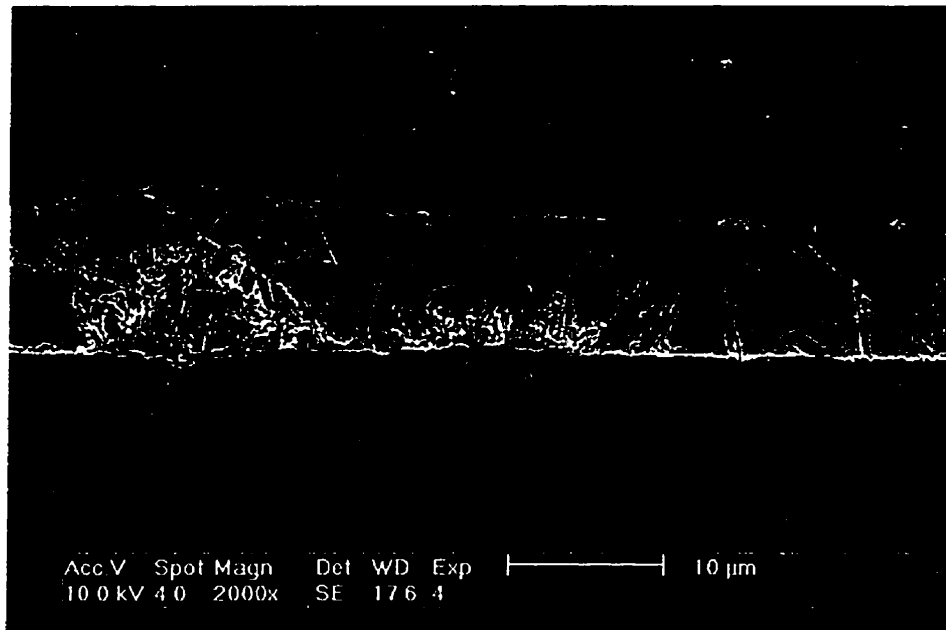


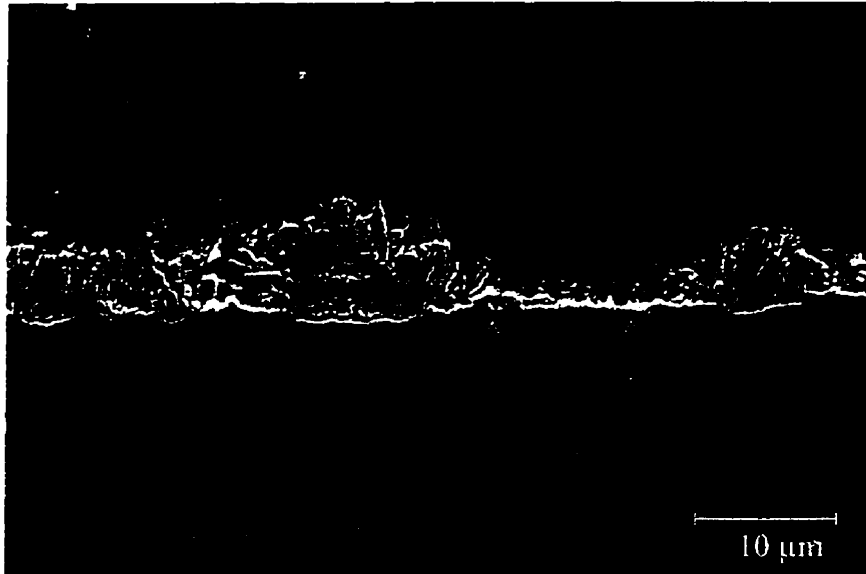
Figure 3.6 : Microstructure typique d'un échantillon partiellement recuit (Ti, 0.16% Al, 7.5 sec., 446°C).

Il est possible de bien distinguer sur cette figure trois types de morphologies. La première est celle associée aux ZAL (type-1). Ce type de morphologie a fait l'objet de plusieurs études et il est généralement admis qu'elle est composée de la phase  $\Gamma$  à l'interface,  $\delta_1$  au centre et  $\zeta$  en surface. Il y a deux tailles de ZAL dans cette figure. Celle qui se trouve à gauche occupe une grande proportion du revêtement alors que celle à droite est très petite. On remarque que pour toutes les tailles de ZAL, l'aspect de  $\frac{1}{2}$  sphère est toujours conservé. De plus, les trois phases principales se trouvent à l'intérieur des ZAL, peu importe leur taille. Il est donc raisonnable de croire que la croissance des ZAL se produit par une croissance en trois dimensions.

Le deuxième type de morphologie est celui associé à la phase  $\delta_1$  (type 2). Il s'agit de petits cristaux compacts. Le type 3 est associé à la phase  $\zeta$ . Elle consiste en de gros grains qui ne sont pas compacts et souvent orientés à  $45^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon.

Comme nous venons de le constater, les résultats correspondent bien avec ce qui a déjà été décrit dans la littérature. Cependant, il manque un type de morphologie qui n'a pas été abordé par plusieurs auteurs. Il s'agit des cratères. En effet, lors du recuit, il y a parfois l'apparition de régions où le revêtement n'est pas présent ou très mince. Généralement, ces régions se trouvent entre deux ZAL (figure 3.7).





**Figure 3.7 : Microstructure présentant un cratère.**

Une étude a été réalisée afin de déterminer la proportion de chaque type de morphologie en présence lors des différentes étapes de recuit. Les types 2 et 3 n'ont pas été considérés différents lors de cette étude puisqu'il s'agit dans les deux cas des phases  $\delta_1$  et  $\zeta$ . Il est parfois difficile de discerner le nombre exact de ZAL puisque celles-ci coalescent éventuellement lors du recuit. C'est pour cette raison qu'une colonne a été réservée pour cette morphologie (ZAL coal.). Enfin, une colonne représente les cratères. La mesure de l'importance relative des composants s'est fait à l'aide d'un MEB. Ainsi, c'est la longueur de ligne qui a été utilisée pour déterminer la taille de chacun des constituants. Ce résumé des observations est présenté dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5 : Type de microstructure en fonction des paramètres opérationnels.**

# éch.	Échantillons	ZAL (%)	ZAL coal (%)	$\zeta + \delta_1$ (%)	$\eta$ (%)	cratères (%)	Fe (%)
242	ULC-0.16%Al, 4 s, 460°C	0.0	0.0	77.0	23.0	0.0	1.2
243	ULC-0.16%Al, 7.5 s, 475°C	0.0	0.0	94.6	5.4	0.0	1.4
248	ULC-0.16%Al, 14 s, 485°C	12.0	63.7	1.0	0.0	23.3	3.7
247	ULC-0.16%Al, 23 s, 477°C	3.2	82.3	8.6	0.0	5.9	7.7
259	Ti-0.16%Al, 4.5 s, 455°C	2.1	0	75.4	22.5	0.0	1.4
262	Ti-0.16%Al, 7.5 s, 446°C	13.6	42.4	0.8	23.2	0.0	1.9
250	Ti-0.16%Al, 6.5 s, 445°C	18.0	38.1	17.1	26.9	0.0	1.4
223	TN-0.16%Al, 3.5 s, 473°C	1.1	92.6	4.8	0.0	1.6	7.2
220	TN-0.16%Al, 11 s, 475°C	0.0	93.0	0.0	0.0	7.0	9.3
222	TN-0.16%Al, 6.5 s, 460°C	5.6	86.1	8.3	0.0	0.0	6.4
311	ULC-0.14%Al, 2.5 s, 459°C	1.0	0.0	22.3	76.7	0.0	0.3
312	ULC-0.14%Al, 4 s, 477°C	42.2	20.8	11.1	25.9	0.0	3.1
313	ULC-0.14%Al, 14 s, 436°C	0.0	94.5	0.0	0.0	5.5	9.1
326	Ti-0.14%Al, 4 s, 462°C	7.5	76.9	13.5	2.1	0.0	4.0
318	Ti-0.14%Al, 3 s, 482°C	8.5	71.2	18.0	2.3	0.0	7.6
304	TN-0.14%Al, 1 s, 426°C	5.3	0.0	47.2	47.5	0.0	0.5
307	TN-0.14%Al, 13 s, 437°C	15.3	52.1	10.4	22.5	0.0	4.5
305	TN-0.14%Al, 4.5 s, 490°C	3.1	93.5	2.7	0.0	0.7	8.3

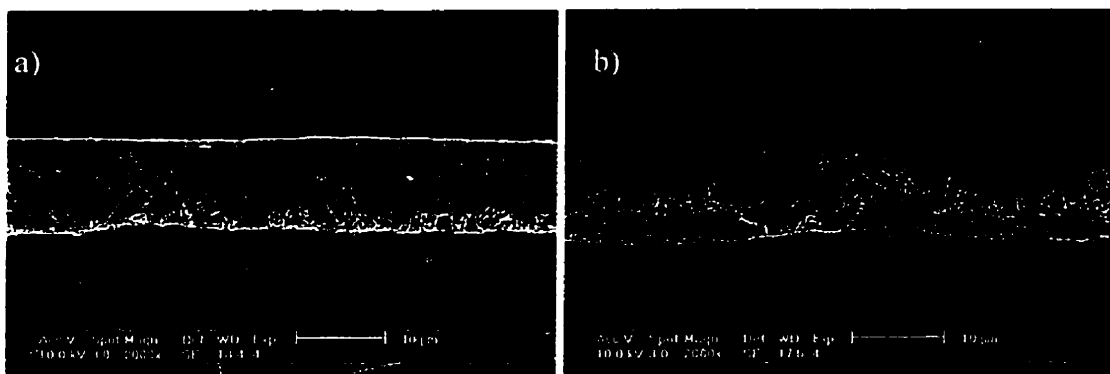
Le niveau d'aluminium dans le bain et le type de substrat ont une grande influence sur la cinétique de formation des intermétalliques comme le montre le tableau précédent. Les sections suivantes discutent des aspects particuliers de chacun de ces paramètres.

### 3.2.3.1 Effet de l'aluminium.

Les échantillons POL 259 et 326 ont été produits dans des conditions similaires. La seule différence est le niveau d'aluminium. L'échantillon POL 326 qui a été produit dans un bain contenant 0.14%Al alors que pour le POL 259, le bain contenait 0.16%Al. On remarque que la différence (figure 3.8) entre les deux microstructures est substantielle puisque l'échantillon POL 259 (a) ne contient que des cristaux de  $\zeta$  et  $\delta_1$  avec une

substantielle puisque l'échantillon POL 259 (a) ne contient que des cristaux de  $\zeta$  et  $\delta_1$  avec une proportion de  $\eta$  importante alors que le POL 326 (b) est presque complètement allié. En prolongeant le recuit d'un échantillon qui provient d'un bain de 0.16% d'aluminium (POL 262), on obtient une microstructure comparable à celle d'un échantillon produit dans un bain de 0.14% d'aluminium (POL 326). Ces phénomènes sont observés pour les substrats ULC (POL 243 et 312).

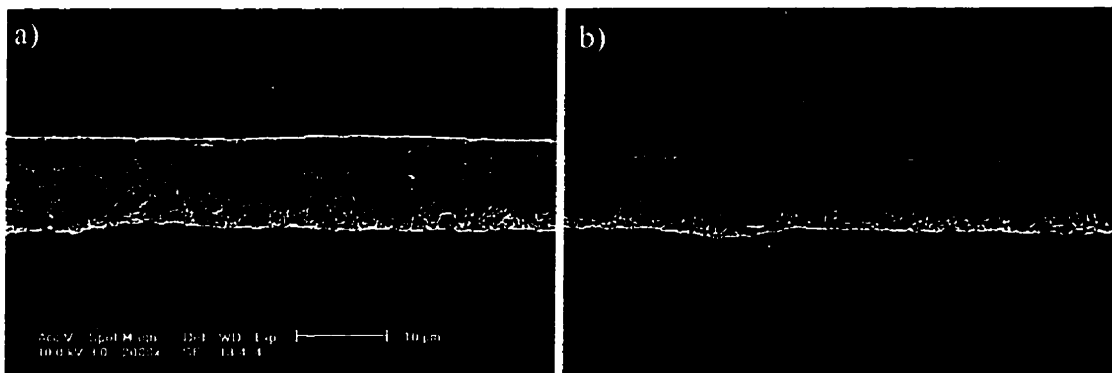
La vitesse de réaction, comme on vient de le voir, est beaucoup plus grande avec un niveau d'aluminium faible. Avec 0.16% d'aluminium, la réaction ne fait que commencer alors qu'à 0.14% d'aluminium, la réaction est presque complète. Cette différence nous permet d'apprécier une fois de plus l'effet du niveau d'Al et de la couche inhibitrice sur la vitesse de réaction entre le substrat et le zinc liquide. Ces observations correspondent parfaitement avec celles réalisées dans la section 3.2.2 qui montraient qu'une augmentation du niveau d'aluminium réduisait la vitesse de réaction.



**Figure 3.8 : a) Ti-0.16%Al, 4.5 sec, 455°C, b) Ti-0.14%Al, 4 sec, 462°C.**

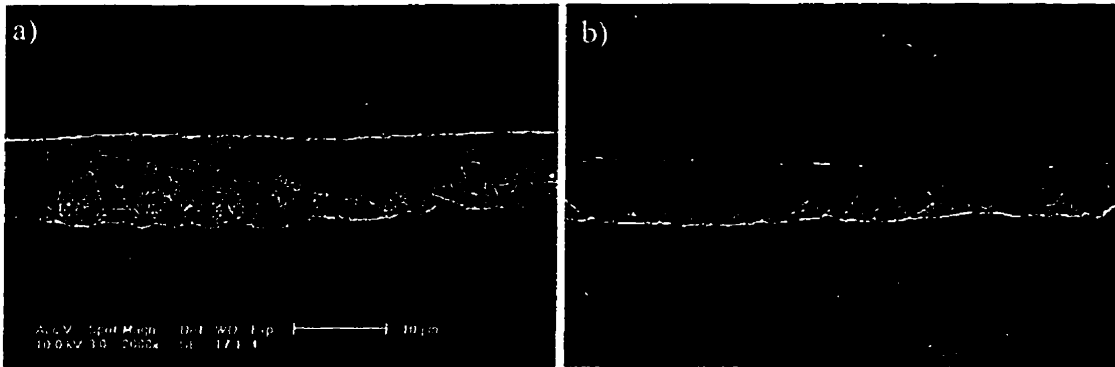
### 3.2.3.2 Effet du substrat.

Les substrats IF sont reconnus pour être plus réactifs que les substrats ultra bas carbone ULC. On s'attend à ce que l'alliage pour des conditions d'opération similaires soit donc plus rapide pour les IF que les ULC. Ce qui est étonnant, c'est qu'au tout début de la réaction, les deux substrats présentent une morphologie similaire comme le montrent les échantillons POL 242 et 259 (figures 3.9 a) et b)). Les grains de  $\zeta$  sont cependant un peu plus gros et localisés dans le cas du substrat de Ti. Cette différence s'accroît avec l'avancement de la réaction.



**Figure 3.9 :** a) Ti-0.16%Al, 4.5 sec, 455°C ; b) ULC-0.16%Al, 4 sec, 460°C.

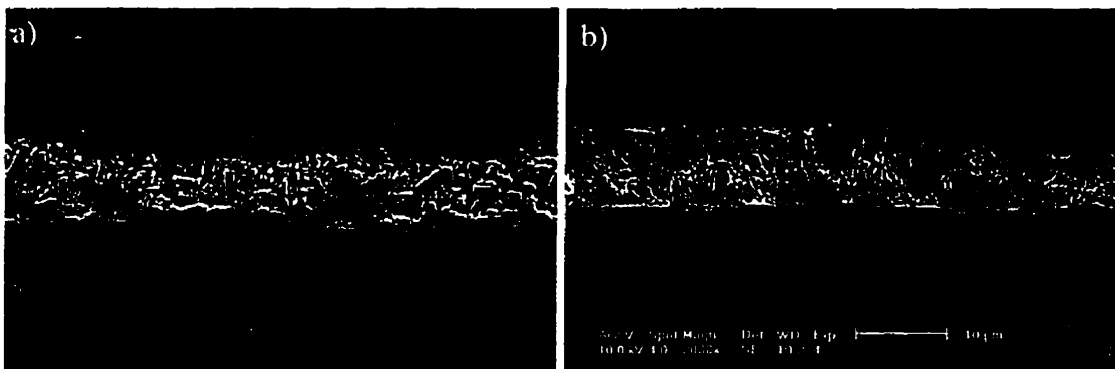
Si la réaction initiale est similaire, la suite de la réaction est très différente. En comparant les échantillons POL 250 et 243 (figures 3.10 (a) et (b)) dont le traitement thermique et le niveau de fer sont semblables, la croissance des phases intermétalliques n'est plus la même. Dans le cas de l'échantillon ULC pour un niveau de fer de 1.37% dans le revêtement, la presque totalité de l'interface est composée de  $\zeta+\delta_1$  alors que pour le Ti avec 1.44% de fer, l'interface est constituée de ZAL qui ont coalescées.



**Figure 3.10 : a)Ti-0.16%Al, 6.5 sec, 445°C ; b)ULC-0.16%Al, 7.5 sec, 475°C.**

La vitesse de réaction est donc beaucoup plus rapide pour un substrat IF-Ti que pour le ULC. Une fois de plus, ces observations sont cohérentes avec la littérature. On remarque aussi que la totalité de l'interface acier/revêtement dans le cas du ULC est constituée d'intermétalliques Fe-Zn alors que le IF-Ti présente plusieurs régions qui ne sont pas couvertes par ces intermétalliques.

Or, cette différence de morphologie initiale nous laisse croire que la suite de l'alliage sera différente mais il n'en est rien. La croissance des intermétalliques sur les deux types de substrats se fait par germination et croissance des ZAL à 0.14% et 0.16% d'aluminium (figure 3.11).



**Figure 3.11 : a)ULC-0.16%Al, 14 sec, 485°C, b) TN-0.14%Al, 13 sec, 437°C.**

On peut résumer la séquence de formation des intermétalliques Fe-Zn sur les deux types de substrats de la façon suivante :

1. Lors de la galvanisation à 0.14% Al, les microstructures des échantillons ULC et IF sont composées de quelques grains de  $\zeta$  et de grains de  $\zeta$  très fins à 0.16% Al (section 3.2.2).
2. Les microstructures sont composées de grains de  $\zeta$  importants pour les deux types de substrats après les premières secondes de recuit.
3. Après quelques secondes de recuit, la vitesse de réaction devient beaucoup plus grande pour les substrats IF (apparition de ZAL).
4. Finalement, la croissance se produit pour les deux types de substrats par germination et croissance des ZAL à des niveaux élevés d'aluminium. La microstructure finale est donc composée de ZAL qui ont coalescé et de cratères.

Cette augmentation de la vitesse de réaction pour les substrats IF nous rappelle l'hypothèse de la réactivité plus importante des aciers IF due à la grande pureté des joints de grains. Lorsqu'il y a bris de la couche inhibitrice sur un échantillon IF, les joints de grains très purs deviennent des chemins de diffusion efficace pour le fer et le zinc, ce qui permet aux ZAL d'apparaître très rapidement. La distance entre chaque ZAL est environ 10  $\mu\text{m}$  (figures 3.11 (a) et (b)), ce qui correspond à la taille de grain (annexe 1). Ces observations appuient l'hypothèse de la germination des ZAL aux joints de grains (Nishimoto et al, 1986 ; Inagaki et al, 1992). C'est donc celle-ci qui est retenue pour expliquer cette différence de réactivité entre les deux types de substrats.

Le tableau 3.5 montre que les substrats ULC possèdent un nombre de cratères supérieur à celui des IF pour des niveaux d'aluminium de 0.14 et 0.16% lorsque les échantillons sont moyennement alliés. Ceci indique qu'il y a une différence dans le mode de croissance entre les deux types de substrats. La réactivité des joints de grains est moins grande dans le cas des substrats ULC comme on vient de le voir. Alors il est possible d'imaginer que la diffusion des atomes de Fe et de Zn se fait beaucoup plus difficilement que dans le cas des substrats IF, ce qui ralentirait la formation des intermétalliques Fe-Zn à l'interface substrat/revêtement. Cette difficulté pour les atomes, à voyager au travers des joints de grains du substrat peut expliquer en partie la plus grande présence de cratères pour ces substrats à des niveaux d'aluminium élevés. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante qui traite des mécanismes d'évolution de la microstructure lors du recuit.

### 3.2.4 Mécanismes d'évolution de la microstructure.

La croissance des phases intermétalliques a été modélisée de plusieurs façons afin d'être en mesure de prédire la microstructure finale en fonction des paramètres d'opération. Certains modèles sont purement théoriques, d'autres sont expérimentaux et finalement certains sont une combinaison des deux premiers.

Le premier type de modèle se base très souvent sur la résolution de la deuxième équation de Fick. Il ne s'agit pas ici d'une étude exhaustive des modèles théoriques mais uniquement d'une présentation des principes de base sur lesquels la plupart des modèles sont basés. On peut d'abord écrire la première loi de Fick comme

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

La variable  $D$  est le coefficient d'interdiffusion. On suppose que les concentrations aux interfaces ( $C_{\alpha\beta}$  et  $C_{\beta\alpha}$ ) sont constantes et égales aux valeurs à l'équilibre. De plus, les concentrations à l'infini et à moins l'infini sont constantes. Si on considère que le flux de matière va de droite à gauche, le taux d'avancement d'une interface  $\xi_{\alpha\beta}$  est donné par

$$\left[ C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha} \right] \frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} \quad (3.2)$$

C'est à dire que le flux  $J_{\alpha\beta}$  de la phase  $\alpha$  à l'interface doit apporter une quantité additionnelle  $(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})d\xi_{\alpha\beta}$  par unité de temps afin que la phase  $\alpha$  puisse avancer dans la phase  $\beta$ .

Donc en combinant les équations (3.1) et (3.2), nous obtenons :

$$\frac{d\xi_{\alpha\beta}}{dt} = \frac{1}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \left[ \left( -D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} - \left( -D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right] \quad (3.3)$$

Si on applique le théorème de Boltzmann on peut exprimer la concentration  $C(x,t)$  en fonction d'un seul paramètre  $\lambda = x/\sqrt{t}$ . On peut écrire que

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dc}{d\lambda} \quad (3.4)$$

Si la concentration reste constante, tel que mentionné plus tôt, alors la valeur du paramètre  $\lambda$ , selon lequel  $c$  est exprimé, doit être constant. Mais,  $dc/d\lambda$  est une fonction unique de  $\lambda$  seulement, et est par conséquent, constant à l'interface. On peut donc réécrire (3.3) comme



$$\begin{aligned} \xi_{\alpha\beta} &= 2 \left[ \frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \right] \sqrt{t} \\ &= A_{\alpha\beta} \sqrt{t} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\text{où } K_{ij} = \left( \frac{dc}{d\lambda} \right)_{ij} = \sqrt{t} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{ij}$$

On reconnaît la forme racine de  $t$  qui est exprimée dans les équations de croissance des phases. Dans le cas général à  $n$  phases, l'équation devient :

$$\begin{aligned} W_j &= 2 \left\{ \left[ \frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] - \left[ \frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \right\} \sqrt{t} \\ &= B_j \sqrt{t} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Cette équation est une fonction très complexe de la température. En effet, on peut exprimer les coefficients d'interdiffusion par

$$\begin{aligned} D &= \left[ \frac{N_2}{N} D_1 + \frac{N_1}{N} D_2 \right] \\ \text{où } D_i &= D_{0i} \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

et  $N_i$  : proportion d'un constituant

De plus, les valeurs de  $K$  dépendent de la température puisqu'elles sont fonction des différents coefficients de diffusion

$$K = \sqrt{t} \frac{\partial}{\partial x} c[x, t, D_1, D_2 \dots D_n] \quad (3.8)$$

Les constantes paraboliques de réaction mesurées à l'aide de ces équations ont un ordre de grandeur supérieur à celles observées expérimentalement selon les travaux de Simard (1993). De plus, si on étudie les résultats obtenus par Chakkingal et al (1995), on note une grande différence entre les prédictions du modèle et les observations expérimentales.

Plusieurs explications ont été données pour expliquer ces différences entre les modèles et les observations expérimentales. Selon Onishi et al (1974), si une seconde phase apparaît après un certain délai et qu'elle a un coefficient d'interdiffusion plus élevé que la phase qui est déjà apparue, la première phase est consommée lors de l'apparition de la seconde. C'est ce qui semble se produire lors de l'apparition des phases  $\zeta$ ,  $\delta_1$  et  $\Gamma$  (Simard, 1993). Le taux de croissance ne correspondrait plus, pendant cet intervalle de temps, à la loi parabolique.

Un autre inconvénient à ce type de modélisation est qu'il suppose une interface plane et continue entre les différentes phases. Comme nous l'avons constaté dans le chapitre 3.2.2.2, les interfaces ne sont pas du tout planes et uniformes, principalement au début de la croissance des intermétalliques Fe-Zn. C'est une autre raison pour laquelle les modèles basés sur une croissance 1D ne peuvent modéliser d'une façon adéquate la croissance de ces phases. Pour rendre les choses encore plus intéressantes, Adachi et al (1995) ont proposé que la phase  $\Gamma$  croisse de façon latérale (2D). Ces modèles sont donc intéressants lorsque les interfaces deviennent planes et qu'un régime permanent est établi.

Les différents modèles expérimentaux sont présentés dans le chapitre 1.3.4. Ceux-ci ont tous leurs points forts mais aussi leurs points faibles. Si on pense au modèle de Mercer et al (1992), la séquence de formation des intermétalliques est l'apparition de la phase  $\zeta$ , ZAL ( $\delta_1$  et  $\zeta$ ) et lorsque la phase  $\delta_1$  est continue, apparition de la phase  $\Gamma$ . Les observations de plusieurs auteurs ainsi que celles que l'on a réalisées montrent plutôt que

les ZAL sont composées de  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$  ce qui diffère considérablement avec les observations de Mercer.

Jordan et al (1994) n'ont pas observé la présence de ZAL dans des substrats IF-Ti provenant de bain contenant 0.10% d'aluminium alors que nos observations tendent à montrer le contraire. La présence des ZAL a été observée pour un niveau d'aluminium de 0.15%. Ils ont noté la présence de cratères ce qui correspond à ce que l'on observe. Les premières phases à faire leur apparition sont  $\delta_1$  et les ZAL. La croissance se ferait par l'apparition d'un mélange des phases  $\delta_1 + \zeta$  qui couvrent la totalité de la surface et qui croît vers la surface du revêtement. La phase  $\Gamma$  fait son apparition lors de la croissance de la phase  $\delta_1$  et croît jusqu'à une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ . Lorsque la phase  $\delta_1$  atteint la surface du revêtement, la croissance de la phase  $\Gamma$  reprend.

Le recuit des échantillons galvanisés s'est fait *in situ* dans un microscope environnemental. Au départ, le revêtement était solide et la majorité de la croissance s'est fait aussi à l'état solide, ce qui ne correspond pas à la pratique de l'industrie. En effet, après un temps de recuit de 1 min 32 s, la température se trouvait à 410°C, ce qui est sous le point de fusion du zinc (les recuits sont généralement moins de 60 s). Cela peut être une raison pour laquelle ces auteurs n'ont pas observé de ZAL pour les échantillons produits dans un bain de 0.10% d'aluminium. Le modèle qu'ils proposent est intéressant mais les observations que nous avons réalisées ne montrent pas de couche à l'interface qui soit continue dans les premières étapes de la croissance. De plus, nos observations indiquent une présence plus importante des ZAL lors de la croissance des phases pour les substrats IF-Ti à 0.10 et 0.16% d'aluminium.

Le modèle proposé par Simard (1993) ne tient pas compte non plus de l'effet des ZAL. Le modèle de déstabilisation de la couche inhibitrice par l'apparition de la phase  $\delta_1$  à la surface du  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  est très intéressant mais n'est plus considéré comme étant la principale

cause de la destruction de la couche. Un autre aspect qui ne correspond pas à ce qui est observé par la plupart des auteurs est le point 4) du modèle qui propose une couche uniforme de  $\zeta$  au dessus de  $\delta_p$ . Les auteurs (y compris Simard) s'entendent pour dire que la phase  $\delta_1$  a le taux de croissance le plus élevé alors que la phase  $\Gamma$  a le plus faible au début de la réaction. Si on considère que la phase  $\delta_1$  croît uniquement vers le substrat, alors la phase  $\Gamma$  ne peut pas se former puisqu'elle serait aussitôt consommée par la phase  $\delta_1$ . Ceci implique une des deux choses suivantes : 1) le taux de croissance de la phase  $\Gamma$  est beaucoup plus élevé que celui de la phase  $\delta_1$ , ce qui voudrait dire que le taux réel de croissance de la phase  $\Gamma$  serait celui qui est mesuré plus le taux de la phase  $\delta_1$  ; 2) la phase  $\delta_1$  croît principalement vers la surface du revêtement et non vers le substrat.

Inagaki et al (1992) proposent un modèle qui correspond à ce que l'on observe. Les conditions d'élaboration des échantillons étaient : substrat de IF-Ti galvanisé dans un bain de 0.12%Al à 460°C puis recuit de 5 à 20 sec à 450°C. Il y a formation de germes de  $\zeta$  et de ZAL au début du recuit. Les ZAL sont composées des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$ . A plus haute température, la première phase à apparaître est  $\delta_1$ . Cependant, ils ne tiennent pas compte de l'effet du niveau d'aluminium dans le bain. De plus, ils ne proposent pas de modèle pour les étapes qui se trouvent entre l'apparition des premières phases et la microstructure finale.

Le dernier modèle auquel on s'intéresse est celui proposé par Lin et al [2](1995). Selon les auteurs, la croissance des phases intermétalliques se fait par une dissolution importante du substrat dans le zinc liquide. Il y a formation d'une couche limite où le zinc liquide devient supersaturé en fer. Après 5 sec. de recuit, cette couche limite se solidifie par « supercooling » pour donner la phase  $\Gamma_1$ . Par la suite, la phase  $\Gamma$  se forme à l'interface acier/ $\Gamma_1$ . A ce moment, la partie supérieure du revêtement est complètement composée de la phase  $\delta_1$  qui s'est formée par une solidification isotherme. En prolongeant le recuit, la phase  $\Gamma$  croît en consommant la phase  $\Gamma_1$ .

Ce modèle est le seul à proposer l'apparition de la phase  $\Gamma_1$  en premier. Ils apportent un point qu'il faut souligner, c'est l'hypothèse que la majorité de la diffusion du fer se produit à l'état liquide. Pour ce qui est de l'ordre d'apparition des phases, ceci ne correspond pas du tout à ce que l'on a observé. Comme nous le verrons dans le chapitre 3.3.2.2, la phase  $\Gamma_1$  est détectée lorsque les échantillons sont très alliés mais pas pour les échantillons peu alliés.

Si on compare les échantillons POL 259 et 250, on constate que le revêtement qui est couvert de grains de  $\zeta+\delta_1$ , est couvert deux secondes plus tard par des ZAL et des ZAL qui ont coalescées. Or cette différence s'explique mal par une transformation de phase à l'état solide. C'est ici que l'hypothèse de (Lin et al, [2]95) prend de l'importance. En effet, les grains de  $\zeta$  et de  $\delta_1$  qui sont observés lors des recuits partiels ne sont peut-être que le résultat de la solidification de cette couche limite de zinc liquide sursaturé en fer qui se solidifie lors du refroidissement. En effet, il existe un délai de 1 à 2 sec avant la trempe à l'azote liquide et il est possible que la formation des intermétalliques se produise à ce moment. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée et s'aventurer plus loin serait pure spéculation.

Il a été montré par Inagaki que le mode de croissance change à partir de 490°C puisque la phase  $\zeta$  n'est plus stable à partir de cette température. Les observations que nous avons réalisées montrent un effet important des ZAL sur la croissance des revêtements pour tous les niveaux d'aluminium. Lorsque le niveau d'aluminium est inférieur ou égal à 0.14%, la couche inhibitrice n'a pas la même morphologie que pour des niveaux plus élevés d'aluminium (Baril, 1997). Cela a certainement des répercussions sur la formation des intermétalliques lors du recuit mais puisqu'aucun échantillon n'a été recuit partiellement pour les bains de 0.10 et 0.12% d'aluminium, il n'est pas possible de bien comprendre les différences. La production d'échantillons recuits partiellement pour ces

niveaux d'aluminium serait intéressante dans le futur pour bien comprendre les mécanismes d'évolution de la microstructure.

Il reste encore beaucoup de travail à effectuer avant de comprendre les mécanismes de croissance des intermétalliques Fe-Zn lors du recuit. La technique qui a été utilisée pour produire les échantillons partiellement recuits pose certains problèmes. En effet, les températures de recuit ne sont pas les mêmes pour les différents échantillons. Ceci est un inconvénient puisque les coefficients de diffusion dépendent très fortement de la température. Nous avons aussi remarqué un effet du niveau de fer dans le bain sur le début de l'alliage lors de la galvanisation. Les bains que nous avons utilisé pour la production des échantillons partiellement recuits étaient sous-saturés en fer alors que les bains utilisés dans l'industrie sont saturés en fer. Il n'est donc pas possible de présenter un modèle de croissance puisque les températures et les temps de recuit n'ont pas été maintenus constants.

Finalement, une augmentation du niveau d'aluminium ralentit la vitesse de réaction, ce qui correspond à ce que rapporte la littérature. Pour ce qui est de l'influence du substrat, nous avons remarqué que les IF sont plus réactifs que les ULC, et ceci pourrait s'expliquer par la plus grande pureté des joints de grains des IF. Les modèles ainsi que nos observations sont résumés dans le tableau 3.6.

**Tableau 3.6 : Résumé des différents modèles et de nos observations.**

Auteurs	Modèles proposés	Nos observations
Mercer, 92	Apparition de la phases $\zeta$ et des ZAL ( $\zeta+\delta_1$ ). Lorsque $\delta_1$ continue, apparition de $\Gamma$	Apparition de $\Gamma$ bien avant que $\delta_1$ soit continue.
Jordan, 94	Pas de ZAL pour IF-Ti et 0.10% Al. Présence de ZAL IF-Ti et 0.15% Al. Croissance initiale par $\zeta+\delta_1$ . $\Gamma$ apparaît lors de la croissance de $\delta_1$ .	Présence de ZAL pour IF-Ti de 0.10% à 0.16% Al. Pas de couche continue lors des premières étapes de recuit.
Simard, 93	Croissance par $\zeta + \delta_1$ . Pas discuté de l'effet des ZAL. Formation d'une couche continue de $\zeta$ .	Effet important des ZAL lors de la croissance. Pas observé de couche continue de $\zeta$ .
Lin, 95	Formation d'une couche limite riche en Fe. Solidification par « supercooling » qui donne $\Gamma_1$ . Par la suite, croissance des phases $\Gamma$ et $\delta_1$ .	Observé $\Gamma_1$ uniquement pour des échantillons très alliés.
Inagaki, 92	Formation de germes de $\zeta$ et ZAL pour IF-Ti, 0.12% Al et 460°C. A plus haute température, il n'y a pas de germes de $\zeta$ mais de $\delta_1$ .	Correspond à ce que l'on observe à basse température.

### 3.3 ÉVALUATION DE LA RÉSISTANCE AU POUDRAGE.

#### 3.3.1 Matrice expérimentale.

Les conditions d'élaboration des échantillons pour mesurer la résistance au poudrage sont présentées dans le tableau 3.7. De plus, les niveaux de fer et l'épaisseur des revêtements tels que mesurés par dissolution et titration sont présentés.

**Tableau 3.7 : Matrice des échantillons préparés pour le test de poudrage**

Échantillon	substrat	Al dans le bain (% poids)	température de recuit (°C)	temps de recuit (sec)	niveau de fer (% poids)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )
POL378F1	Ti	0.10	460	8.5	12.4	62.0
POL378F2	Ti	0.10	460	8.5	10.7	68.8
POL379F1	Ti	0.10	490	10.5	13.2	61.0
POL379F2	Ti	0.10	490	10.5	14.4	58.3
POL380F1	Ti	0.10	530	7.5	14.9	53.8
POL380F2	Ti	0.10	530	7.5	14.7	59.5
PL139F1	Ti	0.12	460	6.5	10.5	45.3
PL157F1	Ti	0.12	490	2.5	11.0	47.4
PL144F1	Ti	0.12	530	2.5	9.0	48.7
PL183F1	Ti	0.14	460	14.0	10.2	46.4
PL185F1	Ti	0.14	490	6.5	10.6	49.4
PL188F1	Ti	0.14	530	1.5	9.2	47.3
POL275F1	Ti	0.16	460	28.5	12.2	60.0
POL275F2	Ti	0.16	460	28.5	13.5	49.3
POL276F1	Ti	0.16	490	14.5	12.0	66.8
POL276F2	Ti	0.16	490	14.5	14.0	49.3
POL277F1	Ti	0.16	530	10.0	12.8	68.0
POL277F2	Ti	0.16	530	10.0	16.7	44.0
POL375F1	Ti/Nb	0.10	460	14.5	11.7	59.8
POL375F2	Ti/Nb	0.10	460	14.5	12.2	51.5
POL377F1	Ti/Nb	0.10	490	18.5	13.6	59.0
POL377F2	Ti/Nb	0.10	490	18.5	14.3	63.3



POL376F1	Ti/Nb	0.10	530	4.0	14.9	56.3
POL376F2	Ti/Nb	0.10	530	4.0	13.7	56.0
PL152F1	Ti/Nb	0.12	460	2.5	11.2	46.8
PL154F1	Ti/Nb	0.12	490	2.5	11.0	47.8
PL165F1	Ti/Nb	0.12	530	0.5	8.9	51.0
POL300F1	Ti/Nb	0.14	460	9.0	5.4	71.5
POL300F2	Ti/Nb	0.14	460	9.0	10.3	54.3
POL301F1	Ti/Nb	0.14	490	4.5	9.7	68.0
POL301F2	Ti/Nb	0.14	490	4.5	11.5	57.8
PL191F1	Ti/Nb	0.14	530	3.0	10.0	48.5
POL265F1	Ti/Nb	0.16	460	20.5	10.9	64.0
POL265F2	Ti/Nb	0.16	460	20.5	11.2	49.0
POL266F1	Ti/Nb	0.16	490	10.5	7.2	63.1
POL266F2	Ti/Nb	0.16	490	10.5	12.1	49.0
POL267F1	Ti/Nb	0.16	530	6.5	9.6	61.8
POL267F2	Ti/Nb	0.16	530	6.5	11.9	52.8
POL381F1	ULC	0.10	460	10.5	12.8	51.8
POL381F2	ULC	0.10	460	10.5	11.8	56.3
POL382F1	ULC	0.10	490	14.0	14.8	52.0
POL382F2	ULC	0.10	490	14.0	14.3	46.5
POL383F1	ULC	0.10	530	5.5	18.9	42.5
POL383F2	ULC	0.10	530	5.5	17.5	50.0
PL126F1	ULC	0.12	460	14.0	9.6	54.5
PL131F1	ULC	0.12	490	6.8	8.6	52.8
PL133F1	ULC	0.12	530	2.0	10.5	51.4
POL299F1	ULC	0.14	460	14.5	8.7	68.2
POL299F2	ULC	0.14	460	14.5	11.1	45.8
PL150	ULC	0.14	490	7.5	9.7	48.4
PL174F1	ULC	0.14	530	3.0	9.9	49.3
POL278F1	ULC	0.16	460	27.5	10.2	61.7
POL278F2	ULC	0.16	460	27.5	11.4	51.7
POL279F1	ULC	0.16	490	16.5	13.2	65.5
POL279F2	ULC	0.16	490	16.5	14.8	54.2
POL280F1	ULC	0.16	530	8.5	8.3	45.0
POL280F2	ULC	0.16	530	8.5	6.6	42.9

Il est possible de constater en examinant le tableau que les échantillons nommés POL ont été étudiés sur les deux faces alors que les échantillons PL ont été étudiés que sur la face

1. En effet, lors de l'étude des échantillons PL, nous croyions que les revêtements étaient identiques des deux côtés du substrat. Mais suite à cette première étude, nous avons remarqué qu'il y avait des différences (jusqu'à 30% pour le niveau de fer et 40% pour l'épaisseur) entre ces deux faces et c'est pourquoi nous avons décidé d'étudier les deux faces.

Certains échantillons de la série POL ont des niveaux de fer qui sont au-dessus des niveaux de fer visés, soit  $10\% \pm 1\%$ . Ceci est dû à certains problèmes de préparation d'échantillons. Ces échantillons ont tout de même été étudiés puisqu'ils présentaient des microstructures très alliés et que celles-ci pouvaient donner des informations sur les différents modes de rupture.

### **3.3.1.1 Temps de recuit nécessaire pour obtenir les revêtements galvanisés et alliés.**

Les temps de recuit ont été ajustés afin d'obtenir des revêtements contenant entre 8.5 et 11% de fer. Il est possible de tracer l'effet des différents paramètres sur le temps nécessaire pour obtenir ces niveaux de fer. La figure 3.12 montre l'effet du niveau d'aluminium dans le bain, du type de substrat ainsi que de la température de recuit.



épaisseur de 8.9  $\mu\text{m}$ , cette discontinuité est très faible. De plus, Mercer (1992) n'a pas observé ces discontinuités.

### **3.3.2 Caractérisation de la microstructure.**

La caractérisation de la microstructure en fonction des paramètres d'opération a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques complémentaires. L'analyse d'images est précise pour mesurer l'épaisseur de très petites régions alors que la diffraction des rayons X en plus d'offrir une information sur la cristallographie du revêtement, couvre une très grande surface. Enfin les résultats obtenus par MET couplé au spectromètre en dispersion des énergies des rayons X (EDS) permet de faire des analyses de la composition chimique très fines.

#### **3.3.2.1 Diffraction des rayons X.**

La diffraction des rayons X a principalement été utilisée avec la configuration Bragg-Brandano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Cette technique nous permet d'obtenir une pénétration des rayons X importante ainsi qu'une bonne résolution. La déconvolution a été réalisée à l'aide du logiciel fourni avec le diffractomètre.

Plusieurs chercheurs ont utilisé la diffraction des rayons X pour caractériser les revêtements (Urai et al, 1989 ; van der Heiden et al, 1994). Ils ont utilisé l'intensité relative d'un ou deux pics pour comparer les revêtements. Pour notre part, l'utilisation de la diffraction des rayons X a été réalisée d'une façon plus complète.

En effet, ce n'est pas uniquement la hauteur des pics qui est utilisée pour déterminer l'intensité de ceux-ci mais plutôt la surface sous la courbe. Nous croyons que cette

précision peut avoir une influence sur la qualité des résultats. De plus, l'intensité de tous les pics appartenant à une phase est utilisée pour déterminer l'importance de cette phase. Ceci permet de tenir compte des textures qui pourraient se former sur les substrats de nature différente.

La diffraction des rayons X s'est avérée très utile pour déterminer les phases en présence à la surface de l'échantillon. Les phases qui ont principalement été détectées sont :  $\zeta$ ,  $\delta_1$  et parfois  $\eta$ . Il y a présence de quelques pics de  $\Gamma$  et de  $\Gamma_1$  mais ceux-ci ne sont pas assez nombreux et intenses pour permettre l'identification de façon confiante. Cette limitation est due à l'absorption des rayons X par le revêtement. La section suivante traitera de cette limitation.

### 3.3.2.1.1 Absorption des rayons X.

La diffraction d'un faisceau rayons X monochromatique ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) se produit lorsque le faisceau incident possède un angle  $\theta$  par rapport aux plans du cristal et que la distance parcourue entre les plans correspond à un nombre entier  $n$  de la longueur d'onde. En bref, si la loi de Bragg est respectée, il peut y avoir diffraction ;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.9)$$

En faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$ , il est possible de faire diffracter d'autres familles de plans de distance interplanare  $d_n$  et ainsi obtenir un spectre de diffraction.

Lorsqu'un faisceau rayons X entre en collision avec un matériau, plusieurs interactions ont lieu. On peut résumer ces interactions à l'aide d'un schéma (figure 3.13). La

diffraction peut être considérée comme l'interaction constructive des rayons X diffractés de façon cohérente.

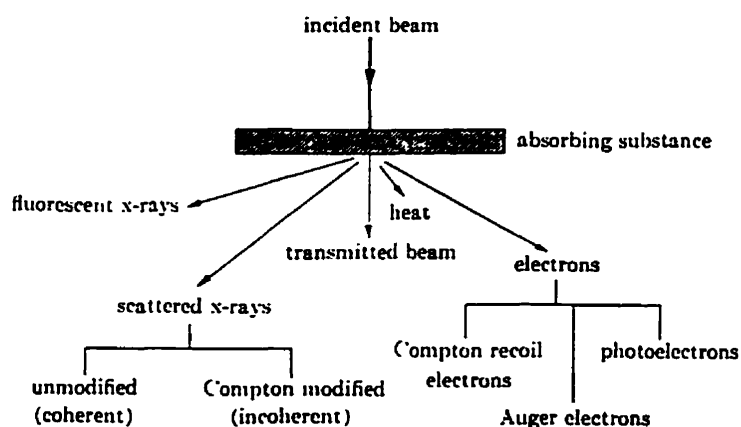


Figure 3.13 : Effet du passage des rayons X à travers la matière (Henry et al, 1951).

On constate que la proportion du faisceau incident qui diffracte est faible et qu'il y a une absorption des rayons X très importante. On peut tenir compte de l'absorption pour calculer le flux d'énergie (intensité intégrée) à l'aide de la relation :

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \theta} e^{-2\mu x / \sin \theta} dx \quad (3.10)$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption massique ( $\mu/\rho$ ) multiplié par la densité,  $a$  est la fraction volumique de grains ayant la bonne orientation pour la réflexion du faisceau incident,  $b$  la fraction de l'énergie incidente qui est diffractée par unité de volume et  $x$  la distance de la surface de l'élément de volume. Les valeurs  $a$ ,  $b$ ,  $\mu$ , peuvent être considérées constantes. Si on fait le rapport de l'intensité du faisceau diffracté à une certaine profondeur sur celui de l'intensité du faisceau incident, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{dI_D(x=t)}{dI_D(x=0)} = e^{-2\mu t \sin \theta} \quad (3.11)$$

La figure 3.14 présente la courbe de l'intensité du faisceau diffracté en fonction de la profondeur des cristaux qui diffractent. On constate que l'intensité diffractée provenant d'une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  dans la phase  $\delta_c$  ne représente plus que 25% de l'intensité du faisceau initial. Comme les revêtements ont une épaisseur moyenne de 7 à 8  $\mu\text{m}$ , on comprend pourquoi l'étude des phases qui se trouvent à l'interface acier/revêtement est difficile. Un autre élément qui rend l'étude de ces phases encore plus ardue, est la faible épaisseur de celles-ci.

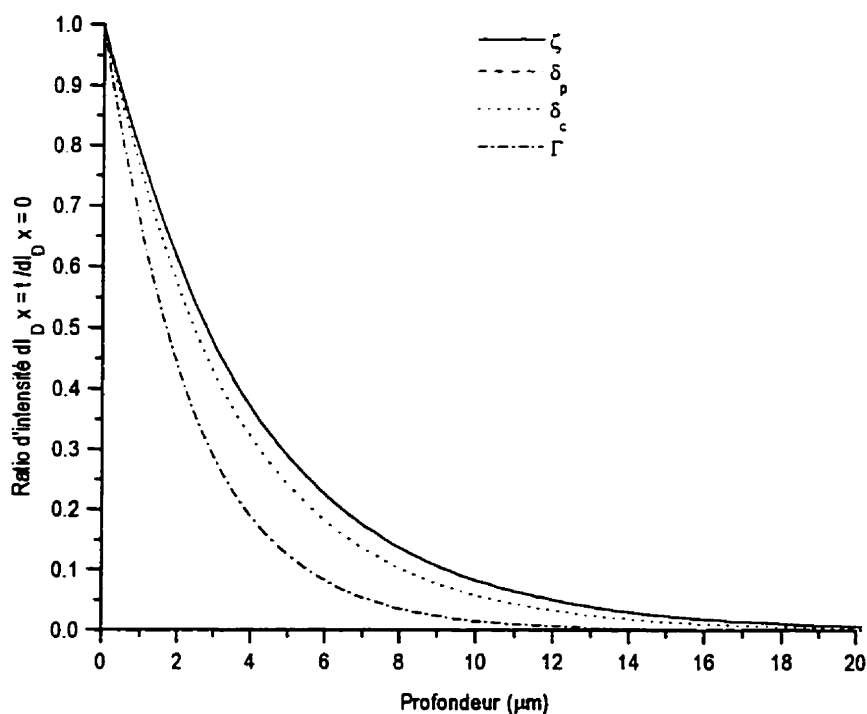


Figure 3.14 : Absorption des rayons X  $\text{CuK}\alpha_1$  dans les différentes phases pour un angle  $\theta$  de  $25^\circ$ .

Diverses méthodes ont été mises au point afin de surmonter ce problème. Une des techniques que nous avons utilisées est l'essai de cisaillement afin d'étudier le revêtement par le dessous (phase  $\Gamma$ ) c'est-à-dire en séparant le revêtement du substrat. Il y a aussi des techniques par polissage et attaque chimique qui permettent de réduire l'épaisseur des phases qui se trouvent au-dessus des phases à l'interface. La technique par dissolution électrochimique est probablement la plus intéressante puisqu'elle permet de suivre les étapes de la dissolution à l'aide des courbes de la tension-temps. On peut arrêter la dissolution au moment désiré et obtenir un spectre de diffraction des rayons X de cette région. Il devient possible de déterminer l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  ou le ratio  $\Gamma/\Gamma_1$ .

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour déterminer le ratio  $\zeta/\delta_1$  puisqu'il permet de connaître l'importance de la phase  $\zeta$ . Comme cette phase est difficile à caractériser par analyse d'images, la diffraction des rayons X est un outil de grande valeur. Pour ce qui est du ratio  $\Gamma/\Gamma_1$ , même si certains auteurs ont obtenu des résultats intéressants, ce ratio a été mesuré de façon précise par analyse d'images. La dissolution électrochimique apporte tout de même une incertitude importante sur l'épaisseur réelle de la phase  $\Gamma$ . Si la dissolution est poursuivie un peu trop longtemps, il y a une diminution significative de l'épaisseur de celle-ci puisqu'elle ne fait que  $0.6 \mu\text{m}$ . Cette technique n'a pas été utilisée due à un manque de temps et de plus, l'épaisseur de ces phases a été mesurée de façon précise par analyse d'images. La diffraction a donc été utilisée de façon complémentaire à l'analyse d'images puisqu'elle a permis de connaître le ratio  $\zeta/\delta_1$ .



### 3.3.2.1.2 Distribution relative des phases intermétalliques Fe-Zn dans le revêtement.

Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants. Les intensités relatives des phases sont présentées en fonction des conditions d'opération. Ces tableaux sont suivis d'histogrammes qui résument les résultats.

**Tableau 3.8 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat IF-Ti.**

# éch	Procédé d'élaboration	$\Gamma$ (%)	$\Gamma_1$ (%)	$\delta_1$ (%)	$\zeta$ (%)	$\eta$ (%)	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )	Fe (g/m <sup>2</sup> )
378	460°C - 8.5 s-0.10%Al	0.0	1.1	63.2	35.7	0.0	12.4	62.0	7.7
139	460°C-6.5 s-0.12%Al	0.0	8.9	29.0	62.1	0.0	10.5	45.3	4.8
183	460°C-14 s -0.14%Al	0.0	0.0	66.5	33.5	0.0	10.2	46.4	4.7
275	460°C-28.5 s-0.16%Al	0.0	0.5	56.0	43.6	0.0	12.2	60.0	7.3
379	490°C-10.5 s-0.10%Al	0.0	1.6	93.7	4.7	0.0	13.2	61.0	8.0
157	490°C-2.5 s -0.12%Al	0.0	14.2	73.5	12.3	0.0	11.0	47.4	5.2
185	490°C-6.5 s-0.14%Al	0.0	1.1	59.9	39.0	0.0	10.6	49.4	5.2
276	490°C-14.5 s-0.16%Al	0.0	1.2	92.7	6.1	0.0	12.0	66.8	8.0
380	530°C- 7.5 s -0.10%Al	0.0	1.1	90.7	8.2	0.0	14.9	53.8	8.0
144	530°C-2.5 s-0.12%Al	0.0	0.5	56.7	42.8	0.0	9.0	48.7	4.4
188	530°C-1.5 s-0.14%Al	0.0	2.0	51.9	26.4	19.8	9.2	47.3	4.3
277	530°C-10 s-0.16%Al	0.0	1.2	91.9	6.9	0.0	12.8	68.0	8.7

**Tableau 3.9 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat IF-Ti/Nb**

# éch	Procédé d'élaboration	$\Gamma$ (%)	$\Gamma_1$ (%)	$\delta_1$ (%)	$\zeta$ (%)	$\eta$ (%)	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )	Fe (g/m <sup>2</sup> )
375	460°C-14.5 s-0.10%Al	0.0	5.2	23.6	71.2	0.0	11.7	59.8	7.0
152	460°C-2.5 s-0.12%Al	0.0	0.0	60.2	39.8	0.0	11.2	46.8	5.2
300	460°C-9 s-0.14%Al	0.0	0.3	30.9	48.6	20.2	5.4	71.5	3.9
265	460°C-20.5 s-0.16%Al	0.0	0.6	73.1	26.4	0.0	10.9	64.0	7.0
377	490°C-18.5 s-0.10%Al	0.0	0.7	95.5	3.8	0.0	14.3	63.3	9.1
154	490°C-2.5 s-0.12%Al	0.0	7.8	75.0	17.2	0.0	11.0	47.8	5.3
301	490°C-4.5 s-0.14%Al	0.0	8.3	40.6	39.0	12.2	9.7	68.0	6.6
266	490°C-10.5 s-0.16%Al	15.3	0.4	69.1	15.2	0.0	12.1	49.0	5.9
376	530°C-4 s-0.10%Al	0.0	3.9	91.7	4.4	0.0	14.9	56.3	8.4
165	530°C-0.5 s-0.12%Al	0.1	16.5	43.4	39.0	1.0	8.9	51.0	4.5
191	530°C-3 s-0.14%Al	7.0	0.5	63.3	29.2	0.0	10.0	48.5	4.9
267	530°C-6.5 s-0.16%Al	8.5	0.3	84.3	6.9	0.0	9.6	61.8	5.9

**Tableau 3.10 : Résultats de la diffraction des rayons X pour le substrat de ULC.**

# éch	Procédé d'élaboration	$\Gamma$ (%)	$\Gamma_1$ (%)	$\delta_1$ (%)	$\zeta$ (%)	$\eta$ (%)	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )	Fe (g/m <sup>2</sup> )
381	460°C-10.5 s-0.10%Al	0.0	0.0	39.9	60.1	0.0	12.8	51.8	6.6
126	460°C-14 s-0.12%Al	0.0	0.5	22.5	77.0	0.0	9.6	54.5	5.2
299	460°C-14.5 s-0.14%Al	0.0	0.0	38.3	60.6	1.1	8.7	68.2	5.9
278	460°C-27.5 s-0.16%Al	0.0	1.0	52.7	46.3	0.0	10.2	61.7	6.3
382	490°C-14 s-0.10%Al	0.0	0.5	92.7	6.8	0.0	14.8	52.0	7.7
131	490°C-6.8 s-0.12%Al	0.0	0.0	55.9	44.1	0.0	8.6	52.8	4.5
150	490°C-7.5 s-0.14%Al	0.0	12.6	59.0	28.4	0.0	9.7	48.4	4.7
279	490°C-16.5 s-0.16%Al	0.0	0.0	99.0	1.0	0.0	13.2	65.5	8.6
383	530°C-5.5 s-0.10%Al	0.0	5.5	89.9	4.6	0.0	18.9	42.5	8.0
133	530°C-2 s-0.12%Al	0.0	12.8	67.6	19.6	0.0	10.5	51.4	5.4
174	530°C-3 s-0.14%Al	0.8	0.4	98.1	0.7	0.0	9.9	49.3	4.9
280	530°C-8.5 s-0.16%Al	0.0	0.0	90.7	9.3	0.0	8.3	45.0	3.7

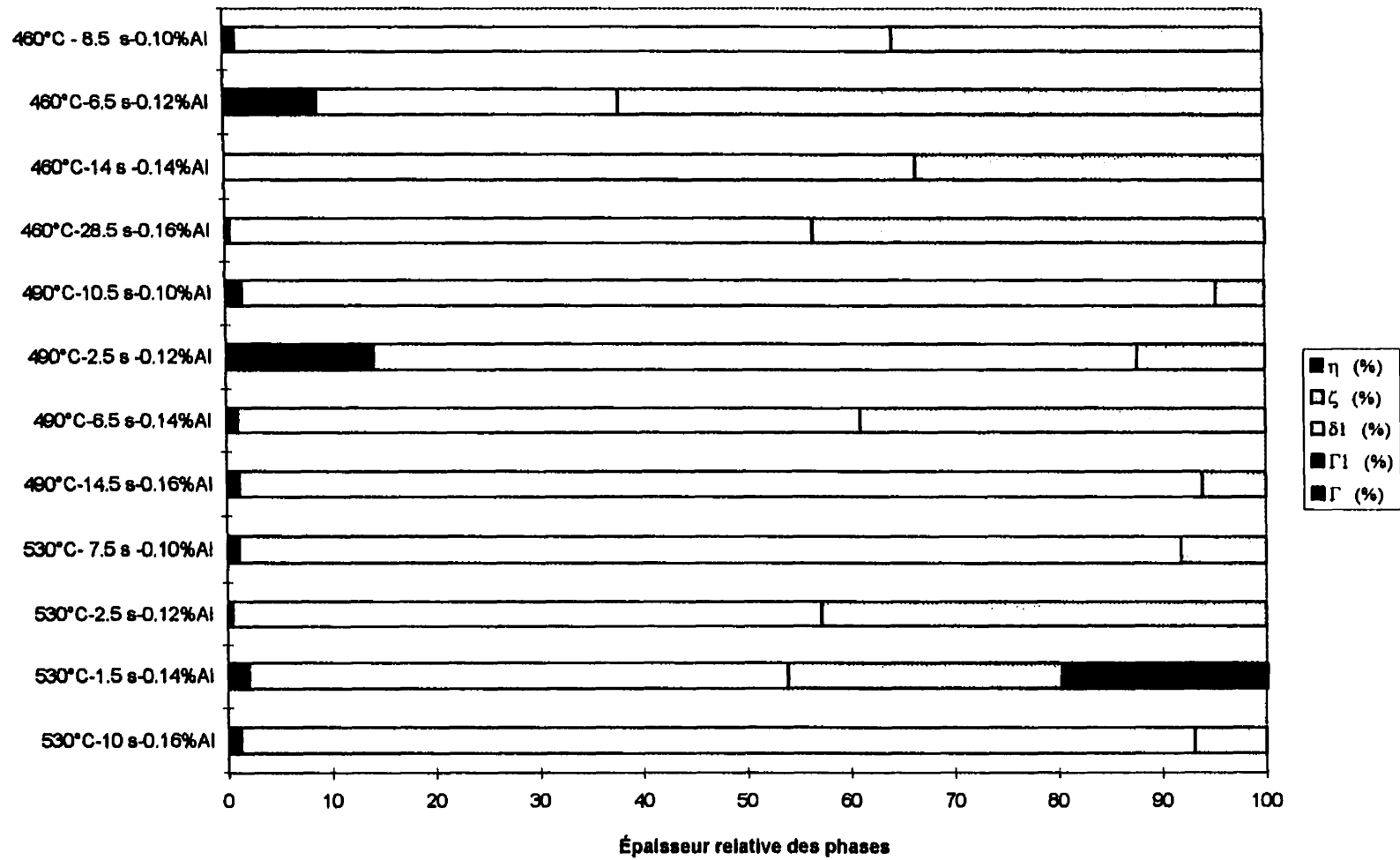


Figure 3.15 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti.

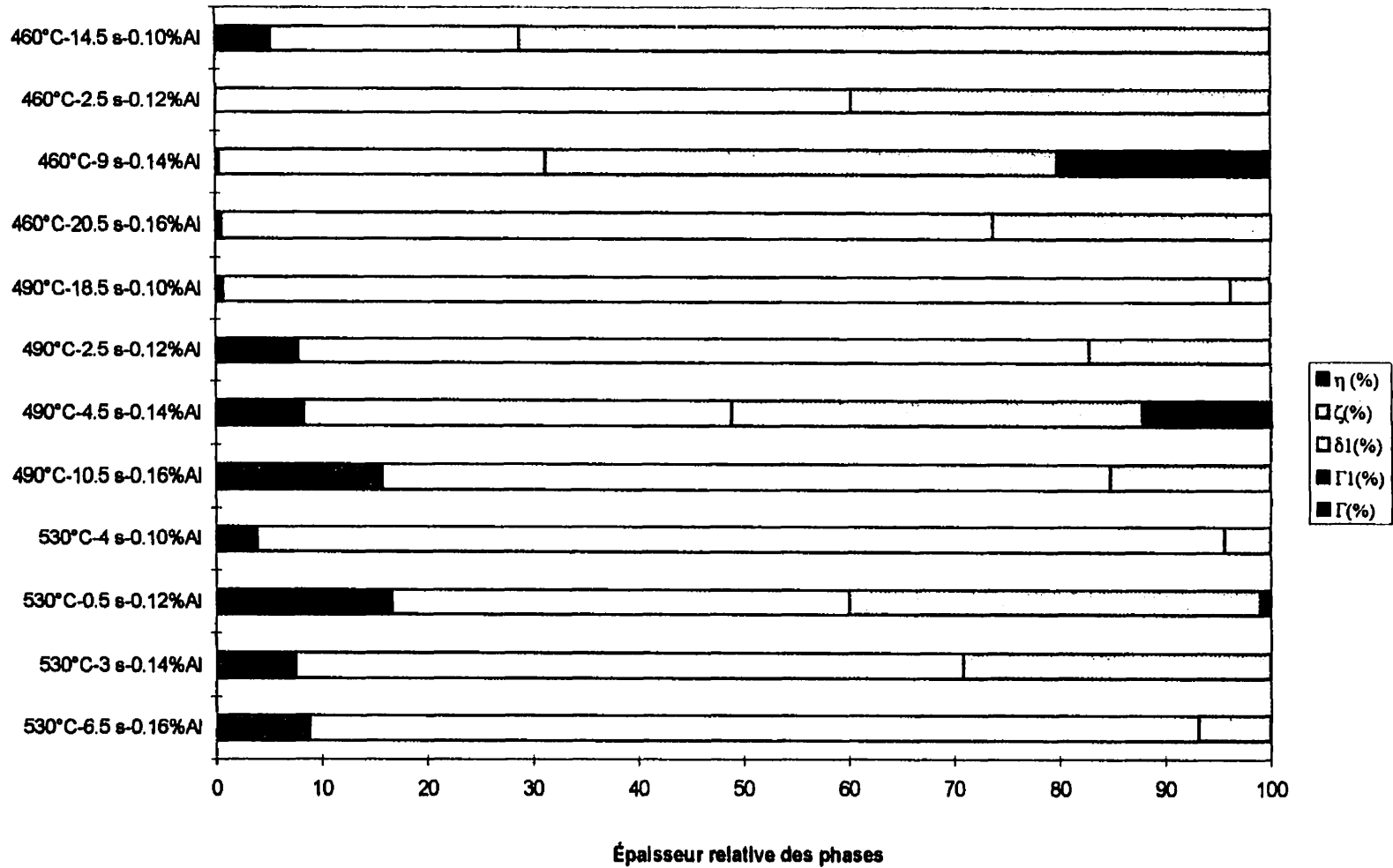


Figure 3.16 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti/Nb.

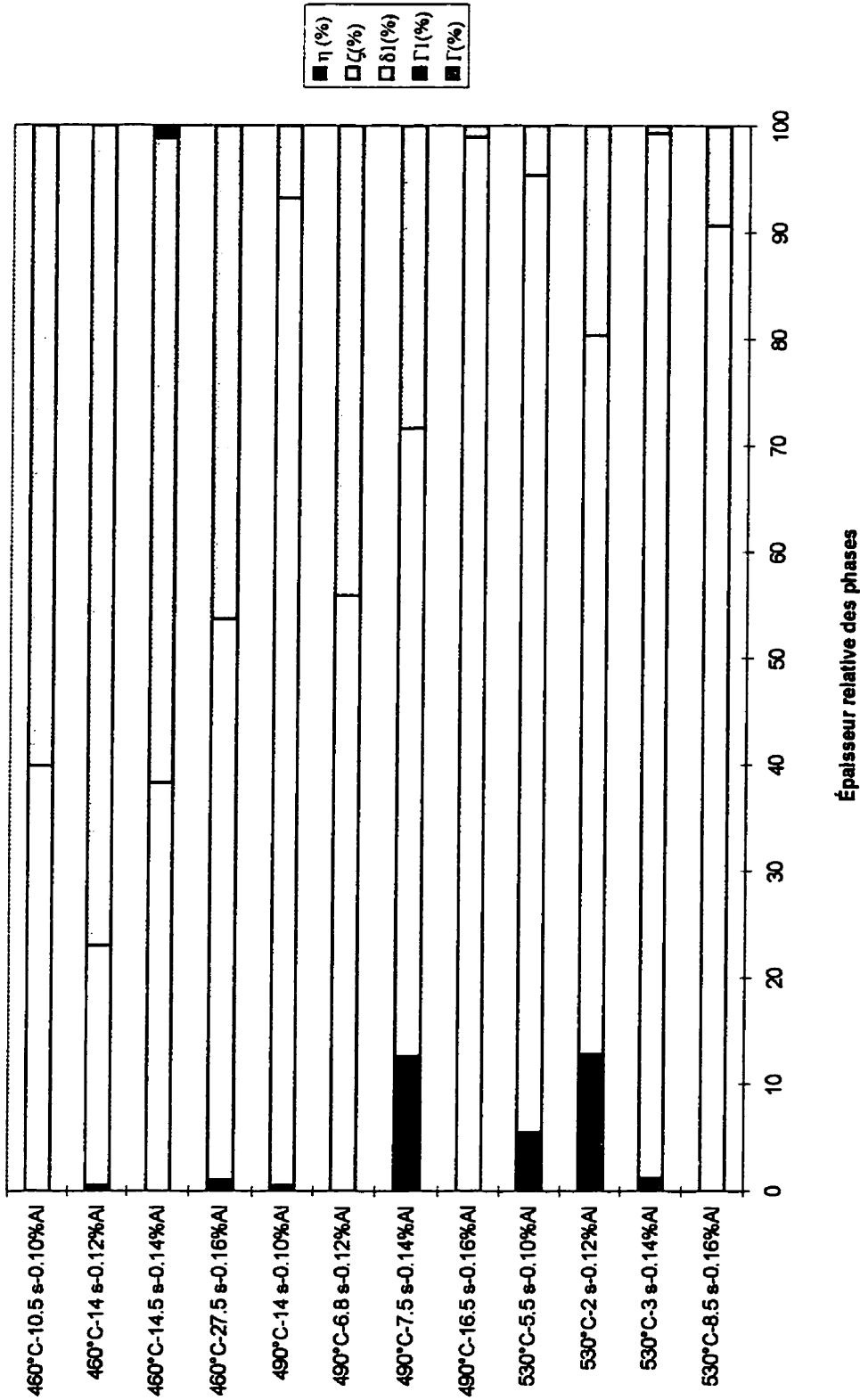
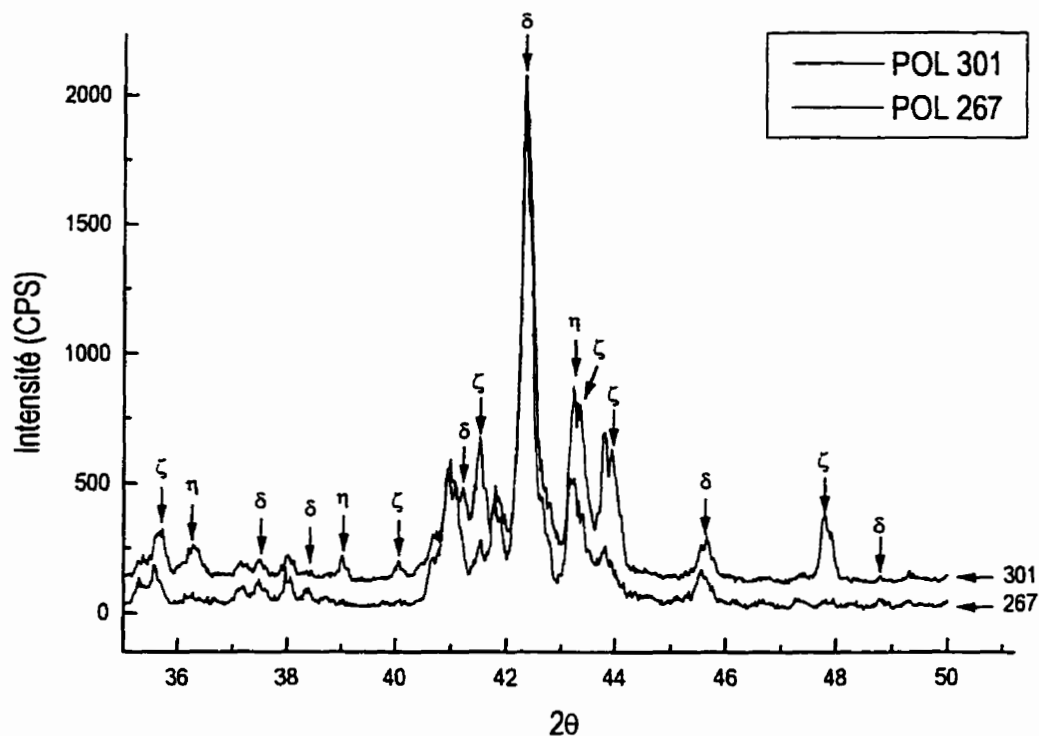


Figure 3.17 : Épaisseur relative des phases mesurée par diffraction des rayons X en fonction des conditions d'opération pour le substrat ULC.

Plusieurs éléments sont révélés dans ces tableaux. Le premier est que la pénétration des rayons X n'est pas suffisante pour l'étude des couches qui se trouvent à l'interface. L'intensité des pics des phases  $\Gamma$  et  $\Gamma_1$  n'est pas assez élevée pour obtenir des mesures adéquates. Nous ne considérerons donc que les phases qui sont en surface ( $\delta_1$ ,  $\zeta$  et  $\eta$ ) pour la suite de la discussion.

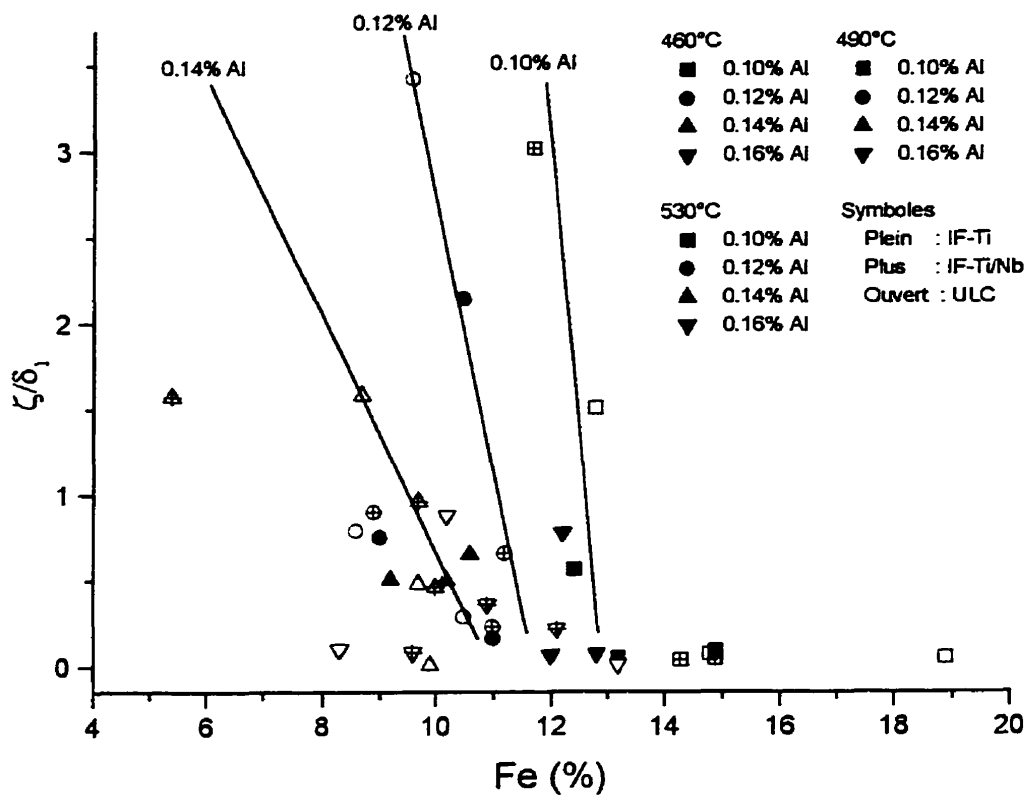
Un recuit est considéré comme complet lorsqu'il ne reste plus de trace de la phase  $\eta$ . Nous pouvons constater que pour la majorité des échantillons, cette condition est respectée. Les échantillons #PL188, #POL300 et 301 ont des intensités relatives de la phase  $\eta$  supérieures à 12%. Pour ce qui est de l'échantillon #POL300, ceci n'est pas surprenant puisque celui-ci à un niveau de fer très faible de 5.4%, ce qui est clairement sous allié. Il devient plus complexe d'expliquer la présence de la phase  $\eta$  pour les deux autres échantillons puisque le niveau de fer de ceux-ci est supérieur à 9%. La figure 3.18 montre la différence entre les spectres rayons X des échantillons # POL 301 et 267. Ces deux échantillons possèdent des niveaux de fer très semblables mais les spectres rayons X montrent qu'il y a des différences importantes de microstructure. Les flèches indiquent la présence de la phase  $\eta$ . L'échantillon # POL 301 présente d'autres pics plus intenses que l'échantillon # POL 267 et il s'agit principalement de la phase  $\zeta$  (figure3.18).



**Figure 3.18 : Spectres rayons X des échantillons # POL 267 et 301.**

Il n'est pas encore possible d'expliquer la présence de la phase  $\eta$  pour les échantillons #PL 188 et #POL 301 mais il y a tout de même une observation intéressante à faire. La phase  $\eta$  n'est détectée que pour des échantillons produits à 0.14% d'aluminium dans le bain. Il y a peut-être des différences morphologiques entre les revêtements préparés pour des bains ayant des niveaux d'aluminium élevés et faibles.

Il est possible de montrer l'effet des différents paramètres d'opération sur le ratio  $\zeta/\delta_1$  à l'aide de la figure 3.19. On remarque qu'il y a des effets importants du niveau d'aluminium, de la température et du niveau de fer sur le ratio  $\zeta/\delta_1$ . La nature du substrat n'a pas d'effets sur le ratio  $\zeta/\delta_1$ .



**Figure 3.19 : Relation entre le niveau de fer et le ratio d'intensité de diffraction de  $\zeta/\delta_1$ .**

Pour un même niveau d'aluminium dans le bain, une diminution de la teneur en fer dans le revêtement augmente le rapport  $\zeta/\delta_1$ . Ceci n'est pas surprenant puisqu'une augmentation du niveau de fer dans le revêtement signifie que la réaction d'alliage Fe-Zn est plus importante et que l'interface  $\delta_1/\zeta$  progresse vers la surface (section 3.2.4). Lorsque l'interface  $\delta_1/\zeta$  est rendue à la surface, il ne reste plus de  $\zeta$ .

On remarque qu'à 490 et 530°C, la phase  $\zeta$  n'est pas favorisée pour tous les niveaux de fer dans le revêtement. En se référant au diagramme d'équilibre, on constate que le point



péritectique de la phase  $\zeta$  se trouve à 530°C. Pour cette température de recuit, il est tout à fait normal que la formation de celle-ci ne soit pas favorisée. Isobe et al (1992) a montré que la première phase à se former à 490°C n'est pas  $\zeta$  mais plutôt  $\delta_1$ , ce qui explique la difficulté pour la phase  $\zeta$  à se former à cette température. Le ratio  $\zeta/\delta_1$  n'est pas toujours égal à zéro pour les hautes températures de recuit. Il est possible que l'apparition de la phase  $\zeta$  ait lieu lors du refroidissement.

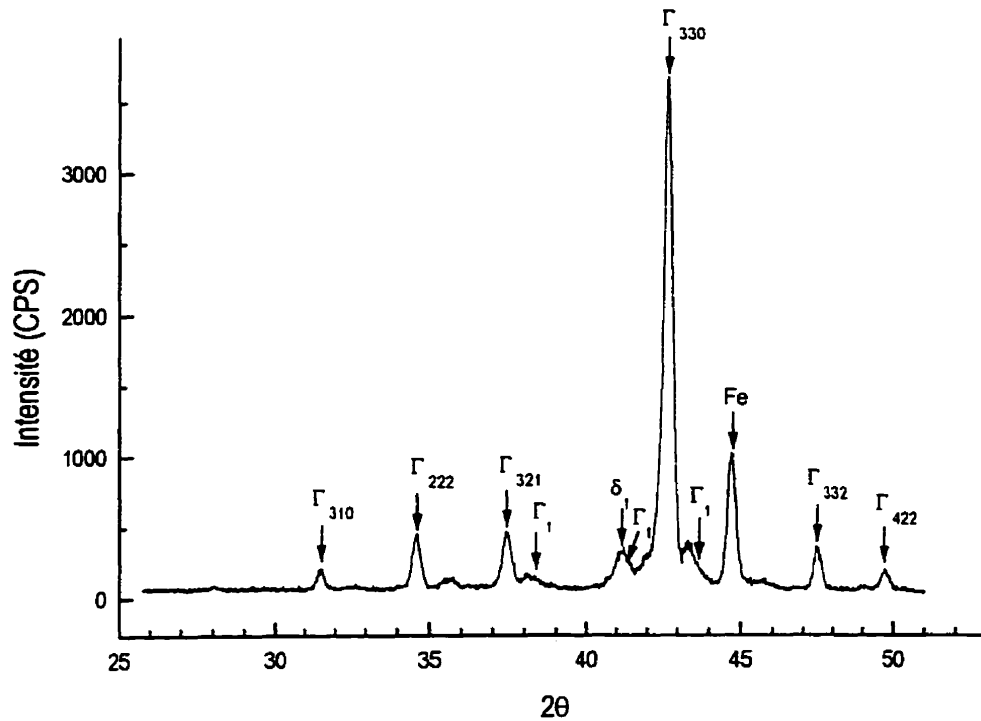
Les droites qui sont tracées sur cette figure indiquent l'effet du niveau d'aluminium. Lorsque la température de recuit est de 460°C, les échantillons préparés dans des bains de 0.10% et 0.12% d'aluminium présentent des ratios  $\zeta/\delta_1$  importants alors qu'à 0.16%, les ratios restent faibles. On peut expliquer cette observation à l'aide des sections 3.2.2 et 3.2.3 qui traitent de la galvanisation et des recuits partiels. Nous avons montré que les échantillons produits dans des bains faibles en aluminium présentent de gros grains de  $\zeta$  sur une grande partie de leur surface (figure 3.4) alors qu'à 0.16%, il ne reste que de très petits grains. Ceci concorde bien avec ce que montre le diagramme d'équilibre ternaire où une augmentation du niveau d'aluminium défavorise la formation de la phase  $\zeta$ .

Nous savons qu'au début du recuit, il y a de gros grains de  $\zeta$  à 0.10% et 0.12% d'aluminium alors qu'à 0.16%, il n'y en a pas due à la présence de la couche inhibitrice. Les observations que nous venons de réaliser par diffraction des rayons X montrent qu'à la fin du recuit, les échantillons préparés à 0.10% et 0.12% d'Al ont des ratios  $\zeta/\delta_1$  élevés alors qu'à 0.16, le ratio est faible. On peut donc faire l'hypothèse suivante : les gros grains de  $\zeta$  qui se forment lors de la galvanisation dans les bains à faible niveau d'Al se retrouvent à la surface du revêtement lors du recuit. Ceux-ci étant relativement gros, sont difficiles à dissoudre lors du recuit, ce qui explique qu'on les retrouve même pour des niveaux de fer aussi élevés que 12%.

Le ratio  $\zeta/\delta_1$  devient faible pour des niveaux de fer supérieurs à 13% dans le revêtement. On considère qu'un revêtement possédant plus de 13% ne contient plus de phase  $\zeta$ . Kato et al (1994) mentionnait que la présence de la phase  $\zeta$  était souhaitable lorsqu'il y avait pliage sans frottement, ce qui représente le type de mise en forme utilisé lors des essais mécaniques réalisés dans notre étude. On peut donc s'attendre à ce que les échantillons ne possédant plus de  $\zeta$  aient une faible résistance au poudrage.

#### **3.3.2.1.3 Étude de l'interface acier/revêtement.**

Quelques mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées afin de déterminer la phase qui se trouve à l'interface d'un échantillon complètement recuit. Un essai de cisaillement a préalablement été réalisé pour exposer la phase qui se trouve à l'interface au faisceau incident des rayons X. Afin de s'assurer que l'étude se faisait à l'interface, des spectres de diffraction rayons X ont été réalisés sur l'échantillon opposé. Comme ce dernier n'était composé que de fer, nous en avons déduit qu'il s'agissait bien de l'interface. La diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide de la configuration à faible angle d'incidence pour isoler le signal provenant uniquement de la phase d'interface. L'angle d'incidence utilisé était de  $0.5^\circ$ . La figure 3.20 présente le spectre rayons X obtenu pour l'échantillon PL 144.



**Figure 3.20 : Diffraction des rayons X de la phase à l'interface de l'acier.**

L'identification des phases  $\Gamma$  et  $\Gamma_1$  est compliquée puisque celles-ci ont beaucoup de pics en commun. La différence principale se trouve dans le nombre de pics entre les deux phases. La phase  $\Gamma_1$  possède beaucoup plus de plans de diffraction que  $\Gamma$  ce qui permet de l'identifier. Comme on peut le constater sur le spectre, les pics supplémentaires qui appartiennent à la phase  $\Gamma_1$  ne sont pas présents ce qui implique que la phase détectée est bien  $\Gamma$ .

### 3.3.2.2 Microscopie électronique en transmission.

L'étude des phases qui se trouvent à l'interface s'est poursuivie à l'aide du MET. La technique de préparation des coupes par ultramicrotomie est décrite dans les procédures expérimentales. Il ne s'agissait que d'une étude pour déterminer les phases en présence selon différents types de microstructure. Trois échantillons ont été retenus pour cette étude puisqu'ils présentaient des niveaux de fer et des ratios  $\zeta/\delta_1$  très différents. Le premier est le # POL278 (ULC-0.16% Al, 460°C) dont le niveau de fer est de 10.2% et le rapport  $\zeta/\delta_1 = 0.88$ . Le deuxième est le # POL381 (ULC-0.10%Al, 460°C) et contient un niveau de fer plus élevé que le premier soit 12.8% et un ratio  $\zeta/\delta_1 = 1.5$ . Le troisième est un échantillon qui a été surallié puisque le niveau de fer est de 19%. Il s'agit de l'échantillon # POL383 (ULC-0.10%Al, 530°C) dont le ratio  $\zeta/\delta_1$  est 0.05. Le substrat est le même pour les trois échantillons afin d'éviter l'influence de ce dernier paramètre.

Le diagramme d'équilibre prédit quatre phases intermétalliques à l'équilibre pour le système Fe-Zn soit :  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$ . La diffraction des rayons X a mis en évidence la présence de la phase  $\Gamma$  à l'interface du substrat. On doit donc s'attendre à retrouver cette phase à l'interface en utilisant la microscopie électronique en transmission. La figure 3.21 présente une coupe préparée par ultramicrotomie. Le revêtement de zinc se trouve à droite. Les points noirs représentent les endroits des différentes analyses rayons X. La position du détecteur rayons X correspond à la flèche. Le détecteur doit pointer dans la même direction que l'interface acier/revêtement. Cette configuration est adoptée pour éviter les contributions provenant d'autres régions que celles qui sont étudiées Simard (1993).



**Figure 3.21 : Coupe par ultramicrotomie de l'échantillon # POL 278**

Le contraste n'est pas suffisant sur ces échantillons pour identifier les phases qui sont en présence. Il n'est pas possible d'obtenir d'information cristallographique puisque l'échantillon est trop déformé. L'analyse rayons X permet d'obtenir l'information désirée. Les profils sont réalisés à un intervalle de  $0.2 \mu\text{m}$  dans les trois à quatre premiers microns afin d'être en mesure de bien suivre l'évolution de la concentration proche de l'interface. Par la suite, les intervalles sont de  $0.5 \mu\text{m}$  jusqu'à la partie supérieure du revêtement. Les profils de concentration sont présentés dans les figures 3.22 à 3.24.

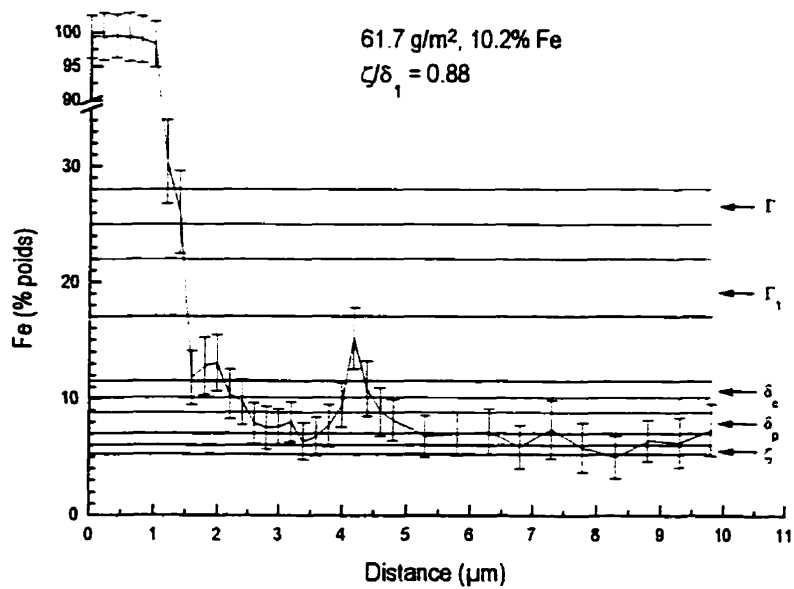


Figure 3.22 : Profil rayons X de l'échantillon POL 278 (ULC - 0.16%Al - 460°C).

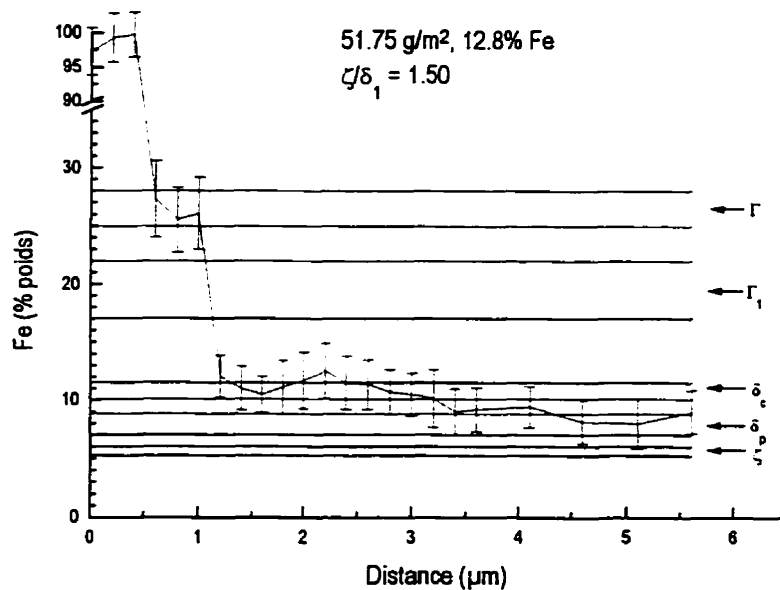


Figure 3.23 : Profil rayons X de l'échantillon POL 381 (ULC - 0.10%Al - 460°C).

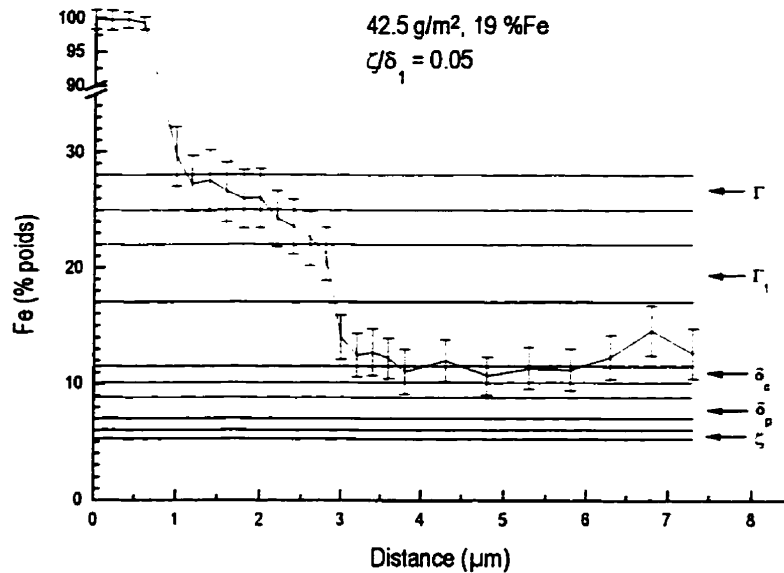


Figure 3.24 : Profil rayons X de l'échantillon POL 383 (ULC - 0.10%Al - 530°C).

Il n'est pas surprenant de constater que les échantillons présentent des microstructures complètement différentes puisqu'il y a des écarts importants entre les niveaux de fer et les ratios  $\zeta/\delta_1$ . Les phases présentes à l'interface montrent des différences intéressantes. Un échantillon moyennement allié (pas de  $\eta$ ) comme le POL 278 présente une mince phase  $\Gamma$  ( $0.2 \mu\text{m}$ ) à la surface de l'acier. Ceci concorde bien avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (section 3.3.2.1.3).

La phase en contact avec  $\Gamma$  est une phase  $\delta_1$  riche en fer d'une épaisseur de  $0.6 \mu\text{m}$ . Par la suite, la phase  $\delta_1$  devient moins riche en fer sur  $6 \mu\text{m}$  et la phase présente à la surface est probablement  $\zeta$  ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ). Selon le diagramme d'équilibre, la phase  $\delta_1$  est la même pour tous les niveaux de fer. Le premier à avoir proposé une phase  $\delta_1$  unique est Bastin et al (1976). Cependant, il avait admis que cette phase possédait les deux morphologies

proposées par Ghonim (1972) soit  $\delta_c$  (riche en fer) et  $\delta_p$  (pauvre en fer) et que la dureté de ces deux dernières était différente.

Le chapitre 1.2 montre qu'il y a encore des incertitudes en ce qui concerne l'identification de la phase qui se trouve entre les phases  $\Gamma$  et  $\delta_1$ . Cette étude semble indiquer qu'il s'agit de la phase  $\delta_c$  et non pas d'un mélange  $\delta_1 + \Gamma_1$ . L'erreur sur les mesures est approximativement de 10% et est représentée sur les figures par les barettes. En tenant compte de l'erreur, il serait possible qu'il s'agisse d'un mélange  $\Gamma_1 + \delta_1$ . Cependant, il y a tout de même 23 mesures pour l'ensemble des échantillons qui montrent que cette phase correspond à  $\delta_c$ . C'est l'hypothèse qui sera retenue pour le reste du mémoire.

Lorsque le niveau de fer est un peu plus élevé comme pour l'échantillon POL 381, on remarque que l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  augmente à  $0.4 \mu\text{m}$ . La phase  $\delta_c$  devient beaucoup plus importante avec une épaisseur de  $\approx 1.6 \mu\text{m}$ . Le reste du revêtement est composé de la phase  $\delta_p$ . Cet échantillon possède le ratio  $\zeta/\delta_1$  le plus élevé mesuré par diffraction des rayons X et la micrographie au MET ne présente pas de  $\zeta$ . Ce qui peut expliquer cette contradiction est la distribution de la phase  $\zeta$  à la surface de l'échantillon. S'il s'agit de gros grains de  $\zeta$  dispersés d'une façon aléatoire et très distancés, l'intensité de diffraction des rayons X sera élevée même si la surface n'est pas entièrement couverte par  $\zeta$ . Puisque la taille de sonde du MET est de l'ordre de  $10 \text{ nm}$ , il est tout à fait possible que l'analyse ait été réalisée entre les grains de  $\zeta$  dispersés de quelques  $\mu\text{m}$ .

Le dernier échantillon POL 383 a été surallié et possède un niveau de fer de 19%. Il présente toutefois une microstructure qui nous donne des indices sur l'évolution de la microstructure. La phase  $\Gamma$  devient toujours plus épaisse puisqu'elle atteint maintenant  $1.2 \mu\text{m}$ . La plus grande particularité de cet échantillon réside dans la phase qui se trouve en contact avec la phase  $\Gamma$ . Cette phase semble être  $\Gamma_1$  et elle aurait une épaisseur de  $0.4 \mu\text{m}$ . Le reste du revêtement est composé de la phase  $\delta_c$ .



Tel que montré par diffraction des rayons X, la phase  $\zeta$  n'est pratiquement plus présente sur cet échantillon. Donc, la croissance des phases doit se produire vers l'acier puisqu'il n'y a plus de zinc libre ni de phase très riche en zinc. Cet enrichissement en fer transforme la phase  $\delta_p$  en  $\delta_c$  en plus de révéler deux nouvelles interfaces  $\Gamma/\Gamma_1$  et  $\Gamma/\delta_c$ . Selon Adachi et al (1995), la phase  $\Gamma_1$  apparaît lorsque le niveau de fer dans le revêtement atteint 11%. Cette étude n'a pas été en mesure de mettre en évidence cette phase pour un revêtement contenant 12.8% de fer. Le problème est de savoir si la phase  $\Gamma_1$  est présente à partir du début de la réaction et est trop mince pour être détectée ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) ou bien si elle apparaît effectivement lorsque la phase  $\zeta$  disparaît de la surface de l'échantillon.

Il ne sera pas possible de répondre à cette question dans ce travail. Pour arriver à répondre à cette question, il faudra utiliser des techniques permettant d'obtenir une information spatiale très fine mais pour une grande surface. La technique de spectrométrie des pertes d'énergie des électrons (PEELS) pourra probablement répondre à cette question puisqu'elle possède une très bonne résolution et que les temps d'acquisition sont plus courts, ce qui permet d'obtenir des cartes des régions d'intérêt.

### 3.3.2.3 Analyses d'images.

L'analyse d'image réalisé dans ce travail est une technique qui offre une bonne résolution spatiale puisqu'elle est couplée au MEB. L'attaque permet de mettre en relief les différentes phases. Il devient possible de mesurer la distribution de l'épaisseur de chacune d'entre elles d'une façon individuelle. Les phases qui sont considérées à l'aide de cette technique sont les phases  $\Gamma$ ,  $\delta_c$ ,  $\delta_p$  et  $\zeta$ . Les deux phases qui ne sont pas étudiées sont  $\Gamma_1$  puisqu'elle est trop mince (ou absente) et la phase  $\eta$ . Le problème avec cette

dernière réside dans l'attaque. Lorsque l'échantillon est attaqué, cette phase est complètement dissoute et il n'est plus possible de mesurer son épaisseur par analyse d'images. La diffraction des rayons X est rapide et simple pour mesurer l'épaisseur de la phase  $\eta$ . Elle nous a montré la présence de cette phase sur quelques échantillons.

Les résultats sont compilés dans les trois tableaux suivants. Ils présentent la moyenne de l'épaisseur de chaque phase, l'écart type et le nombre de segments ayant une épaisseur égale à 0 (trous). Les valeurs égales à 0 n'ont pas été considérées dans le calcul de l'épaisseur et de l'écart type puisque celles-ci représentent les discontinuités (trous) d'une phase et non pas des variations d'épaisseur de cette dernière. La moyenne est donc basée sur l'épaisseur des segments non nuls afin de mieux représenter l'épaisseur réelle des phases.

Les figures 3.25 à 3.27 présentent l'épaisseur relative des différentes phases mesurées par analyse d'images en fonction des paramètres d'opération. Ces figures correspondent à celles qui ont été présentées dans la section 3.3.2.1.2 sur la diffraction des rayons X. Les sections suivantes traitent de l'effet des différents paramètres tels que le niveau de fer dans le revêtement, la température de recuit, le niveau d'aluminium et le type de substrat.

**Tableau 3.11 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat IF-Ti.**

# éch	$\Gamma$			$\delta_c$			$\delta_p$			$\zeta$		
	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)
378F1	0.75	0.23	41	1.58	0.47	30	4.59	1.56	0	1.41	0.97	1184
378F2	0.96	0.29	36	1.73	0.50	28	5.11	1.50	7	1.54	1.03	939
139F1	0.69	0.31	153	1.08	0.49	424	3.03	1.30	155	2.80	1.59	500
183F1	0.30	0.13	1065	1.53	0.53	486	3.78	1.55	335	2.42	1.59	818
275F2	0.73	0.28	432	1.39	0.58	385	3.69	1.46	272	2.00	1.02	843
275F1	0.78	0.27	216	1.73	0.51	252	4.49	1.52	89	2.43	1.25	468
379F1	0.78	0.24	41	1.82	0.52	47	4.94	1.40	41	1.58	0.99	1436
379F2	0.84	0.25	6	1.79	0.55	7	6.64	1.20	11	0.58	0.36	1837
157F1	0.63	0.19	10	1.32	0.38	20	4.18	1.03	5	1.70	0.94	1140
185F1	0.37	0.18	1036	1.39	0.51	604	4.05	1.29	393	1.74	1.02	1174
276F1	0.62	0.21	370	1.15	0.48	375	3.59	1.56	119	2.53	1.30	397
276F2	0.80	0.24	224	1.50	0.45	236	4.55	1.69	97	1.06	0.60	1676
380F1	1.24	0.22	24	1.33	0.36	29	5.97	1.18	28	0.87	0.83	2637
380F2	0.94	0.21	14	1.60	0.39	8	5.56	1.25	8	0.74	0.52	1929
144F1	0.41	0.21	518	0.96	0.41	308	3.16	0.85	12	2.05	1.18	705
188F1	0.40	0.19	791	0.87	0.39	952	3.08	1.07	431	2.23	1.26	318
277F1	0.65	0.23	310	1.43	0.59	278	6.33	2.60	233	2.16	1.25	1290
277F2	0.81	0.25	522	1.05	0.56	574	4.17	2.11	359	1.56	1.00	1100

**Tableau 3.12 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat IF-Ti/Nb.**

# éch	$\Gamma$			$\delta_c$			$\delta_p$			$\zeta$		
	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)
375F1	0.46	0.20	251	1.28	0.45	253	3.19	1.54	194	2.82	1.77	430
375F2	0.76	0.29	108	1.59	0.48	147	3.65	1.29	98	1.75	1.11	914
152F1	0.39	0.18	498	1.41	0.44	126	3.81	0.90	29	1.93	1.25	1091
300F1	0.48	0.24	145	1.53	0.58	38	4.14	1.30	32	4.53	1.65	7
300F2	0.51	0.21	153	1.42	0.42	146	3.45	1.08	53	2.12	1.23	419
265F1	0.58	0.21	129	1.82	0.50	96	5.73	1.47	72	2.10	1.56	1268
265F2	0.68	0.23	97	1.57	0.45	118	4.56	0.98	42	1.19	0.71	1324
377F1	0.80	0.21	0	2.09	0.72	1	6.31	1.30	4	1.07	1.44	2691
377F2	1.02	0.27	38	1.85	0.45	0	5.80	0.84	0	1.14	0.65	1295
154F1	0.63	0.25	77	1.19	0.37	75	4.63	1.54	45	1.65	0.98	925
301F1	0.42	0.19	100	1.56	0.40	49	4.72	1.28	36	2.69	1.52	213
301F2	0.53	0.19	56	1.59	0.36	35	4.39	1.06	15	0.90	0.61	1579
266F1	0.36	0.19	1102	1.24	0.59	878	3.07	1.49	512	3.49	1.59	184
266F2	0.54	0.21	73	1.43	0.42	38	5.17	1.19	25	1.17	0.65	1660
376F1	1.03	0.34	19	1.50	0.60	77	6.57	1.34	15	1.28	0.71	2219
376F2	0.77	0.18	1	1.41	0.37	1	5.82	1.15	0	0.64	0.53	2514
165F1	0.34	0.18	1669	1.01	0.58	1550	3.37	1.87	599	2.38	1.35	510
191F1	0.40	0.19	433	1.47	0.50	316	3.43	1.36	161	2.29	1.26	260
267F1	0.41	0.17	411	1.29	0.60	616	3.26	1.30	304	4.43	1.76	146
267F2	0.38	0.19	674	1.49	0.49	567	3.99	1.63	239	1.78	1.02	782

**Tableau 3.13 : Épaisseur moyenne des phases mesurée par analyse d'images pour le substrat ULC.**

# éch	$\Gamma$			$\delta_c$			$\delta_p$			$\zeta$		
	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)	Épais. ( $\mu\text{m}$ )	É T ( $\mu\text{m}$ )	trous (compte)
381F1	0.65	0.22	23	1.22	0.42	40	3.7	1.2	29	2.5	1.42	334
381F2	0.74	0.19	8	1.44	0.41	29	4.97	1.41	0	1.61	0.9	726
126F1	0.64	0.24	77	0.98	0.45	129	3.2	1.32	47	3.22	1.73	312
299F1	0.56	0.27	268	1.75	0.8	401	3.24	1.43	176	4.35	2.01	300
299F2	0.54	0.23	325	1.36	0.54	320	4.06	2.11	129	2.03	1.21	794
278F1	0.42	0.18	1061	1.42	0.71	547	4.23	2.17	609	2.28	1.47	690
278F2	0.45	0.2	1023	1.49	0.54	920	4.77	2.26	401	2.22	1.79	588
382F1	1.06	0.2	31	1.49	0.39	28	4.18	1.25	55	1.57	1	1876
382F2	0.96	0.21	2	1.65	0.38	1	4.59	0.94	3	0.67	0.43	2301
131F1	0.53	0.19	127	1.22	0.46	90	3.54	1.33	32	3.01	1.85	711
150F1	0.54	0.19	269	1.2	0.39	273	3.55	1.14	251	1.64	0.97	1022
279F1	0.89	0.28	499	1.51	0.63	491	6.42	2.81	400	1.92	1.03	1065
279F2	0.67	0.21	660	1.36	0.44	610	7.08	2.87	521	1.11	0.8	2031
383F1	1.82	0.71	1	1.8	0.68	4	3.96	1.17	9	1.4	1.07	2697
383F2	1.85	0.22	0	1.69	0.49	2	2.8	0.78	3	0.51	0.44	2619
133F1	0.61	0.2	100	0.89	0.42	160	3.65	1.3	46	1	0.92	1827
174F1	0.42	0.2	841	0.92	0.61	850	2.49	1.3	634	2.79	1.51	494
280F1	0.44	0.2	984	1.53	0.65	959	4.74	2.23	810	3.69	2.39	798
280F2	0.46	0.21	678	1.23	0.55	745	5	2.79	452	2.98	1.76	809

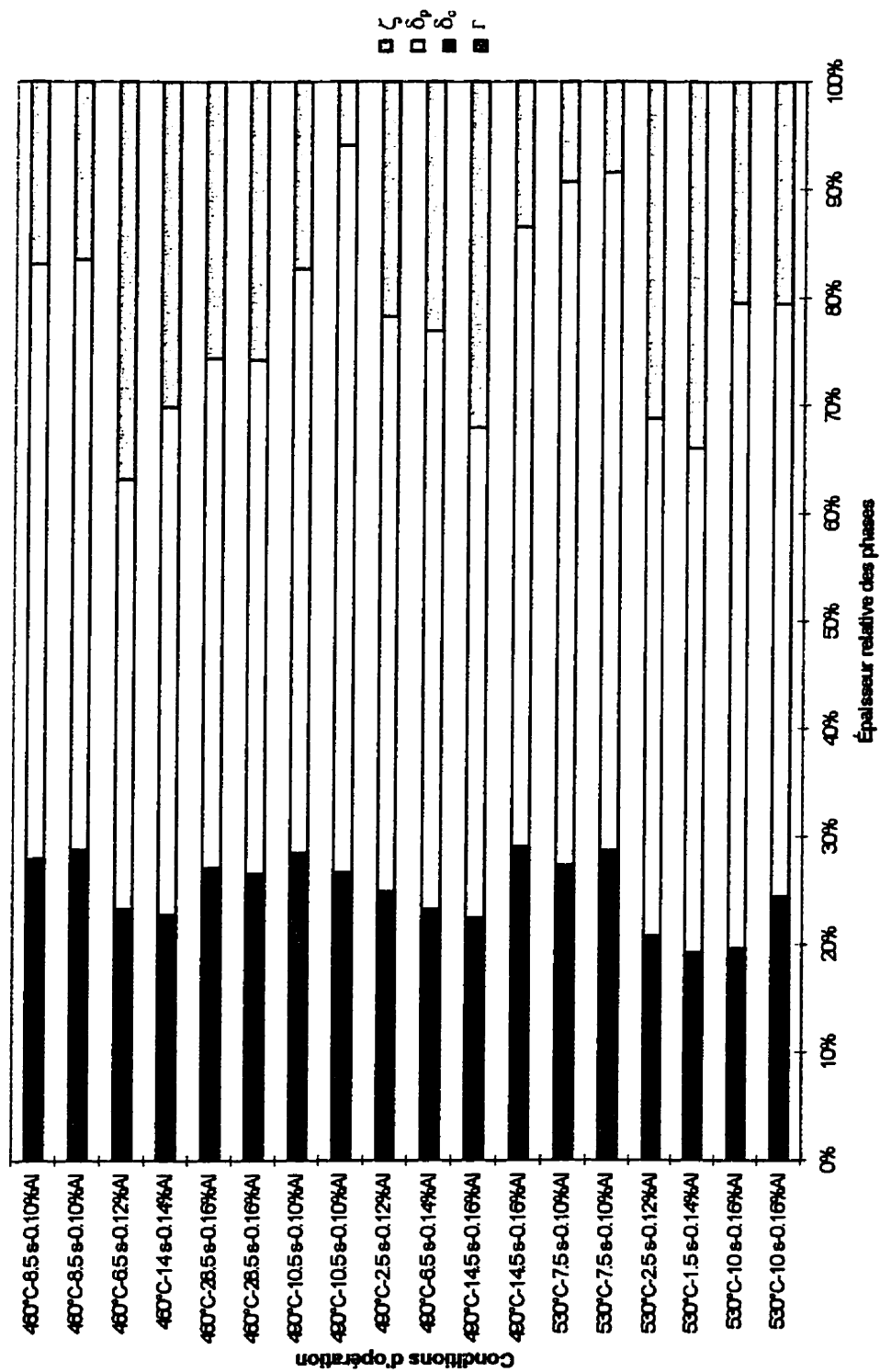


Figure 3.25 : Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti.

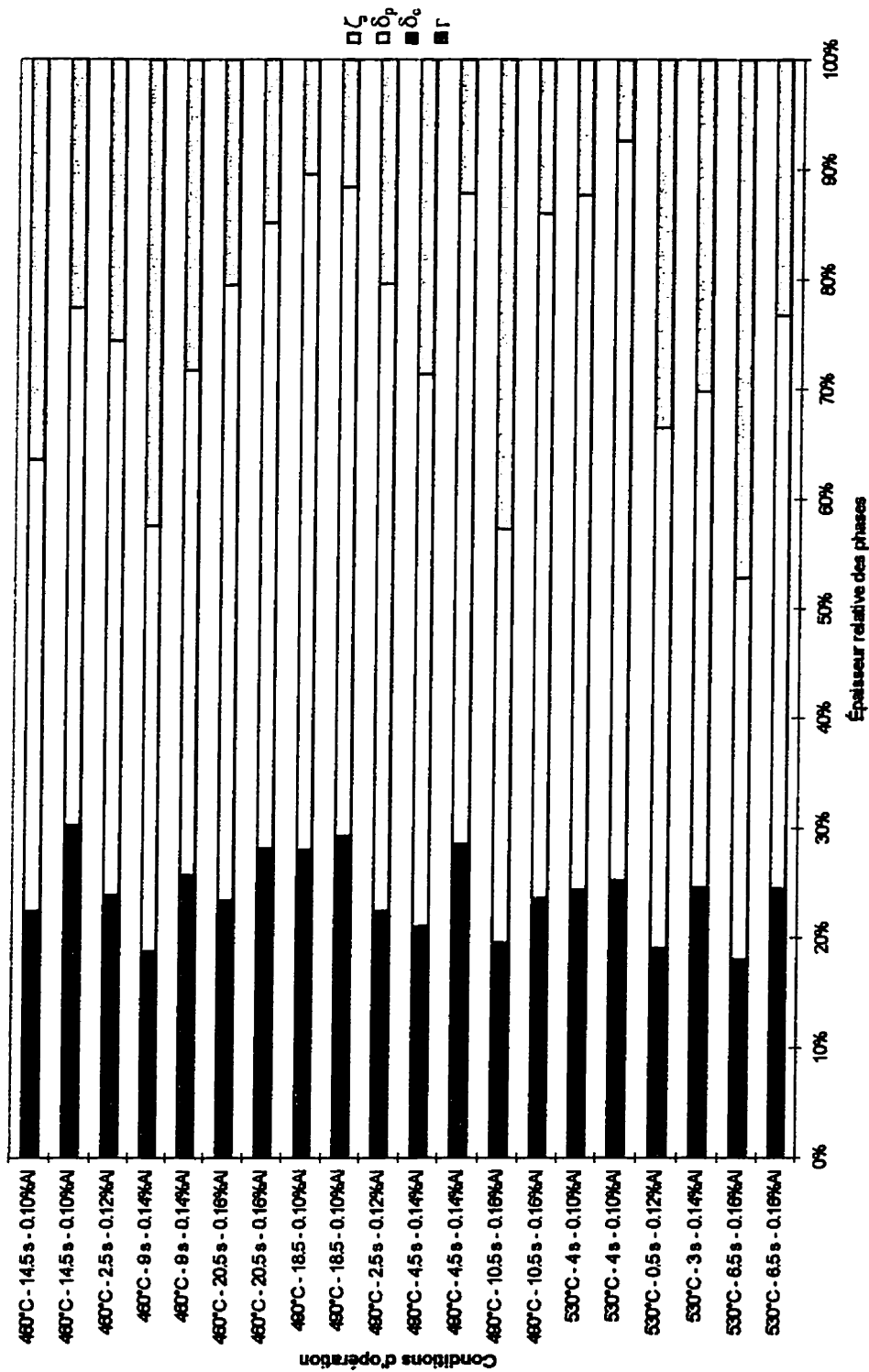


Figure 3.26: Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat IF-Ti/Nb.

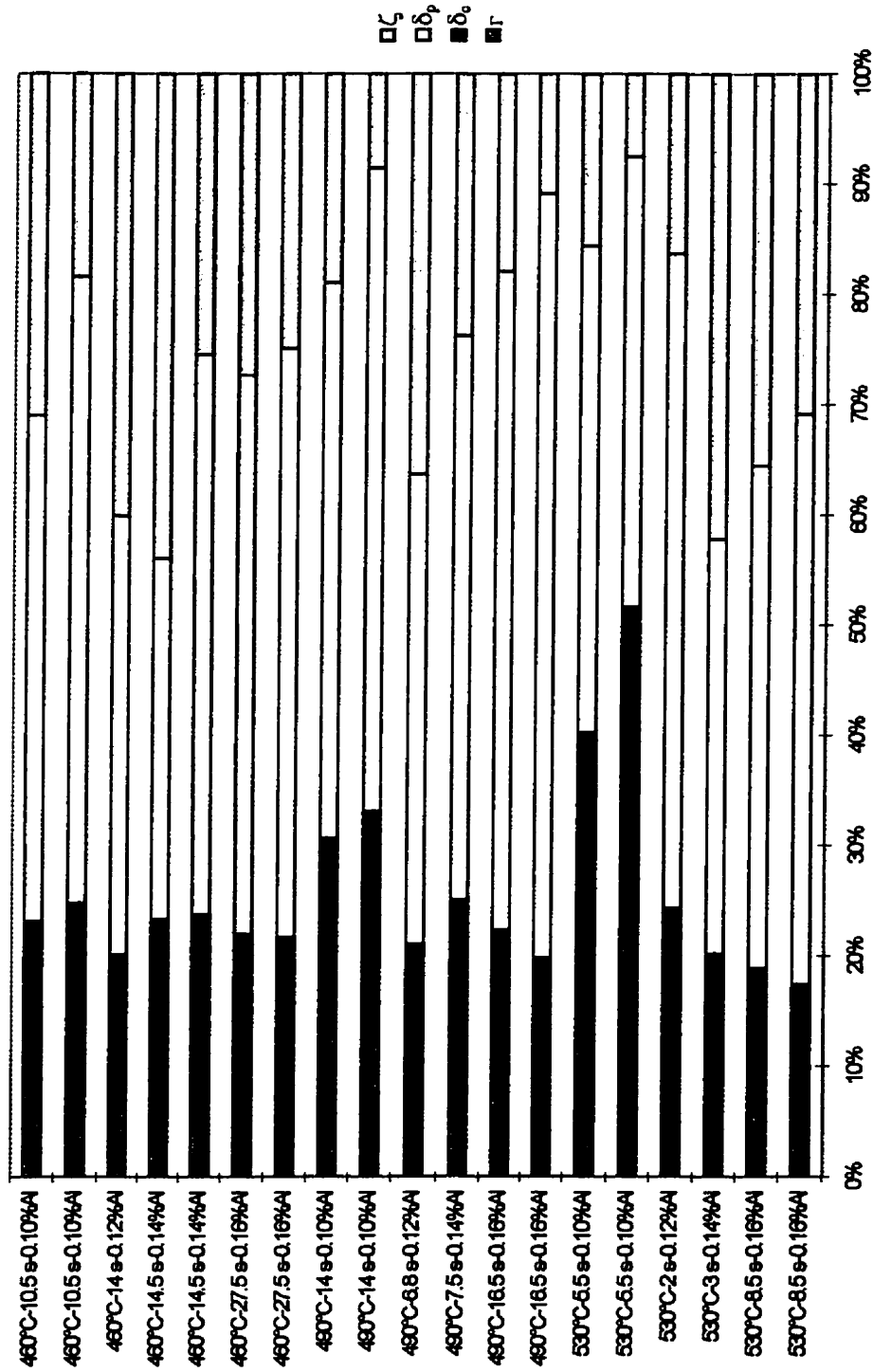


Figure 3.27 : Épaisseur relative des phases mesurée par analyse d'images en fonction des conditions d'opération pour le substrat ULC.



### 3.3.2.3.1 Effets du niveau de fer dans les revêtements.

Le niveau de fer est une mesure du degré d'alliage dans le revêtement. Claus et al (1995) ont montré qu'il y a une évolution de la microstructure en fonction du niveau de fer dans le revêtement. Tel que mentionné dans la section 3.3.1, le niveau de fer visé était de 10%  $\pm$  1% mais comme le montrent les figures suivantes, ce niveau varie entre 6% et 19% de fer dans le revêtement. C'est pour cette raison que l'effet de ce paramètre (qui était souhaité constant) est présenté dès le début puisqu'il faut le retenir lorsqu'on étudie l'effet des autres paramètres sur la microstructure.

Il est possible de constater ce phénomène à l'aide des figures 3.28 à 3.30. Les courbes sont tracées à l'aide de l'épaisseur relative des phases afin de tenir compte de l'épaisseur totale du revêtement. Les régressions linéaires ont été tracées pour bien mettre en évidence l'évolution de l'épaisseur de chaque phase. Les résultats ont été séparés par types de substrats pour améliorer la lisibilité des graphiques. L'écart type n'a pas été inclus dans ces graphiques puisque les barrettes d'erreurs rendent les graphiques difficilement compréhensibles. Il faut se rappeler que l'écart type est environ 50% de la valeur de l'épaisseur.

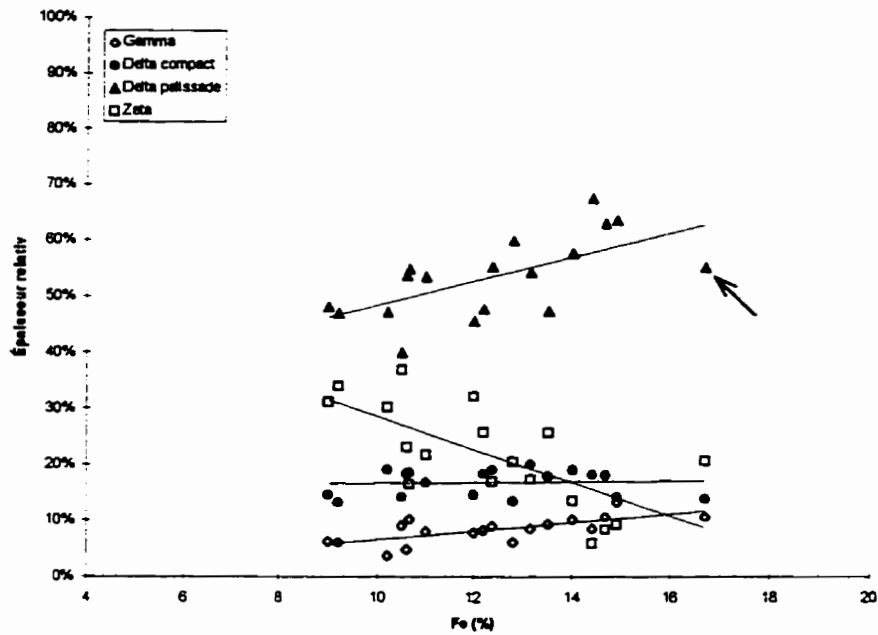


Figure 3.28 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat IF-Ti.

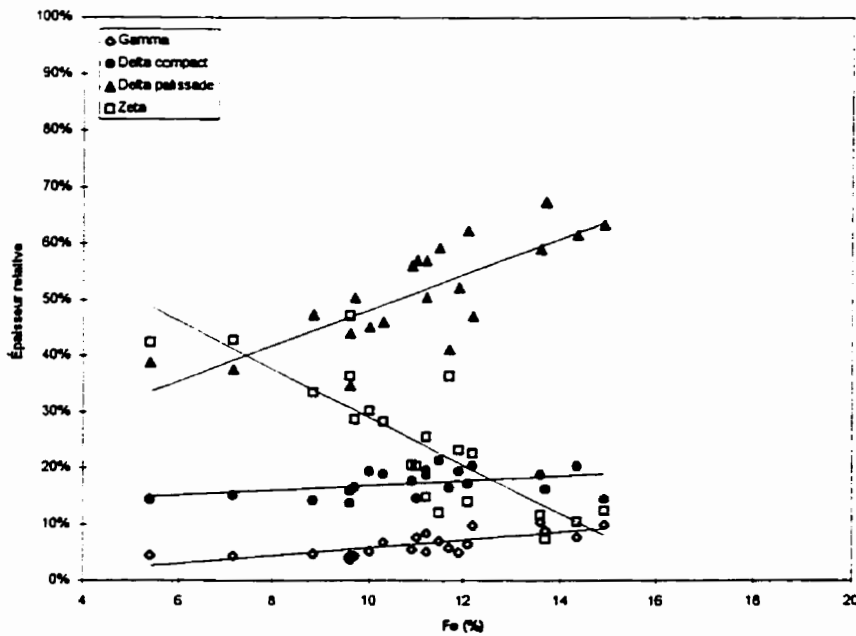
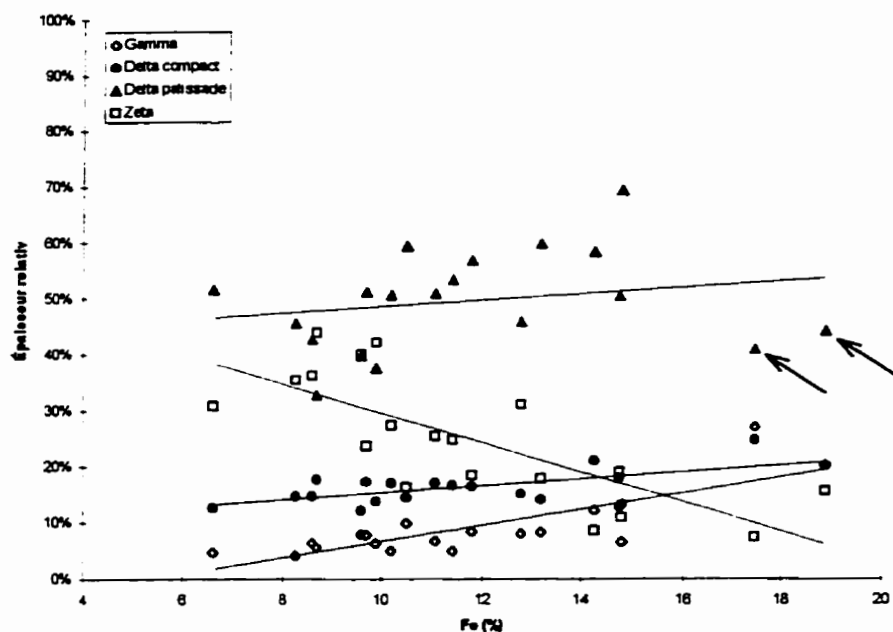


Figure 3.29 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat IF-Ti/Nb.



**Figure 3.30 : Variation de l'épaisseur de chaque phase pour le substrat ULC.**

Il est évident en regardant ces graphiques qu'il y a une relation importante entre le niveau de fer dans le revêtement et l'épaisseur de chaque phase, même entre 9% et 11% de fer. L'épaisseur des phases  $\Gamma$  et  $\delta_c$  augmente avec la quantité de fer alors que l'épaisseur de la phase  $\zeta$  diminue. La phase  $\delta_p$  est un cas plus intéressant. L'épaisseur de celle-ci augmente avec le niveau de fer jusqu'à environ 16%. Par la suite, elle se met à diminuer avec l'augmentation du niveau de fer (flèches dans les figures 3.28 et 3.30). Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons utiliser les travaux de Jordan et al (1994). Ceux-ci ont observé, sans l'expliquer, que les phases qui se trouvent à l'interface acier/revêtement ne croissent pas de façon importante aussi longtemps que la phase  $\zeta$  se trouve à la surface. Par la suite, ces phases d'interface se mettent à croître rapidement.

C'est ce qui est observé dans le cas présent. En effet, les valeurs élevées de la phase  $\zeta$  que nous avons mesurées dans ces deux figures proviennent de la façon dont

l'épaisseur est évaluée. Les valeurs égales à zéro ne sont pas considérées dans la moyenne. En se référant aux tableaux 3.11 et 3.13, les échantillons POL 380, 382 et 383 présentent tous quelques 2600 comptes de zéro sur 3000. Ceci implique que la phase  $\zeta$  n'est vraiment pas continue et pratiquement inexistante. Il ne reste que quelques grains de  $\zeta$  dispersés sur la surface de l'échantillon. Donc, lorsque la phase  $\zeta$  disparaît ( $\delta_p$  se trouve à la surface de l'échantillon), la phase  $\Gamma$  se met à croître rapidement. On peut expliquer ceci par les observations réalisées au MET. On a remarqué que la phase  $\delta_1$  s'enrichit en fer lorsque le niveau de fer augmente dans le revêtement c'est-à-dire que  $\delta_p$  se transforme en  $\delta_c$ . Dès le moment où la phase  $\zeta$  disparaît de la surface, cela implique que la phase  $\delta_1$  est principalement composée de  $\delta_c$ , riche en fer. Puisque le niveau de fer de la phase  $\delta_c$  est proche de la limite supérieure de la phase  $\delta_1$  en fer, la diffusion du fer se poursuit uniquement par la transformation de  $\delta_c$  en  $\Gamma$ .

La diffraction des rayons X montrait que le ratio  $\zeta/\delta_1$  devenait faible à partir de 13% de fer dans le revêtement (section 3.3.2.1.2). L'analyse d'images montre qu'à partir de 16% de fer dans le revêtement, l'épaisseur relative de la phase  $\delta_p$  diminue (la croissance des phases  $\delta_c$  et  $\Gamma$  devient importante). Cette valeur de 16% de fer dans le revêtement correspond à un ratio  $\zeta/\delta_1$  obtenu par diffraction des rayons X inférieur à 5%. C'est donc à partir de ce moment, si on se réfère aux observations de Jordan et al (1994), que la surface des échantillons ne contient plus assez de  $\zeta$  pour empêcher la croissance rapide des phases  $\delta_c$  et  $\Gamma$ .

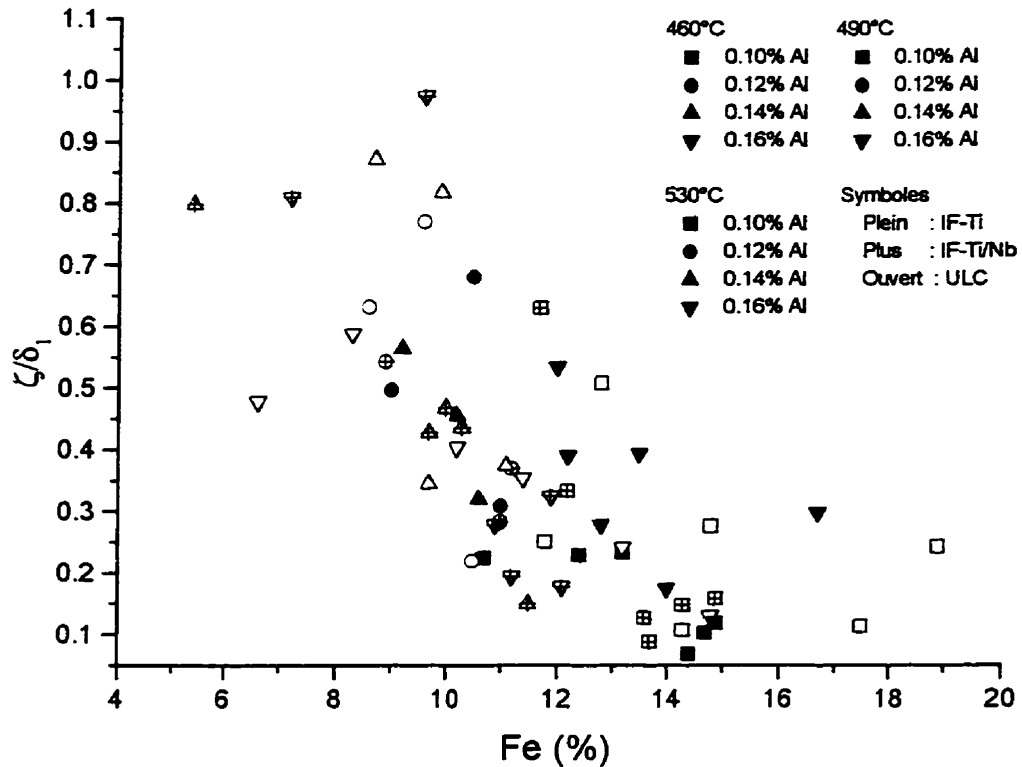
La variation de l'épaisseur des différentes phases en fonction du niveau de fer dans les revêtements a des répercussions sur la résistance au poudrage des échantillons (section 1.4.4). Il faudra donc tenir compte du niveau de fer dans les revêtements lorsque l'on tentera d'interpréter les effets des autres paramètres sur la microstructure et la résistance au poudrage.

### 3.3.2.3.2 Effets de la température de recuit.

Il est difficile de mettre en évidence l'effet de chaque paramètre sur la microstructure finale puisqu'il faut tenir compte de quatre paramètres : la température de recuit, le niveau d'aluminium dans le bain, le type de substrat et tel que présenté dans la section précédente et, le niveau de fer dans le revêtement. La matrice expérimentale initiale proposait une fourchette de niveaux de fer et d'épaisseurs pour les revêtements très sévère mais la production d'échantillons similaires n'est pas réalisable, même avec un simulateur aussi performant que celui du centre de technologie Noranda.

L'effet de la température sur la phase  $\zeta$  n'a pas été observé par analyse d'images d'une façon aussi évidente que par la diffraction des rayons X. En effet, les figures 3.24 à 3.26 ne montrent pas des variations de l'épaisseur relative de la phase  $\zeta$  aussi importantes que celles observées dans les figures 3.15 à 3.17 obtenues par diffraction des rayons X.

Afin de mettre en évidence l'effet de la température, on peut tracer le ratio  $\zeta/\delta_1$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement (figure 3.31). L'épaisseur de la phase  $\delta_1$  sera celle des phases  $\delta_c + \delta_p$ . De plus, les épaisseurs moyennes utilisées sont celles calculées en tenant compte des mesures égales à 0 afin de mieux représenter l'épaisseur totale réelle d'une phase aussi discontinue que  $\zeta$ . Selon les résultats présentés dans cette figure, la température n'influence pas le ratio  $\zeta/\delta_1$ . Ceci ne correspond pas à ce qui a été trouvé par diffraction des rayons X puisqu'à une température de recuit de 460°C, le ratio  $\zeta/\delta_1$  était beaucoup plus élevé que pour les autres températures de recuit. Par contre, on remarque que le ratio  $\zeta/\delta_1$  diminue avec le niveau de fer dans le revêtement ce qui est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X et la littérature Claus et al (1995).



**Figure 3.31 : Relation entre le niveau de fer et le ratio d'épaisseur  $\zeta/\delta_1$  mesuré par analyse d'images.**

On peut expliquer les différences sur la mesure du ratio  $\zeta/\delta_1$  qu'il y a entre les résultats provenant de la diffraction des rayons X avec ceux de l'analyse d'images à l'aide de deux hypothèses. La première hypothèse est basée sur la différence de l'échantillonnage entre les deux techniques. En effet, la diffraction des rayons X couvre une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup> alors que l'analyse d'images ne couvre qu'une ligne de 270 μm. La phase  $\zeta$  est constituée de gros grains dispersés et dont l'épaisseur varie grandement d'un endroit à

l'autre. Cela a un effet négatif sur la mesure de l'épaisseur moyenne par analyse d'images et donne des écarts type très élevés. Donc, un plus grand échantillonnage pour la mesure de l'importance de cette phase donnerait une meilleure précision.

Les autres phases ne présentent pas ce problème puisqu'elles sont beaucoup plus continues et uniformes en épaisseur. L'écart type des mesures pour toutes les autres phases est de moins de 50%. L'écart type est très élevé lorsqu'il y a beaucoup de ZAL. Ces ZAL conduisent à de grandes variations d'épaisseurs de toutes les phases en plus de nombreuses discontinuités.

La deuxième hypothèse est la plus critique. Il s'agit d'une mauvaise interprétation de l'aspect microstructural de la phase  $\zeta$  par l'analyse d'images. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des spectres rayons X au MEB (EDS) sur des grains présentant la morphologie de la phase  $\zeta$  sur les échantillons POL 381 (ULC - 0.10% Al - 460°C) et POL 267 (Ti/Nb - 0.16% Al - 530°C). Les particularités de ces échantillons sont les suivantes : 381 a un ratio  $\zeta/\delta_1$  élevé par diffraction des rayons X et par analyse d'images ; 267 a un ratio presque nul par diffraction des rayons X et élevé par analyse d'images.

Le tableau 3.14 présente les résultats obtenus par les analyses EDS. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions soit : 15 kV, 1 nA, distance de travail de 39 mm et un temps de calcul de 3. Les numéros représentent les différents grains de  $\zeta$  étudiés. Les grains choisis lors de l'étude avaient des tailles supérieures à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre pour tenir compte de la région d'émission des rayons X et ainsi éviter une contribution provenant des régions avoisinantes. La déconvolution a été réalisée à l'aide du logiciel ISAAC.

**Tableau 3.14 : Niveau de fer de la phase  $\zeta$  pour les échantillons POL 267 (Ti/Nb - 0.16%Al - 530°C) et POL 381 (ULC - 0.10%Al - 460°C) mesuré par EDS.**

Échantillon	Fe (%pds)	Zn (%pds)	Al (% pds)
267 n1	5.9	94.0	0.1
267 n2	7.4	91.6	1.0
267 n3	7.4	91.7	0.8
267 n4	7.9	91.1	1.0
267 n5	8.0	91.2	0.8
381 n1	6.3	93.7	0.0
381 n2	6.1	93.9	0.0
381 n3	5.8	94.2	0.0
381 n4	5.9	93.9	0.2

Le niveau de fer est généralement plus élevé de 2% pour l'échantillon produit à 530°C (267) par rapport à celui préparé à 460°C (381). Donc dans le cas de l'échantillon à 460°C, on se trouve juste sur la valeur maximale théorique de 6.1% Fe de la phase  $\zeta$  et en tenant compte de l'erreur sur la mesure, on peut déduire qu'il s'agit bien de la phase  $\zeta$ . Pour ce qui est de l'échantillon préparé à 530°C, les niveaux de fer de plus de 7.4% nous indique qu'il s'agit plutôt de la phase  $\delta_1$ . De plus, le diagramme d'équilibre montre que l'aluminium est beaucoup plus soluble dans la phase  $\delta_1$  par rapport à la phase  $\zeta$ . Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'il y a effectivement plus d'aluminium dans les échantillons riches en fer. Ceci vient donc confirmer que nous sommes en présence de  $\zeta$  à 460°C et  $\delta_1$  à 530°C. Mais comme le montre l'échantillon POL 267 n1, il y a aussi quelques grains de  $\zeta$  à la surface de l'échantillon. Ceci implique donc que les mesures d'épaisseur de la phase  $\zeta$  par analyse d'images peuvent être erronées due à une mauvaise interprétation de la microstructure des revêtements.



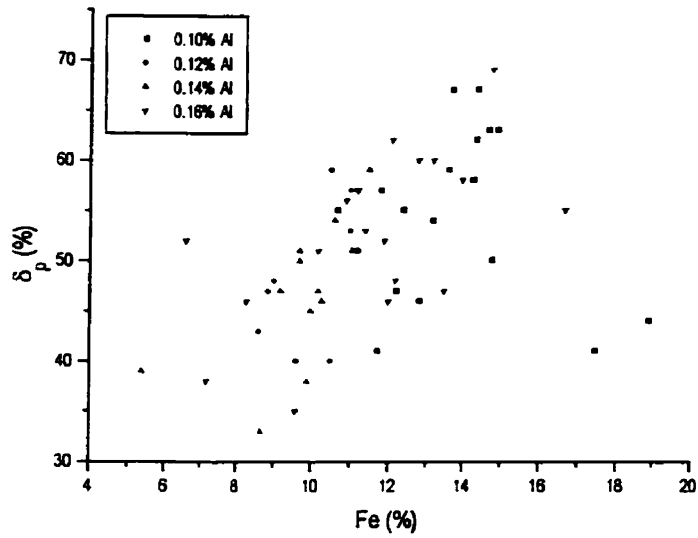
La seule phase qui est influencée par la température est  $\delta_c$ . En effet, lorsque la température augmente, l'épaisseur moyenne de cette phase diminue pour tous les niveaux d'aluminium et tous les substrats. Pour ce qui est des phases  $\Gamma$  et  $\delta_p$ , la température n'a pas d'influence sur leurs épaisseurs relatives.

Finalement, il faut retenir que les mesures d'épaisseur de la phase  $\zeta$  par analyse d'images ne sont pas précises pour deux raisons. La première est une question d'échantillonnage et la deuxième, est une mauvaise interprétation de la microstructure lors des mesures par analyse d'images. L'influence de la température du recuit ne peut donc pas être mesurée par analyse d'images sur la phase  $\zeta$ . Pour ce qui est des autres phases, seule l'épaisseur de  $\delta_c$  diminue lorsque la température augmente.

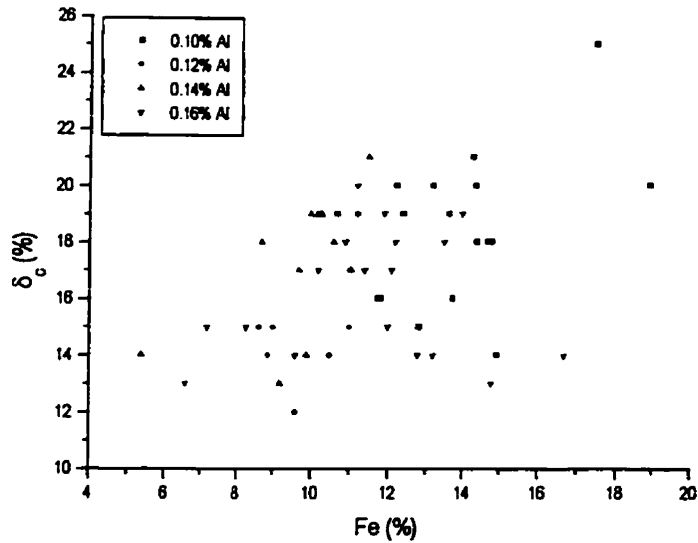
#### **3.3.2.3.3 Effets du niveau d'aluminium.**

L'aluminium joue un grand rôle sur la croissance des phases et sur la morphologie finale des revêtements comme nous l'avons vu dans les sections 3.1.2 et 3.2.3. Pour mettre en évidence l'effet de l'aluminium sur l'épaisseur relative de chaque phase, il est possible de tracer l'épaisseur relative des phases en fonction du niveau de fer dans le revêtement (figures 3.32 et 3.33). La phase  $\zeta$  n'est pas considérée pour les raisons évoquées dans la section précédente. On peut constater à l'aide des figures 3.32 et 3.33 qu'il n'y a pas d'effets importants du niveau d'aluminium dans le bain sur l'épaisseur relative des phases  $\delta_c$  et  $\delta_p$ .

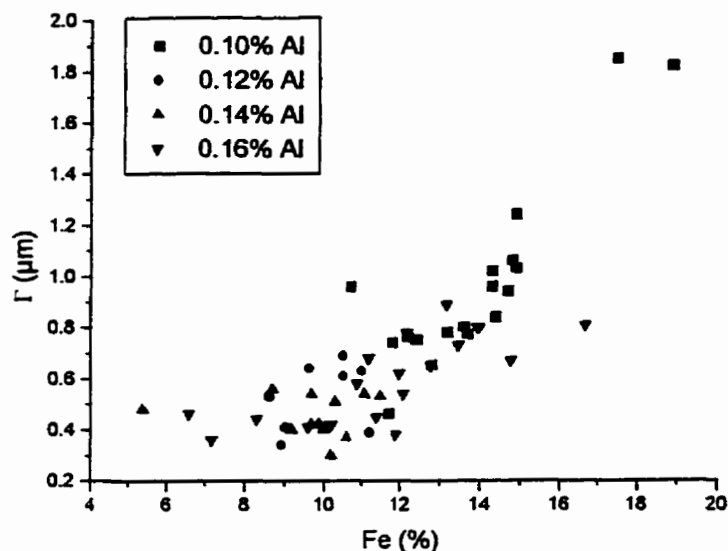
Par contre, la figure 3.34 semble indiquer que l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  diminue avec une augmentation du niveau d'aluminium du bain pour un même niveau de fer dans le revêtement. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Smith (1989) et Urai (1989). Évidemment, il y aura des répercussions très importantes sur la résistance au poudrage.



**Figure 3.32 : Épaisseur relative de la phase  $\delta_p$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**

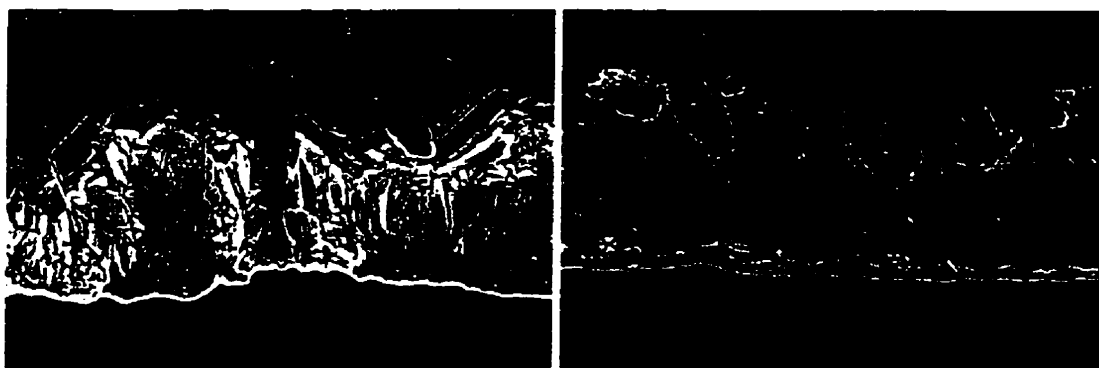


**Figure 3.33 : Épaisseur relative de la phase  $\delta_c$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**



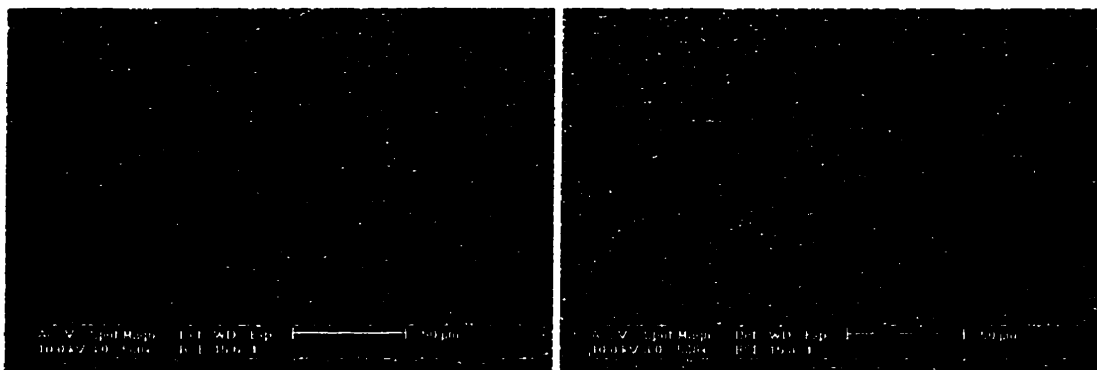
**Figure 3.34 : Épaisseur de la phase  $\Gamma$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**

Il est possible d'expliquer la différence d'épaisseur de la phase  $\Gamma$  par la différence des microstructures qui existe entre les revêtements provenant des bains différents. En effet, les revêtements produits dans des bains contenant des niveaux d'aluminium élevés présentent beaucoup plus de discontinuités imputables à la croissance par les ZAL. La figure 3.35 permet de visualiser ces différences en comparant les micrographies des échantillons POL 278 F2 (ULC - 0.16% Al - 460°C) et 381 F2 (ULC - 0.10% Al - 460°C). On remarque qu'à 0.16% d'aluminium, il y a plusieurs discontinuités (cratères) qui sont causées par la présence des ZAL alors qu'à 0.10%, le revêtement est complètement uniforme.



**Figure 3.35 :** Microstructures typiques des échantillons a) POL278F2 (ULC - 0.16% Al - 460°C), b) POL381F2 (ULC - 0.10% Al - 460°C).

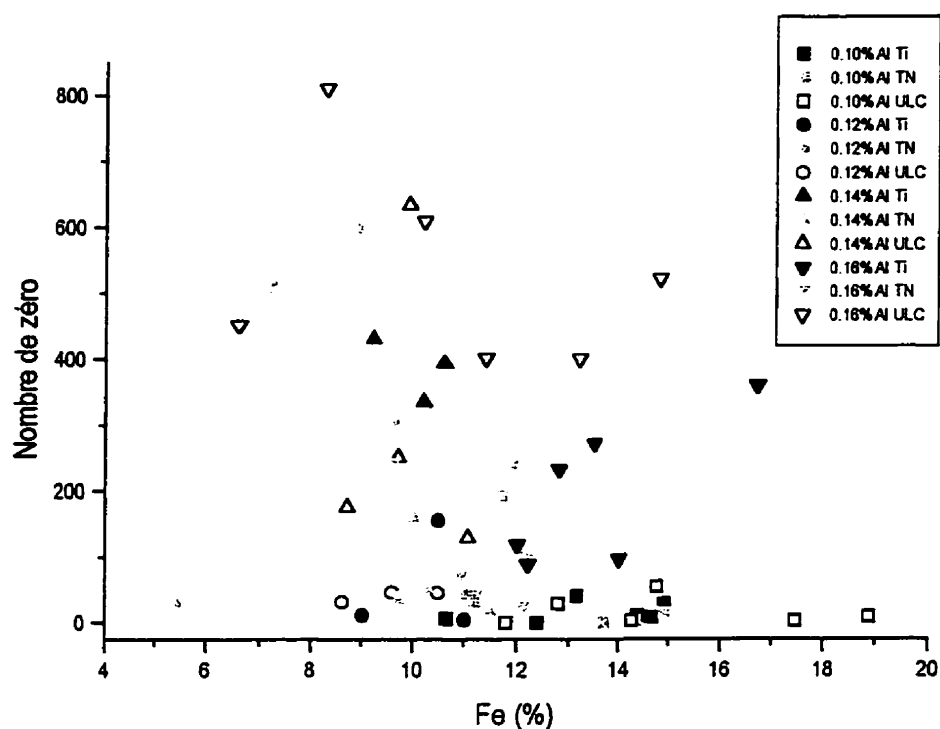
On pourrait attribuer la présence de ces cratères à la technique de préparation des coupes transversales. Pour se convaincre qu'il s'agit bien de cratères formés lors du recuit, il est possible de comparer la surface de ces mêmes échantillons (figure 3.36).



**Figure 3.36 :** Surface des échantillons a) POL278F2, b) POL381F2.

Comme on le remarque sur la figure 3.36, la surface de l'échantillon préparé dans un bain contenant 0.16% d'aluminium est beaucoup plus accidentée que celle de l'échantillon préparée à 0.10%. Ceci vient donc supporter l'hypothèse que la microstructure comporte plus de discontinuités lorsque le niveau d'aluminium est élevé.

Il est possible de présenter l'effet de l'aluminium sur la continuité des revêtements en traçant le nombre de lignes ayant une épaisseur égale à zéro (nombre de zéro) en fonction du niveau de fer dans le revêtement. La phase qui représente le mieux la continuité des revêtements est la phase  $\delta_p$ , puisqu'elle est la plus importante (figure 3.37). Lorsque cette phase n'est pas continue, le revêtement n'est généralement pas continu même si parfois la phase  $\zeta$  se trouve en contact avec le substrat.



**Figure 3.37 : Nombre de lignes égales à zéro pour la phase  $\delta_p$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**

Cette figure montre très clairement que les échantillons produits dans des bains contenant des niveaux d'aluminium de 0.14 et 0.16% présentent beaucoup plus de discontinuités que les autres. van der Heiden et al (1994) ont aussi observé la présence de cratères sur

certains échantillons lors du recuit mais ils n'ont pas expliqué l'effet de l'aluminium sur la fréquence de leur apparition.

Tel que discuté dans le chapitre 3.2.3, l'évolution de la microstructure n'est pas la même en fonction du niveau d'aluminium. L'aluminium inhibe la réaction Fe-Zn par la création d'une couche inhibitrice  $Fe_2Al_5$ . Cette couche inhibitrice rend la diffusion des atomes Fe-Zn plus difficile. Donc lors de la croissance des intermétalliques Fe-Zn, on peut imaginer que cette difficulté des atomes à diffuser peut expliquer les cratères qui se forment. En effet, comme nous l'avons déjà présenté, certains sites (comme les joints de grains) favorisent la diffusion du fer et du zinc. Si la couche inhibitrice est très épaisse, la diffusion ne sera possible que dans ces régions, ce qui explique la plus grande proportion de ZAL et de cratères. Lorsque la couche inhibitrice est mince, la diffusion peut se produire sur toute la surface, favorisant une croissance plus uniforme des revêtements.

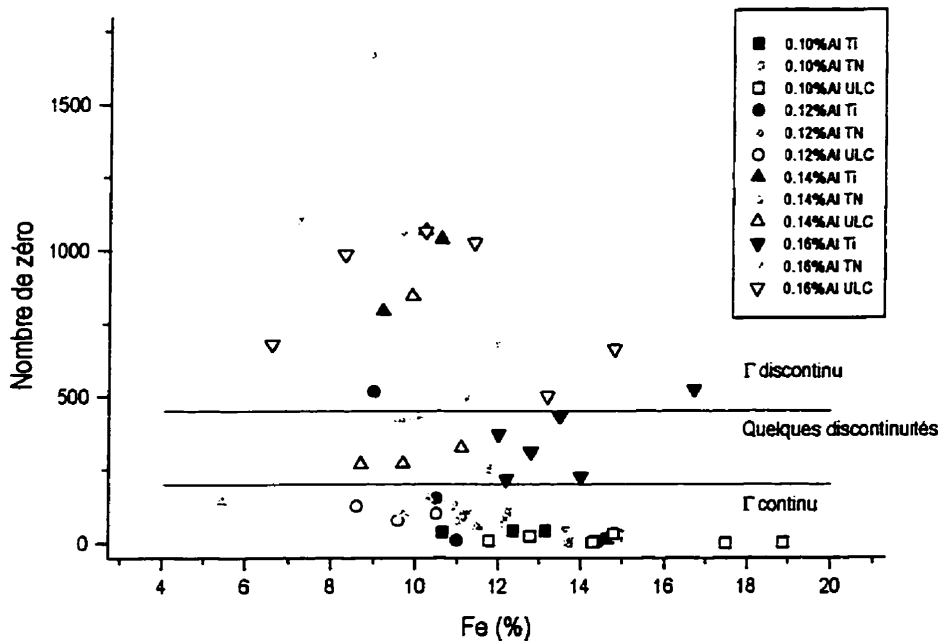
Les conséquences du niveau d'aluminium sur la microstructure finale du revêtement, comme on vient de le voir, sont très importantes. L'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain diminue l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  en plus de produire des microstructures contenant plus de discontinuités. La résistance au poudrage sera donc affectée par ces modifications de la microstructure. Le type de substrat change aussi la cinétique de formation des intermétalliques telle que présentée dans le chapitre 3.2.2.3. La section qui suit traite de l'effet des substrats et de la synergie qui existe entre ceux-ci et le niveau d'aluminium dans le bain.

#### 3.3.2.3.4 Effets du substrat.

Les substrats ont une grande influence sur la vitesse de réaction de l'alliage Fe-Zn lors du recuit. Comme le montrait la figure 3.10, le temps nécessaire pour obtenir 10% de fer sur les substrats ULC était plus long que pour les IF. Le chapitre 3.2.3 montre que la nature

des substrats change complètement la cinétique au début de la réaction mais que par la suite, la réaction devient similaire entre les aciers ULC et IF.

La figure 3.37 montre que les microstructures des échantillons produits pour des niveaux d'aluminium de 0.14% et 0.16% possèdent plus de discontinuités que ceux produits à 0.10% et 0.12%. Cette figure montre aussi qu'il y a quelques échantillons IF produits à 0.12% qui présentent des discontinuités alors qu'il n'y en a pas pour les substrats ULC. Il y a donc une différence entre les microstructures finales des aciers IF et les ULC pour une teneur de 0.12% d'aluminium dans le bain. La figure 3.38 montre la continuité de la phase  $\Gamma$  en fonction du niveau d'aluminium et du substrat.



**Figure 3.38 : Nombre de lignes égales à zéro pour la phase  $\Gamma$  en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**

Les sections tracées à l'aide des lignes montrent les différents types de comportements en fonction des paramètres d'opération. En vérité, ces sections représentent le comportement des substrats ULC (symbole ouvert). Les substrats IF ont un comportement plus aléatoire. Le tableau 3.15 résume le comportement des différents échantillons.

**Tableau 3.15 : Continuité de la phase  $\Gamma$ .**

Substrat	0.10% Al	0.12% Al	0.14% Al	0.16% Al
Ti	C <sup>†</sup>	C, D	D	QD, D
Ti/Nb	C, QD	D, C	C, D	D, C, QD
ULC	C	C	QD	D

<sup>†</sup> C : continu ; QD : quelques discontinuités ; D : discontinu.

On retrouve une fois de plus le comportement uniforme du substrat ULC que nous avons observé dans les sections 3.2.2 et 3.2.3. Une augmentation du niveau d'aluminium rend la phase  $\Gamma$  de moins en moins continue mais d'une façon « monotone ». Les substrats IF présentent une phase  $\Gamma$  continue dans la majorité des cas à 0.10% d'aluminium. A partir de 0.12% d'aluminium, cette phase devient discontinue.

La phase  $\Gamma$  est continue pour tous les types de substrats à un niveau de 0.10% d'Al, ce que l'on peut corréler aux observations du chapitre 3.2.3.2. En effet, la croissance était très rapide à ce niveau d'aluminium pour les trois types de substrats puisqu'il n'y a pas de couche inhibitrice. Ce qui implique que lorsqu'il n'y a pas de couche inhibitrice (0.10% Al), les phases Fe-Zn sont continues.

Les observations réalisées sur les différents types de substrats montrent des effets marqués sur la microstructure. Nishimoto et al (1986) mentionnaient qu'un niveau de



carbone en solution de 50 ppm permettait d'inhiber la formation des ZAL. Cependant, lorsque le niveau de carbone en solution est de 11 ppm, la formation des ZAL n'est plus inhibée. Nous ne pouvons vérifier cette hypothèse puisque tous les substrats qui ont été étudiés possèdent moins de 11 ppm de carbone. Les travaux de Lin et al [2](1995) ont mis en évidence des mécanismes de croissance complètement différents entre des substrats IF et ELC (extra low carbon). Selon les auteurs, la ségrégation du carbone à la surface de l'acier ELC retarde la germination des phases Fe-Zn.

Nos observations tendent à montrer que la plus grande réactivité des joints de grains des substrats IF facilite la croissance des phases Fe-Zn, particulièrement des ZAL. Par la suite, la croissance latérale de ces ZAL couvre la totalité de la surface. Plus la résistance au mouvement des atomes de fer et de zinc est augmentée par la présence de la couche inhibitrice, plus la croissance des phases intermétalliques sera difficile, ce qui expliquerait la présence de cratères pour des niveaux égaux ou supérieurs à 0.12% d'aluminium.

Le cas du substrat ULC est plus complexe puisqu'il y a deux sources de résistance au mouvement des atomes soit la couche inhibitrice et le carbone. L'interaction entre ces deux résistances n'est pas claire et son étude ne fait pas partie des objectifs de ces travaux. Les mécanismes qui produisent le comportement monotone des substrats ULC sont inconnus.

Finalement, nous avons remarqué qu'il y a une transition brutale de la continuité de la phase  $\Gamma$  pour les aciers IF à partir de 0.12% d'aluminium, ce qui correspond aux observations réalisées dans les sections 3.2.2 et 3.2.3. La variation de la continuité de la phase  $\Gamma$  sur les aciers ULC se fait de façon monotone, ce qui correspond une fois de plus aux observations des sections 3.2.2 et 3.2.3. Ces variations de continuités sont aussi remarquées pour les autres phases comme  $\delta_p$  et  $\delta_c$ . Encore une fois, ces différences au niveau de la microstructure auront certainement une influence sur la résistance au

poudrage. La section 3.3.2 a donc permis de mettre en évidence les interactions qui existent entre le niveau de fer, le niveau d'aluminium, la température de recuit et les substrats sur la microstructure. Nous pouvons maintenant aborder la section sur la résistance au poudrage.

### **3.3.3 Résistance au poudrage en fonction des paramètres d'opération.**

La résistance au poudrage a été mesurée par l'essai de pliage en V à 60°. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3.16 à 3.18 pour les différents substrats. La quantité de poudrage est évaluée par un test visuel comparatif entre les essais et les rubans standards que LTV nous a fournis. La mesure qui est donnée est celle de la quantité de poudrage. Donc une cote élevée (5) implique donc une mauvaise résistance au poudrage alors qu'une cote de zéro (0) indique qu'il n'y a pas eu de poudrage.

**Tableau 3.16 : Résistance au poudrage pour les substrats IF-Ti.**

#PL	Procédé d'élaboration	Poudrage face 1	Poudrage face 2	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )
378F1	460°C-8.5 s-0.10%Al	1		12.4	62.0
378F2	460°C-8.5 s-0.10%Al		1.25	10.7	68.8
139F1	460°C-6.5 s-0.12%Al	0.25	0.25	10.5	45.3
183F1	460°C-14 s-0.14%Al	0.175	0.1	10.2	46.4
275F1	460°C-28.5 s-0.16%Al	0.63		12.2	60.0
275F2	460°C-28.5 s-0.16%Al		0.5	13.5	49.3
379F1	490°C-10.5 s-0.10%Al	2		13.2	61.0
379F2	490°C-10.5 s-0.10%Al		2.5	14.4	58.3
157F1	490°C-2.5 s-0.12%Al	0.25	0.5	11.0	47.4
185F1	490°C-6.5 s-0.14%Al	0.25	0.25	10.6	49.4
276F1	490°C-14.5 s-0.16%Al	0.63		12.0	66.8
276F2	490°C-14.5 s-0.16%Al		1	14.0	49.3
380F1	530°C-7.5 s-0.10%Al	3.5		14.9	53.8
380F2	530°C-7.5 s-0.10%Al		3.5	14.7	59.5
144F1	530°C-2.5 s-0.12%Al	0.1	0.25	9.0	48.7
188F1	530°C-1.5 s-0.14%Al	0	0	9.2	47.3
277F1	530°C-10 s-0.16%Al	1.25		12.8	68.0
277F2	530°C-10 s-0.16%Al		1.38	16.7	44.0

**Tableau 3.17 : Résistance au poudrage pour les substrats IF-Ti/Nb.**

#PL	Procédé d'élaboration	Poudrage face 1	Poudrage face 2	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )
375F1	460°C - 14.5 s - 0.10%Al	0.5		11.7	59.8
375F2	460°C - 14.5 s - 0.10%Al		1	12.2	51.5
152F1	460°C - 2.5 s - 0.12%Al	0.25	0.25	11.2	46.8
300F1	460°C - 9 s - 0.14%Al	0		5.4	71.5
300F2	460°C - 9 s - 0.14%Al		0.25	10.3	54.3
265F1	460°C - 20.5 s - 0.16%Al	0.25		10.9	64.0
265F2	460°C - 20.5 s - 0.16%Al		0.5	11.2	49.0
377F1	490°C - 18.5 - 0.10%Al	2.5		14.3	63.3
377F2	490°C - 18.5 - 0.10%Al		2.5	13.6	59.0
154F1	490°C - 2.5 s - 0.12%Al	0.5	0.5	11.0	47.8
301F1	490°C - 4.5 s - 0.14%Al	0.05		9.7	68.0
301F2	490°C - 4.5 s - 0.14%Al		0.5	11.5	57.8
266F1	490°C - 10.5 s - 0.16%Al	0		7.2	63.1
266F2	490°C - 10.5 s - 0.16%Al		0.25	12.1	49.0
376F1	530°C - 4 s - 0.10%Al	2.5		14.9	56.3
376F2	530°C - 4 s - 0.10%Al		2.5	13.7	56.0
165F1	530°C - 0.5 s - 0.12%Al	0.13	0.13	8.9	51.0
191F1	530°C - 3 s - 0.14%Al	0.1	0.1	10.0	48.5
267F1	530°C - 6.5 s - 0.16%Al	0		9.6	61.8
267F2	530°C - 6.5 s - 0.16%Al		0.05	11.9	52.8

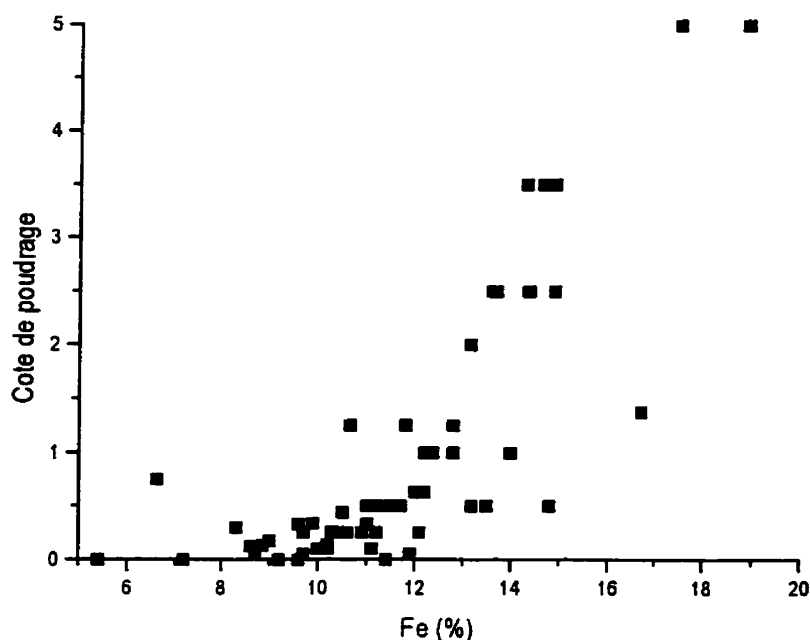
**Tableau 3.18 : Résistance au poudrage pour les substrats ULC.**

#PL	Procédé d'élaboration	Poudrage face 1	Poudrage face 2	Fe (%)	Épaisseur (g/m <sup>2</sup> )
381F1	460°C-10.5 s-0.10%Al	1		12.8	51.8
381F2	460°C-10.5 s-0.10%Al		1.25	11.8	56.3
126F1	460°C-14 s-0.12%Al	0.25	0.5	9.6	54.5
299F1	460°C-14.5 s-0.14%Al	0.05		8.7	68.2
299F2	460°C-14.5 s-0.14%Al		0.1	11.1	45.8
278F1	460°C-27.5 s-0.16%Al	0.1		10.2	61.7
278F2	460°C-27.5 s-0.16%Al		0	11.4	51.7
382F1	490°C-14 s-0.10%Al	3.5		14.8	52.0
382F2	490°C-14 s-0.10%Al		3.5	14.3	46.5
131F1	490°C-6.8 s-0.12%Al	0.25	0	8.6	52.8
150F1	490°C-7.5 s-0.14%Al	0.25	0.25	9.7	48.4
279F1	490°C-16.5 s-0.16%Al	0.5		13.2	65.5
279F2	490°C-16.5 s-0.16%Al		0.5	14.8	54.2
383F1	530°C-5.5 s-0.10%Al	5		18.9	42.5
383F2	530°C-5.5 s-0.10%Al		5	17.5	50.0
133F1	530°C-2 s-0.12%Al	0.5	0.38	10.5	51.4
174F1	530°C-3 s-0.14%Al	0.38	0.3	9.9	49.3
280F1	530°C-8.5 s-0.16%Al	0.3		8.3	45.0
280F2	530°C-8.5 s-0.16%Al		0.75	6.6	42.9

Les sections qui suivent feront la corrélation entre les paramètres d'opération, la microstructure et la résistance au poudrage.

### 3.3.3.1 Effet du niveau de fer dans le revêtement.

Tel que démontré dans la section 3.3.2.3.1 qui traite de l'effet du fer sur la microstructure, le niveau de fer a un effet considérable sur la résistance au poudrage. On remarque qu'une augmentation du niveau de fer entraîne une augmentation de l'épaisseur des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_c$ ,  $\delta_p$  et une diminution de l'épaisseur de la phase  $\zeta$ . La figure 3.39 ne montre que l'effet du niveau de fer dans le revêtements et les sections suivantes traiteront de l'effet des autres paramètres sur la résistance au poudrage.



**Figure 3.39 : Résistance au poudrage en fonction du niveau de fer dans le revêtement.**

La résistance au poudrage est très bonne pour les échantillons ayant des niveaux de fer entre 9% et 11%, peu importe les conditions d'élaboration. Cette figure montre deux

régions distinctes soit : une bonne résistance au poudrage qui varie peu en fonction du niveau de fer jusqu'à 13% ; une résistance au poudrage qui se détériore rapidement avec l'augmentation du niveau de fer à partir de 13%.

Les études de la microstructure nous permettent de mettre en évidence les phénomènes qui expliquent cette diminution de la résistance au poudrage avec le niveau de fer. L'analyse d'images nous a révélé qu'à partir de 13% de fer dans le revêtement, de façon générale, les revêtements étaient composés de 8% et plus de  $\Gamma$  et de plus de 50% de  $\delta_p$ . La phase  $\delta_c$  quant à elle compose entre 15 et 20% du revêtement (figures 3.29 à 3.31). Comme la variation de l'épaisseur des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_c$  et  $\delta_p$  se fait d'une façon linéaire en fonction du niveau de fer, ceci explique mal cette transition brutale dans la région de 13%. En se référant à la section 3.3.2.1.2 qui traite du ratio  $\zeta/\delta_1$  obtenu par diffraction des rayons X, nous avons remarqué une transition brutale dans la région de 13% de fer. A partir de ce niveau de fer dans le revêtement, la phase  $\zeta$  n'est presque plus présente à la surface de l'échantillon. On peut donc en déduire que la phase  $\zeta$  améliore la résistance au poudrage. Nous reviendrons sur ce point dans la section suivante qui traite de l'effet de la température de recuit.

L'objectif visé dans cette section était de mettre en évidence qu'il y a un effet important du niveau de fer dans le revêtement. Cependant, nous poursuivrons la discussion dans les sections qui suivent puisqu'il y a généralement un effet synergique entre les conditions d'opérations, la microstructure, le niveau de fer et la résistance au poudrage.

### **3.3.3.2 Effets de la température de recuit.**

Comme nous l'avons vu précédemment, la température de recuit influence beaucoup la cinétique de réaction Fe-Zn mais aussi la microstructure finale des échantillons galvanisés

et alliés. Tel que prévu, la résistance au poudrage est influencée par la température de recuit, principalement pour les échantillons produits dans des bains contenant un faible niveau d'aluminium. Les échantillons préparés dans un bain contenant 0.10% d'aluminium montrent clairement qu'une augmentation de la température de recuit entraîne une diminution de la résistance au poudrage.

Le tableau suivant permet de mettre en évidence l'effet du ratio  $\zeta/\delta_1$  et de l'épaisseur des autres phases sur la résistance au poudrage à l'aide des échantillons produits dans un bain contenant 0.10% d'aluminium. Les épaisseurs des phases  $\Gamma$ ,  $\delta_c$  et  $\delta_p$  proviennent de l'analyse d'images alors que le ratio  $\zeta/\delta_1$  est celui obtenu par diffraction des rayons X.

**Tableau 3.19 : Résistance au poudrage pour un niveau d'aluminium de 0.10% selon la microstructure.**

Subs.	Procédé d'élabo.	Fe (%)	$\Gamma$ (%)	$\delta_c$ (%)	$\delta_p$ (%)	$\zeta/\delta_1$	Cote
IF-Ti	460°C - 0.10%Al	12.4	9	19	55	0.56	1.0
IF-Ti	490°C - 0.10%Al	13.2	9	20	54	0.05	2.0
IF-Ti	530°C - 0.10%Al	14.9	13	14	63	0.09	3.5
IF-Ti/Nb	460°C - 0.10%Al	11.7	6	16	41	3.01	0.5
IF-Ti/Nb	490°C - 0.10%Al	14.3	8	20	62	0.04	2.5
IF-Ti/Nb	530°C - 0.10%Al	14.9	10	14	63	0.05	2.5
ULC	460°C - 0.10%Al	12.8	8	15	46	1.50	1.0
ULC	490°C - 0.10%Al	14.8	13	18	50	0.07	3.5
ULC	530°C - 0.10%Al	18.9	20	20	44	0.05	5.0

Ce tableau montre que la présence de la phase  $\zeta$  est souhaitable à la surface de l'échantillon lorsqu'il y a mise en forme sans frottement. Les échantillons IF-Ti (460 et 490°C) témoignent de l'effet bénéfique de la phase  $\zeta$  puisque le poudrage augmente dès



que celle-ci n'est plus présente alors que les autres phases restent constantes. Tel que discuté dans la section 3.3.2.1.2, cette phase ductile à la surface de l'échantillon est capable d'accommoder les contraintes et prévenir le poudrage, comme l'ont montré Kato et al (1994) et Gallo et al (1995). Il faut toutefois être prudent dans cette affirmation puisque Jordan et al (1994) ont montré que la phase  $\Gamma$  se met à croître rapidement lorsqu'il n'y a plus de  $\zeta$  en surface. C'est aussi ce que nous avons remarqué pour les niveaux d'aluminium de 0.10% lorsque le niveau de fer est supérieur à 13%. On remarque immédiatement son effet sur la résistance au poudrage si on compare les échantillons ULC (490 et 530°C). Le ratio  $\zeta/\delta_1$  est très faible pour les deux échantillons et les phases  $\delta_c$  et  $\delta_p$  sont pratiquement constantes. La seule phase qui varie de façon significative est la phase  $\Gamma$  et le poudrage augmente considérablement. Comme on vient donc de le constater, les phases  $\zeta$  et  $\Gamma$  jouent un rôle important dans la résistance au poudrage des échantillons produits dans un bain à 0.10% d'aluminium.

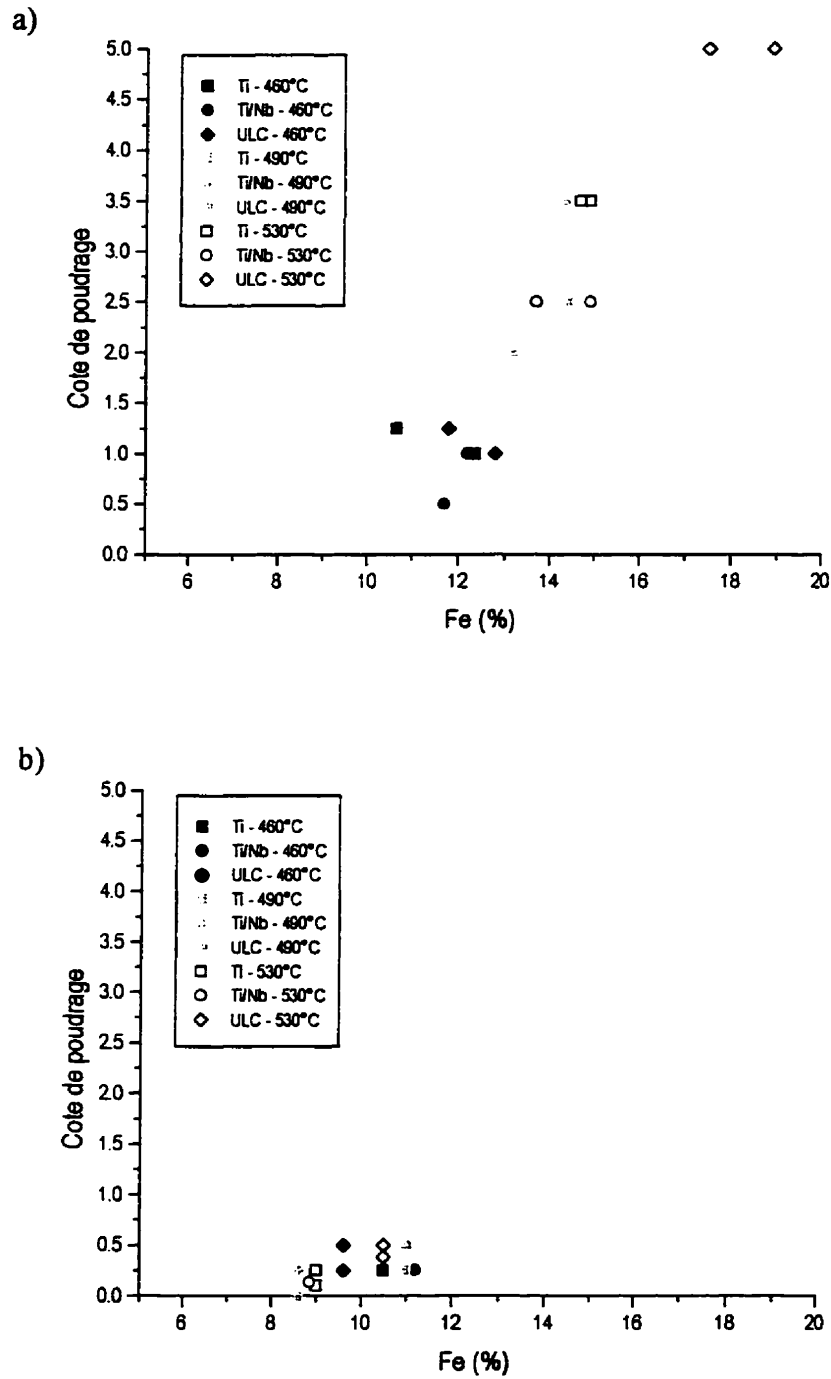
Le niveau de fer des échantillons préparés à 0.10% Al était très élevé, ce qui explique la faible résistance au poudrage. Urai et al (1989) et Claus et al (1995) s'entendent pour dire que le niveau de fer qui offre la meilleure résistance au poudrage se situe à 10% de fer dans le revêtement. Or, les échantillons provenant de ce bain avaient des niveaux de fer qui variaient entre 11 et 19%. Le ratio  $\zeta/\delta_1$  diminue significativement de 460°C à 490°C pour les échantillons préparés dans un bain de 0.10% d'aluminium, et ce pour tous les substrats. C'est aussi à partir de ce moment que le niveau de fer passe à plus de 13%. Il n'y a pas eu d'échantillons produits à 460°C dans un bain de 0.10% d'aluminium qui contenait plus de 13% de fer. Il n'y a pas eu non plus d'échantillon produit à 490°C et 0.10%Al qui contenait moins de 13% de fer, ce qui complique l'interprétation. Il n'est donc pas évident d'établir la cause exacte de la disparition de la phase  $\zeta$  à partir de nos résultats. Cependant, la figure 3.19 montre clairement que l'augmentation de la température de recuit entraîne une diminution du ratio  $\zeta/\delta_1$ . De plus, en se référant aux tendances indiquées sur cette figure, il semble qu'à partir de 13% de fer dans le

revêtement, la phase  $\zeta$  n'est plus favorisée, même à 460°C. Les différences de comportement en fonction de la température de recuit des échantillons sont présentées dans les figures 3.40 et 3.41.

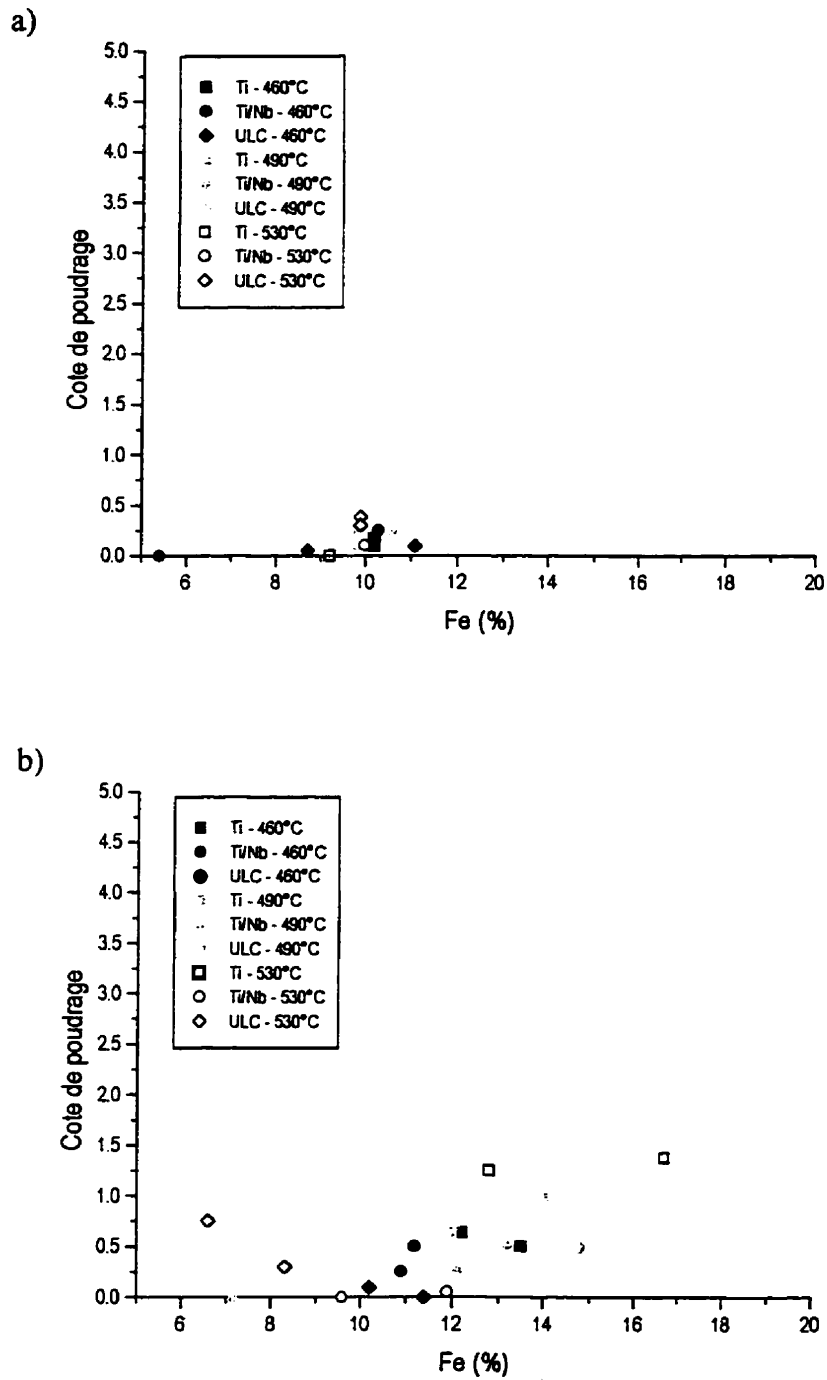
Les échantillons préparés dans les bains de 0.12 et 0.14% d'aluminium contiennent tous entre 9 et 11% de fer dans les revêtements. Il en résulte une très bonne résistance au poudrage pour toutes les températures de recuit et les substrats. Il y a encore cette transition entre 460°C et 490°C pour le ratio  $\zeta/\delta_1$  qui se traduit généralement par une diminution de la résistance au poudrage pour un niveau de fer comparable. Cependant, la température de recuit n'a pas d'influence sur l'épaisseur des phases  $\Gamma$  et  $\delta_p$ , et mineur sur la phase  $\delta_c$  contrairement à ce qu'ont rapporté Kato et al (1994), Lucas et al (1989) et Urai et al (1989).

Le comportement des échantillons provenant d'un bain de 0.16% d'aluminium est intéressant. En effet, le niveau de fer dans ces revêtements passe de 6 à 17% et la résistance au poudrage reste acceptable. La température de recuit ne montre pas une influence très marquée sur la résistance au poudrage, même si le ratio  $\zeta/\delta_1$  varie toujours de la même façon. Il s'agit donc d'un autre mécanisme de résistance au poudrage qui intervient à 0.16% d'aluminium dans le bain.

Cette section a permis de mettre en évidence l'effet de la température de recuit sur la résistance au poudrage. Nous avons constaté qu'une augmentation de la température entraîne une diminution du ratio  $\zeta/\delta_1$  et réduit donc la résistance au poudrage pour tous les substrats et les niveaux d'aluminium de 0.14% et moins. L'épaisseur des phases  $\Gamma$  et  $\delta_p$  n'est pas influencée par la température alors que l'épaisseur de  $\delta_c$  augmente. Enfin, la résistance au poudrage des échantillons produit à 0.16% d'aluminium ne peut être expliquée par le ratio  $\zeta/\delta_1$ . Ceci nous amène à l'effet de l'aluminium et des substrats sur la résistance au poudrage.



**Figure 3.40 : Résistance au poudrage pour des niveaux d'aluminium constants de a ) 0.10%, b) 0.12%.**



**Figure 3.41 : Résistance au poudrage pour des niveaux d'aluminium constants de a ) 0.14%, b) 0.16%.**

### 3.3.3.3 Effets du niveau d'aluminium et du substrat.

Nous venons de constater qu'il y a une relation entre la température de recuit et le niveau d'aluminium dans le bain sur la résistance au poudrage. Nous savons aussi que l'aluminium joue un rôle très important sur la formation et la croissance des phases intermétalliques Fe-Zn. Selon Urai et al (1989) et Smith et al (1989) une augmentation du niveau d'aluminium améliore la résistance au poudrage. Il est possible de tracer, comme dans le chapitre 3.3.3.2, la résistance au poudrage en fonction du niveau d'aluminium (figures 3.42 et 3.43).

Les échantillons qui présentent systématiquement le plus de poudrage sont ceux produits dans un bain contenant 0.10% d'aluminium (symboles solides noirs). On se rappelle que ces échantillons ont des niveaux de fer très élevés dans les revêtements. La microstructure de ces échantillons est continue et présente une phase  $\Gamma$  très épaisse. Nos résultats correspondent à ce qu'ont trouvé (Namakura et al, 1988 ; Inagaki et al, 1989 ; Cheng et al, 1992 ; Gallo et al, 1995). Ils ont montré que le poudrage augmentait avec l'épaisseur de la phase  $\Gamma$ .

Les figures 3.39 à 3.41 montrent qu'il y a une amélioration de la résistance au poudrage lorsque le niveau d'aluminium augmente. L'épaisseur de la phase  $\Gamma$  diminue avec l'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain (section 3.3.2.3.3). De plus, les revêtements présentent plus de discontinuité lorsque le niveau d'Al augmente. La diminution de l'épaisseur d'une phase fragile et la présence de cratères qui permettent d'accommoder les contraintes sont donc des facteurs qui font en sorte que la résistance au poudrage est améliorée.

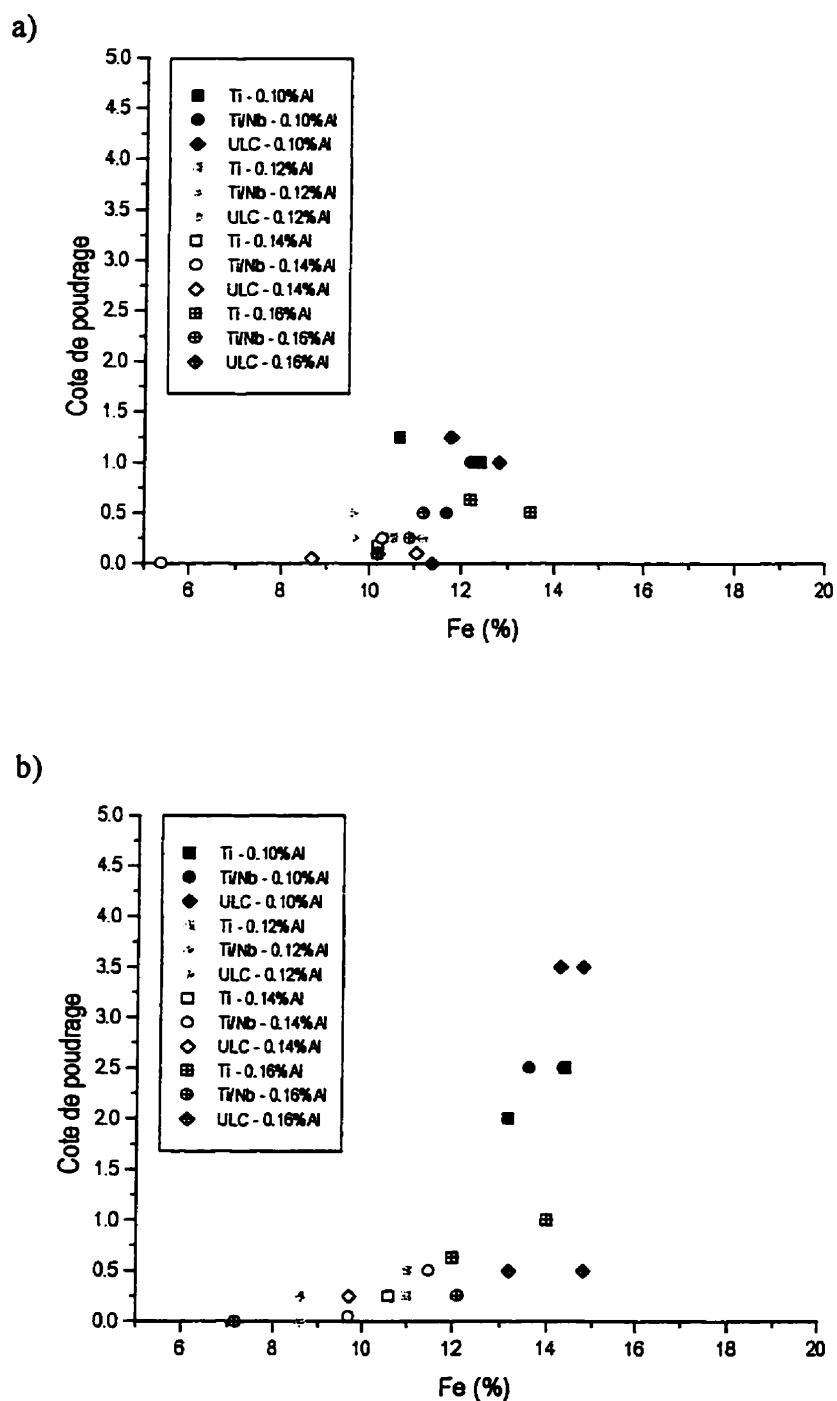
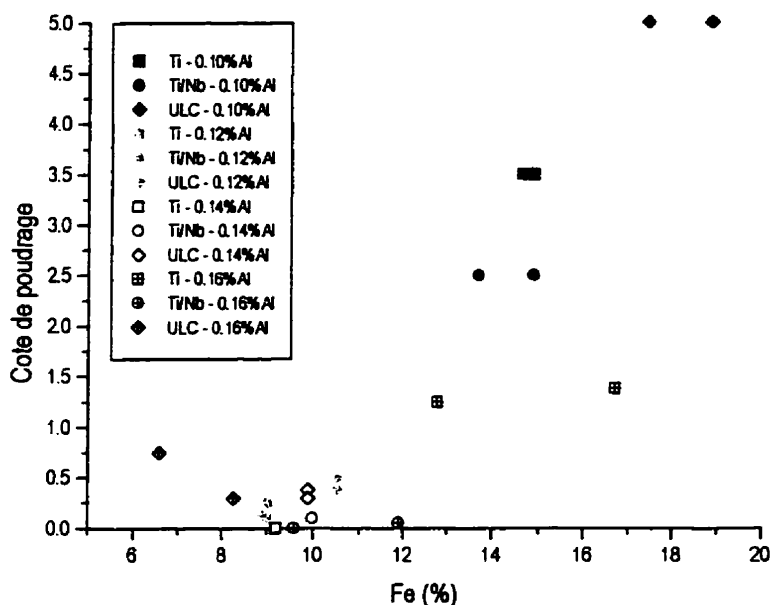


Figure 3.42 : Résistance au poudrage pour une température de a) 460°C, b) 490°C.



**Figure 3.43 : Résistance au poudrage pour une température de 530°C.**

Tel que mentionné précédemment, les échantillons possédant des niveaux de fer dans le revêtement proche de 10% présentent tous une très bonne résistance au poudrage pour des niveaux de 0.12% à 0.16% d'aluminium dans le bain. Cette indication nous montre l'importance de bien contrôler le niveau de fer dans les revêtements. Les échantillons suralliés provenant d'un bain de 0.16% d'Al ont une résistance au poudrage acceptable alors que ceux de 0.10% d'Al n'offrent pas une bonne résistance. Puisqu'il est difficile de produire de façon industrielle des revêtements qui ont précisément 10% de fer, il devient donc intéressant de produire des échantillons dans un bain qui contient un niveau d'Al élevé puisque les échantillons qui présentent un niveau de fer trop élevé, offrent tout de même une bonne résistance au poudrage.

Cette section nous a permis de constater que l'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain a un effet bénéfique sur la résistance au poudrage. Cette amélioration de la

résistance au poudrage s'explique par la présence de cratères dans le revêtement qui permettent d'accommoder la déformation. De plus, ce type de microstructure réduit l'épaisseur de la phase  $\Gamma$ , ce qui améliore aussi la résistance au poudrage. Enfin, ce sont les substrats ULC qui voient leur résistance au poudrage s'améliorer le plus avec l'augmentation du niveau d'Al.

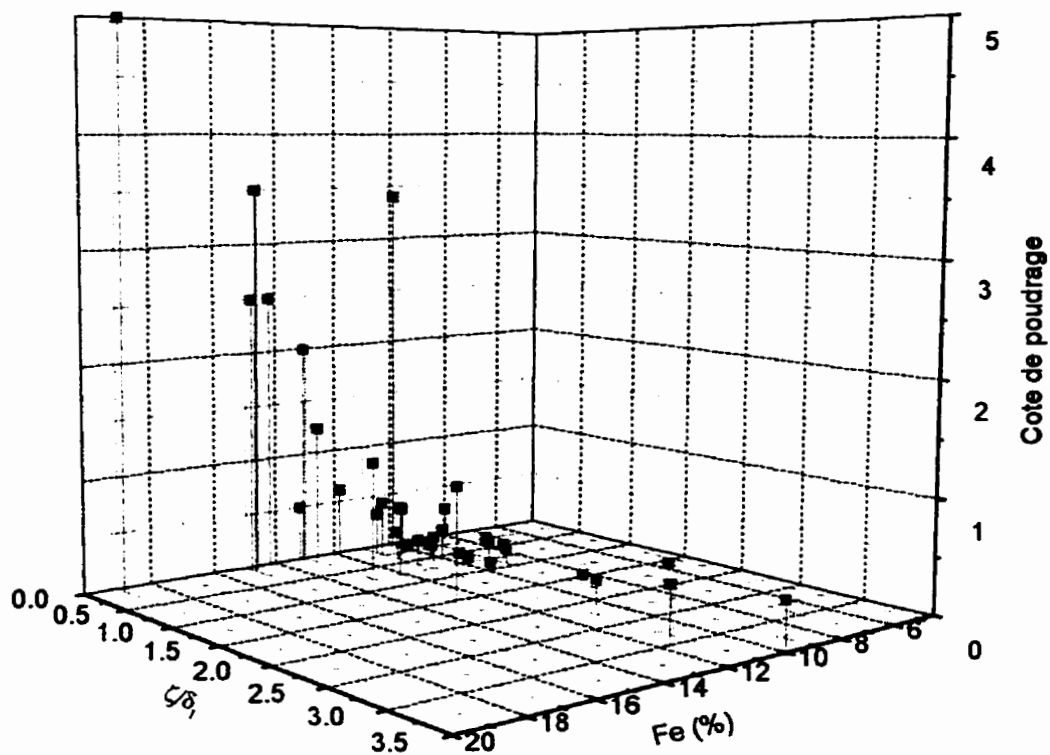
#### 3.3.3.4 Effets de la microstructure sur la résistance au poudrage.

Les sections précédentes ont montré l'effet des différents paramètres d'opération sur la microstructure et la résistance au poudrage. Maintenant que ces effets sur la microstructure sont connus, nous pouvons faire le lien entre la microstructure, le niveau de fer dans le revêtement et la résistance au poudrage (figure 3.44 et 3.45).

Lorsque le ratio  $\zeta/\delta_1$  est supérieur à 0.5 (figure 3.44), la résistance au poudrage est bonne pour tous les niveaux de fer. La phase  $\zeta$  est donc bénéfique pour la résistance au poudrage. Mais la région  $\zeta/\delta_1 < 0.5$  montre que le ratio  $\zeta/\delta_1$  ne peut expliquer à lui seul la bonne résistance au poudrage de tous les échantillons. Certains échantillons ont un ratio  $\zeta/\delta_1$  très faible et présentent tout de même une bonne résistance au poudrage.

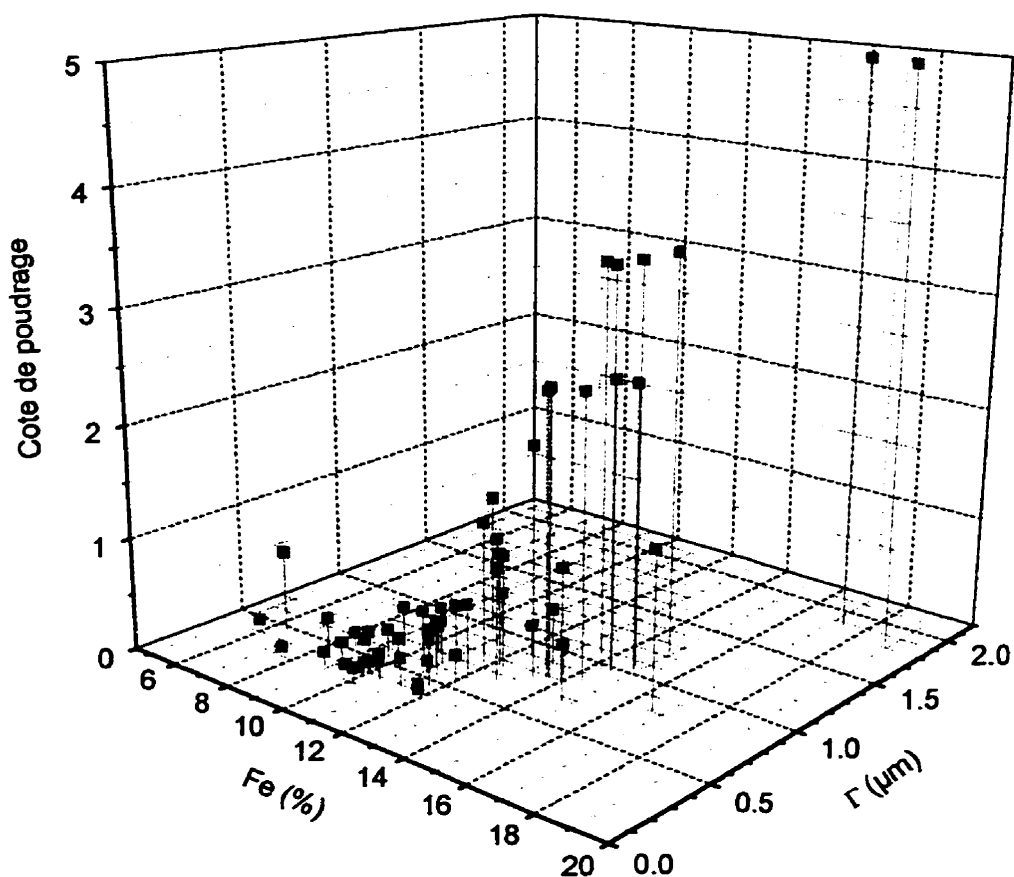
C'est pourquoi la figure 3.45 présente la relation qui existe entre le niveau de fer, l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  et la résistance au poudrage. Comme on peut le constater, lorsque l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  est inférieure à 0.5  $\mu\text{m}$ , la résistance au poudrage est bonne pour tous les niveaux de fer. La région 0.5  $\mu\text{m}$  à 1.0  $\mu\text{m}$  est intéressante puisque certains échantillons ont une bonne résistance au poudrage alors que d'autres ont une cote très élevée.





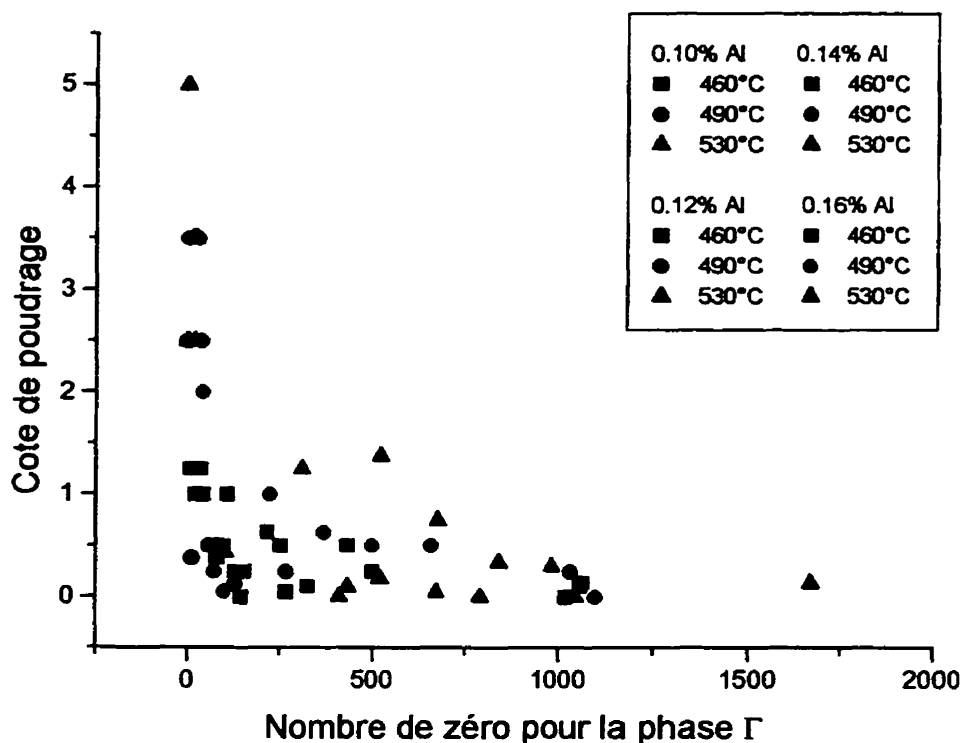
**Figure 3.44 : Résistance au poudrage en fonction du ratio  $\zeta/\delta_1$  et du niveau de fer.**

Cependant, lorsque l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  est supérieure à  $1\ \mu\text{m}$ , le poudrage devient élevé. Les échantillons ayant une bonne résistance au poudrage et qui ont un faible ratio  $\zeta/\delta_1$ , présentent une faible épaisseur de la phase  $\Gamma$ . Il y a donc un effet synergique entre les différentes phases présentes qui contribuent à améliorer la résistance au poudrage.



**Figure 3.45 : Résistance au poudrage en fonction de l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  et du niveau de fer.**

Enfin, il y a un autre paramètre qui influence la résistance au poudrage. Il s'agit de la morphologie du revêtement. Les ZAL qui n'ont pas complètement coalescées forment des cratères dans le revêtement. Ce type de morphologie provient des bains contenant des niveaux d'aluminium élevés. La phase  $\Gamma$  présente donc une épaisseur plus faible. On peut tracer un graphique de la résistance au poudrage en fonction des discontinuités de cette phase à la figure suivante.



**Figure 3.46 : Résistance au poudrage en fonction de la continuité de la phase  $\Gamma$ .**

Cette figure se sépare en deux régions soit : moins de 50 comptes de zéro (revêtements continus) et plus de 50 comptes de zéro (revêtements présentant des cratères). Tel que mentionné dans la section 3.3.2.3.3, les revêtements produits à 0.10% d'aluminium sont très continus et ont une faible résistance au poudrage. Pour ce qui est des échantillons possédant de nombreux cratères (0.14% et 0.16% Al), la résistance au poudrage passe d'excellente à bonne.

La section 3.3.2.3.4 a permis de constater qu'il existe des différences au niveau de la microstructure entre les substrats ULC et IF en fonction du niveau d'aluminium. Ces différences n'affectent pas d'une façon importante la résistance au poudrage. Ces

différences se manifestent principalement à 0.12% Al et la phase  $\zeta$  assure une bonne résistance au poudrage. On se doit cependant de souligner l'effet bénéfique de l'augmentation du niveau d'aluminium pour les substrats ULC. Comme le montre les figures 3.42 et 3.43, les échantillons ULC 0.10 % Al présentent généralement la plus mauvaise résistance au poudrage alors qu'à 0.16%, la résistance est la plus grande. On se rappelle que ce sont ces échantillons qui sont le plus affectés par l'apparition de cratères, ce qui explique la bonne performance de ceux-ci à 0.16% Al.

Comme on vient de le voir, on ne peut caractériser la résistance au poudrage uniquement à l'aide du niveau de fer ou de la phase  $\zeta$  ou de l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  etc. La résistance au poudrage est fonction de tous ces paramètres. On peut cependant conclure que l'augmentation du ratio  $\zeta/\delta_1$  et la diminution de l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  améliorent la résistance au poudrage. Pour ce qui est de la continuité du revêtement, les revêtements qui présentent plusieurs discontinuités offrent une meilleure résistance au poudrage.

### 3.3.3.5 Mécanismes de rupture des revêtements.

Les mécanismes de rupture des revêtements ont été présentés dans le chapitre 1.4.2 qui traite des différents essais de mise en forme. Selon Goggins et al (1991) et Gallo et al (1995), l'initiation des fissures se fait à la surface du revêtement où il y a concentration de contraintes et aussi à l'interface acier/revêtement. La propagation des fissures se fait avec un certain angle et lorsque deux fissures se rencontrent, il y a bris et expulsion du revêtement. Martin et al (1992) proposent que la rupture se produit à l'interface acier/revêtement ou dans la région  $\Gamma_1+\delta_1$ .

Il est possible d'observer la région qui a été sollicitée en compression à l'aide d'un microscope optique afin de comprendre les mécanismes de rupture de ceux-ci. Pour ce

faire, les échantillons présentant une bonne résistance au poudrage seront opposés à ceux qui ont une mauvaise résistance au poudrage. De plus, le niveau d'aluminium sera considéré lors de ces comparaisons.

#### 3.3.3.5.1 Observations au microscope optique.

Les échantillons qui ont une cote de poudrage égale à zéro présentent tout de même une certaine quantité de poudrage lorsqu'ils sont étudiés au microscope. Ceci indique que la technique de mesure du poudrage n'est pas assez sensible pour mesurer de petite variation dans la résistance au poudrage. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion sur les techniques expérimentales.

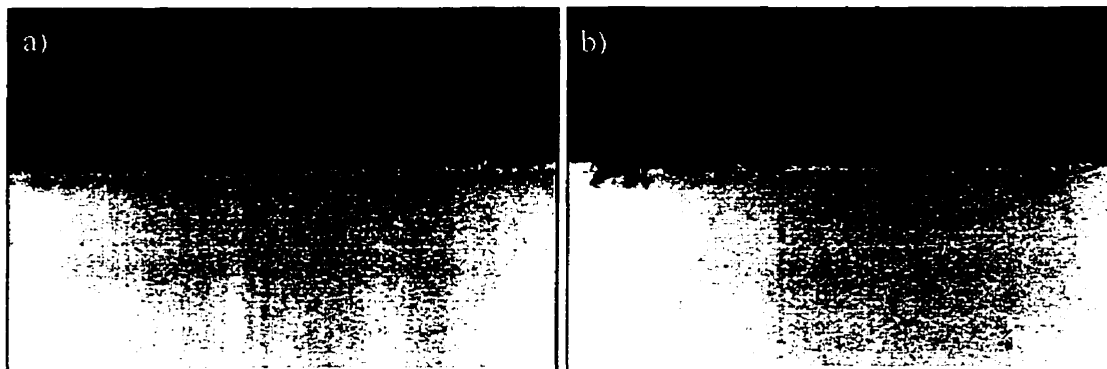
Lorsque l'on étudie les échantillons qui présentent une très bonne résistance au poudrage, on constate que la région ayant subi la plus grande déformation est composée de fissures perpendiculaires à l'interface et quelques-unes qui ont un angle de  $\approx 45^\circ$ . On observe plusieurs fissures qui sont initiées à l'interface  $\Gamma$ /acier. Il semble que la principale cause de bris du revêtement soit donc la décohésion entre le revêtement et l'acier. Cette décohésion serait due, comme le proposent Goggins et Gallo, à l'initiation de fissure à l'interface ou à la surface du revêtement, qui se propage le long de l'interface acier/ $\Gamma$  jusqu'à la rencontre d'une autre fissure perpendiculaire à l'acier. Par la suite, les contraintes en compression expulsent ce segment et donnent lieu au poudrage.

Les échantillons qui possèdent une très bonne résistance au poudrage ne présentent pas de signes de déformation très élevés pour les substrats. On remarque tout de même la présence de fissures dans l'acier et dans certains cas, de petits cratères. De plus, les particules de taille importantes se trouvent généralement aux cratères des substrats.

Le mode de rupture des revêtements pour les échantillons qui possèdent une bonne résistance au poudrage ( $< 1$ ) est similaire à celui décrit précédemment. Les différences principales sont la fragilité du revêtement et de l'acier. En effet, les revêtements présentant une cote de poudrage de l'ordre de 0.5 montrent des signes de fragilité accrue. Les fissures commencent à se propager à l'intérieur du revêtement et plus seulement à l'interface acier/ $\Gamma$ . Il faut noter que le niveau de fer de ces échantillons est généralement plus élevé et par conséquent, la dureté du revêtement est accrue.

D'importantes différences apparaissent lorsqu'on observe les échantillons ayant des cotes de poudrage élevées. La décohésion du revêtement reste la principale source de poudrage. Cependant, un phénomène peu observé sur les autres échantillons est beaucoup plus courant. Il s'agit de la propagation de fissures à l'intérieur même du revêtement. Ces fissures semblent se propager à l'interface  $\delta_k/\Gamma$  ou à l'intérieur de la phase  $\delta_k$ . Ces observations correspondent avec ce qu'ont trouvé (Nakamori et al, 1988 ; Mercer, 1992 ; van Koesveld et al, 1995). Selon les auteurs, c'est dans la phase  $\delta_1$  riche en fer que se produisent les ruptures.

Une autre différence majeure est l'endommagement du substrat. Celui-ci est beaucoup plus important lorsque le niveau de fer augmente. Il est possible de comparer l'endommagement d'un échantillon avec une bonne et une mauvaise résistance au poudrage (figure 3.47). On constate que l'endommagement est très sévère pour l'échantillon possédant un niveau de fer élevé.



**Figure 3.47 : a) POL 188F1 (9.2% Fe); b) POL 380F1 (14.9% Fe).**

On ne peut pas discuter de l'effet des paramètres d'opération sur le mode de rupture puisqu'il y a beaucoup d'information qui a été perdue lorsque les échantillons ont été dépliés. Nous avons constaté qu'il y a un endommagement très sévère du substrat lorsqu'il y a une augmentation du niveau de fer. Cet endommagement semble causé par une fragilisation de l'acier par le zinc. La microscopie Auger a été utilisée pour vérifier cette hypothèse.

Pour proposer un mécanisme de rupture, il faudra réaliser des essais de pliage interrompus afin de trouver les sites d'initiation et de propagation des fissures. De plus, il serait souhaitable d'utiliser plusieurs tests mécaniques afin de comparer l'effet du mode de sollicitation sur la fissuration et l'endommagement des revêtements.

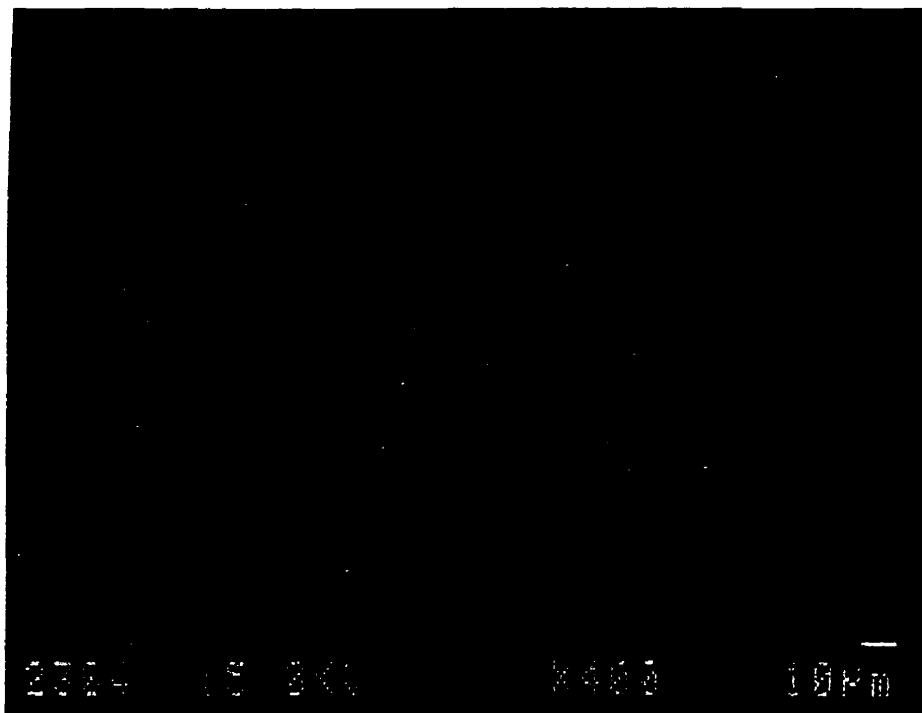
#### **3.3.3.5.2 Observation au microscope Auger.**

La microscopie Auger a été utilisée pour vérifier expérimentalement s'il y a un enrichissement des joints de grains de l'acier par le zinc. La méthode expérimentale est présentée dans le chapitre 2.3.5. Il y a d'autres techniques qui peuvent être utilisées pour déterminer l'enrichissement des joints de grains. Un exemple est de rompre une

éprouvette de façon fragile *in situ* en la refroidissant à l'azote liquide. L'avantage de cette technique est qu'il n'y a pas d'oxydation en surface de l'échantillon. Les inconvénients sont qu'il n'est pas possible d'apprécier le relief et les phases en présence associés à la rupture de l'échantillon et que l'échantillon doit être fragilisé à l'hydrogène afin d'obtenir une rupture complète. Un autre inconvénient provient de la résolution spatiale de la microscopie Auger. En effet, la résolution en épaisseur est très bonne mais la résolution latérale est de l'ordre du micron.

Les grains observés sont ceux du substrat qui ont été arrachés lors d'un essai de cisaillement. Le type de particule qui a été étudié est présenté à la figure 3.48. Pour vérifier s'il y a enrichissement en zinc aux joints de grains, il suffit d'obtenir des spectres de la surface de ces grains, de décaper quelques secondes et d'obtenir un nouveau spectre. Évidemment, on suppose que la surface de la particule se trouve à être effectivement le joint de grain. Lors du décapage, on s'enfonce dans la particule et par conséquent, on s'éloigne du joint de grain. Les spectres obtenus sont présentés aux figures 3.49 à 3.51.





**Figure 3.48 : Particule de fer étudiée en microscopie Auger.**

Le premier spectre correspond à celui avant décapage ionique. On remarque la présence importante de fer et de zinc. Le carbone et l'oxygène sont des contaminants que l'on retrouve puisque l'échantillon a été brisé à l'air ambiant. Après 15 sec de décapage ionique, l'intensité des pics de zinc a considérablement diminué. Finalement, après 45 sec de décapage, il ne reste plus de zinc.

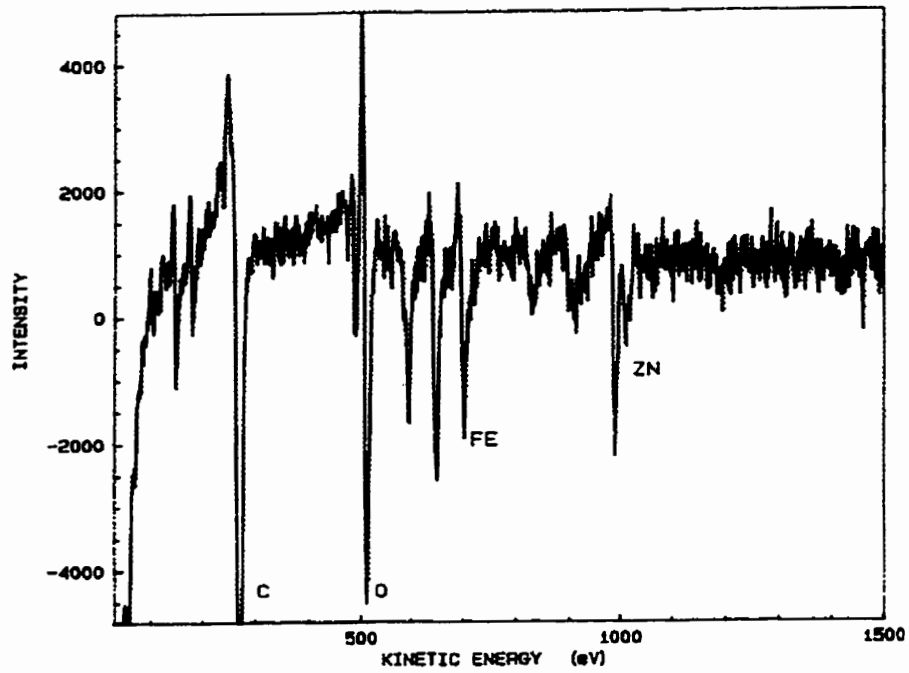


Figure 3.49 : Spectre Auger avant décapage de la particule de Fe.

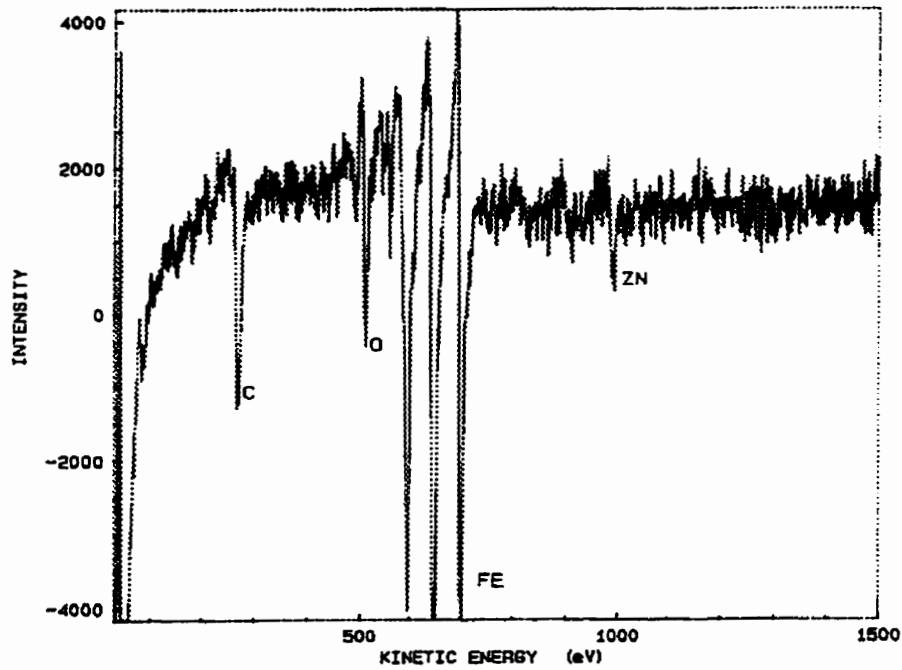
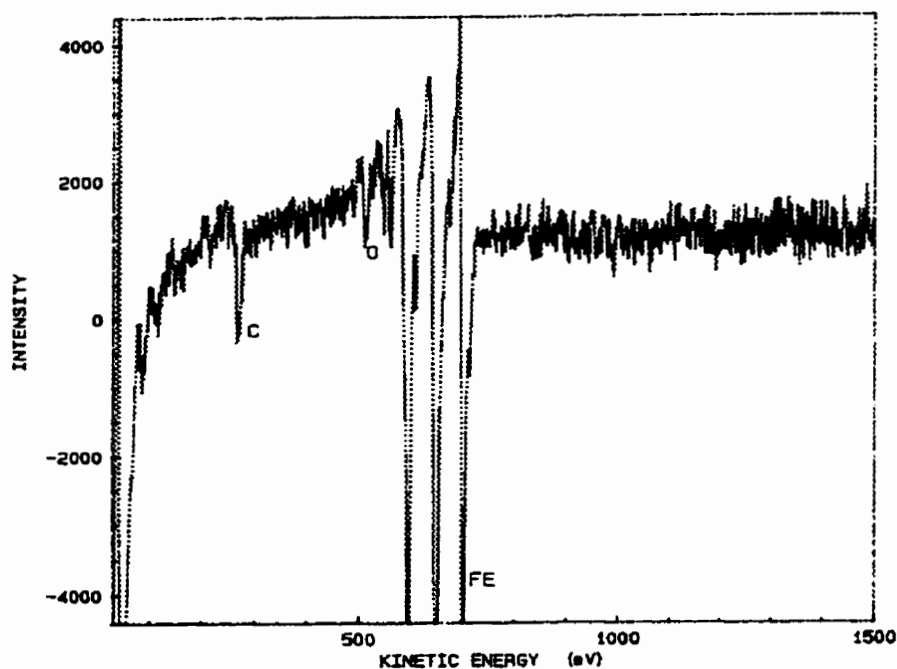


Figure 3.50 : Spectre Auger après 15 sec de décapage.



**Figure 3.51 : Spectre Auger après 45 sec de décapage.**

Si l'hypothèse de départ qui stipule que le joint de grain se trouve à la surface de la particule est juste, ces résultats indiquent qu'il y a un enrichissement des joints de grains du substrat par le zinc. Ceci n'est pas très surprenant puisque van Kosveld et al (1995) ont obtenu des résultats similaires pour des substrats ULC-Ti. De plus, la grande différence d'endommagement des substrats en fonction du niveau de fer dans les revêtements laisse supposer qu'il y a une fragilisation de l'acier. Le niveau de fer dans le revêtement joue un rôle capital dans la résistance au poudrage puisqu'il indique, jusqu'à un certain point, le niveau de fragilisation de l'acier. Il est donc primordial de bien contrôler ce dernier paramètre, peu importe les conditions d'opération qui sont utilisées.

### 3.4 OPTIMISATION DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION.

Les sections précédentes ont permis de comprendre l'effet des paramètres sur la microstructure des revêtements et les conséquences sur la résistance au poudrage. Afin de bien mettre en évidence les relations qui existent entre les différents paramètres et la résistance au poudrage, le tableau 3.20 présente un résumé des observations importantes réalisées dans la section 3.3.

**Tableau 3.20 : Résumé de l'effet des paramètres d'opération sur la microstructure et la résistance au poudrage.**

Paramètres	Effets sur la microstructure	Résistance au poudrage
↑ %Fe (revêtement)	↑ $\Gamma$ , ↑ $\delta_c$ et $\delta_p$ , ↓ $\zeta$	Diminution
↑ T (recuit)	↓ $\zeta$ , ↓ $\delta_c$ , pas d'effets sur $\Gamma$ et $\delta_p$	Diminution
↑ %Al (bain)	↓ $\Gamma$ , ↓ $\zeta$ , ↑ cratères, pas d'effets sur $\delta_c$ et $\delta_p$	Amélioration
Substrat	ULC : transition d'un revêtement continu à discontinu 0.14% Al	Amélioration
	IF : Transition d'un revêtement continu à discontinu 0.12% Al	Amélioration

Le paramètre qui influence le plus la résistance au poudrage est certainement le niveau de fer dans le revêtement. C'est pourquoi il est très important de bien contrôler ce paramètre et de produire des revêtements qui ont des niveaux de fer qui se situent entre 9 et 11% de fer. De plus, il y a une fragilisation de l'acier lorsque le niveau de fer est supérieur à 11%, peu importe la température de recuit, le niveau d'aluminium (Al) dans le bain et le type de substrat utilisé.

La présence de la phase  $\zeta$  est souhaitable à la surface des revêtements puisqu'elle augmente la résistance au poudrage lors de la mise en forme sans frottement. Pour obtenir cette phase, il est préférable de travailler à basse température de recuit ( $< 490^\circ\text{C}$ ). C'est grâce à la présence de cette phase en surface que les échantillons produits à 0.12% et 0.14% d'Al présentent une excellente résistance au poudrage.

On a remarqué qu'une augmentation du niveau d'Al entraîne une diminution de l'épaisseur de la phase  $\zeta$  pour toutes les températures de recuit. Comme les mécanismes de résistance au poudrage changent avec le niveau d'Al, il est possible d'obtenir une bonne résistance au poudrage à 0.16% Al, même si la phase  $\zeta$  n'est pas présente à la surface de l'échantillon. C'est par la formation de revêtements qui présentent des cratères (ce qui entraîne aussi une diminution de l'épaisseur de la phase  $\Gamma$ ) que les revêtements produits à 0.14 et 0.16% d'Al offrent une bonne résistance au poudrage. L'inconvénient à 0.16% d'Al, en particulier pour le substrat ULC, c'est que les revêtements deviennent très discontinus et que l'on peut craindre que la résistance à la corrosion en soit affectée.

En conclusion, les paramètres d'opération qui offrent la meilleure résistance au poudrage lors de l'essai de pliage sont : température de recuit de  $460^\circ\text{C}$  et un niveau d'Al de 0.14% dans le bain, pour tous les substrats étudiés. La microstructure associée à ces conditions est la suivante :  $0.5 \mu\text{m}$  de  $\Gamma$  (5%), 17% de  $\delta_c$ , 40% de  $\delta_p$  et un ratio  $\zeta/\delta_1$  de 1.0.

## DISCUSSION DES TECHNIQUES D'ANALYSES

---

Les principales techniques d'analyses qui ont été utilisées furent les analyses par voie humide, essai de pliage en V 60°, la diffraction des rayons X, l'analyse d'images et la spectrométrie des rayons X au MET. Les prochaines sections seront consacrées à la discussion des problèmes expérimentaux reliés aux méthodes de quantification.

### 4.1 ANALYSES PAR VOIE HUMIDE

Les analyses par voie humide sont utilisées afin de déterminer le niveau de fer dans les revêtements et dans certaines conditions, le niveau d'aluminium. Comme nous l'avons constaté dans le chapitre 3.3.2.3, il y a une relation importante entre l'épaisseur des différentes phases et le niveau de fer dans le revêtement. De plus, cette technique est très utilisée dans l'industrie pour quantifier le degré d'alliage d'un revêtement et par conséquent, la résistance au poudrage.

La solution de dissolution utilisée était 25% HCl et 75% H<sub>2</sub>O. L'utilisation d'inhibiteur de dissolution n'était pas nécessaire puisqu'il n'y avait pas de couche inhibitrice à protéger, les échantillons étant complètement alliés. Il y a deux moyens d'effectuer les dissolutions soit ; 1) en coupant des échantillons de 2 cm X 2 cm et en les déposant dans un bêcher contenant la solution, 2) en utilisant une cellule de dissolution ayant une surface de 4 cm<sup>2</sup>. Chaque technique présente des avantages mais aussi des inconvénients.

La première technique nécessite plusieurs manipulations puisqu'il faut couper l'échantillon, appliquer de la laque sur une face, effectuer la dissolution, enlever la laque

et recommencer pour l'autre face. Cette technique permet de déterminer avec plus de précision à partir de quel moment le revêtement est complètement dissous. Juste avant la fin de la dissolution, la surface devient noire (probablement la phase  $\Gamma$ ) et lorsque cette couche disparaît, la dissolution est terminée. Cette fin de dissolution est aussi accompagnée par une diminution de la quantité d'hydrogène libéré.

La deuxième technique est plus rapide puisqu'il n'y a pas de manipulation des échantillons. Le problème est qu'il n'est pas possible de déterminer avec précision la fin de la dissolution. La surface n'est pas visible et lorsqu'elle devient noire, on ne peut la voir. De plus, le changement de régime de production d'hydrogène est moins évident à détecter. Les risques de dissoudre le substrat sont plus grands, ce qui aurait pour effet d'augmenter le niveau de fer. L'utilisation de la cellule de dissolution est tout à fait appropriée pour des échantillons galvanisés puisqu'on ajoute un inhibiteur pour arrêter la dissolution lorsque le revêtement est dissout et qu'il ne reste que la couche d'inhibition. C'est donc la première technique qui a été utilisée puisqu'elle permet de mieux contrôler le temps de dissolution et améliore les mesures du niveau de fer.

La titration des solutions obtenue lors des dissolutions a été la technique la plus utilisée pour déterminer le niveau de fer des revêtements. L'avantage principal est que cette technique est rapide et se trouve immédiatement à côté du simulateur. La mesure du niveau de fer s'effectuait immédiatement après la production des échantillons afin d'ajuster le temps de recuit pour obtenir un niveau de fer de 10% dans le revêtement. Cette technique offre une précision de  $\pm 1\%$  Simard, (1993) ce qui est beaucoup moins que l'ICP.

Finalement, il y a les techniques de dissolution électrochimique. Ces techniques ne sont pas utilisées pour déterminer le niveau de fer dans le revêtement mais plutôt pour déterminer l'épaisseur de chaque phase. Certains essais ont été réalisés à l'aide de cette

technique mais les revêtements n'étaient pas attaqués d'une façon uniforme et nous n'avons pas poussé plus loin les études à l'aide de ces techniques. Par contre, elles peuvent s'avérer très intéressantes pour la dissolution contrôlée des revêtements afin de mesurer par diffraction des rayons X l'importance de la phase  $\Gamma$  et le ratio  $\Gamma/\Gamma_1$ .

## **4.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.**

La diffraction des rayons X est très intéressante pour déterminer les phases qui sont présentes puisqu'il n'y a pas de préparation d'échantillon nécessaire. Elle permet aussi de mesurer leurs importances relatives. Malgré tout, elle présente certaines difficultés dont nous allons discuter. L'absorption des rayons X a été traitée dans la section 3.3.2.1.1.

### **4.2.1 Déconvolution des spectres.**

Afin de tenir compte de la texture préférentielle qui pourrait s'établir sur certains types de substrats ou de grains, l'intensité de chaque pic qui n'est pas superposé à celui d'une autre phase a été utilisé. De plus, c'est la surface du pic et non la hauteur de celui-ci qui a été considérée. Pour ce faire, les spectres rayons X ont été déconvolués à l'aide du logiciel fourni par Philips. Ce logiciel est très puissant puisqu'il tient compte de 12 paramètres (physiques et instrumentaux) lors de la déconvolution des spectres. Le fit index est très bon puisque les déconvolutions tiennent compte de ces facteurs. Nous obtenons la largeur à mi-hauteur des pics, l'intensité total des pics et aussi, chose très intéressante, l'intensité totale des pics  $K\alpha$ . Toutes ces qualités font en sorte que les déconvolutions sont précises et justes. Mais il comporte quelques limites qui ont rendu la déconvolution plus compliquée.



La première est le nombre maximum de huit pics qu'il est possible de déconvoluer en même temps. Cette limite pose un sérieux problème dans la région qui se trouve entre 40 et 45° puisqu'il y a généralement 15 pics et plus (figure 3.18). Tous ces pics sont convolués et il n'est pas toujours évident de séparer les régions de déconvolution. La technique qui a été adoptée consiste à diviser cette région en deux en utilisant à chaque fois le pic le plus intense de la phase  $\delta_1$  qui se trouve à 42.28°. De cette façon, il était possible d'obtenir des bonnes déconvolutions de tous les pics. Le pic qui posait le plus de problème en réalité est évidemment celui qui a été mentionné plus haut. Généralement, l'intensité de celui-ci était très similaire pour les deux déconvolutions mais parfois, il y avait de grandes différences. Dans ces situations, il était nécessaire d'effectuer une déconvolution des pics qui se trouvaient uniquement dans la région centrale. Le problème avec cette région se trouve dans l'intensité du bruit de fond. Le bruit de fond était surévalué ce qui diminuait l'intensité de ces pics. Le logiciel ne permettait pas de fixer les paramètres tels que le bruit de fond et la largeur à mi-hauteur des pics ce qui aurait été intéressant dans le cadre de nos recherches. Malgré tout, il a été possible d'obtenir de bonnes déconvolutions des spectres pour tous les échantillons.

Les opérations de déconvolution nous donnent l'intensité totale associée à chaque phase. Par la suite, en effectuant le rapport des intensités, il est possible de connaître l'importance relative de chaque phase. Mais que représente le ratio  $\zeta/\delta_1$ ? Il est très difficile de déterminer ce que ce ratio représente quantitativement. En effet, la morphologie et la distribution de la phase  $\zeta$  est très complexe ce qui rend les interprétations difficiles (nous discuterons de la morphologie de la phase  $\zeta$  dans la section 4.1.4.2). Par exemple, il serait théoriquement possible d'obtenir un ratio  $\zeta/\delta_1 = 1$  à l'aide d'une couche uniforme et mince de  $\zeta$  sur toute la surface ou par des agglomérations de très gros grains de  $\zeta$ . C'est pourquoi le ratio ou l'intensité net de la phase  $\zeta$  ne peuvent être utilisés d'une façon confiante pour déterminer de façon quantitative l'importance de cette phase. Afin d'être en mesure de faire des mesures quantitatives, il faudrait

transformer le revêtement en poudre mais puisque celui-ci ne fait que  $50 \text{ g/m}^2$ , la poudre n'est pas facile à obtenir. Les résultats que nous avons obtenus sont donc semi-quantitatifs.

Finalement, la plupart des pics ont pu être associés à un composé Fe-Zn lors de l'identification des pics. Cependant, il reste plusieurs pics qui sont inconnus. Il ne s'agit pas d'oxyde de zinc ou de fer, ni de composés Fe-Al. Plus étonnant encore, la majorité des pics inconnus se retrouvent sur plusieurs échantillons. Malgré toutes les recherches effectuées pour connaître la nature de ces pics, ceux-ci n'ont pu être identifiés et lors des calculs d'intensités relatives, ils n'ont pas été considérés.

### 4.3 SPECTROMÉTRIE DES RAYONS X AU MET.

Les deux principales sources d'erreurs sont : les erreurs statistiques et systématiques. Le chapitre 3 traite des erreurs statistiques qui comprend les erreurs de déconvolution et de mesure du facteur K. Les erreurs systématiques et leurs effets n'ont pas été abordés. Elles seront discutées dans cette section.

Les travaux de Simard (1993) ont permis de mettre en évidence plusieurs sources d'erreurs systématiques. Selon l'auteur, la première source d'erreur systématique provient de l'absorption des rayons X par une région autre que celle qui est analysée ou encore par les barreaux qui soutiennent les coupes.

Les grilles de titane ont été sélectionnées afin de faciliter la déconvolution des spectres rayons X mais l'erreur systématique est très élevée. En effet, le coefficient d'absorption de masse de la raie  $K_{\alpha}^{\text{Zn}}$  par le titane est 166.0 alors que celui de la raie  $K_{\alpha}^{\text{Fe}}$  est 369.9. Le fer est donc plus absorbé que le zinc par le titane. Ceci aurait comme effet de diminuer artificiellement la composition du fer. On a utilisé certaines astuces pour

diminuer l'importance de cet effet. Premièrement, les facteurs K ont été mesurés sur des particules soutenues de la même façon que les coupes ultramicrotomiques. Deuxièmement, les coupes qui étaient sélectionnées se trouvaient au centre des carreaux, c'est-à-dire, le plus loin possible des barreaux de Ti. Finalement, lorsque c'était possible, les barreaux de la grille étaient placés sous l'échantillon, diminuant encore la contribution de ce facteur. De cette façon, le Ti détecté ne devrait avoir aucune relation avec le fer et le zinc du même spectre. Par conséquent, au cours de la quantification, il est possible de négliger systématiquement la présence du Ti sans fausser les résultats de l'analyse.

Les coupes ultramicrotomiques présentent des ondulations qui pourraient introduire de nouvelles erreurs systématiques. Si le profil est réalisé dans une vallée, il pourrait y avoir absorption préférentielle du fer par rapport au zinc. Pour éviter les problèmes de cet ordre, les coupes étaient disposées de façon à ce que les analyses se réalisent sur les crêtes et pour que l'interface soit parallèle au détecteur rayons X.

L'erreur systématique la plus importante se trouve au niveau des films de fomvar et de carbone qui retiennent les coupes. L'absorption des raies  $K_{\alpha}^{Zn}$  et  $K_{\alpha}^{Fe}$  est négligeable mais elle est importante pour la raie  $K_{\alpha}^{Al}$ . Cette raie est très fortement absorbée par le carbone ( $\mu/\rho = 704.2$ ). De plus, la quantité d'aluminium dans les revêtements est proche de la limite de détection. Puisque les erreurs statistiques et systématiques sont très importantes, il n'est pas possible de quantifier le niveau d'aluminium dans les revêtements à l'aide de la technique utilisée.

La deuxième catégorie d'erreurs systématiques peut être associée aux contributions expérimentales. Cette catégorie comporte les contributions instrumentales. Celles-ci ont été traitées dans les travaux de Simard (1993) et Ntakaburimvo (1996). Il y a aussi les considérations géométriques des échantillons.

Les coupes ultramicrotomiques sont très minces, ce qui ne permet pas l'émission d'un taux élevé de rayons X. Pour augmenter le volume d'émission, il faut augmenter la taille de faisceau ce qui a pour effet de diminuer la résolution spatiale. En conservant une taille de sonde faible, il faut donc prolonger la durée des analyses. Ce faisant, il se produit une contamination des échantillons par le dépôt de substances sur la coupe qui augmente l'épaisseur effective, diminuant l'acuité des analyses quantitatives. Il faut donc faire un compromis entre ces différentes options.

Les résultats présentés dans la section 3.3.2.2 nous permettent de distinguer les phases  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta_c$  et  $\delta_p$ . Il y a cependant une difficulté à différencier les phases  $\delta_p$  et  $\zeta$  pour l'échantillon POL 278 puisque le niveau de fer est très faible dans la phase  $\delta_p$ . L'objectif de la caractérisation quantitative de ces revêtements reposait sur la distinction des phases qui se trouvent à l'interface ainsi qu'un aperçu de leurs épaisseurs relatives. La possibilité d'erreurs systématiques est un facteur important à considérer dû aux faibles écarts de concentrations analysés.

#### 4.4 ANALYSE D'IMAGES.

Il y a plusieurs sources d'erreurs associées à l'analyse d'images. La plus importante a été traitée dans la section 3 où il est montré que des grains qui ont la morphologie de la phase  $\zeta$  sont en réalité  $\delta_1$ . Les autres sources d'erreurs sont : l'attaque chimique du revêtement et l'analyse d'images elle-même à l'aide du logiciel Vision. Les sections suivantes traitent de ces sources d'erreurs.

##### 4.4.1 Attaque chimique

L'attaque chimique des coupes transversales révèle les phases présentes. Elle doit donc être de bonne qualité afin de déterminer les différentes phases présentes dans les revêtements. La solution d'attaque de Kilpatrick qui a été utilisée est colorante. Les phases se colorent lors de l'attaque, ce qui permet de distinguer les différentes phases. Les attaques étaient réalisées par plusieurs dissolutions de courte durée afin de réaliser des observations au microscope optique. Grâce à ces précautions, les attaques étaient arrêtées au moment où la totalité des phases étaient révélées.

Tel que mentionné dans le chapitre précédent, il n'était pas possible d'observer la phase  $\eta$  puisqu'elle était totalement dissoute. Il y a une autre interface qui n'était pas toujours facile à distinguer et il s'agit de celle qui sépare les phases  $\delta_c$  et  $\delta_p$ . En effet, cette interface présentait plusieurs régions qui n'étaient pas bien séparées. En prolongeant les attaques, cette interface était mieux découpée mais le revêtement dans l'ensemble était trop attaqué. L'interface était donc dessinée par interpolation dans les régions moins bien séparées. Les mesures de l'épaisseur total de  $\delta_1$  soit  $\delta_c + \delta_p$  sont précises mais les épaisseurs individuelles peuvent parfois l'être moins dû aux interpolations réalisées sur l'interface  $\delta_c / \delta_p$ .

Certaines régions ne présentent pas de revêtement mais on constate que l'époxy n'est pas directement en contact avec l'acier. Il y a deux explications possible. Il y a eu soit décohésion de l'époxy ou attaque et dissolution d'une phase mince. Il est très probable que ce soit la deuxième hypothèse qui prévale puisque les revêtements étaient inspectés après le polissage. S'il y avait la moindre présence de décohésion de l'époxy, les échantillons étaient repolis. Il n'est pas possible d'évaluer l'épaisseur des phases qui ont été attaquées de la sorte, ce qui entraîne nécessairement des erreurs.

Il y a un autre facteur qui est inconnu et c'est probablement le plus important. Il s'agit de la résolution de l'attaque elle-même. Cette résolution n'a pas été mesurée. Notons toutefois que ces attaques ont permis de mettre en évidence des phases  $\Gamma$  d'une épaisseur de  $0.1 \mu\text{m}$ . De plus, les analyses réalisées au MET ont permis de constater que les interfaces entre les différentes phases étaient très nettes (moins de  $0.2 \mu\text{m}$ ) et qu'il n'y avait pas de gradient de concentration entre les phases. L'épaisseur des différentes phases correspond relativement bien entre ce qui a été observé par MET et l'analyse d'images. Basé sur ces observations, on peut déduire que les attaques chimiques offrent une résolution suffisante qui permet de réaliser des études quantitatives sur les coupes transversales.

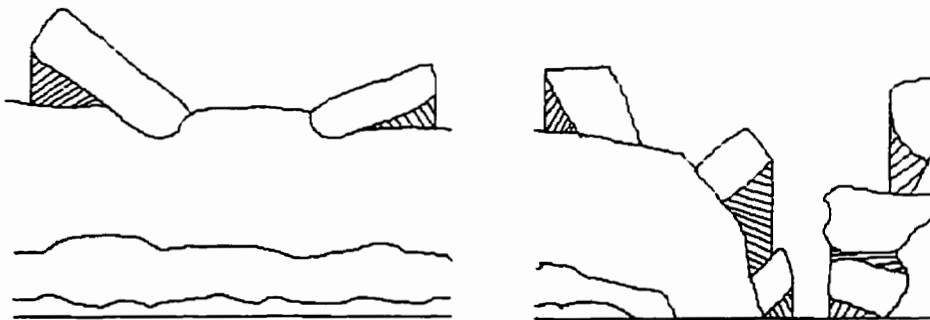
#### 4.4.2 Analyseur d'images.

Comme nous venons de le constater dans la section précédente, l'attaque chimique offre une résolution suffisante pour l'analyse d'images. Les photos ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage XL30 de Philips avec une taille de sonde de l'ordre de  $10 \text{ nm}$ . La procédure d'analyse d'images est décrite dans le chapitre 2. Les plus

grandes sources d'erreurs associées à l'analyse d'images sont ; le traçage des interfaces et la représentativité de l'échantillonnage.

Le grossissement des photos était de 5000X avec une résolution de 712X484 pixels. Pour faciliter le traçage des interfaces, la taille des images était augmentée par un facteur de 2 en hauteur et en largeur. Si on prend l'exemple de la phase  $\Gamma$  de l'échantillon PL150 d'une épaisseur moyenne de  $0.54 \mu\text{m}$ , elle comporte 10 pixels de hauteur. On peut faire l'hypothèse qu'il y a une erreur possible sur le traçage de 1 pixel sur une telle phase, ce qui représente une erreur de 10% sur la mesure des phases de faible épaisseur. Les autres phases sont plus épaisses et possèdent 30 pixels pour  $\delta_c$ , 90 pixels pour  $\delta_p$  et 35 pixels pour  $\zeta$ . Afin de connaître la reproductibilité des mesures, celles-ci ont été répétées sur la même photo cinq fois. Pour toutes les phases, l'écart était de moins de 10%, ce qui revient à notre erreur probable de 1 pixel sur la phase la plus critique.

La phase  $\zeta$  présentait le plus grand nombre de problème quant au traçage de ses limites. En effet, la morphologie de celle-ci la rend difficile à tracer. On peut représenter sur un schéma la forme de ces grains (figure 4.1). Les zones hachurées représentent les sections qui occasionnent les problèmes.



**Figure 4.1 : Schéma de la disposition des phases.**

Sous les grains de  $\zeta$ , il y a une aire où il n'y a pas de revêtement. Alors, comment représenter la continuité de la phase  $\zeta$ . Il a été décidé de ne pas considérer ces sections et de tracer la ligne de continuité du revêtement à partir de la fin du grain de  $\zeta$  parce que, même si la phase  $\zeta$  n'est pas en contact direct avec la phase  $\delta_p$ , il n'est pas possible de prétendre que son épaisseur est nulle puisqu'elle est présente juste au-dessus. Pour ce qui est des sections discontinues, elles présentent un autre type de problème puisque deux grains de  $\zeta$  peuvent se trouver superposés. Ceci engendre deux lignes de mesures d'épaisseur pour une même position  $x$ . Il était préférable de tenir compte de la présence de tous les grains afin de donner une meilleure idée de l'importance réelle de la phase  $\zeta$ . C'est pourquoi il y a souvent plus de 3000 lignes de mesures pour la phase  $\zeta$ .

Un autre élément dont on doit tenir compte est la représentativité de l'échantillonnage. Les dix photos étaient réalisées de façon aléatoire sur l'échantillon. On remarque tout de même que l'écart type sur les mesures est très grand. Afin de vérifier si une augmentation de l'échantillonnage améliorerait la qualité des mesures, on a comparé les mesures obtenues avec 10 et 20 photos pour l'échantillon POL 267 F1. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

**Tableau 4.1 : Comparaison des résultats obtenus par analyse d'images entre 10 et 20 photos pour l'échantillon POL 267 F1.**

# de photos	$\Gamma$			$\delta_c$			$\delta_p$			$\zeta$		
	Moy	É. T	trous	Moy	É. T	trous	Moy	É. T	trous	Moy	É. T	trous
10	0.41	0.17	411	1.29	0.60	616	3.26	1.30	304	4.43	1.76	146
20	0.37	0.18	1460	1.33	0.60	1458	3.53	1.52	547	3.76	1.89	343

On remarque qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre les résultats obtenus à l'aide de 10 et 20 photos. Ceci est une bonne indication que 10 photos sont suffisantes pour représenter l'échantillon de façon satisfaisante. De plus les écarts types sont exactement



les mêmes. La seule phase qui pose des problèmes est  $\zeta$ . Ce n'est pas la première fois que ce problème est abordé mais il devient très évident ici. C'est pourquoi les résultats de la mesure d'épaisseur de la phase  $\zeta$  par analyse d'images n'ont pas été considérées dans le mémoire.

#### 4.5 TECHNIQUE DE MESURE DU POUDRAGE

La sensibilité des mesures de poudrage n'est pas très grande comme nous l'avons constaté dans le chapitre 3.3.3.4.1 où il est montré qu'une cote égale à zéro ne voulait pas dire qu'il n'y avait pas de poudrage. Plusieurs auteurs utilisent la perte de masse lors de l'essai de poudrage au lieu du test visuel pour déterminer la résistance du revêtement. Cette technique est plus sensible puisqu'il n'y a pas de problème tel que le décollement du ruban adhésif, une mauvaise adhésion de la poudre au ruban et la mauvaise résolution de l'œil humain.

Des essais ont été réalisés afin d'améliorer la résolution de la technique de mesure du poudrage. Celle qui était la plus prometteuse était l'étude par le dessus de la région qui avait poudrée à l'aide du microscope électronique à balayage couplé à l'analyseur d'images. Le problème principal relié à cette technique était le nombre de champs nécessaires pour évaluer le poudrage sur toute la surface. Lorsque le grossissement était de 50X, il ne fallait que quatre photos pour couvrir la totalité de la région qui avait poudrée mais les fines particules étaient trop petites pour être évaluées d'une façon satisfaisante par analyse d'images. C'est à partir de 200X que la taille des particules devenait intéressante. Il fallait donc 16 photos pour couvrir la totalité de la surface endommagée. Un autre problème qui survenait en utilisant cette technique était le contrôle du contraste et de la luminosité. En effet, lorsque ceux-ci étaient modifiés, la taille mesurée par l'analyseur d'images différait de plusieurs pourcents. Les essais ont été

délaissés puisqu'il y avait plusieurs problèmes et qu'il fallait beaucoup de temps pour les manipulations.

Enfin, il n'a pas été possible de bien comprendre les mécanismes de fissuration puisque les échantillons ont été dépliés. Lors des travaux futurs, il serait intéressant de faire des essais mécaniques interrompus afin de comprendre les mécanismes de fissuration. De plus, les essais d'exfoliations seraient très intéressants pour connaître l'effet de la friction sur la résistance des revêtements à l'exfoliation.

## CONCLUSION

---

Ce travail a permis de mettre en évidence les relations qui existent entre les paramètres d'opération, la microstructure et la résistance au poudrage. Pour ce faire, nous avons séparé l'étude en trois parties principales. La première partie du travail qui portait sur l'influence du ratio Fe/Al dans le bain de galvanisation nous a révélé que :

- les échantillons galvanisés dans un bain sous-saturé en fer présentent des intermétalliques Fe-Zn de plus petites tailles et moins nombreux que ceux produits dans un bain saturé en fer ;
- lors du recuit, les effets semblent mineurs puisque la microstructure des échantillons provenant des bains sous-saturés et saturés en fer, sont les mêmes lorsqu'ils sont partiellement et complètement alliés.

Cette étude a été réalisée afin de connaître l'effet du ratio Fe/Al sur les échantillons complètement recuits. Les travaux futurs pourraient porter sur l'effet de ce ratio lors de la galvanisation (couche inhibitrice).

La deuxième partie consistait à étudier l'évolution microstructurale des revêtements galvanisés et galvanisés et alliés. L'augmentation du niveau d'aluminium dans le bain augmente l'inhibition des phases Fe-Zn lors de la galvanisation. Cependant, il y a un changement de comportement brutal des échantillons IF à 0.12% d'Al alors qu'il est monotone de 0.12 à 0.16% Al pour les ULC. Il n'est pas possible de proposer un mécanisme d'évolution de la microstructure lors du recuit mais nous avons observé que :

- les aciers IF sont plus réactifs que les ULC ;

- une augmentation du niveau d'aluminium retarde la formation des phases intermétalliques Fe-Zn ;
- il y a une contribution importante des ZAL lors de la formation des intermétalliques Fe-Zn. Ces ZAL ont déjà été observées dans la littérature mais il n'y a pas de modèle de croissance qui en tienne compte ;
- lors du recuit, il y a apparition de cratères. Ceux-ci se situent généralement entre deux ZAL.

Les mécanismes de croissance des phases intermétalliques Fe-Zn et Fe-Al ne sont pas encore bien connus. Nous avons montré que les ZAL jouent un rôle important dans la croissance des intermétalliques Fe-Zn. Cependant, de nouveaux essais seraient nécessaires afin d'être en mesure de proposer un modèle de croissance des phases Fe-Zn.

La troisième partie faisait la relation entre les paramètres d'opération, la microstructure et la résistance au poudrage. Voici les principaux résultats que nous avons obtenus :

- les études par MET ont montré que les revêtements sont composés des phases suivantes (à partir de l'interface) :  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$  (échantillons très riches en fer),  $\delta_c$ ,  $\delta_p$ ,  $\zeta$  ;
- l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation des revêtements a démontré que l'on peut faire une erreur d'identification de la phase  $\zeta$  par analyse d'images lorsque basée sur la morphologie des phases. En effet, la diffraction des rayons X ainsi que les analyses par EDS ont montré que certains grains avaient la morphologie de la phase  $\zeta$  mais étaient en réalité la phase  $\delta_1$  ;
- une faible température de recuit favorise l'apparition de la phase  $\zeta$  puisque celle-ci n'est pas stable à haute température. De plus, un faible niveau d'aluminium favorise la formation de la phase  $\zeta$  puisqu'elle peut se former dans le bain de galvanisation ;
- l'augmentation du niveau d'aluminium diminue l'épaisseur de la phase  $\Gamma$  puisque la croissance des revêtements se produit par germination et croissance de ZAL. Cette

explication est nouvelle par rapport à ce que nous pouvons trouver actuellement dans la littérature. De plus, l'augmentation du nombre de cratères est associée à la croissance par ZAL ;

- une transition d'un revêtement continu à discontinu à 0.14% Al est observée pour les substrats ULC et à 0.12% pour les IF. Ceci montre que le mode de croissance initiale peut être différent lors de la galvanisation et que cette différence a un effet sur la microstructure finale du revêtement ;
- le niveau de fer dans le revêtement doit être de 10% afin d'obtenir une bonne résistance au poudrage ;
- pour un même niveau de fer dans le revêtement, il est préférable d'avoir la phase  $\zeta$  à la surface, une phase  $\Gamma$  mince à l'interface et la présence de cratères pour améliorer la résistance au poudrage (essai de pliage, sans friction).

Les paramètres d'opération qui offrent la meilleure résistance au poudrage consistent en une température de recuit de 460°C et un bain qui contient 0.14% d'aluminium. La microstructure associée à ces conditions est la suivante : 0.5  $\mu\text{m}$  de  $\Gamma$  (5%), 17% de  $\delta_c$ , 40% de  $\delta_p$  et un ratio  $\zeta/\delta_1$  de 1.0.

Les travaux futurs devront porter sur les mécanismes par lesquels certaines phases améliorent la résistance au poudrage ( $\zeta$  en surface,  $\Gamma$  mince, cratères...). Ces mécanismes ne sont pas encore clairs.

## RÉFÉRENCES

- 
- ADACHI, Y., NAKAMORI, T., KAMEI, K. (1995). Nano-Characterization of Diffusional  $\alpha$ -Fe/Zn Interface Structure. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.471-476.
- ALLEGRA, L., HART, R.G. et TOWNSEND, H.E. (1983). Metallurgical Transaction A, vol. 14A, P.401.
- ARAI, M. *et al.* (1990). Proceedings of 107<sup>th</sup> Lecture Meeting of JIM, P.326.
- ARAI, M. (1992). CAMP ISIJ, vol. 5, P.1645.
- BARRETO, M.P., VEILLETTE, R. et L'ESPÉRANCE G. (1995). Development and Application of a Dry Ultramicrotomy Technique for the Preparation of Galvanneal Sheet Coatings. Microscopy Research and Technique, vol. 31, No. 4, P.293-299.
- BARIL, E. et L'ESPÉRANCE, G. (1994). Analysis of the Fe-Zn Interface with High Spatial Resolution using Low Energy X-Rays. Proceedings of the 21<sup>ème</sup> Réunion Annuelle, Ed. F.W. Doane, Microscopical Society of Canada/Société de Microscopie du Canada, Hamilton, P.20-21.
- BARIL, E (1997). Travaux à publier
- BASTIN, G.F., VAN LOO, F.J.J. et RIECK, G. (1974). A New Compound in the Iron-Zinc System. Z. Metallkde., vol. 65. P.656-660.

- BASTIN, G.F., VAN LOO, F.J.J. et RIECK, G. (1977). On the  $\delta$ -Phase in the Fe-Zn System. Z. Metallkde., vol. 68. P.359-361.
- BASTIN, G.F., VAN LOO, F.J.J. et RIECK, G. (1976). On the Texture in the  $\delta$  (Fe-Zn) Layer Formed During Hot Dip Galvanizing. Z. Metallkde., vol. 67. P.694-698.
- BÉLISLE, S., LEZON, V., GAGNÉ, M. (1991). The solubility of iron in continuous Hot-Dip Galvanizing baths. Journal of Phase Equilibria, Vol. 12(3), No. 6, P. 259-265.
- BORZILLO, A.R. et HAHN, W.C. (1969). Growth of the Inhibiting Aluminium-Rich Alloy Layer During Galvanizing in Zinc that Contains Aluminium. Transaction of the ASM. vol. 62. P.729-739.
- BOTTON, G., L'ESPÉRANCE, G. (1994). Development, Quantitative Performance and Application of Parallel Electron Energy-Loss Spectrum imaging System. Journal of Microscopy, vol. 173, P. 9-25.
- BURGHARDT, A.J.C., van der Heiden, A., van Perlstein, E.B., SCHOEN, J.P. (1992). Galvanized and Galvannealed IF-Steel of Hoogovens for the Automotive Industry. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.183-189.
- CAMERON, D.I. et ORMAY, M. K. (1962). The Effect of Agitation, Cooling and Aluminium on the Alloying in Hot Dipping in Zinc. Proceeding 6<sup>th</sup> Int. Hot Dip Galvanizing Conf., Zinc Development Association, London. P. 276-311.

- CHEN, Z.W., SHARP, R.M. et GREGORY, J.T. (1990). Fe-Al-Zn Ternary Phase Diagram at 450°C. Materials Science and Technology, déc. 1990. vol. 6, P.1173-1176.
- CHENG, C., RANGARAJAN, V., FRANKS, L., L'ÉCUYER, J.L., (1992). The effect of Steel Substrate on the Microstructure and Powdering Resistance of Galvannealed Coatings. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.122-126.
- CLAUS, G., DILEWIJNS, J., De Cooman, B. C., MEERS, U. (1995). Determination of the Process Window for Optimal Galvannealing of Ti-IF Steel. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.107-114.
- COFFIN, C. et THOMPSON, S.W. (1995). The Effect of 0.07 Weight Percent Phosphorous on the Galvannealing Behaviour of Niobium/Titanium-Stabilized Interstitial-Free Sheet Steel. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.121-131.
- COOK, D.C. et GRANT, R.G. (1995). Identification of Multiple Iron Sites in Fe-Zn Binary Alloys. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.497-508.
- DENNER, S.G. (1989). An Overview of the Manufacture and Application of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet in North America. Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '89), The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, P.101-110.



- FADERL, J., PIMMINGER, M., SCHONBERGER, L. (1992). Influence of Steel Grade and Surface Topography on the Galvannealing Reaction. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.194-198.
- GAUTHIER, M. (1996). Croissance de la couche inhibitrice FeAlZn lors de la galvanisation en continu. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- GAUTHIER, M. (1996). Growth Modeling of the Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> Inhibition Layer Formed during Hot Dip Galvanizing. À être publié
- GELLINGS, P.J., DE BREE, E.W. et GIERMAN, G. (1979). Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds: Part I. Z. Metallkde., vol. 70. P.312-314.
- GELLINGS, P.J., DE BREE, E.W. et GIERMAN, G. (1979). Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds: Part II. Z. Metallkde., vol. 70. P.315-317.
- GELLINGS, P.J. *et al.* (1980). Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds: Part III. Z. Metallkde., vol. 71. P.70-75.
- 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 Pct Al-Zn Baths at 450°C to 700°C. Metallurgical Transactions, vol. 2, P.2903-2914.

- GOGGINS, K.M., MARDER, A.R. (1991). Crack initiation and propagation in hot dip galvanized steel sheet during bending. Proceedings of Intergalva '91. Barcelona, P.S411-S4111.
- GUTTMANN, M. (1994). Diffusive Phase Transformation in Hot Dip Galvanizing. Materials Science Forum, vol. 155-156. P.527-548.
- GUTTMANN, M. *et al.* (1995). Mechanisms of the Galvanizing Reaction. Influence of Ti and P Contents in Steel and of its Surface Microstructure after Annealing. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.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, vol. 4. P.619-621.
- HASHIGUCHI, K., YASUDA, A., HANAZAWA, T., OHORI, M., ICHIDA, T. Galvanized Sheet Steel with Excellent Press Formability. Rapport technique de Kawasaki Steel Corporation photocopié de source inconnue.
- HAUGHTON, M.A. (1953). The Effect of Aluminium and Iron on the Structure of Galvanized Coatings. 2<sup>nd</sup> International Conference on Hot Dip Galvanizing, Zinc Development Association, Oxford, P.58-83.
- HEINRICH, K.F.J. (1991) Strategies of Electron Probe Data Reduction. Electron Probe Quantitation, Ed. K.F.J. Heinrich et D.E. Newbury, Plenum, New York, P.6-18.

- HIROSE, H., IDA, F., TABUSHI, K. (1980). Measuring the degree of alloying of galvanized steel sheets by x-ray diffraction technique and its practical use. Proceedings of Inerfinish, P. 366-370.
- HISAMATSU, Y. (1989). Science and Technology of Zinc Alloy Coated Steel Sheet. Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '89), The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, P.3-12.
- HORSTMANN, D. (1978). Reactions Between Iron and Molten Zinc. Zinc Development Association, London. P.3-32.
- HUGHES, M.L. (1951). The Influence of Aluminium on the Alloying Action in Hot Dip Galvanizing. First International Conference on Hot Dip Galvanizing, Zinc Development Association, Oxford, P.30-49.
- ICHIDA, T. (1995). Future Prospect for Electrogalvanized Steel, Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.359-369.
- INAGAKI, J.I. *et al.* (1989). The Peeling-off Resistance of Zinc and Iron-Zinc Coated Steel Sheets in Stamping. SAE TECHNICAL PAPER SERIES. 920174.
- INAGAKI, J.I. *et al.* (1992). Fe-Zn ALLOYING REACTION IN CGL PROCESS. Galvatech 92. P. 220-224.
- ISOBE, M. (1992). Initial Alloying Behavior in Galvannealing Process. CAMP-ISIJ, vol. 5. P.1629-1632.
- JCPDS-ICDD (1993), Cartes cristallographiques.

- JORDAN, C.E. et MARDER, A.R. (1993). A Model for Galvanneal Morphology Development. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. Ed. A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.197-219.
- JODRDAN, C.E. et MARDER, A.R., (1994). Morphology Development in Hot-Dip Galvanneal Coatings. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 25A, P.937-947.
- JORDAN, C.E. et MARDER, A.R. (1995). Alloy Layer Growth During Hot-Dip Galvanizing at 450°C. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.319-325.
- KAPPELLNER, A. (1995). New Developments in Skin Passing for Hot Dip Galvanizing Lines. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.51-55.
- KATO, C *et al.* (1994). A Model for Galvanneal Morphology Development. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. Ed. A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.241-249.
- KILPATRIK, J.R. (1991). A new etching Technique for galvannel and hot-dipped galvanized Coatings. Prakt. Met., Vol. 28, P. 649-658.
- KIUSALAAS, R. *et al.* (1989). Control of Texture and Formation of Intermetallic Phases in Continuously Hot-Dip Galvanized Coatings. Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), The Iron and Steel Institue of Japan, Tokyo, P. 485-492.

- KOSTER, W. et GODECKE, T. (1970). The Iron-Aluminium-Zinc Ternary System. Proceedings of Intergalva '70. P.128-139.
- KUBASCHEWSKI, O. (1982). Iron Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag, Berlin. P.172-175.
- L'ESPÉRANCE, G. *et al.* (1992). Analytical Transmission Electron Microscopy of Galvanneal Coatings. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.442-449.
- [1]LIN, C.S. et MESHIL, M. (1995). Effect of Steel Chemistry on the Formation of the Alloy Layers on the Commercial Hot-Dip Coatings. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.335-342.
- [2]LIN, C.S., MESHIL, M. et CHENG, C.C. (1995). Phase Evolution During Galvanneal Process. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.485-495.
- LUCAS, P.L. QUANTIN, D., BRUN, C.G. (1989). Effect of alloying parameters on formability of galvanized sheets. Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, P. 138-145.
- MACKOWIAK, J. et SHORT, N.R. (1979). Metallurgy of Galvanized Coatings. International Metals Reviews, no. 1., P.1-19.
- MARTIN, P., HANDFORD, M.A., PACKWOOD, R., DIGNARD, L., MOORE, V. (1992). Mechanical and Structural Study of Fe-Zn Coatings on Steel Sheet. Galvatech 92, P. 112-115.

- MASCHEK, W., HAYES, S.P., MARDER, A.R. (1995). Cross sectional studies of Zinc Iron Phase Growth in an Environmental Scanning Electron Microscope. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.309-318.
- MERCER, P.D., (1992). Factors which affect the alloy growth rate in galvanized coatings. Galvatech 92, P. 221-225.
- NAKAMORI, T. *et al.* (1996). Effect of Microstructure of Base Steel on Fe-Zn Alloy Growth during Galvanizing of an Interstitial Free Steel. ISIJ International, vol. 36. P.179-186.
- NAMAKURA, Y., YOSHIDA, M. (1986). Effects of the coating weight and Fe-Zn alloying phases on the amount of pick up due to press forming in galvanized steel sheets. Transactions ISIJ, Vol. 26, P. B22.
- NAMAKURA, Y., NAKAYAMA, M., YAMADA, M., FUKADA, A., KONDA, S. (1990). Improvement on formability of galvanized steel sheets with Fe rich-Zn alloy electrocoated uppermost layer. SAE Technical Paper Series, SAE, #900509, P.99-107.
- NAMAKURA, Y., HONDA, T., HADA, T. (1988). The effect of the coating structure on the formability of galvanized sheets. 2<sup>nd</sup> International Conference on Zinc Coated Steel Sheet (Intergalva 88), Zinc Development Association, Rome, 9-10 june, P SC4-1 à SC4-16.
- NAKAMORI, T., SHIBUYA, A. (1988). Effects of galvanizing conditions and coating weight on powdering resistance of galvanized steel sheets. Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels, Chicago, 24-30 septembre, P. 139-148.

- NISHIMOTO, A *et al.* (1986). Effect of Surface Microstructure and Chemical Composition of Steels on Formation of Fe-Zn Compounds during Continuous Galvanizing. Transactions ISIJ, Vol. 26, P.807-813.
- NUMAKURA, Y *et al.* (1988). The effect of coating structure on the formability of galvanized sheets. Intergalva 88, P. SC4/1-SC4/16.
- ONISHI, M., WAKAMATSU, Y., MIURA, H. (1974). Formation and growth kinetics of intermediate phases in Fe-Zn diffusion couples. Transactions of Japan Institute of metals, Vol. 15, No. 9, P. 331-337.
- PERROT, P., TISSIER, J.-C. et DAUPHIN, J.-Y. (1992). Stable and Metastable Equilibria in the Fe-Zn-Al System at 450°C. Z. Metallkde., vol. 83. P.786-790.
- POUCHOU, J.L. et PICHOR, F. (1991). Quantitative Analysis of Homogeneous or Stratified Microvolumes Applying the Model "PAP". Electron Probe Quantitation, Ed. K.F.J. Heinrich et D.E. Newbury, Plenum, New York, P.31-76.
- RANGARAJAN, V., CHENG, C.C., FRANKS, L.L. (1993). Texture in the  $\delta$ -(FeZn<sub>10</sub>) phase formed in Galvanneal Coatings. Surface and Coatings Technology, Vol. 56, P. 209-214.
- SAITO, M., HOSOMI, K., KITAKA, T., HIROSE, Y. (1992). Development of On-Line Measuring Technique and Equipment of Alloying Degree for Galvanized Steel Sheet Production. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.173-177.

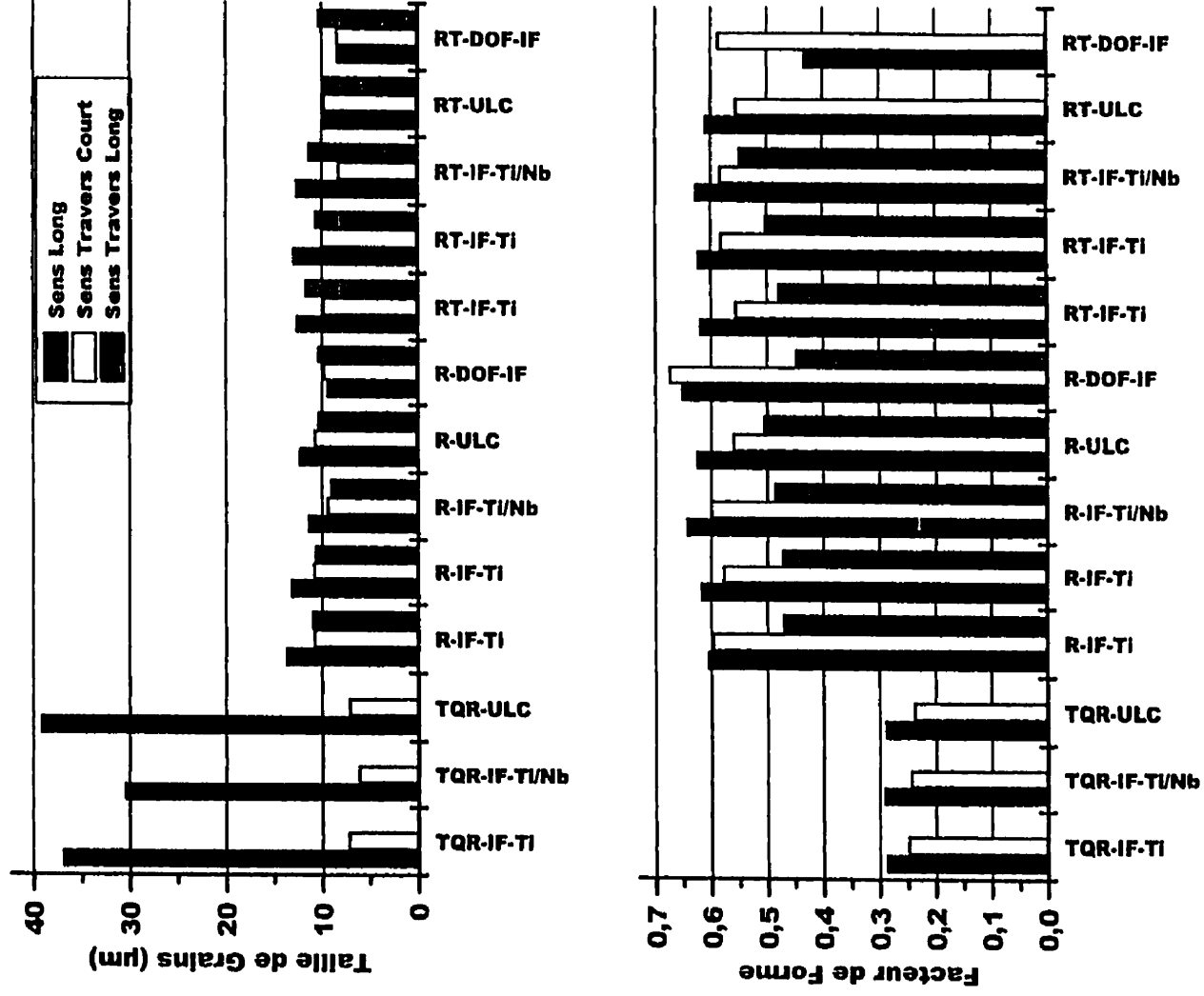
- SAKURAI, M, *et al.* (1992). Effect of Coating Structure on Powdering Resistance of Galvannealed Steel Sheet. SAE TECHNICAL PAPER SERIES, 920174
- SCHRAMM, J. (1938). Z. Metallkde., vol. 30. P.131.
- SIMARD, A., L'ESPÉRANCE, G. et L'ÉCUYER J. (1993). Microstructural Evolution During the Formation of Galvanneal Coatings. Proceedings of the 33<sup>th</sup> Conference of the Galvanizer Association, Baltimore, P.
- SIMARD, A. (1993). Caractérisation de la microstructure et de la cinétique de formation des revêtements galvanisés alliés. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- SMITH, G.M. *et al.* (1989). Control of adhesion in galvannealed products. MECHANICAL WORKING AND STEEL PROCESSING PROCEEDINGS. P. 17-30.
- SMITH, H., BATZ, W. (1972). Iron-Zinc alloy formation during galvannealing. Journal of the Iron and Steel Institute. Vol. 210(12), No. 12, P. 895-900.
- SUEMITSU, Y. (1995). New Coating Line Technologies. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.3-12.
- TANG, N. et ADAMS, G.R. (1993). Studies on the Inhibition of Alloy Formation in Hot-Dip Galvanized Coatings. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, Ed. A.R. Marder, The Mineral, Metals & Materials Society, P.41-54.

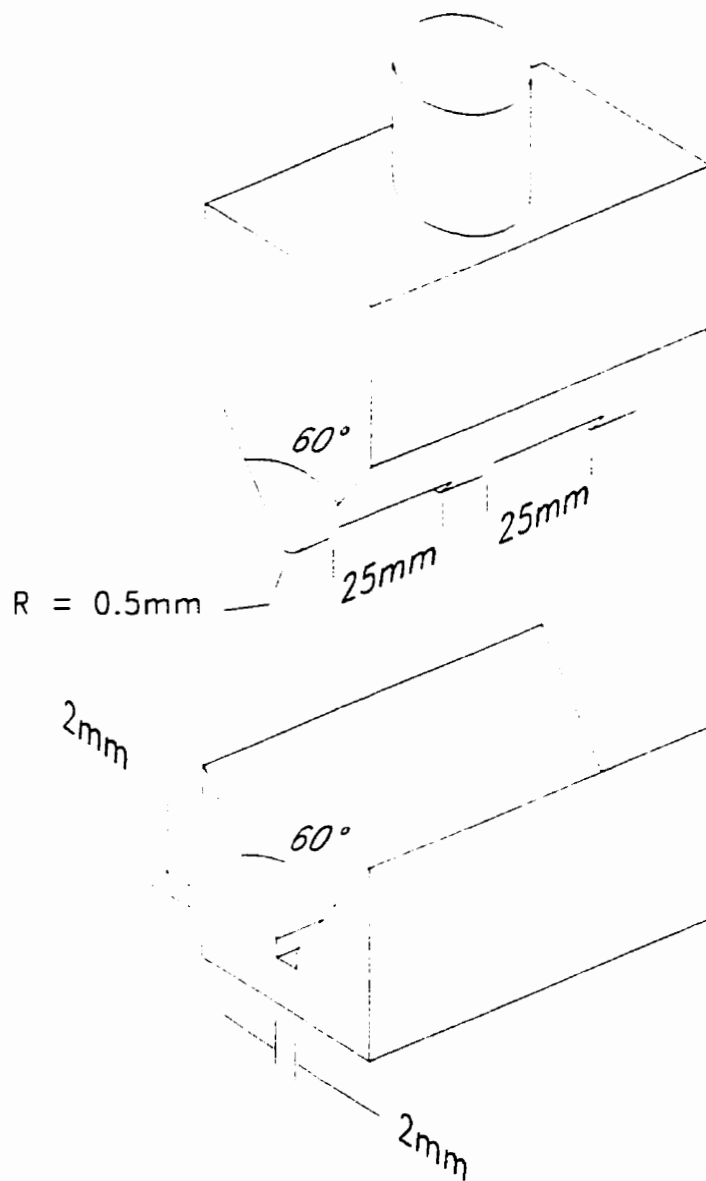


- TOKI, T., OSHIMA, K., NAKAMORI, T., SAITO, Y., TSUDA, T., HOBO, Y. (1993) Effects of P-Content in Ultra Low Carbon Ti Stabilized Steel on the rate of FE-Zn Alloy Formation through Ferrite Grain Boundary Diffusion during Hot Dip Galvanizing. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. Ed. A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.169-180
- URAI, M. *et al.* (1989). Effect of Aluminium on Powdering Characteristics of Galvannealed Steel Sheet. Proceedings of The International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, P.478-484.
- URAI, M., ARIMURA, M., IWAYA, J., IWAI, M. (1995). Effects of Press-Forming factors and flash plating on coating exfoliation of galvannealed steel sheets. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.733-738.
- UREDNICEK, M. *et* KIRKALDY, J.S. (1973). An Investigation of the Phase Constitution of Iron-Zinc-Aluminium at 450°C. Z. Metallkde., vol. 64. P.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. Z. Metallkde., vol. 64. P.899-910.
- van der Heiden, A. *et al.* (1994). Galvanneal Microstructure and Anti-Powdering Process Windows. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel. Ed. A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.251-263.

- van Kosveld, W., LAMBERIGTS, M., van der Heiden, A., BORDIGNON, L. (1995). Coating Microstructure Assessment and Control for Advanced Product Properties of Galvannealed IF Steels. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.343-355.
- WAKAMATSU, Y., SAMURA, K., ONISHI, M. (1976). Diffusion Coefficient in  $\delta$  Phase in the Fe-Zn System. Nippon Kinsoku Gakkaishi, Vol. 41(7), No. 9, P. 664-669 (en japonais).
- YAMAGUCHI, H. et HISAMATSU, Y. (1979). Reaction Mechanism of Sheet Galvanizing. Transactions ISIJ, vol. 19. P.649-658.
- YASUDA, A., KOUMURA, H., YAMATO, K., ONIZAWA, K., OTA, H. Development of high performance galvannealed steel sheet for outer panels of automotive, rapport technique présenté conjointement par les compagnie Kawasaki Steel Corporation et Mitsubishi Motors Corporation (source inconnue).
- YASUHISA, T., SOICHI, S., MICHITAKA, S. (1990). Effect of post heating on powdering resistance of galvannealed steel sheet. SAE Technical Paper Serie, #900508.

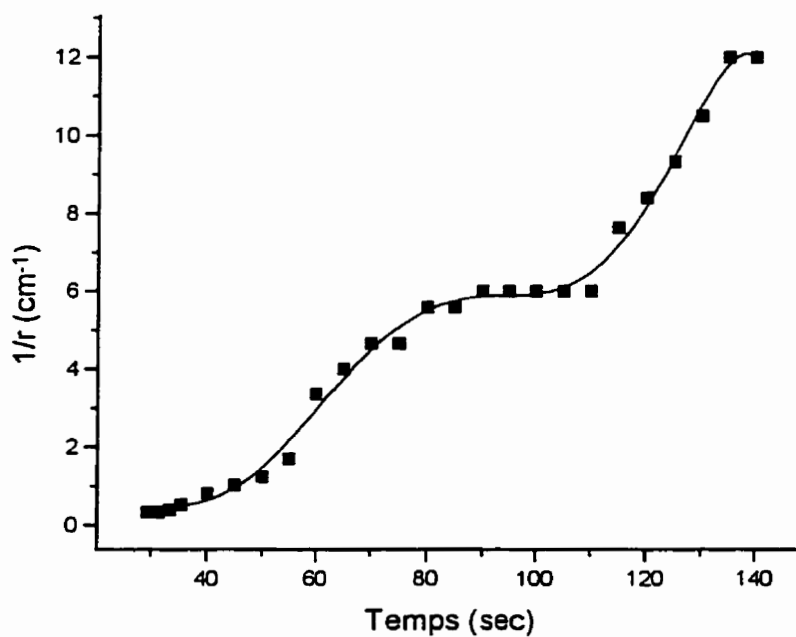
ANNEXE 1 : Taille et facteur de forme des grains des aciers ULC, IF-Ti et IF-Ti/Nb.



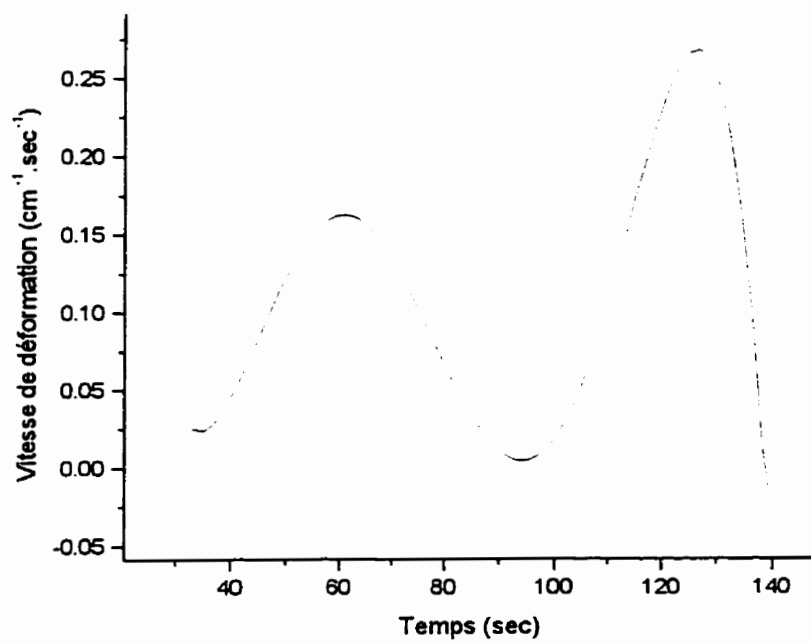
**ANNEXE 2: Plan du poinçon et de la matrice pour l'essai de pliage en V 60°.**

**ANNEXE 3 : Vitesse de déformation de la tôle lors de la mise en forme.**

La vitesse de déformation de la tôle a été mesurée à l'aide d'une caméra vidéo. Nous avons filmé un essai chronométré et par la suite, nous avons mesuré la variation du rayon de courbure de la tôle en fonction du temps. La figure suivante présente la variation de  $1/r$  par rapport au temps en sec.



On peut présenter la vitesse de déformation par la dérivée de la courbe précédente. C'est ce qui est présenté à la figure suivante.



**ANNEXE 4 : Routine d'analyse d'images sur Vision 2.1.**

La routine d'analyse d'images pour les échantillons qui possèdent des revêtements uniformes.

001 Clear All  
002 Pause Edit Draw BPL1  
003 Pause Edit Draw BPL2  
004 Pause Edit Draw BPL3  
005 Pause Edit Draw BPL4  
006 (BPL1 XOR BPL2) -> BPL1  
007 Pause Edit Fill BPL1  
008 Square Grid 300x1 -> BPL6  
009 (BPL1 AND BPL6) -> BPL1  
010 Object Measures (BPL1) -> OBJM1 Length  
011 (BPL2 XOR BPL3) -> BPL2  
012 Pause Edit Fill BPL2  
013 (BPL2 AND BPL6) -> BPL2  
014 Object Measures (BPL2) -> OBJM2 Length  
015 (BPL3 XOR BPL4) -> BPL3  
016 Pause Edit Fill BPL3  
017 (BPL3 AND BPL6) -> BPL3  
018 Object Measures (BPL3) -> OBJM3 Length  
019 (BPL4 XOR BPL5) -> BPL4  
020 Pause Edit Fill BPL4  
021 (BPL4 AND BPL6) -> BPL4  
022 Object Measures (BPL4) -> OBJM4 Length

La routine d'analyse d'images pour les échantillons qui possèdent des revêtements non-uniformes.

001 Clear All  
002 Pause Edit Draw BPL1  
003 Pause Edit Fill BPL1  
004 Square Grid 300x1 -> BPL6  
005 (BPL1 AND BPL6) -> BPL1  
006 Object Measures (BPL1) -> OBJM1Length  
007 Pause Edit Draw BPL2  
008 Pause Edit Fill BPL2  
009 (BPL2 AND BPL6) -> BPL2  
010 Object Measures (BPL2) -> OBJM2Length  
011 Pause Edit Draw BPL3  
012 Pause Edit Fill BPL3  
013 (BPL3 AND BPL6) -> BPL3  
014 Object Measures (BPL3) -> OBJM3Length  
015 Pause Edit Draw BPL4  
016 Pause Edit Fill BPL4  
017 (BPL4 AND BPL6) -> BPL4  
018 Object Measures (BPL4) -> OBJM4Length



### ANNEXE 5 : Calcul de l'épaisseur critique d'absorption pour le fer.

Le coefficient d'absorption total de la raie  $K_{\alpha}^{Fe}$  dans l'échantillon est évalué par la somme de la concentration de chaque élément multiplié avec le coefficient d'absorption spécifique de la raie  $K_{\alpha}^{Fe}$  par cet élément. L'expression qui permet de calculer le coefficient total est présentée à l'équation suivante:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{éch}^i = \sum_j^n C_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j^i$$

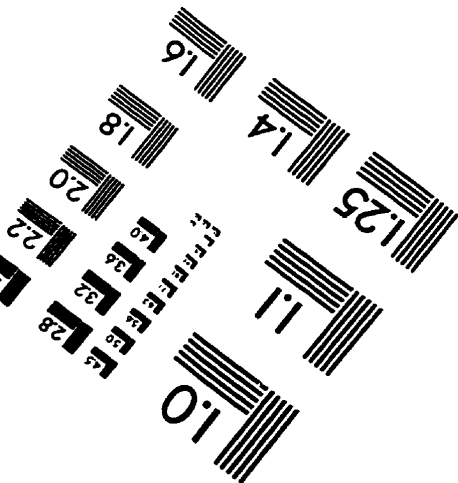
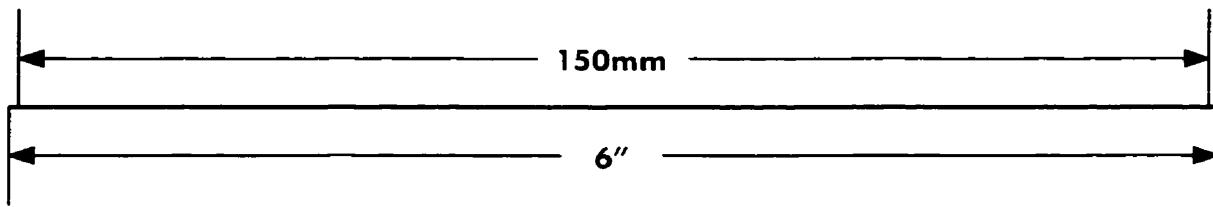
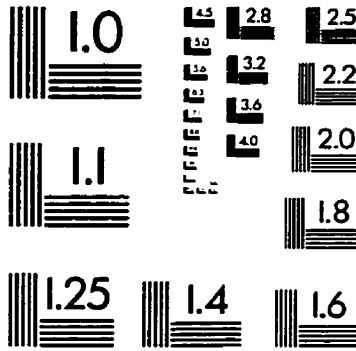
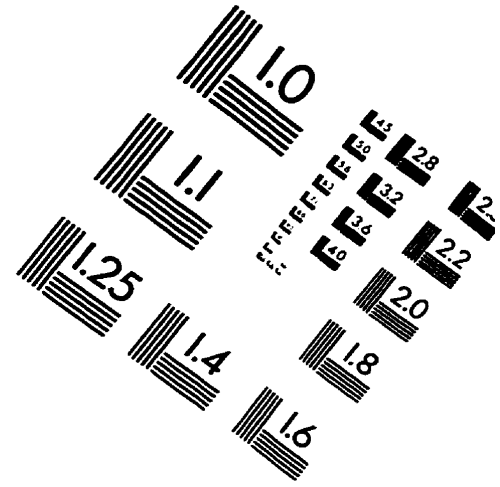
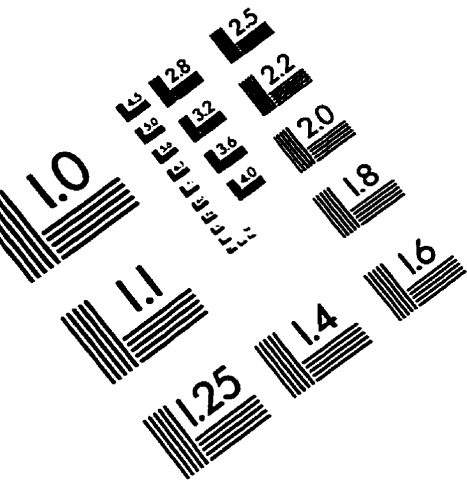
Les coefficients d'absorption de la raie  $K_{\alpha}^{Fe}$  sont les suivants : 71.1 cm<sup>2</sup>/g par lui même, 110.4 par le zinc.

Le facteur critique d'absorption (FCA) est utilisé pour permettre d'évaluer l'épaisseur critique d'absorption de la raie  $K_{\alpha}^{Fe}$  à mi-épaisseur de la lame pour une absorption de 10%. Lorsque l'absorption est nulle, le FCA est égal à 1. Dans le cas présent, le FCA est posé égal à 0.9 et l'épaisseur totale pour une absorption de 10% calculée à mi-lame (t) est calculée à l'aide de l'équation suivante dans laquelle le terme  $\rho_{éch}$  correspond à la densité de l'échantillon:

$$FCA = \exp\left(\frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{éch}^{FeK\alpha} \rho_{éch}}{2 \sin(35^\circ)}\right)$$

Le terme  $\sin(35^\circ)$  permet d'effectuer la correction pour l'inclinaison de la coupe lors des analyses. L'épaisseur critique est de 2000 nm pour une composition de 30% Fe.

# 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

