

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION ET DU BRIS DE L'INHIBITION DES
RÉACTIONS FE/ZN LORS DE LA PRODUCTION DE REVÊTEMENTS
GALVANISÉS ET GALVANISÉS-ALLIÉS

ERIC BARIL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

OCTOBRE 1999

© Eric Baril, 1999



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.

0-612-53528-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE FORMATION ET DU BRIS DE L'INHIBITION DES
RÉACTIONS FE/ZN LORS DE LA PRODUCTION DE REVÊTEMENTS
GALVANISÉS ET GALVANISÉS-ALLIÉS

Présenté par : BARIL Eric

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée pas le jury d'examen constitué de :

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., président

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

M. BÉLISLE Serge, M.Sc., membre

M. BAÏLON Jean-Paul, Ph.D., membre

Chercher n'est pas une chose
et trouver une autre, mais le
gain de la recherche, c'est la
recherche même.

Grégoire de Nysse (saint),
Homélie sur l'Ecclésiaste

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet de doctorat. En premier lieu, mon directeur de recherche, le professeur Gilles L'Espérance, qui fut un support technique indispensable, une ressource intellectuelle essentielle et un motivateur hors pairs. Je souhaite remercier également M. Serge Bélisle qui a su apporter une contribution essentielle au projet grâce à son expertise dans le domaine. De plus, il a su me faire confiance et m'a ainsi permis de joindre son équipe au Centre de technologie Noranda. Je tiens à remercier Dr. Jean-Paul Baïlon et Dr. Sylvain Turenne qui ont accepté d'être membre du jury d'examen.

Je souhaite aussi remercier le support indispensable qu'ont pu me fournir mes collègues Éric Boutin et Weimin Zhong grâce à nos longues discussions scientifiques et/ou humoristiques. L'aide indispensable et combien de fois répétée de René Veillette, Élise Campeau, Jean Claudinon, Jacques Desrochers, Gérard Guerin ne peut être passée sous silence. De même, le plaisir de travailler avec mes autres collègues et amis du (CM)² restera marqué longtemps dans ma mémoire. (ou ma thèse! ;)

Le support de mes confrères du Centre de technologie fut tout aussi indispensable. Sans l'aide du « Old Guy » (Bruce Henshaw), de René Dufresne et Robert Bouchard, ce projet ne serait pas ce qu'il est.

Ce projet a été réalisé grâce au support financier du CRSNG (Conseil de Recherche en Science Naturel et en Génie du Canada) et de Noranda, Inc. dans le cadre du programme de bourses industrielles de R&D coopératif.

Enfin...un mot...un MERCI...à Nancy, celle qui m'a supporté durant la rédaction de cette pile de papier et qui, en plus, l'a LUE en entier et a corrigé *la nombreux petit ereurs*.

RÉSUMÉ

De faibles additions d'aluminium au zinc liquide lors de la galvanisation de tôles d'acier permettent d'obtenir un arrêt ou un ralentissement des réactions de formation des intermétalliques Fe/Zn lors de l'immersion de l'acier dans le bain de zinc liquide. Il est maintenant accepté que le phénomène d'inhibition soit relié à la formation d'une couche d'interface riche en aluminium. L'effet des paramètres du procédé de galvanisation sur le phénomène d'inhibition et particulièrement sur la formation de cette couche a été étudié. Des échantillons d'acier ultra bas carbone (ULC) et libre d'éléments interstitiels (IF-Ti et IF-Ti/Nb) ont été galvanisés à l'aide d'un simulateur de galvanisation. Les coupons d'acier ont été immergés pour des durées de 1, 3,5 et 6 secondes dans des bains de zinc contenant 0,10, 0,12, 0,13, 0,16 et 0,18% Al.

Les échantillons produits ont été analysés à l'aide de techniques de dissolution sélective des différents constituants du revêtement. Ainsi, la distribution de l'aluminium a été précisément étudiée. De plus, les techniques de dissolution ont été utilisées afin de préparer des échantillons qui ont été observés en microscopie électronique à balayage et en microscopie en transmission. Des techniques, telles la spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis ou la diffraction des rayons-x à angle rasant, ont été utilisées afin de réaliser une caractérisation fine de la microstructure des revêtements.

Le couplage des résultats macroscopiques (dissolution, diffraction des rayons-x, ...) aux résultats microscopiques (MEB, MET, PEELS, Auger, ...) a conduit à une interprétation plus précise du phénomène d'inhibition.

Ainsi, l'arrêt complet des réactions Fe/Zn a été observé lorsque la teneur en aluminium est supérieure à 0,15% poids. La majorité de l'aluminium contenu dans le revêtement est située dans la couche d'interface sous la forme de la phase Fe_2Al_5 ayant une teneur significative en zinc. La morphologie de la couche montre la croissance de deux sous-

couches, ce qui suggère une croissance en deux étapes. La première étape est associée à une germination hétérogène et à la croissance rapide de colonies de cristaux de Fe_2Al_5 ayant une orientation cristallographique liée à celle des grains du substrat. Dans la seconde étape, la croissance de la couche est contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans la première sous-couche. La chimie du substrat n'affecte pas significativement la morphologie de la couche d'interface et la quantité d'aluminium dans le revêtement. Enfin, il a été observé que la réaction Fe/Al se poursuit après la sortie du bain, ce qui conduit à un appauvrissement en aluminium de la couche de zinc. Ce phénomène favorise un écart des conditions d'équilibre thermodynamique de la phase Fe_2Al_5 en présence de zinc liquide, ce qui, conséquemment, provoque la déstabilisation de la couche lors des premiers instants du recuit d'alliage.

Dans les bains contenant moins de 0,15% Al, les réactions Fe/Zn ne sont pas complètement arrêtées et les phases ζ et Γ_1 sont observées à la surface d'une phase riche en aluminium. Dans les revêtements produits dans le bain de 0,13% Al, la phase d'interface est du Fe_2Al_5 . Les cristaux de cette phase forment des colonies d'orientations similaires. La morphologie de la couche suggère que la phase Γ_1 consomme la phase Fe_2Al_5 lors de sa croissance.

Bien que la phase Fe_2Al_5 ne fut pas détectée dans les revêtements produits dans les bains de 0,10 et 0,12% Al, les analyses par spectrométrie Auger ont indiqué la présence d'une couche riche en aluminium à la surface de l'acier. La morphologie de la couche d'interface est similaire à celle des revêtements produits dans un bain de 0,13% Al. Toutefois, les analyses chimiques par dissolution sélective suggèrent que, contrairement aux revêtements produits avec 0,13% Al, les intermétalliques Fe/Zn se forment pendant l'immersion dans le zinc liquide.

Lorsque la teneur en aluminium est inférieure à 0,12% poids, les réactions Fe/Zn sont plus rapides et la formation de zones alliées localement (ZAL) est observée. Ces ZAL sont

situées aux joints de grains triples du substrat. L'effet de la composition chimique et de la taille des grains du substrat est alors très important (l'acier IF-Ti/Nb étant le plus réactif). Le modèle proposé prévoit que la germination des ZAL soit associée à la croissance de la phase Γ_1 vers la surface du substrat par la consommation de la phase riche en aluminium. Toutefois, la croissance subséquente des ZAL est liée à la nature du substrat.

Des échantillons de revêtements partiellement recuits ont aussi été étudiés à l'aide des mêmes techniques de caractérisation. Les échantillons ont été prélevés lors de la montée en température du cycle de recuit des revêtements. Deux conditions ont été retenues (0,13 et 0,16% Al) afin d'étudier le bris de l'inhibition de chaque côté du seuil d'inhibition complète des réaction Fe/Zn.

Dans le cas de revêtements produits dans le bain de 0,13% Al, la réaction de formation des ZAL démarre lors des premiers instants du recuit. Ainsi, les ZAL se forment aux joints de grains triples du substrat et se propagent le long des joints fortement désorientés.

Les revêtements produits dans le bain de 0,16% Al montrent un comportement complètement différent lors du recuit d'alliage. En effet, la comparaison des revêtements galvanisés et ceux recuits partiellement (4,5 s à 460°C), a montré que la quantité d'aluminium à l'interface diminue et, conséquemment, la teneur en aluminium de la couche riche en zinc augmente. D'autre part, les observations à la microsonde ont montré la présence de cristaux de ζ -FeZn₁₃ contenant une teneur significative en aluminium. Ces observations ont aussi indiqué une teneur importante en aluminium dans la couche riche en zinc. Dès lors, il a été proposé que l'une des premières réactions à se produire est la dissolution de la phase Fe₂Al₅ et l'enrichissement en aluminium de la couche de zinc. La formation de la phase ζ -FeZn₁₃ contribuerait à la destruction de Fe₂Al₅ et à la consommation de l'aluminium libéré par celle-ci. D'autre part, aucune ZAL n'est observée. Dans ce cas, la couche d'interface doit se dissoudre suffisamment avant que les premières ZAL se forment.

ABSTRACT

A small addition of Al in the liquid Zn bath inhibits the Fe/Zn reactions during hot dip galvanizing of steel sheets. Although it is well known that Al and Fe are tied up in an layer located at the interface between Fe and Zn, the effect of the galvanising parameters on the formation of this Al-rich interfacial layer is not. This study has been carried out to determine the effect of the galvanising parameters on the inhibition of Fe/Zn reactions and the formation of this Al-rich layer. The three substrates, galvanized using a state-of-the-art galvanizing simulator, were ultra-low-carbon (ULC) steel and interstitial-free (IF) steels stabilized with titanium and niobium (IF-Ti and IF-Ti/Nb). Samples were produced with five zinc baths containing 0.10, 0.12, 0.13, 0.16 and 0.18 wt. % Al. Immersion times of 1, 3.5 and 6 seconds were used to produce galvanised coatings

Coated samples were analysed using selective dissolution techniques so as to characterize the chemistry and the morphology of the various constituents of galvanized coatings. Therefore, the aluminium distribution in the coatings was studied in detail and the dissolution techniques were used to prepare samples for observations under scanning electron and transmission electron microscopes. Several techniques, such as electron energy lost spectroscopy of transmitted electrons and grazing angle x-ray diffraction, were used to characterize the microstructure of galvanized coatings.

The correlation between the results obtained using macroscopic (selective dissolution, x-ray diffraction,...) and microscopic (SEM, TEM, PEELS, Auger, microprobe, ...) techniques leads to a more precise understanding of the inhibition mechanisms.

Full inhibition of the Fe/Zn reactions was achieved in baths with Al content above 0.15 wt. %. The Al-rich layer is isomorphous to Fe_2Al_5 crystals and the Fe/Al ratio is close to Fe_2Al_5 with large amounts of Zn present (22-28 wt. %). The morphology of the Al-rich layer is strongly related to the Al content of the bath. Indeed, bath contents above 0.15 wt.

% show two sublayers of Fe_2Al_5 crystals making up colonies of grains of similar crystallographic orientation and directly associated to the crystallographic orientation of the steel grains. The first layer is related to the initial stage of the reaction, which consists of a heterogeneous nucleation and a rapid growth of the Fe_2Al_5 colonies. In the second stage, the growth of the interfacial layer is controlled by the solid diffusion of aluminium through the first sublayer. The layer will then grow at the interface between the steel and the first Fe_2Al_5 layer. The substrate type does not affect significantly the morphology of the Al-rich, interfacial layer or the aluminium content of the coating. It was observed that the iron/aluminium reaction continues after the exit of the zinc bath which leads to an aluminium depleted zinc overlay. This phenomenon brings the Fe/Al/Zn system out of equilibrium and induces the destruction of the Fe_2Al_5 layer during the first second of the galvannealing process.

In baths with Al contents below 0.15 wt. %, Fe/Zn reactions are not completely inhibited and, therefore, Γ_1 and ζ crystals were observed on top of the Al-rich layer. This Al-rich layer was identified as Fe_2Al_5 when the bath Al content is 0.13% Al. The layer has only one sublayer of crystals and shows colonies of grains with similar orientation. The layer morphology suggests that Γ_1 reacts and partially destroys the Fe_2Al_5 while the interfacial layer grows.

Even if Fe_2Al_5 was not observed in coatings produced with bath aluminium contents above 0.13%, Auger microscopy indicates the presence of any Al-rich interfacial layer. The morphology of the layer is similar to that of coatings produced in 0.13% Al baths. However, selective dissolution techniques reveal that Fe/Zn intermetallics grow during the immersion in the liquid zinc bath.

For bath Al contents below 0.12 wt.%, Fe/Zn reactions lead to the formation of outbursts. Outbursts were observed at triple point boundaries. Substrate chemistry and grain size have a significant effect on the amount of outbursts formed during the immersion in the

bath. The proposed model suggests that the nucleation of outbursts is related to the growth of Γ_1 crystals towards the substrate and the destruction of the Al-rich interfacial layer. The growth of the outbursts is then related to the substrate reactivity.

Partially annealed samples were studied using the same techniques as for the galvanised samples. The galvannealing process was stopped during the temperature increase of the thermal cycle. Two conditions were studied in detail (0.13 and 0.16 wt.% Al) in order to study the inhibition breakdown close to the inhibition threshold (0.15 wt.% Al).

In coatings produced in 0.13 wt.% Al baths, the outburst reaction starts at the very beginning of the galvannealing cycle. The outbursts were formed at triple point boundaries and then grew on high-angle grain boundaries.

Coatings produced in 0.16 wt.% Al baths show a different behaviour during the first seconds of the galvannealing cycle. Indeed, selective dissolution techniques showed that the aluminium content of the interfacial layer was reduced while the aluminium content of the overlay increased. Electron microprobe analyses showed that the coatings contained large amounts of ζ crystals on top of the Fe_2Al_5 layer. The microprobe analyses indicate that the aluminium content of ζ is significant and a large aluminium content was observed in the zinc overlay. Based on these observations, it was proposed that the dissolution of the Fe_2Al_5 layer was one of the first reactions that occurs which leads to the increase of aluminium content in the overlay. The nucleation and growth of ζ crystals should contribute to the destruction of Fe_2Al_5 . Outbursts were not observed in partially annealed coating produced in 0.16 wt.% Al baths.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT.....	ix
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
LISTE DES FIGURES.....	xviii
LISTE DES ANNEXES	xxx
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : SURVOL DE L'INDUSTRIE DE LA GALVANISATION.....	4
1.1 Procédés de fabrication.....	4
1.2 Utilisation des produits galvanisés.....	9
1.3 Progrès technologiques recherchés	11
CHAPITRE 2 : REVUE DE LA LITTÉRATURE	14
2.1 Phases des systèmes Fe-Zn et Fe-Zn-Al	14
2.1.1 Diagramme de phases des systèmes Fe-Zn et Fe-Zn-Al	16
2.1.1.1 Système Fe-Zn	16
2.1.1.2 Système Fe-Zn-Al	18
2.1.2 Description des phases Fe-Zn-Al.....	26
2.2 Réaction lors de la galvanisation en continue.....	29
2.2.1 Immersion dans un bain de zinc contenant de l'aluminium.....	31
2.2.1.1 Structure des revêtements galvanisés	33

2.2.1.2	Composition chimique des revêtements galvanisés.....	40
2.2.1.3	Nature et morphologie de la couche d'interface.....	44
2.2.2	Recuit d'alliage.....	49
2.2.2.1	Structure et composition chimique des revêtements galvanisés-alliés ..	49
2.3	Modélisation du bris de l'inhibition et de l'évolution microstructurale.....	53
2.3.1	Modélisation de la germination et la croissance de la couche d'interface	53
2.3.2	Modélisation du bris de l'inhibition et de l'évolution microstructurale	59
2.3.3	Modélisation de la formation des phases Fe/Zn	66
CHAPITRE 3 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE		68
3.1	Matrice expérimentale adoptée	68
3.1.1	Effet du type de substrat.....	69
3.1.2	Effet de la teneur en Fe du bain	71
3.1.3	Effets du niveau d'aluminium dans le bain, du temps d'immersion et de la chimie du substrat.....	73
3.1.4	Évolution de la microstructure lors des premières secondes du recuit	74
3.2	Simulation du procédé de galvanisation	76
3.2.1	Description du simulateur de galvanisation.....	77
3.2.2	Validation des conditions d'élaboration	78
3.3	Caractérisation des revêtements galvanisés	83
3.3.1	Dissolution des revêtements.....	83
3.3.1.1	Revêtement complet	83
3.3.1.2	Couche riche en zinc et les intermétalliques Fe/Zn.....	85
3.3.1.3	Couche riche en aluminium (couche d'interface)	86
3.3.1.4	Validation des techniques de dissolution	86
3.3.2	Caractérisation de la microstructure du revêtement	88
3.3.2.1	Préparation des échantillons	89
3.3.2.2	Diffraction des rayons-x (XRD)	93

3.3.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	95
3.3.2.4 Microsonde électronique de Castaing (EMPA)	96
3.3.2.5 Spectrométrie des électrons Auger (AES).....	97
3.3.2.6 Microscopie électronique en transmission (MET).....	98
3.3.2.7 Spectrométrie des rayons-x (EDS) en microscopie en transmission analytique.....	100
3.3.2.8 Spectrométrie des électrons transmis (EELS)	102
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	105
4.1 Effet de la teneur en Fe du bain sur les réactions de galvanisation	106
4.2 Influence des paramètres du procédé sur les caractéristiques des revêtements galvanisés	112
4.2.1 Microstructure des revêtements galvanisés et l'inhibition des réactions Fe/Zn.....	113
4.2.1.1 Galvanisation dans un bain de 0,10% Al	116
4.2.1.2 Galvanisation dans des bains de 0,12% et 0,13% Al	126
4.2.1.3 Galvanisation dans un bain de 0,16% Al	136
4.2.1.4 Galvanisation dans un bain de 0,18% Al	137
4.2.2 Distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés	140
4.2.2.1 Revêtements produits avec 0,16 à 0,18% Al effectif dans le bain.....	141
4.2.2.2 Revêtements produits avec 0,13% Al effectif dans le bain.....	149
4.2.2.3 Revêtements produits entre 0,10 et 0,12% Al effectif dans le bain...	151
4.2.3 Propriétés de la couche d'interface	156
4.2.3.1 Morphologie de la couche d'interface	157
4.2.3.2 Chimie et structure cristalline de la couche d'interface	173
4.3 Évolution de la microstructure des revêtements lors du recuit d'alliage.....	194
4.3.1 Distribution de l'aluminium dans les revêtements partiellement recuits	199
4.3.2 Microstructure des revêtements partiellement recuits	204

4.3.3	Distribution fine de l'aluminium dans la microstructure du revêtement recuit	207
4.3.4	Nature de la couche riche en aluminium des revêtements partiellement recuits.....	211
4.3.5	Morphologie de la couche riche en aluminium des revêtements partiellement recuits	215
CHAPITRE 5 : DISCUSSION ET SYNTHÈSE DES RÉSULTATS.....		223
5.1	Inhibition des réactions lors de la galvanisation	223
5.1.1	Bains de 0,16 et 0,18% Al.....	225
5.1.2	Bains de 0,12 et 0,13% Al.....	239
5.1.3	Bain de 0,10% Al	245
5.2	Bris d'inhibition lors des premiers instants du recuit	249
5.2.1	Recuit d'un revêtement produit dans un bain de 0,13% Al	249
5.2.2	Recuit d'un revêtement produit dans un bain de 0,16% Al	250
CONCLUSION.....		253
RÉFÉRENCES		258

LISTE DES TABLEAUX

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Tableau 1.1 : Classement des différents types de revêtement en fonction des critères de production (1-meilleur et 6-pire)	9
Tableau 1.2 : Étapes du procédé de galvanisation impliquées dans la fabrication de différents produits	11
Tableau 1.3 : Progrès technologiques recherchés par Nippon Steel.....	12
Tableau 2.1 : Composition des phases Fe-Zn-Al publiées	22
Tableau 2.2 : Paramètres de maille de la phase Fe ₂ Al ₅	28
Tableau 2.3 : Caractéristiques cristallines des phases Fe-Zn et Fe-Zn-Al	29
Tableau 2.4 : Effet de la température du bain et du niveau de Al sur la structure des revêtements galvanisés.....	39
Tableau 2.5 : Teneur en Al des couches d'interface et de zinc en fonction de la teneur en Al du bain de galvanisation.....	41
Tableau 2.6 : Composition chimique des phases de la couche d'interface	48
Tableau 2.7 : Constante de croissance de la couche inhibitrice (g ² /m ⁴ /s).....	54
Tableau 3.1 : Composition chimique des aciers (% poids)	71
Tableau 3.2 : Matrice expérimentale pour l'évaluation de l'effet de la teneur en Fe du bain de galvanisation.....	72
Tableau 3.3 : Composition chimique des bains de galvanisation.....	82
Tableau 3.4 : Évaluation du facteur k _{Al-Fe} à l'aide des intensités nettes de Fe et Al	102
Tableau 3.5 : Évaluation du facteur k _{Zn-Fe} à l'aide des intensités nettes de Fe et Zn	103

Tableau 4.1 : Composition chimique des cristaux qui couvrent la surface de l'acier des revêtements produits dans un bain de 0,13%Al.....	127
Tableau 4.2 : Résumé des observations sur la microstructure des revêtements galvanisés et l'inhibition des réactions Fe/Zn	139
Tableau 4.3 : Résumé des observations sur la distribution de l'Al dans les revêtements galvanisés	155
Tableau 4.4 : Données de diffraction des rayons-x sur la couche d'interface.....	175
Tableau 4.5 : Composition chimique moyenne des couches d'interface	178
Tableau 4.6 : Composition chimique des grains de la couche d'interface mesurée par spectrométrie EDS en MET	183
Tableau 4.7 : Résumé des observations sur la morphologie, la cristallographie et la composition chimique de la couche d'interface	193
Tableau 4.8 : Microstructure des revêtements partiellement recuit (Boutin, 1997).....	197
Tableau 4.9 : Échantillons partiellement recuits sélectionnés pour l'étude du bris de l'inhibition.....	199
Tableau 5.1 : Coefficient de diffusion à l'état solide du Fe et de Al dans la couche d'interface.....	233
Tableau 5.2 : Temps requis pour consommer l'aluminium du revêtement galvanisé lors de sa solidification	236

LISTE DES FIGURES

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Figure 1.1 : Schéma du procédé de galvanisation à chaud en continu	6
Figure 1.2 : Paramètres du procédé de galvanisation à chaud	7
Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982)	17
Figure 2.2 : Isotherme à 450°C du système Fe-Al-Zn (Chen <i>et al.</i> , 1990)	20
Figure 2.3 : Zone de métastabilité sur l'isotherme à 450°C du système Fe-Al-Zn (Perrot <i>et al.</i> , 1992)	21
Figure 2.4 : Isothermes à 450°C du système Fe-Al-Zn (a) Métastable (b) Équilibre (Perrot <i>et al.</i> , 1992)	22
Figure 2.5 : Coin riche en zinc de l'isotherme calculé pour 450°C (Perrot <i>et al.</i> , 1992)	24
Figure 2.6 : Coin riche en zinc de l'isotherme calculé à 460°C (Tang <i>et al.</i> , 1995).....	25
Figure 2.7 : Surface de solubilité du fer et de l'aluminium dans le zinc liquide en fonction de la température (Tang <i>et al.</i> , 1995)	25
Figure 2.8 : Effet de la température et de la teneur en Al (% poids) sur la durée de l'inhibition lors de l'immersion dans le zinc liquide (Horstmann, 1978).....	32
Figure 2.9 : Effet de la température de recuit et de la teneur en Al dans le bain sur le temps nécessaire au bris de l'inhibition lors du recuit (Kanamaru et Nakayama, 1995)	32
Figure 2.10 : Microstructure typique des revêtements galvanisés-alliés	34
Figure 2.11 : Microstructure typique d'une zone alliée localement (ZAL).....	34
Figure 2.12 : Teneur critique en Al nécessaire à l'inhibition en fonction de la température (Horstmann, 1978).....	35

Figure 2.13 : Effet du temps d'immersion et du niveau de Al sur la quantité d'Al dans la couche d'interface (Isobe, 1992).....	42
Figure 2.14 : Effet du temps d'immersion et du niveau de Al sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997).....	42
Figure 2.15 : Effet de la température de la tôle à l'immersion sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997).....	43
Figure 2.16 : Effet des conditions hydrodynamiques sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997)	43
Figure 2.17 : Microstructure typique de la couche inhibitrice après dissolution du zinc, revêtement obtenu après 3 secondes d'immersion dans un bain saturé en Fe ayant une teneur de 0,19% Al (Tang et Adam, 1993).....	46
Figure 2.18 : Relations temps-température-microstructure pour l'acier DQSK (calmé à l'aluminium) (a) 0,10 et (b) 0,15 % poids Al (Jordan et Marder, 1994), les nombres soulignés représentent la teneur Fe (% poids) de revêtement alors que les autres nombres représentent l'épaisseur de la phase Γ en μm	51
Figure 2.19 : Relations temps-température-microstructure pour l'acier IF-Ti (a) 0,10 et (b) 0,15 % poids Al (Jordan et Marder, 1994), les nombres soulignés représentent la teneur Fe (% poids) de revêtement alors que les autres nombres représentent l'épaisseur de la phase Γ en μm	52
Figure 2.20 : Effet de la teneur en Al du bain et du type de substrat sur le bris d'inhibition (Arai <i>et al.</i> , 1992).....	52
Figure 2.21 : Mécanisme de formation et croissance des colonies de grains de Fe_2Al_5 à la surface des grains du substrat (Guttmann <i>et al.</i> , 1995)	55
Figure 2.22 : Solubilité du Fe dans le zinc liquide à l'état stable et métastable (Leprêtre <i>et al.</i> , 1998).....	56
Figure 2.23 : Mécanisme de formation de la couche d'interface (précipitation isotherme) (Leprêtre <i>et al.</i> , 1998)	56

Figure 2.24 : Mécanisme de formation des ZAL aux joints de grains du substrat (Guttmann <i>et al.</i> , 1995).....	61
Figure 2.25 : Parcours de diffusion pour le système Fe-Zn-Al à 450°C. Parcours (2) et (3) selon le modèle de diminution de la concentration en Al (Guttmann <i>et al.</i> , 1994).....	63
Figure 2.26 : Parcours de diffusion représentant l'évolution de la microstructure des revêtements galvanisés (Leprêtre <i>et al.</i> , 1998).....	63
Figure 2.27 : Modèle phénoménologique de formation et de destruction de la couche inhibitrice (Lin <i>et al.</i> , 1995).....	65
Figure 2.28 : Modèle de la séquence de formation des phases Fe/Zn (Simard <i>et al.</i> , 1993).....	66
Figure 3.1 : Matrice expérimentale pour l'étude de l'effet du niveau d'aluminium dans le bain, du temps d'immersion et de la chimie du substrat	74
Figure 3.2 : Profil thermique lors de la production de revêtements galvanisés-alliés – Zone d'échantillonnage pour l'étude du bris de l'inhibition.....	75
Figure 3.3 : Simulateur de galvanisation de Noranda.....	76
Figure 3.4 : Points de validation du profil thermique des échantillons galvanisés et galvanisés-alliés	78
Figure 3.5 : Profils thermiques pour les trois types d'acier utilisés.....	79
Figure 3.6 : Précision de la reproduction des profils thermiques à l'aide du simulateur de galvanisation.....	80
Figure 3.7 : Reproductibilité de l'essuyage (poids du revêtement)	81
Figure 3.8 : Reproductibilité de l'essuyage d'un côté à l'autre de l'échantillon (écart entre côté A et côté B normalisé par la valeur moyenne du revêtement).....	81
Figure 3.9 : Cellule de dissolution des revêtements	84

Figure 3.10 : Reproductibilité des différentes techniques de dissolution des revêtements complets : (a) teneur en Fe, (b) teneur en Al, et (c) poids du revêtement	87
Figure 3.11 : Reproductibilité de la technique de dissolution par étapes, (a) Poids du revêtement et (b) teneur en Al	88
Figure 3.12 : Technique d'observation, par dissolution sélective, de la corrélation entre la morphologie des intermétalliques Fe/Zn (à gauche), celle de la couche d'interface (au centre) et la microstructure du substrat (à droite)	92
Figure 3.13 : Schéma d'un diffractomètre rayons X.....	94
Figure 4.1 : Effet des niveaux de fer et d'aluminium dans le bain sur la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés	107
Figure 4.2 : Effet des niveaux de fer et d'aluminium dans le bain sur la teneur en fer des revêtements galvanisés	107
Figure 4.3 : Effet du niveau de saturation et du niveau d'aluminium sur le rapport Fe/Al des revêtements galvanisés.....	108
Figure 4.4 : Microstructure des revêtements produits dans les bains : (a) 0,12% Al et 0,0244 Fe, (b) 0,12% Al et 0,0349% Fe, (c) 0,17% Al et 0,0119% Fe, et (d) 0,16% Al et Fe 0,0307% Fe	109
Figure 4.5 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la teneur en fer des revêtements galvanisés	114
Figure 4.6 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur le rapport Fe/Al des revêtements galvanisés	115
Figure 4.7 : Effet de la teneur en aluminium du bain et de la nature du substrat sur la microstructure, en coupe transversale, des revêtements galvanisés. – Immersion : 3,5 secondes.....	117

- Figure 4.8 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Immersion : 3,5 secondes – Substrat : ULC. 118
- Figure 4.9 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la microstructure des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Refroidissement : azote gazeux 120
- Figure 4.10 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la microstructure des revêtements galvanisés. – Substrat : IF-Ti/Nb – Refroidissement : azote gazeux 120
- Figure 4.11 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution de la couche riche en zinc (HNO_3 fumant) d'un revêtement galvanisé. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC 121
- Figure 4.12 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution de la couche riche en zinc (HNO_3 fumant) d'un revêtement galvanisé. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC 121
- Figure 4.13 : Spectre Auger de la surface d'une discontinuité de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes..... 122
- Figure 4.14 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Bain : 0,13% Al 127
- Figure 4.15 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. Bain : 0,12% Al..... 128
- Figure 4.16 : Spectre Auger de la couche de cristaux qui couvrent la surface de l'acier dans la région 2 (voir fig. 4.15). – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes..... 129
- Figure 4.17 : Spectre Auger de la couche de cristaux qui couvrent la surface de l'acier dans la région 1 (voir fig. 4.15). – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes..... 129

- Figure 4.18 : Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. –
Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC 131
- Figure 4.19 : Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. –
Bain : 0,13% Al – Substrat : ULC 132
- Figure 4.20 : Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. –
Bain : 0,13% Al – Immersion : 1 seconde..... 133
- Figure 4.21 : Effet du refroidissement sur la présence de ζ dans les revêtements galvanisés. – Substrat: IF-Ti/Nb – Bain : 0,16% Al – Immersion : 6 secondes – Refroidissement (a) Azote gazeux et (b) Azote liquide 138
- Figure 4.22 : Microstructure en vue plane du revêtement produit dans un bain de 0,16% Al, pour une immersion de 3,5 secondes et avec le substrat de type ULC, après les dissolutions sélectives qui révèlent (1) les intermétalliques Fe/Zn (HCl 5% vol. + 1% de hexaméthylènetétramine) et (2) la couche d'interface (HNO₃ fumant). 138
- Figure 4.23 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés..... 142
- Figure 4.24 : Comparaison entre la quantité d'Al dans la couche d'interface, mesurée pour l'acier ULC, et les différents résultats rapportés dans la littérature (Toussaint, 1997; Isobe, 1992)..... 144
- Figure 4.25 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la teneur en aluminium (% poids) de la couche riche en zinc 146
- Figure 4.26 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la quantité d'aluminium dans la couche

d'interface telle que mesurée (symboles pleins) et évaluée théoriquement (symboles vides)	146
Figure 4.27 : Effet de la nature du substrat sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc.....	153
Figure 4.28 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc	154
Figure 4.29 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc, à basse teneur en Fe dans les revêtements	154
Figure 4.30 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bain : (a) 0,10, (b) 0,12, (c) 0,13, (d) 0,16, et (e) 0,18% Al.....	158
Figure 4.31 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur les deux types de morphologies de la face supérieure de la couche d'interface formées dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes	160
Figure 4.32 : Effet du temps d'immersion sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Bain : 0,18% Al	161
Figure 4.33 : Effet de la nature du substrat sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Bain : 0,18% Al – Immersion : 3,5 secondes – Substrat : (a) ULC, (b) IF-Ti, et (c) IF-Ti/Nb.....	162
Figure 4.34 : Relation entre la morphologie de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés et les grains ferritiques du substrat d'acier. – Substrat : ULC – Bain : 0,18% Al – Immersion 3,5 secondes – (a)	

- couche d'interface, (b) surface du substrat après dissolution de la couche d'interface et (c) surface du substrat après l'attaque métallographique au Nital..... 164
- Figure 4.35 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de chacun des côtés de la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion 3,5 secondes – Répliques d'extraction au MEB-FEG..... 165
- Figure 4.36 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur l'organisation en colonies de grains d'orientations cristallines similaires dans la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Répliques d'extraction au MET 166
- Figure 4.37 : Schémas de la couche d'interface formée dans des bains de (a) 0,18, (b) 0,16, et (c) 0,13 % Al et moins 169
- Figure 4.38 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bain : (a) 0,13, (b) 0,12, et (c) 0,10 % Al. 171
- Figure 4.39 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution du zinc pur et après la dissolution des intermétalliques Fe/Zn. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti..... 172
- Figure 4.40 : Clichés de diffraction des rayons-x obtenus en mode d'illumination parallèle sur des échantillons de couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Bains : 0,13, 0,16 et 0,18% Al – Immersion : 6 secondes 174
- Figure 4.41 : Configuration en mode d'illumination parallèle et relation angulaire entre le faisceau incident et les plans (200) et (513); γ représente l'angle d'incidence, θ est l'angle de Bragg et ϕ l'angle entre les plans (200) et (513)..... 176

- Figure 4.42 : Cartes de distribution du Fe, Al et Zn dans la région de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes 179
- Figure 4.43 : Cartes de la distribution du rapport Fe/Al dans la région de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes 180
- Figure 4.44 : Profils de composition chimique de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bains : (a) 0,18, (b) 0,16, et (c) 0,13 % Al..... 181
- Figure 4.45 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,16% Al – Substrat : IF-Ti/Nb – Immersion : 1 seconde 187
- Figure 4.46 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,13% Al – Substrat : IF-Ti/Nb – Immersion : 6 secondes 187
- Figure 4.47 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé avant décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes..... 189
- Figure 4.48 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après 10 secondes de décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes 189
- Figure 4.49 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après 40 secondes de décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes 190
- Figure 4.50 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé avant décapage. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes..... 192

Figure 4.51 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après décapage. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.....	192
Figure 4.52 : Effet de la teneur en Al du bain sur le diagramme (Fe-T-T) des conditions pour produire des revêtements galvanisés-alliés qui contiennent entre 8,5 et 11% Fe sur l'acier ULC	195
Figure 4.53 : Effet de la nuance d'acier les diagrammes (Fe-T-T) des conditions pour produire des revêtements galvanisés-alliés qui contiennent entre 8,5 et 11% Fe à partir d'un bain de (a) 0,13 et (b) 0,16% poids en Al	195
Figure 4.54 : Comparaison de la teneur en aluminium des revêtements galvanisés et partiellement alliés	200
Figure 4.55 : Comparaison de la teneur en fer des revêtements galvanisés et partiellement alliés	200
Figure 4.56 : Comparaison du rapport Fe/Al des revêtements galvanisés et partiellement alliés	201
Figure 4.57 : Comparaison de la teneur en aluminium de la couche d'interface des revêtements galvanisés et partiellement alliés.....	202
Figure 4.58 : Comparaison de la teneur en aluminium de la couche riche en zinc des revêtements galvanisés et partiellement alliés.....	203
Figure 4.59 : Comparaison de la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés et partiellement alliés	204
Figure 4.60 : Microstructure des revêtements partiellement recuit sélectionnés vue sur des coupes transversales	205
Figure 4.61 : Microstructure des revêtements partiellement recuit sélectionnés vue sur des coupes plane après dissolution sélective de la couche de zinc	206
Figure 4.62 : Carte de distribution de (a) Zn, (b) Al et (c) Fe dans un revêtement partiellement recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti	207

Figure 4.63 : Profils de concentration en Fe et en Al dans un revêtement partiellement recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti	209
Figure 4.64 : Profils de concentration en Fe et en Al dans un revêtement non-recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti	210
Figure 4.65 : Cliché de diffraction des rayons-x, en illumination parallèle, de la couche d'interface d'un revêtement produit sur l'acier ULC dans le bain de 0,16% Al, en comparaison avec le revêtement non-recuit et un standard de Fe_2Al_5 en poudre	212
Figure 4.66 : Morphologie de la couche d'interface de l'échantillon partiellement recuit (4 s @ 460°C) produit à partir d'un acier IF-Ti et d'un bain de 0,13% Al	214
Figure 4.67 : Spectre Auger de la surface, avant décapage, de la couche d'interface d'un revêtement partiellement recuit (zone A) – Bain : 0,13% Al – Substrat : IF-Ti – Recuit 4 s@ 460°C.....	214
Figure 4.68 : Spectre Auger de la surface, avant décapage, d'une discontinuité (zone B) de la couche d'interface d'un revêtement partiellement recuit – Bain : 0,13% Al –Substrat : IF-Ti – Recuit 4 s@ 460°C	215
Figure 4.69 : Morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a) non-recuit et (b) partiellement recuit (4 s@ 460°C) – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,13% Al.....	216
Figure 4.70 : Morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a) non-recuit et (b) partiellement recuit (4,5 s@ 460°C) – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,16% Al	217
Figure 4.71 : Détails de la morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a1 et a2) non-recuit et (b) partiellement recuit (4,5 s@ 460°C) – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,16% Al	218

Figure 4.72 : Corrélations entre la distribution des intermétalliques Fe/Zn et la morphologie de la couche d'interface riche en Al – Bain : 0,16% Al ...	219
Figure 4.73 : Détails de la morphologie des phases Fe/Zn et Fe/Al à l'interface du revêtement partiellement recuit produit à partir du substrat IF-Ti et du bain de 0,16% Al.....	220
Figure 4.74 : Morphologie de la couche d'interface dans le voisinage d'une ZAL.....	221
Figure 5.1 : Schéma des étapes importantes du procédé de galvanisation et correspondance entre le (a) simulateur et le (b) procédé réel.....	224
Figure 5.2 : Chemin thermique subit par la tôle lors de la galvanisation.....	224
Figure 5.3 : Schémas de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant entre 0,16 et 0,18% Al.....	226
Figure 5.4 : Schéma des mécanismes de précipitation lors de la solidification finale du revêtement.....	238
Figure 5.5 : Schémas de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant entre 0,12 et 0,13% Al.....	241
Figure 5.6 : Schémas de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant 0,10% Al.....	248
Figure 5.7 : Schémas de l'évolution de la microstructure du revêtement lors des premiers instant du recuit d'alliage des revêtement produits dans des bains de 0,13 et 0,16% Al.....	252

LISTE DES ANNEXES

<i>Numéro</i>	<i>Page</i>
Annexe I : Caractéristiques des substrats étudiés	268
Annexe II : Composition chimique des revêtements étudiés	273
Annexe III : Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet	282
Annexe IV : Effect of Process Parameters on Inhibition Breakdown Mechanisms during Hot Dip Galvannealing.....	299

INTRODUCTION

À la fin de la deuxième guerre mondiale, les efforts de reconstruction ont conduit à de nouvelles mœurs et de nouveaux besoins et à un accroissement important de l'industrie des biens de consommation, de l'automobile et des grands projets d'infrastructures industriels et de transports. Ces développements ont généré une demande accrue pour des matériaux bon marché qui présentaient d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance contre la corrosion.

Le recyclage de l'industrie de l'acier, développée pour des fins militaires, s'avérait un choix simple et peu coûteux. Ainsi l'acier devenait le matériau de prédilection pour la construction des bases de la société industrielle moderne. Il ne restait plus qu'à améliorer les propriétés du matériau afin de le rendre résistant à la corrosion. La protection galvanique à l'aide d'un revêtement sacrificiel s'avérait la solution la plus simple à réaliser à l'intérieur du procédé de fabrication

Depuis bientôt cinquante ans, les efforts en recherche et développement dans le domaine de la galvanisation sont nombreux et répétés. Ces travaux ont conduit au développement de nombreux procédés d'applications des revêtements de zinc sur des substrats d'acier. L'étude des propriétés mécaniques et physiques de ces revêtements a conduit à une compréhension précise des relations entre les réactions Fe/Zn, la microstructure et ces propriétés. De plus, ces études ont conduit à un très haut niveau de contrôle des procédés de fabrication.

L'une des caractéristiques importantes du procédé de galvanisation à chaud (ou par immersion dans le zinc liquide) est l'utilisation de l'aluminium en solution dans le zinc liquide. Le rôle de l'aluminium est de contrôler les réactions entre l'acier et le zinc lors de l'immersion, l'essuyage et la solidification du revêtement de zinc. En effet, il a été constaté que l'aluminium peut jouer le rôle d'inhibiteur des réactions entre le Fe et le Zn.

Le contrôle de ces réactions est primordial dans l'obtention d'un revêtement brillant et ductile. L'élimination de la formation d'intermétalliques Fe/Zn fragiles à la surface de l'acier permet de réduire significativement les problèmes d'écaillage du revêtement. De plus, l'obtention d'un revêtement liquide à la sortie du bain permet un meilleur contrôle de l'épaisseur de celui-ci par l'utilisation de jets d'air ou d'azote.

Toutefois, la présence d'aluminium dans le procédé conduit à deux limitations importantes : (1) la formation de matte flottante qui peut nuire à la qualité du revêtement et (2) l'inhibition des réactions Fe/Zn qui nécessite une puissance accrue lors du recuit d'alliage (« Galvanneal »).

Les mattes flottantes proviennent des réactions entre le fer dissous de la tôle d'acier et l'aluminium ainsi que de la formation de peaux d'oxyde à la surface du bain. Les mattes flottantes constituent une perte importante de l'aluminium dans le procédé.

D'autre part, les revêtements galvanisés et alliés représentent une gamme de produits fortement utilisés dans l'industrie automobile pour sa résistance à la corrosion, sa facilité à être peinturé et sa bonne soudabilité. Ces revêtements sont produits à partir d'un revêtement galvanisé qui est recuit en continu afin de former un revêtement constitué d'intermétalliques Fe/Zn. Toutefois, la présence d'aluminium réduit la cinétique des réactions Fe/Zn. Afin de contrecarrer ce mécanisme d'inhibition, une plus haute puissance de chauffe est nécessaire.

Dans le but de contrôler le procédé, la compréhension des mécanismes de formation des intermétalliques Fe/Al et Fe/Zn lors de la galvanisation en continu est importante. La détermination des réactions de consommation de aluminium est particulièrement importante. La compréhension des mécanismes d'inhibition des réactions Fe/Zn et le bris de cette inhibition est également importante afin de déterminer l'impact de l'aluminium sur les mécanismes de recuit des revêtements. L'un des objectifs industriels des plus actuels

est d'optimiser les teneurs en Al des bain de galvanisation afin d'augmenter la productivité du procédé ainsi que la qualité des produits.

Cette thèse de doctorat présente, aux chapitres 1 et 2, l'état actuel des connaissances dans le domaine des réactions entre le fer, le zinc et l'aluminium. De nombreuses publications et recherches dans ce domaine ont certainement permis d'augmenter considérablement les connaissances actuelles mais plusieurs aspects sont à éclaircir.

Le programme de recherche de ce doctorat, présenté au troisième chapitre, vise à approfondir la compréhension des mécanismes d'inhibition des réactions Fe/Zn lors de l'immersion et des premiers instants du recuit d'alliage. Pour ce faire, le simulateur de galvanisation du Centre de technologie Noranda a été utilisé. Une matrice expérimentale contenant plus de cinquante conditions différentes a été utilisée. Les revêtements produits dans ces conditions ont été caractérisés à l'aide de techniques macro- et microscopiques afin de déterminer les caractéristiques importantes telles la morphologie des phases et leur composition chimique, la distribution de l'aluminium dans le revêtement, etc.

Enfin les quatrième et cinquième chapitres présentent et discutent des résultats obtenus dans le cadre de ce programme expérimental et des travaux de caractérisation subséquents. D'ailleurs, les principaux résultats ont été présentés dans deux publications : (1) « Effect of Process Parameters on Inhibition Breakdown Mechanisms during Hot Dip Galvannealing » présenté à *Galvatech '98* (Septembre 1999, Tokyo, Japon) et publié dans les comptes-rendus de *Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ)* et (2) « Studies of the Morphology of the Al-rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet » publié dans *Materials and Metallurgical Transactions A* du mois de mars 1999. Ces derniers chapitres reprennent donc le contenu de ces publications et présentent une revue critique des résultats afin de préciser les bases d'un modèle cinétique de l'évolution microstructurale lors de l'immersion, l'essuyage et les premiers instants du recuit d'alliage.

SURVOL DE L'INDUSTRIE DE LA GALVANISATION

Les procédés, les utilisations et les demandes de l'industrie

Depuis les dix dernières années, environ 100 nouvelles lignes de production de produits galvanisés ont été construites. Pour répondre à la demande croissante d'une industrie automobile grandissante, certaines de ces lignes offrent des capacités de production de plus de 500 000 tonnes par année. Des améliorations majeures ont été apportées aux deux principaux procédés de fabrication: l'électro galvanisation (EG) et la galvanisation continue à chaud (GC). Que se soient l'utilisation des fournaises à induction (GC), la gestion des bains de Zn liquide (GC), l'utilisation de cellules à haut rendement (EG) et le contrôle de qualité en continu, les nouvelles technologies ont des buts communs: l'augmentation de la productivité, la diversification et l'amélioration de la qualité des produits. Bien que ces deux procédés présentent des intérêts industriels et commerciaux non négligeables, ce chapitre portera particulièrement sur la galvanisation à chaud.

1.1 Procédés de fabrication

Par le passé, les techniques utilisées afin d'appliquer un revêtement de zinc sur des produits d'acier étaient relativement simples. Après la mise en forme et l'assemblage, les structures à galvaniser étaient trempées dans un bain de zinc liquide ou une solution d'électrolyse. Ces techniques rudimentaires permettaient d'obtenir un revêtement de zinc protecteur à la surface de l'acier. Toutefois, la complexité des structures pouvait limiter la continuité du film et réduire considérablement la résistance à la corrosion. De plus, ces techniques s'avéraient, dans bien des cas, lentes et difficiles à contrôler. De plus, les bains

de galvanisation étaient sujets à la contamination et la qualité des produits était difficile à maintenir. Dans le but de répondre aux impératifs de la production de masse, la galvanisation à façon fut rapidement délaissée au profit de la galvanisation en continu. Cependant, la galvanisation à façon apparaît être, dans certaines applications critiques (poteaux, lampadaires, rampes de protection, ...), la seule technique pour offrir une protection efficace contre la corrosion sur des pièces de grandes dimensions et ce à un coût relativement peu élevé.

La galvanisation en continu permet d'obtenir des tôles galvanisées qui sont mises en forme et assemblées ultérieurement. Cette technique offrent plusieurs avantages:

- Réduit la complexité des structures à recouvrir;
- Permet l'uniformisation de la production;
- Améliore la qualité des revêtements;
- Permet l'intégration du procédé de galvanisation chez le producteur de tôle;
- Augmente la productivité.

Toutefois, un contrôle précis des propriétés mécaniques du revêtement est nécessaire afin de permettre la mise en forme des tôles revêtues. En effet, les contraintes imposées au revêtement lors de l'emboutissage, du pliage et des autres techniques de mise en forme peuvent détruire celui-ci, réduire sa résistance à la corrosion et ses qualités esthétiques. De plus, le revêtement doit offrir des caractéristiques qui n'étaient pas recherchées lors de la galvanisation à façon:

- Résistance mécanique (particulièrement au cisaillement);
- Soudabilité.
- Peinturabilité

Deux procédés sont disponibles afin de réaliser la galvanisation en continu: l'électro-galvanisation et la galvanisation à chaud. Depuis plus de dix ans, ces procédés sont en continuelle amélioration. Toutefois, des coûts de production plus faibles associés à une productivité plus élevée ont favorisé le développement rapide de la galvanisation à chaud. Les améliorations majeures apportées à ce procédé ont permis d'augmenter la qualité des revêtements à un niveau similaire aux revêtements obtenus par électro-galvanisation. De plus, l'ajout d'équipement pour réaliser les traitements de recristallisation du substrat en continu a donné un avantage concurrentiel important à la galvanisation à chaud (Seumitsu, 1995; Ichida, 1995). Maintenant, la production mondiale annuelle se chiffre à plus de 56 millions de tonnes pour la galvanisation à chaud comparativement à 19 millions de tonnes pour l'électro-galvanisation.

Galvanisation à chaud

Le principe à la base de ce procédé est relativement simple. Il consiste à tremper le substrat dans un bain de zinc liquide. La figure 1.1 illustre les étapes du procédé. Ces étapes peuvent être divisées en trois groupes: les pré-traitements, la galvanisation et les post-traitements.

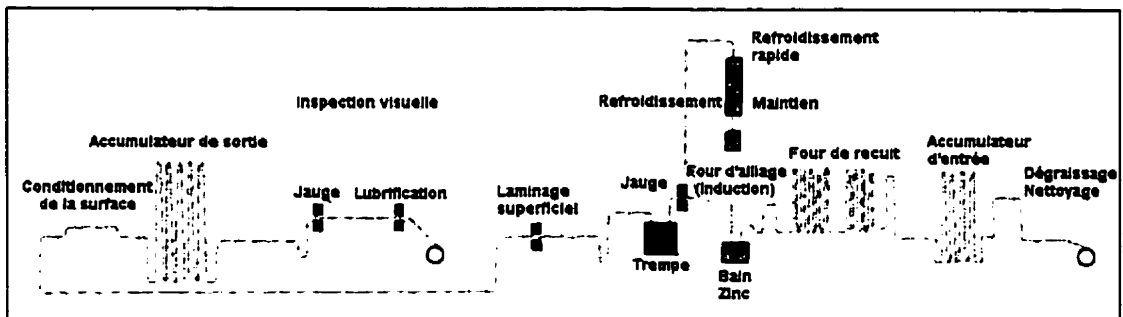


Figure 1.1: Schéma du procédé de galvanisation à chaud en continu.

Sur une ligne de production intégrée moderne, les pré-traitements incluent: le nettoyage de la tôle, le conditionnement de la surface (réduction des oxydes, finition de la surface, etc.), et la recristallisation de la tôle d'acier. Les post-traitements servent à préparer le revêtement pour son utilisation finale. Ils peuvent consister en: traitement mécanique de la surface (laminage superficiel, conditionnement du fini de surface, etc.), conditionnement pour la peinture et la résistance à la corrosion (traitement au chromate) et la lubrification de la tôle. Enfin, l'étape primordiale du procédé est la galvanisation. La figure 1.2 montre les détails de cette portion du procédé. Les variables importantes du procédé, autres que le substrat, sont situées dans cette zone. De plus, les progrès technologiques récents ont été réalisés dans cette région.

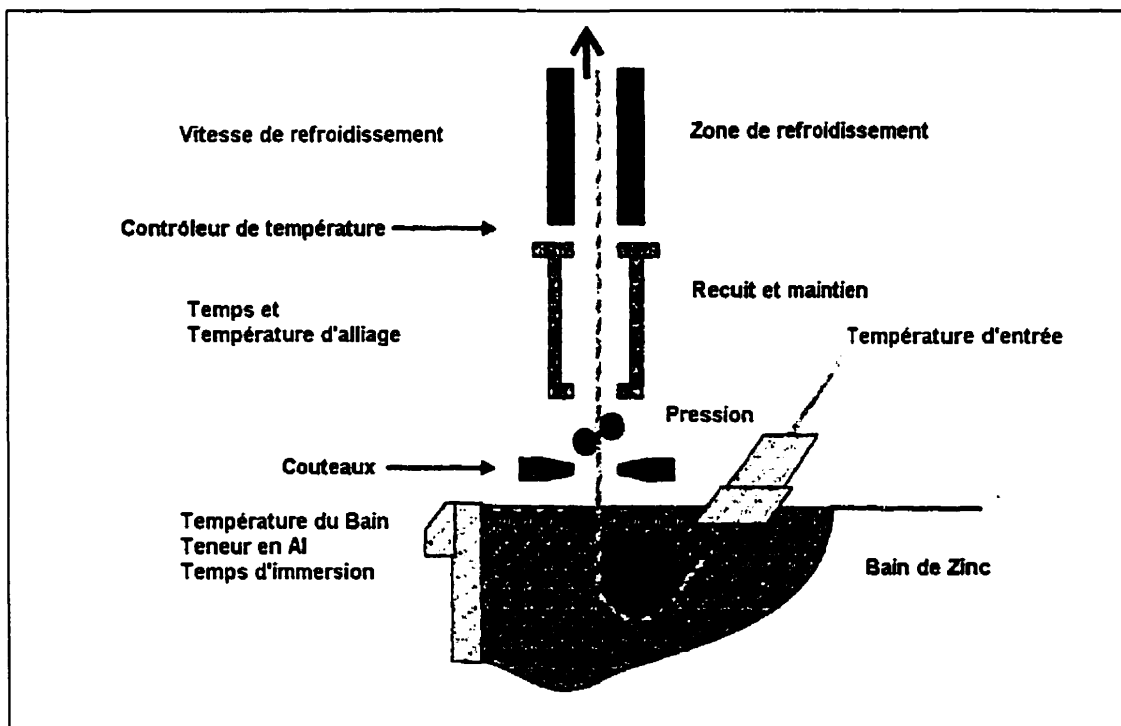


Figure 1.2: Paramètres du procédé de galvanisation à chaud.

Ce sont les quatre sections (bain, couteaux, recuit, refroidissement) de cette étape qui contrôlent la vitesse de production, la formabilité et l'esthétique du revêtement.

1) Bain

- Le substrat passe sous un rouleau immergé dans un bain de zinc liquide.
- L'aluminium est ajouté au bain afin d'inhiber les réactions entre le substrat de Fe et le Zn et ainsi éviter la formation d'intermétalliques.
- Le contrôle précis des bains de galvanisation afin de réduire la quantité de particules en suspension ("dross") a conduit à une production de meilleure qualité avec une productivité accrue.
- Le développement microstructural dépend directement du niveau d'Al dans le bain. De plus, le niveau de Al détermine la durée de l'inhibition et l'apport énergétique nécessaire pour la détruire lors du recuit d'alliage.
- La température du bain détermine, en partie, la réactivité.

2) Couteaux

- Les buses qui projettent, à haute vitesse, de l'air comprimé permettent de contrôler l'épaisseur du revêtement.
- Le développement de nouvelles technologies, telle des couteaux à pression et débit élevés, a augmenté considérablement la productivité des lignes et l'uniformité des revêtements.
- L'épaisseur du revêtement a un impact important sur la formabilité, la résistance à la corrosion et la soudabilité des tôles.

3) Recuit

- La fournaise de recuit permet de créer un alliage entre le substrat et le revêtement de zinc.
- La température et le temps déterminent la vitesse de réaction entre le Fe et Zn, le niveau d'alliage et les phases présentes dans le revêtement.
- L'utilisation de fournaises à induction a augmenté la productivité des lignes de production par un accroissement important des vitesses de montée en température.
- L'organisation des phases du revêtement et le niveau d'alliage ont un effet direct sur les propriétés mécaniques (notamment la formabilité et le coefficient de frottement), la soudabilité, la peinturabilité et l'aspect du revêtement.
- L'utilisation de cette section est facultative puisque certaines applications nécessiteront des revêtements de zinc pur (non allié).

4) Refroidissement

- Cette zone permet de réduire rapidement la température de la tôle sous le seuil de réactivité.
- La réduction rapide de la température limite la croissance des phases et permet de maintenir la microstructure développée lors du recuit d'alliage.

1.2 Utilisation des produits galvanisés

L'utilisation des revêtements galvanisés dépend de leurs propriétés qui découlent du procédé de fabrication. Bien entendu, l'intérêt principal des produits galvanisés est de pouvoir profiter des propriétés mécaniques du substrat et avoir une bonne résistance à la corrosion. Toutefois, les différentes utilisations possibles fixent les critères de sélection du revêtement et du procédé. Le tableau 1.1 présente les critères de sélection utilisés dans l'industrie automobile (Denner, 1989). Les critères principaux sont évidemment la résistance à la corrosion et le coût.

Tableau 1.1: Classement des différents types de revêtement en fonction des critères de production (1-meilleur et 6-pire)

Étape de production Produit Fini	Critères Évaluation Revêtement	Revêtements* (Épaisseur g/m ²)					
		Acier	G (100)	GA (60)	EG Zn (60)	EG ZnFe (50)	Acier Organique (30)
Mise en forme	Propriétés Mécaniques	1	3	6	2	5	3
	Adhésion		4	5	1	2	2
	Friction	3	2	4	1	4	1
Assemblage	Vie électrode	1	6	4	5	3	3
	Courant appliqué	1	6	3	5	3	2
	Durabilité du joint	6	1	3	2	3	2
Peinture	E-coat Aspect	1	3	5	2	5	3
	Adhésion	1	6	2	4	2	3
Corrosion	Résistance à la Perforation	6	1	3	2	4	1
	Résistance à la corrosion généralisée	6	4	1	5	2	3
	Résistance à l'écaillage	6	5	2	3	1	3

* Acier laminé à froid, Galvanisé de Zn (G), Galvanisé-Allié (GA), Electro-galvanisé de Zn (EG-Zn), Electro-galvanisé Allié (EG-FeZn), Revêtements à base organique sur l'acier (Acier organique)

Ce tableau révèle certaines caractéristiques qui prédestinent des revêtements à des utilisations particulières. Par exemple, les structures internes de l'automobile nécessitent une excellente résistance à la corrosion et les meilleures propriétés d'assemblage afin d'assurer une grande rigidité de l'automobile. Seul le revêtement GA offre ces caractéristiques. Toutefois, les panneaux exposés nécessitent des propriétés esthétiques (adhésion, résistance à la corrosion, peinture) hors du commun. Les revêtements G et EG offrent ces caractéristiques. Les développements technologiques conduisent à de nouveaux revêtements organiques qui offrent d'excellentes propriétés pour chacun des critères. Cependant, ces nouveaux revêtements ne sont probablement pas encore concurrentiels au niveau du coût et de la productivité.

Enfin, le tableau 1.2 décrit les étapes impliquées lors de la production de revêtements galvanisés à chaud en fonction du type de produit désiré (Kapellner, 1995). Ce tableau démontre bien la diversification possible associée au procédé intégré moderne de galvanisation en continu. Cette capacité du procédé permet de répartir la production comme suit: 35% automobile, 13% électroménagers, 15% construction, 16% tôles brutes, 21% autres (Suemitsu, 1995). Cette diversification des produits apportera des problèmes supplémentaires reliés à l'adaptation des conditions d'opération du procédé à l'utilisation de nouveaux substrats (IF-rephosphorés, Mn-Si, Dual-Phase, etc.). La section suivante traite justement des progrès technologiques recherchés dans le domaine de la galvanisation à chaud.

Tableau 1.2: Étapes du procédé de galvanisation impliquées dans la fabrication de différents produits

Produits	Procédé									
	Conditionnement		Bain		Solidification		Post-traitement			
	Nettoyage	Recuit	Zn	Zn Al	Mini-grains	Alliage	Laminage	P	Cr	Lubrification
Construction										
Poutres	•	•	•						•	
Ventilation		•	○	○					•	
Feuilles		•	•						•	
Cadres de porte	•	•	•			○		○		○
Murs de division	•	•	○	○	•		•		•	
Toiture, portes et finition	•	•	○	○			•		•	
Automobile										
Structure (Intérieur)										
Panneaux G (Extérieur)										
Panneaux GA (Extérieur)										
Panneaux revêtements organiques (extérieur)										

Note : ○ indique les nouvelles tendances du marché.

1.3 Progrès technologiques recherchés

Plusieurs progrès techniques ont été réalisés pendant les dix dernières années. La majorité de ces améliorations du procédé de galvanisation à chaud a conduit à une plus grande productivité et une amélioration constante de la qualité. Toutefois, les améliorations futures du procédé, dans le but de respecter les objectifs de qualité et de productivité, ne devraient plus être dans la sophistication des technologies de production mais bien dans la maîtrise des technologies actuelles. Le tableau 1.3 présente quelques uns des progrès technologiques désirés par la compagnie japonaise Nippon Steel Corporation (Suemitsu 1995). Évidemment ces demandes ne sont pas exclusives à cette compagnie. La majorité

des producteurs mondiaux visent une plus grande productivité, l'amélioration de la qualité et la réduction des coûts de production.

Tableau 1.3: Progrès technologiques recherchés par Nippon Steel

	Galvanisation à chaud
Procédé à haut rendement et revêtements de haute qualité	<ol style="list-style-type: none"> 1. Production des GA et G à partir du même bain de zinc 2. Élimination de l'influence des éléments d'alliage des substrats sur leur réactivité avec le Zn 3. Automatisation du procédé (dross-free bath) 4. Contrôle in-situ des défauts 5. Intégration du procédé afin d'utiliser la ligne de production pour la galvanisation et/ou le recuit en continu (C.A.P.L)
Minimisation des coût de production	<ol style="list-style-type: none"> 1. Commercialisation de produits à hautes propriétés (formabilité, soudabilité, etc) par l'intégration de nouvelles composantes (lubrification, conditionnement, etc.) à la ligne de production
Développement de produits en accord avec les normes environnementales	<ol style="list-style-type: none"> 1. Élimination des produits nocifs (phosphate, plomb, etc.) de la production 2. Favoriser le recyclage des produits

Puisque les tôles galvanisées sont destinées à de nombreuses utilisations, plusieurs demandes spécifiques découlent directement des utilisateurs ou des producteurs de produits finis. Ces demandes sont évidemment d'obtenir les propriétés maximales pour un coût minimal.

Le développement de nouveaux aciers à haute résistance mécanique ont amené l'utilisation de nouvelles compositions de substrat qui ont une influence directe sur les réactions d'alliage lors du recuit et de l'immersion dans le bain de zinc. Actuellement, plusieurs aciers, tels les rephosphorés et les Mn-Si, sont rarement utilisés pour la galvanisation simplement parce qu'il est difficile de produire des revêtements de qualité à de faibles coûts à partir de ces substrats. Une portion importante des activités de recherche industrielle est de déterminer les fenêtres d'opération afin d'obtenir ces revêtements. Toutefois, ces paramètres sont bien souvent loin de ceux utilisés avec les substrats plus

conventionnels. Ceci augmente considérablement les coûts d'opération et limite l'usage de ces aciers.

Ce sont de telles demandes qui favorisent le développement de projet de recherche comme celui qui est présenté dans ce document. Afin de bien mettre en lumière l'état actuel des connaissances dans le domaine de la galvanisation à chaud, le chapitre suivant a pour objectif de revoir les principales publications dans ce domaine. À partir de cette revue, un programme de recherche, pertinent pour l'industrie et pouvant apporter d'importantes contributions a été élaboré.

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Réactions lors de la galvanisation et du recuit des revêtements de zinc

Cette revue de la littérature couvrira l'ensemble des principales publications qui concernent les réactions possibles entre le substrat d'acier, le bain et le revêtement de zinc. Dans un premier temps, un bref résumé de l'équilibre Fe-Zn-Al permettra d'introduire les différentes phases rencontrées dans les revêtements galvanisés et galvanisés-alliés. Les interactions entre le Fe solide et le Zn liquide seront revues et les influences, sur ces réactions, des paramètres opérationnels du procédé de fabrication seront présentées. Ainsi, les effets de la teneur en aluminium et de la température du bain de zinc, ainsi que ceux du temps d'immersion, de la nature et des propriétés du substrat sur les réaction entre le fer, le zinc et l'aluminium seront présentés en détails. Les réactions impliquées lors du recuit d'alliage qui permettent d'obtenir un revêtement composé de phases Fe/Zn seront aussi revues. Particulièrement, le phénomène d'inhibition des réactions Fe/Zn observé lorsque de l'aluminium est présent dans le zinc liquide sera présenté. Les effets, sur ce mécanisme, de la température et du temps de recuit, ainsi que ceux de la nature du substrat seront aussi présentés.

2.1 Phases des systèmes Fe-Zn et Fe-Zn-Al

Dès les premiers développements de la galvanisation, il a été constaté qu'un très grand nombre d'interactions étaient possibles entre le Fe et le Zn. De plus, il a été remarqué que

ces interactions étaient déterminantes sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des revêtements.

La connaissance de la nature des phases formées lors des interactions entre le Fe et le Zn est essentielle à (1) la compréhension de l'équilibre de ce système binaire et à (2) la caractérisation future des revêtements galvanisés. Cette connaissance a été très souvent obtenue directement des revêtements de Zn sur des substrats de Fe. Toutefois, la méthode la plus valide pour confirmer les phases possibles est certainement celle basée sur l'élaboration d'alliages Fe-Zn où les paramètres tels la température et la composition chimique sont rigoureusement contrôlés. Ces études ont permis d'établir les bases de la caractérisation des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés. Ainsi, il est maintenant possible de caractériser complètement un revêtement et de définir la répartition des phases dans celui-ci. De plus, ces études ont permis de découvrir l'effet de plusieurs des paramètres du procédé sur les caractéristiques du revêtement. Ces découvertes, notamment l'effet de Al sur l'inhibition des réactions Fe-Zn, seront présentées à la section 2.2.

Ce phénomène d'inhibition est d'une très grande importance. Il fait partie intégrante des mécanismes actuels pour le contrôle de la microstructure des revêtements. Il devient possible, par l'ajout de Al dans le bain de zinc, de contrôler les réactions Fe-Zn et ainsi la microstructure finale du revêtement et les propriétés mécaniques de celui-ci. L'effet important de l'aluminium sur les réactions Fe/Zn a donc conduit à la nécessité de caractériser le système ternaire Fe-Zn-Al afin d'en déterminer les phases constitutives et leurs conditions d'équilibre. Ce système sera aussi présenté en détail aux sections suivantes.

2.1.1 Diagramme de phases des systèmes Fe-Zn et Fe-Zn-Al

De nombreux travaux ont été réalisés afin de déterminer le diagramme d'équilibre du système binaire Fe-Zn et le système ternaire Fe-Zn-Al. Les plus récentes synthèses de ces travaux ont été réalisées par Kubaschewski (1982) et Perrot *et al.* (1992). Ces travaux de synthèse ont conduit à la publication du diagramme d'équilibre binaire Fe-Zn et d'un isotherme du diagramme ternaire Fe-Zn-Al pour une température de 450°C. Les recherches récentes sur la galvanisation ont évidemment contribué à une compréhension plus approfondie du domaine riche en zinc des systèmes Fe-Zn et Fe-Zn-Al, et à l'évaluation de données thermodynamiques fondamentales tels les paramètres d'interaction binaire.

2.1.1.1 Système Fe-Zn

Le diagramme de Kubaschewski présenté à la figure 2.1 (Kubaschewski, 1982) n'a pas été contesté jusqu'à maintenant. La majorité des modifications a été réalisée dans la portion riche en zinc à partir des observations et résultats de Bastin *et al.* (1974, 1977) et de Gellings *et al.* (1979a, 1979b et 1980).

Les résultats de Bastin *et al.* (1976) ont permis de démontrer qu'il n'existe qu'une seule phase δ qui découle d'une transformation péritectique à 672°C. Il n'a pas observé la transformation allotropique de la phase δ telle que déterminée par Schramm (1938). Bastin *et al.* (1976) ont démontré que les deux morphologies observées, δ_K (compacte) et δ_P (palissade), présentent pratiquement le même cliché de diffraction rayons-x. Ils en ont conclu que les différences ne sont que morphologiques et qu'elles découlent d'une seule et unique phase δ . Il propose que les différentes morphologies soient associées à mécanismes de germination et de croissance de la phase. Le domaine de concentration de cette phase est entre 8,1 et 13,2 % atomique et la stœchiométrie nominale est FeZn₁₀.

Les travaux de Bastin *et al.* (1974) ont démontré la présence d'une phase Γ_1 (Γ_2 sur la figure 2.1) qui découle d'une transformation péritectique à 550°C. Cette phase a un domaine de concentration entre 18,9 et 24 % atomique et une stœchiométrie nominale de $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$. De plus, ils ont indiqué que la structure cristalline de la phase Γ_1 est très proche de celle de Γ (respectivement cubique à faces centrées et cubique centrée avec un paramètre de maille 2X plus petit pour la phase Γ). Enfin, ils ont confirmé le domaine de concentration de la phase Γ qui découle d'une transformation péritectique à 782°C. Ce domaine de concentration est entre 18 et 31 % atomique et la phase Γ a une stœchiométrie nominale de $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$.

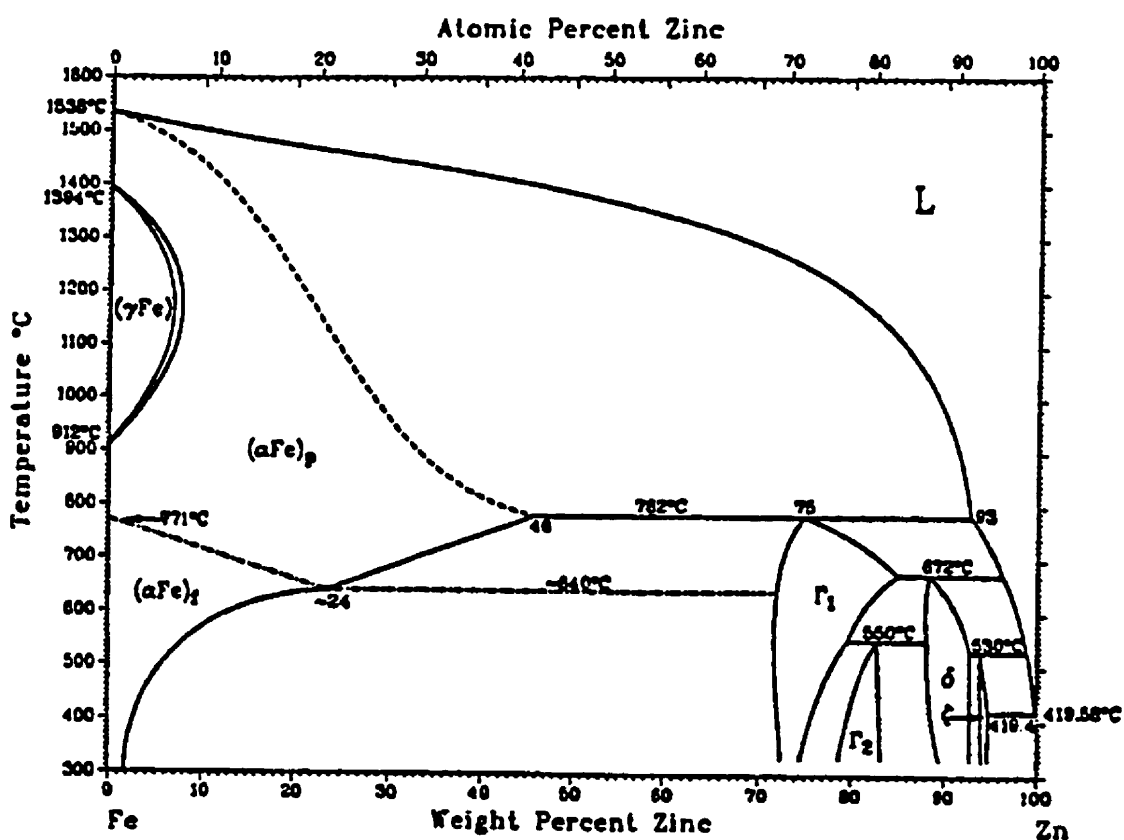


Figure 2.1: Diagramme d'équilibre Fe-Zn (Kubaschewski, 1982).

L'étude réalisée par Gellings *et al.*(1980) par la technique d'analyse thermique différentielle a permis de confirmer l'ensemble des observations de Bastin *et al.* (1974, 1977) et de déterminer les températures de transformation péritectique des phases ζ , δ , Γ et Γ_1 . La phase ζ découle donc d'une transformation péritectique à 530°C. Elle a un domaine de concentration entre 5,9 et 7,1 % atomique et une stoechiométrie nominale de FeZn_{13} . Les phases Fe-Zn qui sont décrites précédemment seront présentées plus en détail à la section 2.1.2.

2.1.1.2 Système Fe-Zn-Al

Le diagramme d'équilibre ternaire a été proposé par Cameron et Ormay (1962) et révisé expérimentalement par Köster et Godecke (1970). Ces travaux réalisés par la conjugaison des techniques d'analyse thermique différentielle, de la diffraction des rayons-x et d'analyse à la microsonde ont conduit à la construction des isothermes de 400°C, 500°C, 575°C et 700°C. La technique expérimentale consiste à encapsuler des mélanges de poudres de Al, Fe et Zn, et de maintenir ceux-ci aux températures voulues.

Köster et Godecke (1970) n'ont détecté aucun composé ternaire. Ils ont, en fait, observé que les composés Fe_2Al_5 et FeAl_3 pouvaient avoir des teneurs élevées en Zn (≈ 17 % poids) pour les températures étudiées. Cette observation importante infirmait celle réalisée par Cameron et Ormay (1962). Köster et Godecke (1970) ont observé que (1) la phase Γ pouvait contenir jusqu'à 1 % poids de Al et (2) la phase ζ ne contient presque pas de Al. Enfin, ils ont constaté que la phase δ pouvait contenir 3,6 % poids de Al et que la phase δ_1 pouvait en contenir 2,6 % poids. De plus, il a proposé que la phase δ , normalement présente à des températures entre 620 et 672°C, soit stabilisée à de plus faibles températures par l'addition d'aluminium. Toutefois, Bastin *et al.*(1977) ont démontré que cette transformation allotropique ($\delta \rightarrow \delta_1$) n'existe pas dans le système binaire.

Les travaux de Perrot *et al.* (1992), de Chen *et al.* (1990) et de Urednicek et Kirkaldy (1973a, 1973b) ont porté particulièrement sur l'isotherme à 450°C du diagramme ternaire Fe-Zn-Al. Urednicek et Kirkaldy (1973a) ont étudié l'équilibre des composés binaires Fe-Al (FeAl, FeAl₂, Fe₂Al₅, ou FeAl₃) en contact avec du zinc liquide (Zn pur ou Zn-1,71 % poids Al) à 450°C. Ils ont maintenu le mélange (composé/Zn liquide) encapsulé à cette température pour une durée de 800 heures. Cette technique présente le désavantage d'avoir à utiliser des temps d'équilibration très longs et il est souvent impossible d'atteindre l'équilibre à cause du mélange solide-liquide. D'ailleurs, les mesures de Urednicek et Kirkaldy (1973a) ont démontré que la solubilité du Fe dans le Zn liquide augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en Al. Cette observation infirme les conclusions de Cameron et Ormay (1962) sur cet aspect. Les travaux de Urednicek et Kirkaldy (1973a, 1973b) ont, à l'aide des analyses chimiques quantitatives réalisées à la microsonde, conduit à l'établissement précis des domaines de concentration des phases Fe-Zn et Fe-Al de l'isotherme à 450°C du diagramme d'équilibre ternaire.

Le travaux de Chen *et al.* (1990) ont permis de déterminer la composition chimique en Fe, Al et Zn des phases riches en Al (FeAl₂, Fe₂Al₅, FeAl₃ et FeAl) et de δ . À partir de ces résultats, ils ont proposé de nouvelles bornes pour les domaines de ces différentes phases. Chen *et al.* (1990) ont utilisé une technique de préparation des échantillons similaire à celle de Köster et Godecke (1970) : recuit à 450°C d'un mélange de poudres fines de Fe, Zn et Al. Cette technique permet de couvrir plusieurs domaines du diagramme d'équilibre.

Les compositions obtenues sont légèrement différentes de celles observées par Urednicek et Kirkaldy (1973a) (voir tableau 2.1). Chen *et al.* (1990) explique ceci par la finesse de la microstructure observée et la résolution spatiale des analyses chimiques réalisées à la microsonde. Ces résultats ont permis la publication d'une version modifiée de l'isotherme à 450°C (voir figure 2.2) proposé par Urednicek et Kirkaldy (1973a).

Les travaux de Perrot *et al.*(1992) ont porté sur les caractéristiques stables et métastables de l'équilibre du système Fe-Zn-Al à 450°C. Ils ont utilisé une technique similaire à celle de Urednicek et Kirkaldy (1973a,1973b) où ils ont fabriqué une série d'alliages Fe-Al qu'il a immergés dans un bain de Zn à 450°C pour des durées de moins de 30 minutes et de plus de 1000 heures.

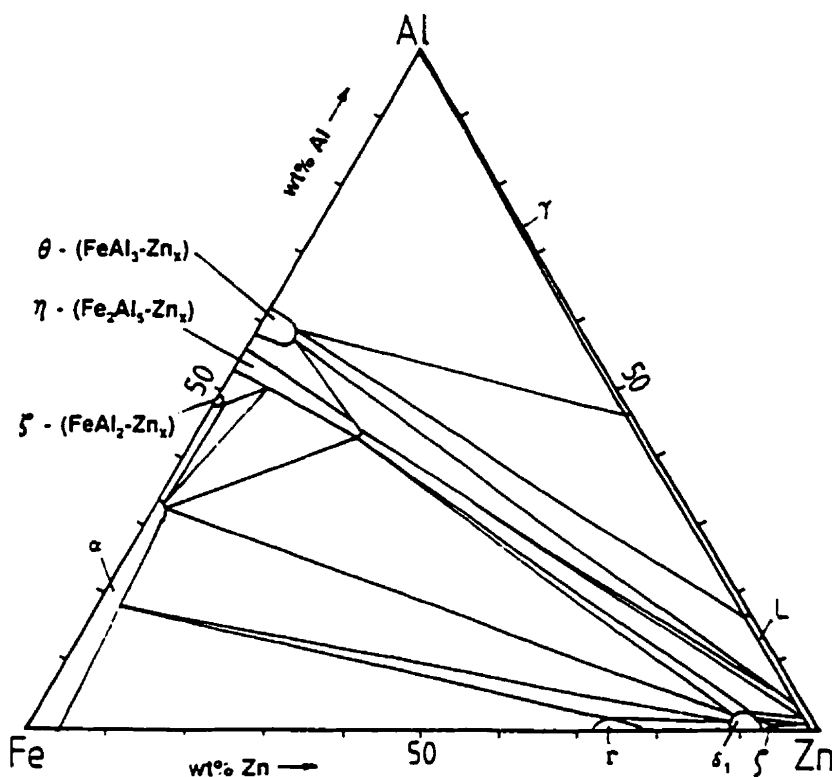


Figure 2.2: Isotherme à 450°C du système Fe-Al-Zn (Chen *et al.*, 1990).

Ils démontrent la très grande différence des bornes du domaine de stabilité de la phase δ entre sa version métastable (< 30 minutes) et la version stable (>1000 heures). Les phénomènes impliqués dans la formation des phases d'un revêtement galvanisé impliquent

très certainement un état métastable de la microstructure. Perrot *et al.*(1992) proposent donc une modification du diagramme où le domaine de métastabilité de la phase δ est beaucoup plus grand que celui proposé par Urednicek et Kirkaldy (1973a) (voir figure 2.3). Ils font des observations similaires pour la phase Γ . Toutefois, les teneurs maximales en Al des phases Γ et ζ sont similaires à celles mesurées par Köster et Godecke (1970). La figure 2.4 et le tableau 2.1 montrent l'importante différence que Perrot *et al.*(1992) ont mesuré entre les diagrammes métastable (<30 minutes) et stable (>1000 heures). De plus, le tableau 2.1 montre qu'il existe une différence relativement importante entre les domaines évalués par Urednicek et Kirkaldy (1973a), Chen *et al.*(1990) et Perrot *et al.*(1992). Les valeurs de ce tableau proviennent des positions C, F et R de la figure 2.4.

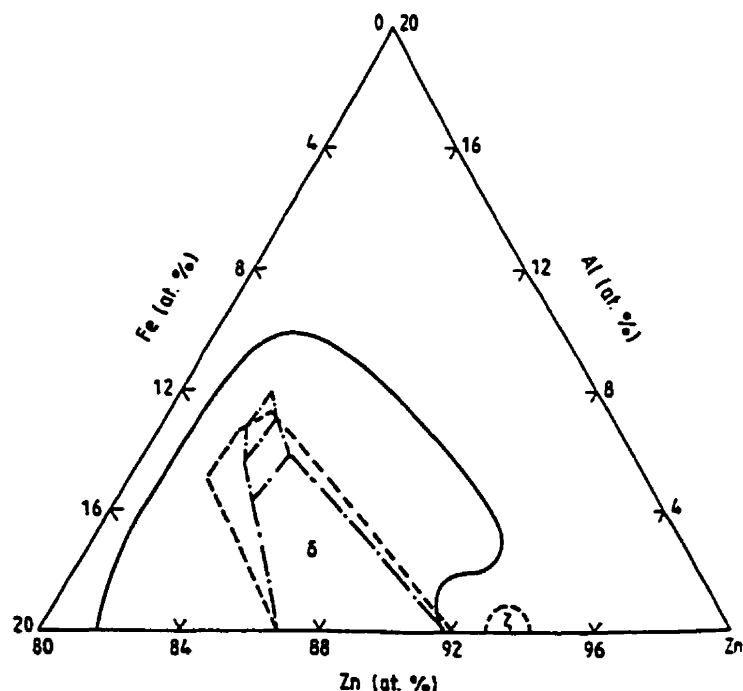


Figure 2.3: Zone de métastabilité sur l'isotherme à 450°C du système Fe-Al-Zn (Perrot *et al.*, 1992).

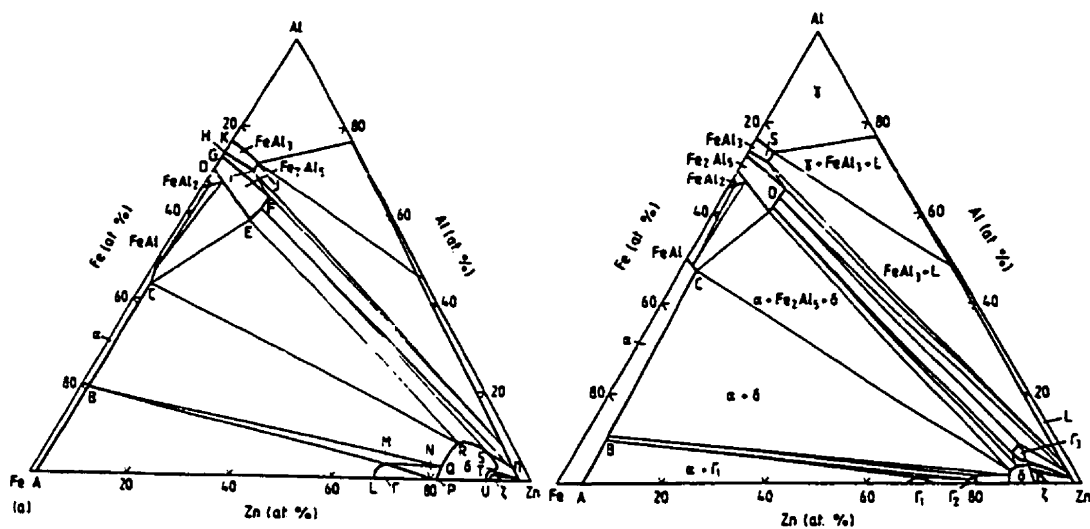


Figure 2.4: Isothermes à 450°C du système Fe-Al-Zn (a) Métastable (b) Équilibre (Perrot *et al.*, 1992).

Tableau 2.1: Composition des phases Fe-Zn-Al publiées

Phase		Urednicek	Chen	Perrot Métastable	Perrot Stable
α FeAl-Zn _x Point C	Fe:	69,1	63,7	70,43	63,38
	Al:	12,0	34,3	27,31	32,39
	Zn:	18,9	2,0	2,26	4,23
η Fe ₂ Al ₃ -Zn _x Point F	Fe:	42,9	36,0	32,46	36,34
	Al:	43,7	43,7	44,67	44,95
	Zn:	13,4	20,9	22,87	18,71
δ FeZn ₁₀ -Al _y Point R	Fe:	8,2	9,0	9,57	9,63
	Al:	3,6	2,8	3,71	1,50
	Zn:	88,2	88,2	86,72	88,87

Les résultats présentés au tableau précédent montrent une bonne cohérence entre les résultats de Chen *et al.*(1990) et ceux de Perrot *et al.*(1992). Pour les phases α FeAl-Zn_x, η Fe₂Al₅-Zn_x et δ FeZn₁₀-Al_y, les valeurs de Chen *et al.*(1990) sont situées proches des bornes des domaines stables de Perrot *et al.*(1992). Toutefois, les écarts importants observés entre les valeurs de Urednicek et Kirkaldy (1973a) et celles de Perrot *et al.* (1992) sont probablement redevables aux imprécisions des analyses à la microsonde, particulièrement dans le cas de l'Al où le rayonnement K_α est fortement absorbé par les couches du groupe L des éléments Fe et Zn. Les travaux réalisés récemment dans le domaine de la quantification à la microsonde (Heinrich, 1991; Pouchou et Pichoir, 1991) ont conduit à une amélioration significative de la quantification des rayonnements fortement absorbés. Ceci peut certainement expliquer une portion des écarts observés.

L'étude de Perrot *et al.* (1992) donne les bornes de composition chimique des différentes phases pour les domaines stable et métastable. Ceci permet de définir les intervalles des concentrations des phases retrouvées dans les revêtements galvanisés en fonction du niveau de stabilité de celles-ci. Toutefois, les temps d'immersion typiquement utilisés dans l'industrie de la galvanisation (<5 secondes) peuvent conduire à un état métastable très différent de celui observé par Perrot *et al.*(1992). En effet, Perrot *et al.*(1992) ont observé une phase ayant un contenu en zinc supérieur à la version métastable (<30 minutes) de Fe₂Al₅. La composition de cette phase correspond à du ZnFeAl₃. Cette phase est présente pour des temps de maintien inférieurs à 2 minutes. Il est alors suggéré que cette phase transitoire se transforme en Fe₂Al₅ saturé en zinc. Ghuman et Goldstein (1971) ont réalisé des observations similaires.

En plus de la gamme de composition des différentes phases intermétalliques Fe-Zn-Al à l'équilibre, les travaux de Perrot *et al.*(1992) pour des temps d'immersion long (>1000 heures) ont permis de déterminer les paramètres d'interaction binaire et ainsi la solubilité du Fe et de Al dans le Zn liquide (voir figure 2.5). De manière similaire, Tang *et al.* (1995) ont compilé certaines des données publiées sur les courbes limites de solubilité du coin

riche en Zn (Bélisle *et al.*, 1991; Perrot *et al.*, 1992) avec leur évaluation expérimentale du domaine de solubilité de Fe et Al dans le Zn liquide. Ils en ont tiré l'isotherme partiel à 460°C du coin riche en Zn (voir figure 2.6) et les relations suivantes de la solubilité du fer et de l'aluminium (respectivement [Fe] et [Al]) en fonction de la température (T) en Kelvin (voir figure 2.7):

$$\ln[\text{Fe}] = 17,78 - 15388/T$$

$$\ln[\text{Fe}] \ln[\text{Al}] = 32,3 - 36133/T$$

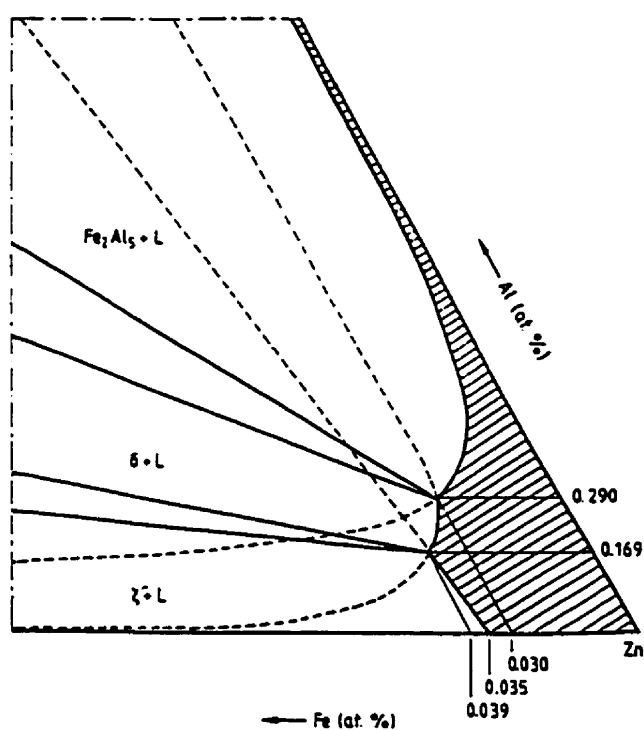


Figure 2.5: Coin riche en zinc de l'isotherme calculé pour 450°C (Perrot *et al.*, 1992).

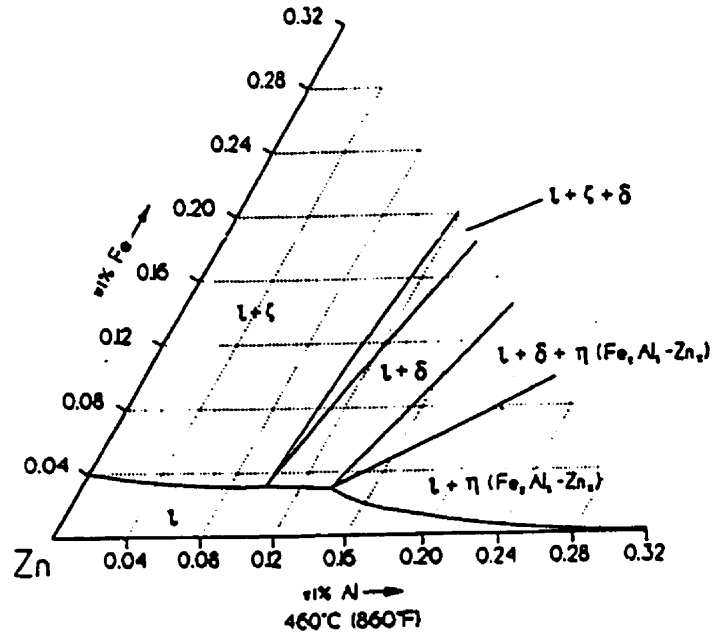


Figure 2.6: Coin riche en zinc de l'isotherme calculé à 460°C (Tang *et al.*, 1995).

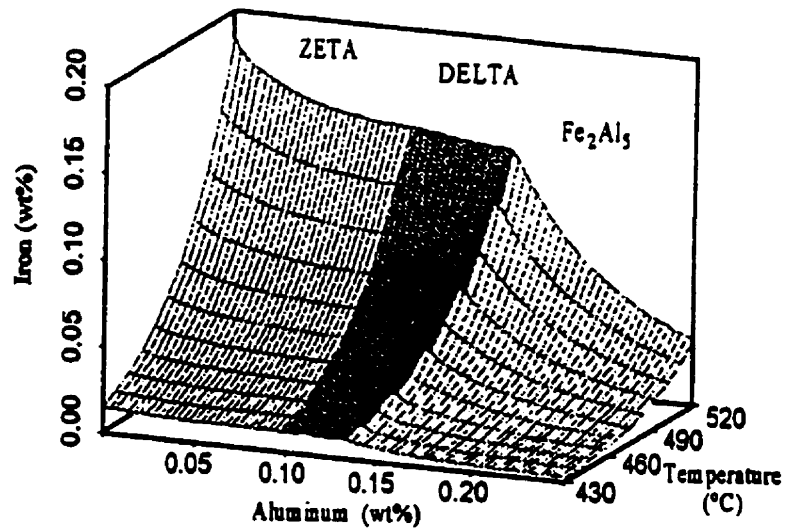


Figure 2.7: Surface de solubilité du fer et de l'aluminium dans le zinc liquide en fonction de la température (Tang *et al.*, 1995).

2.1.2 Description des phases Fe-Zn-Al

Les études sur la stabilité des phases du système Fe-Zn-Al ont souvent été accompagnées d'une caractérisation par diffraction des rayons-x. Cette technique permet, notamment, de déterminer la structure cristalline des phases étudiées. Ces études ont donc conduit à la définition de la structure cristalline ou à la confirmation de celle-ci. De nombreux travaux présentent ces résultats. Les données résumées dans les fiches JCPDS du International Centre for Diffraction Data découlent directement des travaux de Bastin *et al.*(1974, 1976 et 1979), de Gellings *et al.*(1979a, 1979b et 1980) et de Urednicek et Kirkaldy (1973a).

Cook et Grant (1995) présentent une revue des travaux réalisés sur les phases du système Fe-Zn. Les lignes suivantes résument les observations qu'ils ont réalisées sur les phases: ζ , δ , Γ_1 et Γ . Le tableau 2.3, tiré de Cook et Grant (1995), résume l'ensemble de ces observations.

Phase ζ

Celle-ci cristallise avec une structure monoclinique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$) ayant un groupement spatial $C2/m$. Cook et Grant (1995) ont évalué les paramètres de réseau pour des compositions en Fe entre 6,40 et 7,04 % atomique. Ces paramètres sont: $a=1,0880$ nm, $b=0,7661$ nm, $c=0,5079$ nm et $\beta=100,825^\circ$. Le volume calculé de la maille élémentaire est de $0,412$ nm³. Ces valeurs sont indépendantes de la teneur en Fe de la phase. De plus, ces valeurs sont similaires à celles publiées par Gelling *et al.*(1979) et disponibles à la fiche 34-1314 du JCPDS.

Phase δ

La structure cristalline est du type hexagonale ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$) avec un groupement spatial du type $P6_3mc$. Les échantillons étudiés par Cook et Grant (1995) ont une teneur en Fe entre 8,41 et 13,01 % atomique. Ils ont constaté que la teneur en Fe affecte la position des nombreux pics de diffraction de cette phase. Après indexation de l'ensemble des pics, ils ont constaté l'absence systématique des réflexions où $h = k$ et l est

pair ce qui confirme le groupement spatial $P6_3cm$ ou $P6_3/cm$ de la phase δ . Ils ont déterminé que la taille de la maille élémentaire est de $8,228 \text{ nm}^3$ et contient 555 atomes. Les paramètres de maille a et c diminuent linéairement en fonction de la teneur en Fe de la phase. Toutefois, le rapport a/c ne varie pas en fonction de la teneur en Fe. Ceci indique qu'il n'y a aucune distorsion de la maille élémentaire lors de la contraction associée à l'augmentation de la teneur en Fe de phase.

Phase Γ_1

Celle-ci a une structure cubique à faces centrées ayant un paramètre de maille de $1,7977 \text{ nm}$ et un groupement spatial de type $F\bar{4}3m$. Cook et Grant (1995) ont étudié trois échantillons ayant des teneurs en Fe entre 19,35 et 21,54 % atomique. Aucun effet de la teneur en Fe n'a été constaté sur les clichés de diffraction rayons-x et les structures fines des spectres Mössbauer. Après l'indexation de plus de 100 pics, aucune réflexion n'a semblé absente ce qui confirme le groupement spatiale proposé. La valeur du paramètre de maille évaluée est identique à celle publiée dans la fiche 32-0478 du JCPDS.

Phase Γ

Celle-ci se forme sous une structure cubique centrée avec un groupement spatial de type $I\bar{4}3m$. Cook et Grant (1995) ont observé un décalage des pics de diffraction rayons-x en fonction de la teneur en Fe de la phase. Ils ont constaté, pour des teneurs en Fe allant de 26 à 30,24 % atomique, une diminution linéaire du paramètre de maille de $0,903$ à $0,897 \text{ nm}$. Pour des teneurs en Fe inférieures à 26 % atomique jusqu'à 18,04 % atomique, le paramètre devient constant à $0,9024 \text{ nm}$. Ces observations confirment que la valeur du paramètre de maille ($0,895 \text{ nm}$) publiée dans la fiche 33-0697 du JCPDS correspond à la phase Γ riche en Fe.

Phase $FeAl$

Cette phase cubique a un groupement spatial $Pm\bar{3}m$. La fiche 33-0020 de la banque JCPDS rapporte un paramètre de maille de $0,28954 \text{ nm}$. Cette structure cristalline de la

phase α -FeAl a été proposée par le National Bureau of Standards (É.U.) en 1981 et n'a pas été révisée jusqu'à maintenant.

Phase Fe₂Al₅

Cette phase se cristallise sous la forme orthorhombique ($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec un groupement spatial *Cmcm*. Les travaux de Urednicek et Kirkaldy (1973) ont confirmé l'exactitude des données disponibles à la fiche 29-0043 de la banque du JCPDS. Chen *et al.* (1990) ont publié une nouvelle série de distances interplanaires (voir tableau 2.2) plus cohérentes avec les données expérimentales publiées récemment. De plus, ils ont étudié la structure cristalline du Fe₂Al₅ obtenue lors de la galvanisation à chaud et ont démontré que les paramètres du réseau sont dépendants du niveau d'aluminium dans le bain.

Tableau 2.2 : Paramètres de maille de la phase Fe₂Al₅.

Teneur en Al	Paramètres du réseau
0,2 % poids	a=0,7633 nm b=0,6470 nm c=0,4229 nm
1,1-5 % poids	a=0,7656 nm b=0,6407 nm c=0,4241 nm

Phase FeAl₃

Aucune information sur la cristallographie de cette phase n'est encore publiée. Seule l'information sur la chimie de la phase (Perrot *et al.*, 1992) est disponible au tableau 2.3.

Tableau 2.3: Caractéristiques cristallines des phases Fe-Zn et Fe-Zn-Al.

Phase	ζ FeZn ₁₃	δ FeZn ₁₀	Γ_1 Fe ₂ Zn ₂₁	Γ Fe ₂ Zn ₁₀	α FeAl	η Fe ₂ Al ₅	θ FeAl ₃
Structure cristalline	mono-clinique	h.c.	c.f.c.	c.c.	c.c.	ortho-rhombique	mono-clinique
Groupe spatial	<i>C2/m</i>	<i>P6₃mc</i>	<i>F$\bar{4}3m$</i>	<i>I$\bar{4}3m$</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	<i>Cmcm</i>	n/d
Fiche I.C.D.D.	34-1314	13-0578	32-0478	33-0697	33-0020	29-0043	n/d
Teneur en Fe (%poids)	5,2-6,1	7,0-11,5	16,6-21,2	15,8-27,7	67,4	36,3-45,0	37,6-42,1
Teneur en Fe (% at)	5,9-7,1	8,1-13,2	18,9-24,0	18,0-31,0	50,0	25,0-30,0	23,9-26,0
Teneur maximum (%poids)	Al: 0,70	Al: 3,7	Al: n/d	Al: 1,43	Zn: 4,23	Zn: 18,71	Zn: 7,61
Paramètres réseau	a=1,086 nm b=0,761 nm c=0,5061 nm $\beta=100,53^\circ$	a=1,283 nm c=5,772 nm	a=1,798 nm	a=0,898 nm	a=0,2895 nm	a=0,7675 nm b=0,6403 nm c=0,4203 nm	n/d
Volume élémentaire (nm ³)	0,412	8,228	5,813	0,724	0,024	0,207	n/d

2.2 Réactions lors de la galvanisation en continue

Selon leur utilisation, les produits d'acier résistant à la corrosion obtenus par l'application d'un revêtement de zinc peuvent être séparés en deux gammes bien distinctes: les produits galvanisés et les produits galvanisés-alliés. Le premier chapitre décrit très bien les motivations qui vont pousser l'utilisateur à utiliser l'une ou l'autre de ces gammes de produits. Toutefois, au niveau du procédé d'élaboration, ces produits distincts partagent la majorité des étapes de fabrication. En fait, seule une étape de recuit du revêtement est nécessaire afin de produire les revêtements galvanisés-alliés. Cependant, l'ensemble des paramètres du procédé de galvanisation (immersion dans le bain de zinc) ont une influence directe sur

la réponse de l'acier et du revêtement de zinc lors du recuit. Le développement microstructural du revêtement de zinc dépend des réactions Fe-Zn dans le bain et lors du recuit. Fréquemment, une faible teneur en Al (<0,2% poids) est ajoutée au bain de zinc afin d'améliorer la brillance du revêtement ou d'éviter la formation de phases Fe-Zn dans le bain et le revêtement. Cette inhibition des réactions Fe-Zn a un effet très marqué sur les conditions de recuit et les propriétés des revêtements galvanisés-alliés. De nombreuses études ont été réalisées afin de comprendre l'effet, sur le développement microstructural des revêtements, des paramètres de l'étape de galvanisation:

- Composition du bain
- Température du bain
- Temps d'immersion
- Nature du substrat
- Température d'entrée du substrat

De plus, plusieurs études ont permis de déterminer l'influence sur la microstructure des revêtements de ces paramètres de galvanisation ainsi que des paramètres de recuit:

- Température de recuit
- Temps de recuit

Les prochaines sections présentent un résumé de ces publications. En particulier, le phénomène d'inhibition sera présenté en détail afin de décrire les mécanismes de formation et de bris de l'inhibition et l'influence des paramètres du procédé sur ce phénomène.

2.2.1 Immersion dans un bain de zinc contenant de l'aluminium

Parmi les éléments présents ou ajoutés au bain de zinc, l'aluminium est celui qui offre l'effet le plus important sur le déroulement des réactions entre le substrat et le zinc liquide. En effet, il a été rapporté, très tôt, dans la littérature (Hugues, 1950; Haughton, 1953) que des teneurs entre 0,1% et 0,3% poids d'aluminium dans le bain éliminent les réactions Fe/Zn pour des températures de galvanisation typiques (450°C). Toutefois, l'inhibition des réactions Fe/Zn est transitoire. Ainsi, une immersion plus longue ou un recuit subséquent peuvent conduire à la formation de revêtements intermétalliques similaires à ceux obtenus dans les bains sans aluminium. La durée de l'inhibition dépendra de la teneur en aluminium du bain, de la température du bain et de la température du recuit d'alliage (voir figures 2.8 et 2.9). Les résultats de Kanamaru et Nakayama (1995) démontrent très bien l'effet de l'aluminium du bain sur la période d'incubation des réactions Fe/Zn (temps pour obtenir une teneur de 1 g/m² de Fe dans le revêtement galvanisé-allié). La figure 2.9 montre un écart important entre les bains de 0,14% Al et ceux de 0,12% Al. Ce phénomène démontre très bien l'effet inhibiteur de l'aluminium et l'importance de contrôler sa teneur dans le bain de galvanisation, et ce particulièrement dans le cas de la production de revêtements galvanisés-alliés.

De nombreux auteurs ont associé l'inhibition des réactions Fe/Zn à la formation d'une couche intermétallique dense du type Fe₂Al₅, FeAl₃ ou Fe-Zn-Al à la surface du substrat. Plusieurs auteurs ont étudié ce phénomène d'inhibition dans le but d'en déterminer le mécanisme de formation et, plus récemment, les mécanismes associés à sa destruction lors du recuit subséquent du revêtement. Cependant, les mécanismes proposés sont très contradictoires. Certains auteurs en ont tiré, malgré tout, un comportement général et ils ont développé un modèle de comportement. Les principaux modèles proposés seront revus à la section 2.2.2.3.

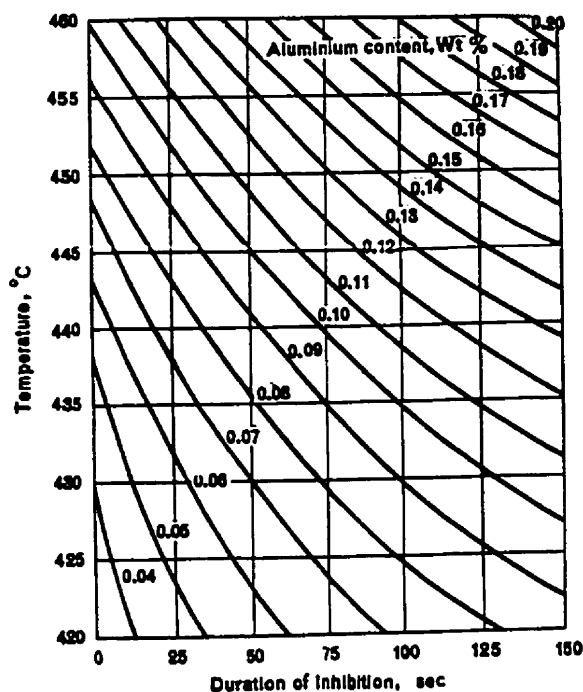


Figure 2.8: Effet de la température et de la teneur en Al (% poids) sur la durée de l'inhibition lors de l'immersion dans le zinc liquide (Horstmann, 1978).

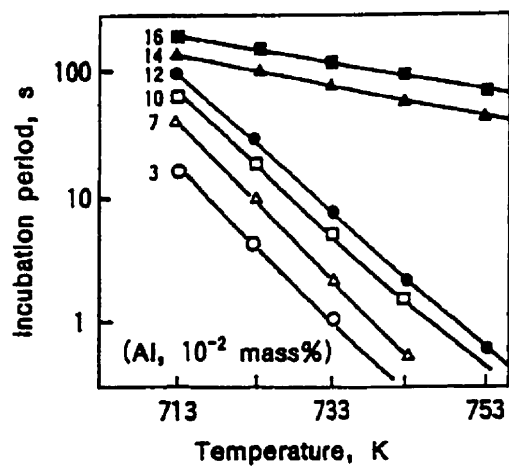


Figure 2.9: Effet de la température de recuit et de la teneur en Al dans le bain sur le temps nécessaire au bris de l'inhibition lors du recuit (Kanamaru et Nakayama, 1995).

Les principales observations résumées dans les prochaines lignes démontrent l'effet très important de l'aluminium sur le déroulement des réactions Fe/Zn lors de l'immersion dans un bain de zinc liquide contenant des teneurs relativement faibles ($>0,1\%$ poids) en aluminium.

2.2.1.1 Structure des revêtements galvanisés

La structure optimale d'un revêtement galvanisé ne devrait être constituée que d'une couche plus ou moins épaisse de zinc pur à la surface du substrat d'acier. Dans le but d'obtenir cette structure, l'aluminium est ajouté volontairement au bain de galvanisation. L'effet du niveau d'aluminium sur les réactions Fe/Zn dépend directement de la température du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat. La microstructure typique d'un revêtement allié (Fe/Zn) (voir figure 2.10) peut être observée lorsque la teneur en Al est inférieure à $0,12\%$ poids pour une température de 480°C . Une réduction de la température du bain à 420°C permet de réduire cette limite à $0,02\%$ Al (Hughes, 1951). De plus, lorsque le bain est saturé en Fe, l'effet de l'aluminium est considérablement réduit (Haughton, 1953). Ainsi ces conditions permettent d'obtenir une couche de δ en contact avec le substrat d'acier cette couche est couverte d'une couche de ζ . Pour des temps d'immersion plus longs, il est possible d'observer une couche de Γ entre le substrat et le δ .

Pour des temps d'immersion plus longs (>2 minutes) dans des bains ayant des teneurs en Al entre $0,10\%$ et 4% , il est possible d'observer des zones de réaction localisée ou zones alliées localement (ZAL) (« outbursts », voir figure 2.11) où des germes de δ et ζ se forment et croissent rapidement. Des immersions prolongées (>10 minutes) conduisent à la coalescence de ces zones et à la formation d'une microstructure Fe/ Γ / δ / ζ typique des bains sans aluminium (Haughton, 1953; Nishimoto *et al.*, 1986; Inagaki *et al.*, 1995).

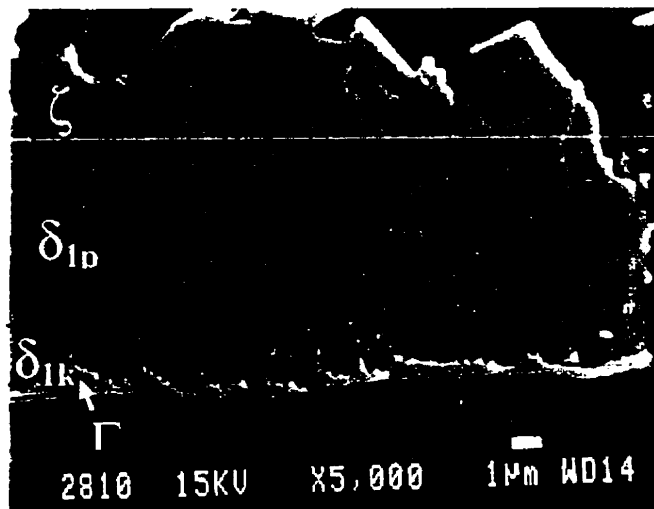


Figure 2.10: Microstructure typique des revêtements galvanisés-alliés.

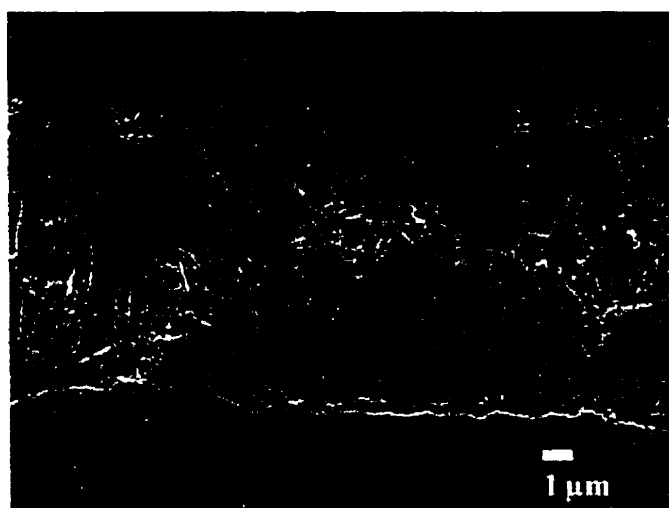


Figure 2.11: Microstructure typique d'une zone alliée localement (ZAL).

Des teneurs en aluminium entre 0,10% et 4% éliminent complètement, pour des temps relativement courts (<100 secondes), la formation d'intermétalliques Fe/Zn (Hughes, 1951; Haughton, 1953; Kanamaru et Nakayama, 1995; Horstmann, 1978; Bélisle, 1993; Tang, 1993; Nakamori *et al.*, 1996). Plusieurs de ces observations indiquent que l'inhibition complète des réactions lors de l'immersion dans un bain de zinc à 450°C peut être atteinte avec des teneurs en aluminium supérieures ou égales à 0,15% poids. En effet, Bélisle (1993) rapporte qu'une teneur de 0,13% Al dans le bain inhibe partiellement les réactions Fe/Zn tandis que des teneurs de 0,16% et plus inhibent complètement les réactions et pratiquement aucun intermétallique n'est observé dans le revêtement. Tang (1993) a observé qu'il n'y a aucun intermétallique Fe/Zn visible lorsque la teneur en Al du bain est supérieur à 0,15%. À ces teneurs en Al, de petits grains de ζ ont été observés pendant une courte période de temps (<30 secondes). Horstmann a évalué mathématiquement, à l'aide des données sur la durée de l'inhibition en fonction de la température et du niveau de Al dans le bain, la teneur limite en Al nécessaire à l'inhibition des réactions Fe/Zn en fonction de la température (voir figure 2.12).

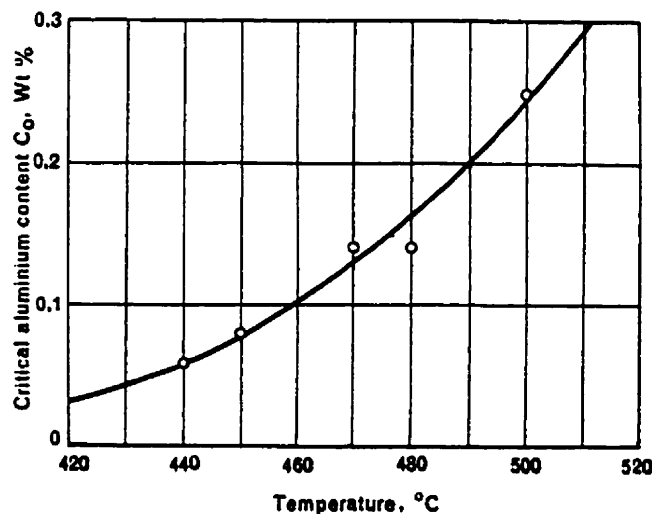


Figure 2.12: Teneur critique en Al nécessaire à l'inhibition en fonction de la température (Horstmann, 1978).

Kiusalaas *et al.*(1989) se sont concentrés sur des teneurs en aluminium relativement proches de celles utilisées dans l'industrie actuellement. Ainsi, ils ont observé, pour des teneurs de 0,12% Al, une couche continue de petits cristaux qui ont été identifiés à du ζ et δ . Pour des teneurs de 0,16% et 0,20% Al, ils ont observé pour des temps faibles d'immersion (≈ 3 secondes) de fins cristaux isolés. Ces cristaux n'ont pas été observés pour des temps d'immersion plus longs (entre 5 et 10 secondes). Ce qui est similaire aux observations de Tang (1993). Guttmann *et al.*(1995) ont suggéré que la présence de ces cristaux soit reliée à la précipitation, lors du refroidissement, de la phase ζ à partir du Zn liquide sursaturé en Fe. En effet, Giannuzzi *et al.*(1992) ont mesuré, en microscopie électronique en transmission, une teneur en Fe de 3,5 % poids dans le Zn en contact avec les grains de ζ à l'interface Fe/Zn, alors que la solubilité à l'équilibre est d'environ 0,04 % poids dans le zinc pur (voir figure 2.6). Kiusalass *et al.*(1989) et Tang et Adams (1993) ont rapporté que les grains de ζ et δ couvrent une couche continue (identifiée à du Fe_2Al_5) pour l'ensemble des compositions de bains qu'ils ont utilisées (0,12, 0,14, 0,16, 0,19 et 0,20 % poids en Al). Van Koesveld *et al.*(1995) ont rapporté des observations similaires pour des revêtements galvanisés, à partir d'un bain contenant 0,13% poids de Al. Il a déterminé la présence de grains de ζ et δ à la surface de cristaux de Fe_2Al_5 .

Lin *et al.*(1995) ont caractérisé, en microscopie en transmission, des revêtements galvanisés à 470°C dans un bain de 0,2 % Al pour une durée de 4 secondes. Il a comparé le comportement de trois substrats commerciaux: IF (« interstitial-free »), ELC (« *extra-low-carbon* ») et IFP (« *IF rephosphorized* »). Ces observations ont montré la présence de petits cristaux ($< 1 \mu\text{m}$) à l'interface Fe/Zn. Lin *et al.*(1995) ont déterminé, contrairement à Kiusalaas *et al.*(1989) et Tang et Adams (1993), que ces cristaux sont du δ riche en aluminium. De plus, Lin *et al.*(1995) ont rapporté la présence d'une phase ternaire Fe-Zn-Al (non isomorphe à du Fe_2Al_5) sous la forme de cristaux isolés à la surface du substrat. En fonction du type de substrat, les mêmes conditions d'immersion donnent des microstructures très différentes. En effet, l'acier IF présente une couche continue

composée de la phase δ et de quelques petits cristaux cubiques de la phase ternaire Fe-Al-Zn. L'acier ELC ne présente que de fins cristaux de la phase ternaire, le Zn est alors en contact avec le substrat. Alors que la surface de l'acier IFP est couverte d'une couche Fe/Al (identifiée Fe_2Al_5). Des cristaux de la phase ternaire couvre celle-ci.

Lorsque la teneur en Al ($>0,15\%$ Al) permet l'inhibition complète des réactions Fe/Zn pour une certaine période d'immersion (< 2 minutes), l'immersion prolongée favorise la formation de ZAL. Hisamatsu (1989), Nishimoto *et al.*(1986), Saito *et al.*(1991) et Inagaki *et al.*(1995) rapportent que les ZAL se forment aux joints de grains du substrat d'acier et que le temps d'incubation avant la formation de celle-ci est d'environ trois minutes pour des bains ayant des teneurs en aluminium supérieures à 0,15% poids. Toutefois, le temps d'incubation dépend directement du type de substrat et de la taille des grains du substrat. En effet, Hisamatsu (1989) a démontré que les aciers IF-Ti (« interstitial-free » au titane) ont fortement tendance à former ces zones en comparaison avec les aciers bas carbone (ULC). Saito *et al.*(1991) rapportent des observations similaires. De plus, ils indiquent que l'ajout de phosphore à l'acier du type IF réduit la formation des ZAL. De manière similaire, Nishimoto *et al.*(1986) rapportent la présence de ZAL aux joints de grains du substrat et que la teneur en carbone de l'acier affecte la quantité de ces zones. Les nombres de ZAL augmente significativement avec une diminution de la teneur en carbone de l'acier. Il a été constaté que la présence d'éléments qui favorisent la formation de carbures dans les aciers (Ti, Nb) diminue l'effet du carbone sur la réduction des ZAL. De plus, Jordan et Marder (1997) ont démontré l'effet de la taille des grains sur la fréquence des ZAL et le temps d'incubation avant la formation des premières ZAL. De plus, il a observé une croissance uniforme de la couche d'alliage Fe/Zn et aucun effet de la taille des grains du substrat en l'absence d'aluminium dans le bain de galvanisation. Alors que dans les bains de 0,20% Al, une croissance discontinue et localisée (ZAL) des intermétalliques Fe/Zn est observée.

La germination et la croissance de ces ZAL dépendent directement de la composition chimique des substrats. En effet, ces mécanismes sont liés à la diffusion aux joints de grains de ferrite et à la présence d'éléments interstitiels dans l'acier dont, particulièrement, le carbone. Ainsi, les aciers stabilisés au Ti et/ou au Nb, qui présentent une quantité réduite d'éléments interstitiels libres à cause de la formation de carbures, nitrures et oxydes, présenteront une réactivité beaucoup plus grande aux joints de grains (Guttman *et al.*, 1995; Toki *et al.*, 1993; Saito *et al.*, 1991). Conséquemment, l'immersion prolongée favorise la formation des ZAL. De plus, il a été observé que l'ajout de phosphore réduit la formation des ZAL (Nishimoto *et al.*, 1982; Saito *et al.*, 1991; Coffin et Thompson, 1993, 1995; Guttman *et al.*, 1995). La majorité des auteurs suggèrent que le phosphore présent aux joints de grains diminue la réactivité de ceux-ci. Cependant, Toki *et al.*(1993) ont proposé que le phosphore forme des précipités TiPFe qui consomment une partie du Ti et ainsi réduisent la quantité de Ti en excès. Dès lors, une quantité suffisante de carbone libre permet de diminuer la réactivité des joints de grains et la formation des ZAL. Le mécanisme de formation des ZAL sera revu dans les prochaines sections sur le bris de l'inhibition des réactions Fe/Zn.

Inagaki *et al.*(1995) ont fait l'observation des structures des revêtements après galvanisation en fonction de la température, de la teneur en Al du bain et du type de substrat. Ils ont classifié en quatre types la morphologie des revêtements : (a) couche mince, compacte et riche en Al, (b) grains de ζ fortement orienté et relié à l'orientation des grains du substrat, (c) grains de δ qui sont observé à de plus hautes températures, et (d) zones alliées localement (ZAL). En fonction du type de substrat (IF ou AK « aluminum kill ») et pour 3 secondes d'immersion, ils observent plusieurs variantes (voir tableau 2.4). Lorsque la teneur en Al est faible (0,12%) la couche de FeAl est mince et compacte avec de gros grains columnaires de ζ . À des teneurs plus élevées (0,16%), la couche de FeAl est granulaire et les grains ζ sont beaucoup plus petits et de taille plus uniforme. De plus, ces grains sont à la surface de la couche de FeAl (identifiée Fe₂Al₅).

Tableau 2.4: Effet de la température du bain et du niveau de Al sur la structure des revêtements galvanisés.

		Aluminium dans le bain (% poids)					
		0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	
Température du bain (°C)	550	IF-Ti	ZAL	ZAL	ZAL	ZAL+ δ	FeAl
		AK	ZAL	ZAL	ZAL	ZAL+ δ	δ +FeAl
	500	IF-Ti	ZAL + ζ	ZAL	ZAL	ZAL+FeAl	FeAl
		AK	ZAL + ζ	ZAL	ZAL	FeAl	FeAl
	460	IF-Ti	ZAL + ζ	ZAL + ζ	ZAL + ζ	ζ +FeAl	FeAl
		AK	ZAL + ζ	ZAL + ζ	ζ	ζ +FeAl	FeAl
	440	IF-Ti	ZAL + ζ	ζ	ζ +FeAl	ζ +FeAl	FeAl
		AK	ZAL + ζ	ζ	ζ +FeAl	FeAl	FeAl

Nakamori *et al.*(1996) et Inagaki *et al.*(1995) ont observé la présence de grains de ζ dont l'orientation semblait étroitement reliée à celle des grains du substrat. Les observations de Nakamori *et al.*(1996) indiquent que les grains du substrat d'orientation (111) parallèle à la surface favorisent la croissance de grains de ζ très orientés. De plus, ils ont démontré que la croissance sur les facettes (001) et (101) est plus grande que sur les facettes (111) lorsque la teneur en Al est plus faible que 0,1% poids. Ce phénomène a été attribué au comportement synergétique du Si et Mn de l'acier avec l'Al du bain. Ainsi, les hautes températures du recuit de recristallisation favorisent la ségrégation à la surface de l'acier du Si et Mn sous la forme d'oxydes. Il a été suggéré que cette ségrégation soit préférentielle selon certaines orientations cristallines (Arai *et al.*, 1990, 1992).

La majorité des auteurs (Haughton, 1951; Borzillo et Hahn, 1969; Ghuman, 1971; Isobe, 1992; Yamaguchi et Hisamatsu, 1979; Kiusalaas *et al.*, 1989, Harvey et Mercer, 1972; Tang et Adams, 1993) s'entendent sur la présence d'une mince couche riche en aluminium à l'interface Fe/Zn. La présence de cette couche a été directement reliée à l'inhibition des réactions Fe/Zn lors de l'immersion. Conséquemment, cette couche sera appelée : la

couche inhibitrice. Les prochaines sections présentent, en détail, la nature exacte de cette couche, la morphologie de celle-ci, ainsi que l'effet des paramètres d'opération sur la croissance de celle-ci.

2.2.1.2 Composition chimique des revêtements galvanisés

La structure optimale d'un revêtement galvanisé a été décrite précédemment. Celui-ci devrait être composée, puisque les réactions Fe/Zn sont inhibées par l'ajout d'aluminium, d'une couche ayant pratiquement la composition du bain de zinc à la surface d'une couche à l'interface Fe/Zn, riche en aluminium. Bélisle (1993) a démontré, à l'aide d'une analyse factorielle, que les effets dominants sur la teneur en Al des revêtements galvanisés viennent du niveau d'aluminium effectif dans le bain et du temps d'immersion.

Isobe (1992) a démontré que la teneur en Al de la couche d'interface augmente avec l'augmentation de la teneur en Al dans le bain et avec l'augmentation du temps d'immersion (voir figure 2.13). Il a démontré que 80% de la prise en aluminium est réalisée lors de la première seconde d'immersion dans le bain. Toussaint (1997) a rapporté un comportement similaire (figure 2.14).

Toussaint (1997) et Faderl *et al.*(1995) rapportent que la température du bain (la tôle est à la même température) affecte la prise initiale en Al. Une température plus élevée donne une teneur en Al plus grande. L'augmentation de la teneur en Al du bain augmente la prise initiale en Al. Cependant, à une teneur de 0,40% poids dans le bain, il y a une diminution de la prise de Al lorsque comparée à un bain de 0,20% Al. Ces observations confirment celles réalisées par Faderl *et al.*(1995) (voir tableau 2.5). Ils ont proposé que la très grande quantité d'aluminium disponible dans le bain conduit à la formation d'une couche d'interface dense qui agit efficacement comme barrière de diffusion et limite sa croissance.

Toussaint (1997) a observé que la température d'entrée a aussi un effet important. Lorsque supérieure à celle du bain, la prise en Al (par la couche d'interface) est plus grande. Lorsque la température est inférieure à celle du bain, la différence est moins marquée en comparaison avec une température identique à celle du bain (voir figure 2.15). Faderl *et al.* (1995, 1992), à l'aide d'un simulateur de galvanisation, ont démontré que la teneur en Al dans la couche d'interface est plus grande pour des températures d'entrée plus grandes (+50°C). De plus, ils ont démontré que la distribution de l'aluminium à l'intérieur du revêtement dépend directement des conditions d'élaboration et plus particulièrement de la teneur en Al du bain de galvanisation. Le tableau suivant (voir tableau 2.5) illustre l'effet du niveau d'Al du bain sur la distribution de Al dans le revêtement (Faderl *et al.*, 1995).

Tableau 2.5 : Teneur en Al des couches d'interface et de zinc en fonction de la teneur en Al du bain de galvanisation.

Composition du bain			Épaisseur du revêtement (μm)		Al dans la couche d'interface (g/m ²)		Al dans la couche de zinc (% poids)	
Al (% poids)	Pb (% poids)	Fe (% poids)	AK	IF	AK	IF	AK	IF
0,195	0,0475	0,022	19,4	19,5	0,54	0,45	0,11	0,13
0,196	0,0026	0,017	20,8	19,2	0,43	0,42	0,12	0,14
0,309	0,0275	0,010	25,4	26,3	0,34	0,32	0,26	0,25
0,410	0,0498	0,006	18,7	18,8	0,23	0,15	0,38	0,41
0,415	0,0023	0,006	20,7	20,2	0,22	0,20	0,37	0,39

Température du bain : 470°C, Température de la tôle : 465°C, Temps d'immersion : 6 s

Taux de refroidissement : = 10 °C/s, AK = Acier calmé à l'aluminium, IF = Acier stabilisé au Ti

Les conditions hydrodynamiques ont un effet très important sur la prise en aluminium. Toussaint (1997) a démontré que la prise d'aluminium est beaucoup plus grande dans le domaine d'écoulement laminaire comparativement au domaine turbulent (voir figure 2.16). Les différences semblent associées à la différence de prise d'aluminium initiale (temps inférieurs à 1 seconde).

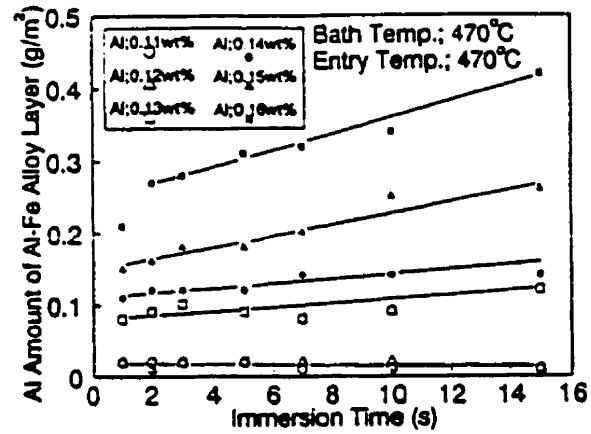


Figure 2.13: Effet du temps d'immersion et du niveau de Al sur la quantité d'Al dans la couche d'interface (Isobe, 1992).

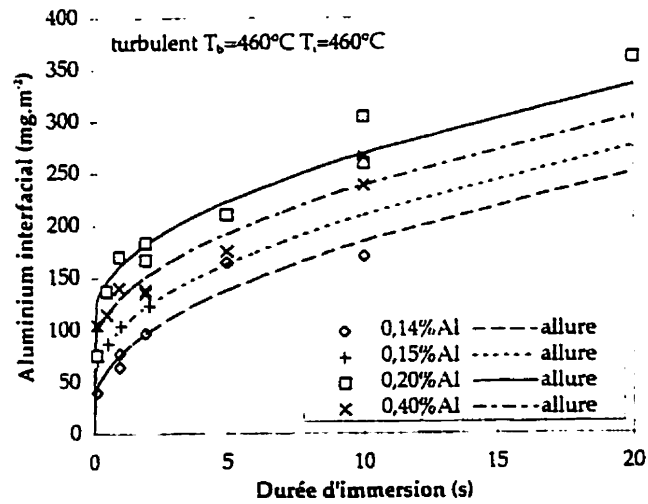


Figure 2.14: Effet du temps d'immersion et du niveau de Al sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997).

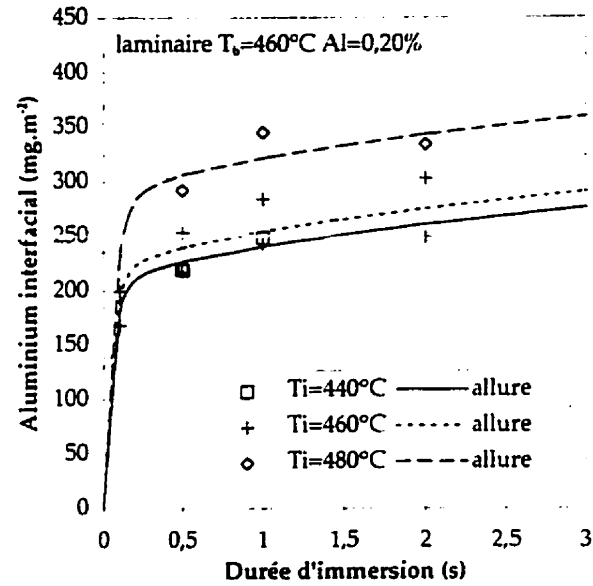


Figure 2.15: Effet de la température de la tôle à l'immersion sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997).

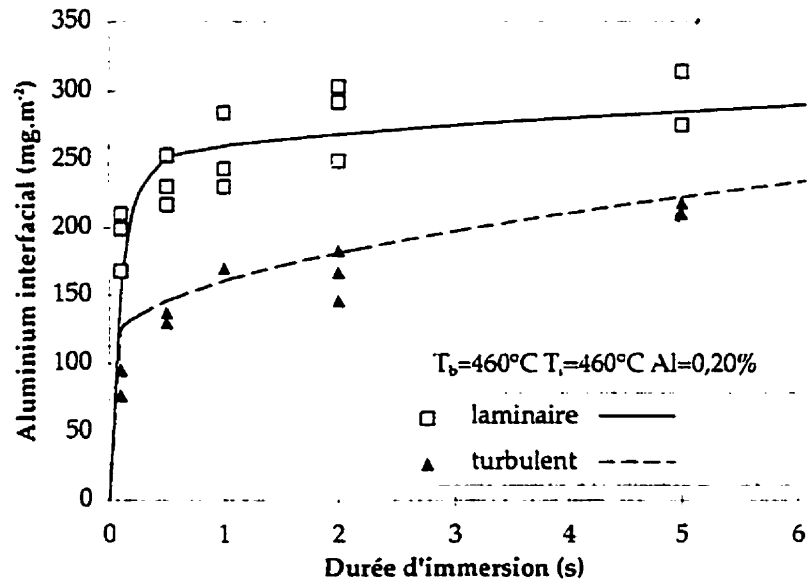


Figure 2.16: Effet des conditions hydrodynamiques sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface (Toussaint, 1997).

Bélisle (1993) a démontré que la teneur en Al de l'interface dépend encore une fois des paramètres d'élaboration (particulièrement le niveau d'aluminium dans le bain et le temps d'immersion). Cependant, il a observé que la nature du substrat affecte significativement la prise en aluminium par le revêtement galvanisé. En effet, il a observé que la teneur en Al du revêtement est généralement plus élevée pour les aciers de type IF (« Interstitial Free ») que pour les aciers AKDQ (« Al Killed Drawing Quality »). Et que les aciers HSLA (« High Strength Low Alloy ») présentent un niveau d'aluminium dans le revêtement inférieur au AKDQ. Faderl *et al.*(1995) a également observé un effet de la nature du substrat sur la prise en Al lorsque la température de la tôle est égale ou inférieure à celle du bain.

2.2.1.3 Nature et morphologie de la couche d'interface

Dans les conditions d'inhibition importante (>0,15% poids d'aluminium), une couche de Fe_2Al_5 a été détectée (Borzillo et Hahn, 1969; Harvey et Mercer, 1972; Isobe 1992 et Tang et Adams, 1993) (voir figure 2.17). Isobe (1992) et Tang et Adams (1993) ont démontré que l'épaisseur et la taille des grains de cette couche augmentent avec le temps d'immersion. Harvey et Mercer (1973) ont mesuré, pour une immersion dans un bain de 0,18% Al, une épaisseur de 0,180 μm pour un temps de 2 secondes et 0,305 μm pour un temps de 4 secondes ($Fe_2Al_{5-x}Zn_x$ ou $x=0,5$ à 0,8). Borzillo et Hahn (1969) ont observé que la microstructure est composée d'une mince couche de Fe_2Al_5 et de nodules plus gros. La taille et le nombre de ces particules augmentent avec une augmentation de la température, du temps d'immersion et du niveau de Fe du bain.

Tang et Adams (1993) ont rapporté que la structure de la couche d'interface est granuleuse et que la taille des grains augmente avec le temps d'immersion. La couche d'interface est composée principalement de cristaux de $Fe_2Al_5-Zn_x$ ayant une croissance préférentielle selon la direction [100] (tel que déterminé par diffraction des rayons-x lorsque comparé à

un échantillon poudreux de la même phase). Ils ont, en effet, observé que la réflexion des plans (200) est intense, ce qui indique qu'un nombre important de ces plans sont parallèles à la surface du substrat. Isobe (1992) a rapporté des observations similaires. En effet, il a démontré par diffraction des rayons-x et spectrométrie des rayons-x que la couche est formée de Fe_2Al_5 ($\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$ où $x=0,8$). De plus, Tang et Adams (1993) ont mesuré la composition chimique de la couche d'interface par spectrométrie des rayons-x en microscopie électronique à balayage. Une faible teneur en Zn est mesurée dans la couche de Fe_2Al_5 et cette teneur augmente très lentement (de 0,6 à 6,1 % poids) avec le temps d'immersion (3 à 120 secondes).

Isobe (1992) a observé deux types de microstructure de la couche d'interface : une structure granulaire lorsque la teneur en Al est plus grande que 0,15% et une structure avec des zones planes (plaquettes) lorsque la teneur est de 0,13%. De plus, il semble que les cristaux de la couche soient plus gros aux joints de grain du substrat. Il en conclut que la réaction est contrôlée par l'apport en Fe. Faderl *et al.* (1995) ont également observé deux types de morphologie pour la couche d'interface. Lorsque la température de la tôle est plus grande que celle du bain, la couche est granuleuse et homogène. Cependant, lorsque la température de la tôle est égale ou inférieure à celle du bain, deux morphologies sont observées : (1) granuleuse et (2) « amorphe ». La distribution de ces régions semble liée aux grains du substrat.

Selon Toussaint (1997), la couche est plus fine et plus uniforme, tant au point de vue de la taille des grains qui la forment que de son épaisseur, pour des échantillons réalisés en conditions hydrodynamiques turbulentes, en comparaison avec les conditions laminaires.

Les travaux de Guttmann *et al.* (1995) ont montré que la couche d'interface de Fe_2Al_5 contient deux sous-couches distinctes. L'une en contact avec le substrat est composée de très petits grains équiaxes (60 nm) et l'autre couche, en contact avec le zinc liquide, est

composée de grains de forme allongée ayant une largeur et épaisseur de 200 nm et une longueur de 300 à 600 nm.

De plus, il a été observé que la couche était formée de très petits grains équiaxes (≈ 60 nm) (Harvey et Mercer. 1973; Guttmann *et al.*. 1995; Tang et Adams. 1993; voir figure 2.17). Enfin, Guttmann *et al.* (1995) ont démontré qu'il peut y avoir des colonies de grains qui présentent une même orientation cristallographique. Ces résultats permettent d'affirmer que les cristaux de Fe_2Al_5 ont une orientation cristalline dominante qui pourrait être liée au substrat (Guttmann *et al.*, 1993, 1995). Ce comportement, similaire à celui observé pour les grains de ζ (Nakamori *et al.*, 1996), semble indiquer que la germination et la croissance de cristaux de Fe_2Al_5 sont favorisées sur des grains du substrat ayant une certaine orientation. Guttmann *et al.* (1994) ont rapporté les relations cristallographiques suivantes : $(311) \text{Fe}_2\text{Al}_5 // (110) \alpha\text{-Fe}$ et $(211) \text{Fe}_2\text{Al}_5 // (110) \alpha\text{-Fe}$

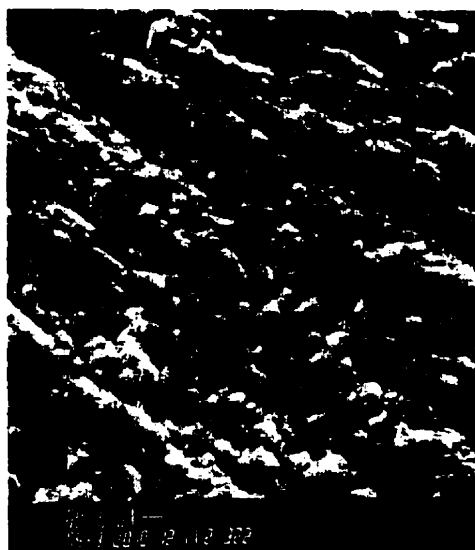


Figure 2.17: Microstructure typique de la couche inhibitrice après dissolution du zinc, revêtement obtenu après 3 secondes d'immersion dans un bain saturé en Fe ayant une teneur de 0,19% Al (Tang et Adam, 1993).

Lin *et al.*(1995) ont fait plusieurs observations qui sont contradictoires aux précédentes. Ils ont, en effet, caractérisé des revêtements galvanisés à 470°C dans un bain de 0,2 % Al pour une durée de 4 secondes. Ils ont comparé le comportement de trois substrats commerciaux: IF, ELC et IFP. De plus, la phase riche en Al à l'interface Fe/Zn sur les substrats IF et ELC n'a pas été identifiée à du Fe_2Al_5 riche en zinc ou à d'autres composés binaires Fe-Al, Fe-Zn et Al-Zn. Toutefois, Lin *et al.*(1995) ont observé, pour le substrat IFP, la phase Fe_2Al_5 et un composé ternaire. Ces observations semblent indiquer que la chimie du substrat a un effet très important sur la cinétique de formation de la couche riche en Al. Lin *et al.*(1995) proposent que les microstructures observées correspondent à trois étapes différentes du processus de formation de la couche inhibitrice. Ils proposent donc un ordre chronologique qui correspond à la réactivité relative de chacun des substrats. Ainsi, il propose donc que l'effet du carbone et du phosphore sur la cinétique de formation des composés Fe-Zn soit aussi important sur celle de la couche riche en Al.

Plus récemment, Morimoto *et al.* (1997) ont rapporté, pour des revêtements produits dans un bain de 0,14% Al saturé en Fe à 460°C, une couche continue riche en aluminium pour des immersions typiques de 3 secondes pour trois types de substrat (IF-Ti, IF-Ti/Nb, IF-Ti rephosphoré). Les analyses par microscopie en transmission, sur des lames minces, ont montré que l'acier IF-Ti a une couche composée principalement de Fe_2Al_5 avec quelques grains de $FeAl_3$ entre le Fe_2Al_5 et le zinc. La couche fait entre 50 et 250 nm. D'autre part, l'acier IF-Ti/Nb a une couche d'interface composée d'une même quantité de Fe_2Al_5 que de $FeAl_3$. Tandis que les aciers rephosphorés ont une couche d'interface presque entièrement composée de $FeAl_3$ avec quelques petits grains de Fe_2Al_5 allongés entre le substrat et le $FeAl_3$. De plus, ils ont identifié une structure en bâtonnets qui correspond à du $FeAl_3$. Ils pensent que le très grand paramètre de maille du $FeAl_3$ le rend pratiquement impossible à détecter par diffraction des rayons-x.

McDevitt *et al.* (1997) ont étudié des revêtements galvanisés produits industriellement à l'aide d'un bain de 0,20% poids Al à 470°C et de deux aciers IF-Ti/Nb ayant deux teneurs

en phosphore (0,014 et 0,025% poids). La couche d'interface riche en Al est formée de grains ayant des facettes d'une taille de 250 nm pour le substrat à haute teneur en phosphore et de 500 nm pour celui à basse teneur en phosphore. La couche est principalement composée de Fe_2Al_5 avec une proportion significative de FeAl_3 (observation basée sur 10 à 15 grains/échantillon). La composition chimique des phases, telle que mesurée par McDevitt *et al.* (1997), constituant la couche d'interface est donnée au tableau 2.6. La phase Fe_2Al_5 est en contact avec le substrat et présente la relation d'orientation suivante :



Ils ont montré un enrichissement en Zn aux joints de grains de la couche de Fe_2Al_5 (Fe=41, Al=36, Zn=24 % poids). L'identification de Fe_2Al_5 a été confirmée par diffraction des rayons-x. Cependant, la contribution de FeAl_3 n'a pas été observée (le pic le plus intense de FeAl_3 est à $d=1,475$ nm).

Tableau 2.6 : Composition chimique des phases de la couche d'interface

	Phase	Composition (% poids)			
		Fe	Al	Zn	Autres Éléments
1	FeAl_3	39,2±2,0	52,3±5,7	8,5±1,6	Pb, Cr
2	FeAl_3	42,0±2,1	42,1±4,7	15,9±2,7	S, Cr
3	Fe_2Al_5	42,9±1,1	46,6±4,1	10,5±1,5	Mn
4	Fe_2Al_5	37,3±1,1	50,5±4,5	12,2±1,7	Pb, Mn
5	FeAl_3	37,7±1,4	50,1±4,8	12,2±1,9	Mo
6	Fe_2Al_5	39,8±0,7	47,3±3,8	12,9±1,6	Mn
7	Fe_2Al_5	39,9±1,2	49,4±4,4	10,7±1,1	Pb, Mn

2.2.2 Recuit d'alliage

Contrairement aux aciers galvanisés, les revêtements galvanisés et alliés ont des teneurs significativement importantes en fer. Ces revêtements sont obtenus par un recuit à plus ou moins haute température pour un temps prédéterminé. Lors du recuit, le revêtement de zinc est initialement à l'état liquide et la diffusion du fer et du zinc dans le revêtement et le substrat d'acier favorise la formation de phases Fe/Zn à l'état solide. La réaction de croissance de l'alliage sera contrôlée alors par trois principaux phénomènes : (1) le niveau d'inhibition obtenu lors de la galvanisation, (2) l'aptitude de l'acier à libérer des atomes de fer (la réactivité), et (3) la diffusion à l'état solide du fer et du zinc dans les phases intermétalliques Fe/Zn. La majorité de ces phénomènes dépendent de la diffusion. La température de recuit a donc un impact majeur sur la vitesse de développement de l'alliage. De plus, la température dictera les phases Fe/Zn qui seront possiblement stables. Cet équilibre a été présenté à la section 2.1. Le diagramme d'équilibre Fe/Zn représenté à la figure 2.1 et les caractéristiques des phases Fe/Zn présentées au tableau 2.3 montrent les écarts de stœchiométrie typiquement observés pour ces phases. Ainsi, la teneur en Fe du revêtement galvanisé et allié dépend non seulement de la distribution et la quantité de chacune des phases, mais aussi de la teneur en Fe de celles-ci. Les travaux récents (Boutin, 1997; Claus *et al.*, 1995, Smith *et al.* 1989) ont démontré que la structure du revêtement et surtout sa teneur en fer sont déterminantes pour plusieurs propriétés telles la résistance au poudrage lors de la mise en forme et la soudabilité. Les prochaines lignes présentent l'effet des paramètres du procédé sur l'évolution microstructurale des revêtements galvanisés et alliés.

2.2.2.1 Structure et composition chimique des revêtements galvanisés-alliés

De nombreux travaux ont démontré le caractère transitoire de l'inhibition des réactions Fe/Zn. Le temps d'inhibition dépend directement du niveau d'aluminium du bain, de la température du recuit d'alliage et de la nuance d'acier du substrat.

L'étude de Jordan et Marder (1994) résume une portion importante de l'effet des paramètres d'opération sur le développement microstructural des revêtements alliés. Ils présentent des observations par la comparaison de trois microstructures de base. Le type (0) est une microstructure discontinue formée de grains de ζ et δ dans une matrice de η (99,98% poids Zn). Ce type de microstructure correspond à un revêtement partiellement recuit. Le type (1) est une microstructure complètement alliée où il ne reste plus de η . Le revêtement est, en majorité, composé de la version palissade de la phase δ en contact avec le substrat d'acier. Des cristaux de ζ recouvrent cette couche de δ . Le type (2) correspond à la phase finale du développement microstructural (voir figure 2.10). Ce type présente une microstructure qui est composée d'une couche plus ou moins épaisse de Γ à la surface de l'acier. Cette couche est couverte de la phase δ compacte. Une épaisse couche de δ palissade couvre ces deux couches. Enfin, selon la durée du recuit d'alliage la surface du revêtement présentera plus ou moins de cristaux de ζ .

En parallèle au développement des phases du revêtement, Jordan et Marder (1994) ont observé une augmentation du niveau de Fe du revêtement en fonction des paramètres de recuit, de la composition du bain et de la nature du substrat. Les figures 2.18 et 2.19 illustrent l'ensemble des observations réalisées par Jordan et Marder (1994) pour deux substrats: IF-Ti et DQSK (calmé à l'Al). Ces courbes indiquent le type de microstructure obtenue en fonction du temps et de la température de recuit. Ainsi, les nombres soulignés indiquent le niveau de Fe (% poids) du revêtement après le recuit et les autres nombres indiquent l'épaisseur en micromètres de la phase Γ à l'interface. Donc, ces observations démontrent bien l'influence du niveau d'aluminium sur le temps nécessaire afin d'obtenir un revêtement complètement allié (type (1)). De plus, l'effet du contenu en carbone est très bien illustré. En effet, l'acier DQSK semble beaucoup plus réactif pour un bain à faible teneur en aluminium (voir figure 2.18(a)) que l'acier IF-Ti (voir la figure 2.19(a)). Toutefois, lorsque le niveau en Al est important (0,15% poids), l'effet d'inhibition semble accentué par la présence du carbone.

Les résultats de Smith *et al.*(1972) démontrent que des teneurs en Al supérieures à 0,15% poids augmentent significativement le temps nécessaire afin d'avoir un revêtement complètement allié. De plus, ce temps augmente, pour une même température de recuit, en fonction de la teneur en Al du bain. Kanamaru et Nakayama (1995) ont observé un comportement très similaire. En effet, ils ont déterminé que la teneur en Al du bain de galvanisation a un effet déterminant sur le temps d'incubation des réactions Fe/Zn. De plus, une température de recuit plus élevée réduit considérablement ce temps (pour une même teneur en Al).

Coffin *et al.* (1995) et Arai *et al.*(1992) ont montré l'effet important de la teneur en phosphore sur la cinétique des réactions Fe/Zn. La figure 2.20 illustre l'effet du niveau de phosphore du substrat et du niveau d'aluminium dans le bain. Cet élément d'addition augmente d'une manière significative le temps nécessaire à l'obtention d'un revêtement complètement allié.

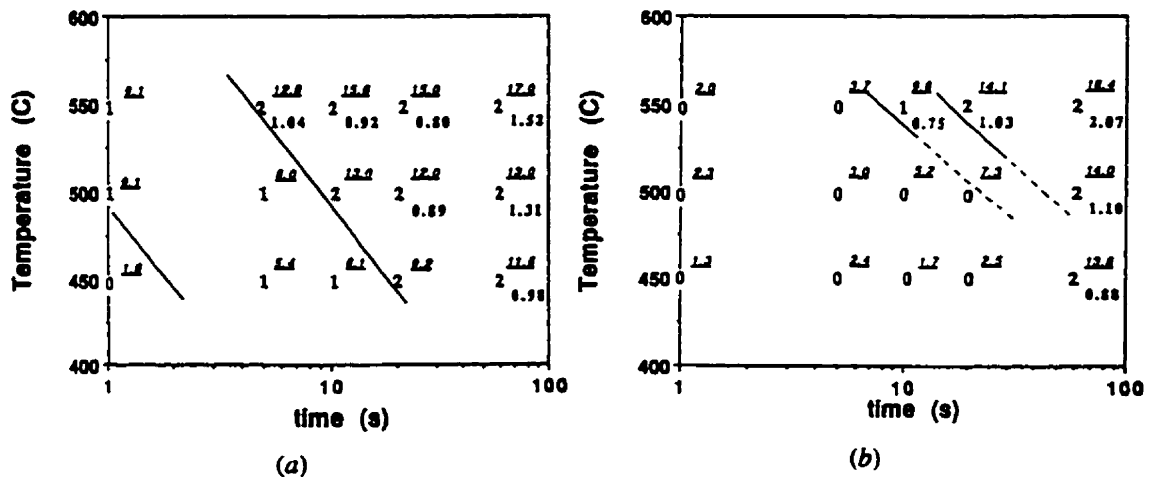


Figure 2.18: Relations temps-température-microstructure pour l'acier DQSK (calmé à l'aluminium) (a) 0,10 et (b) 0,15 % poids Al (Jordan et Marder, 1994), les nombres soulignés représentent la teneur Fe (% poids) de revêtement alors que les autres nombres représentent l'épaisseur de la phase Γ en μm .

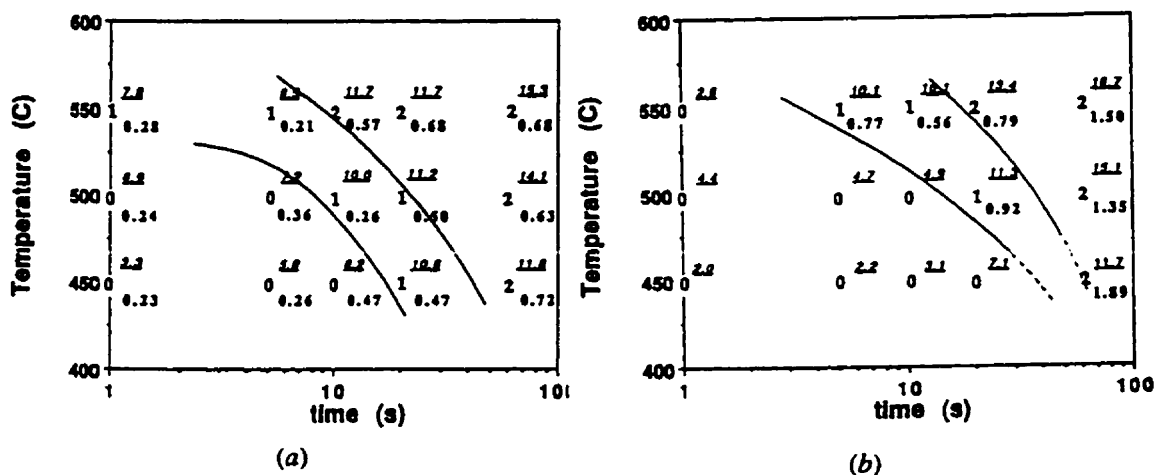


Figure 2.19: Relations temps-température-microstructure pour l'acier IF-Ti (a) 0,10 et (b) 0,15 % poids Al (Jordan et Marder, 1994), les nombres soulignés représentent la teneur Fe (% poids) de revêtement alors que les autres nombres représentent l'épaisseur de la phase Γ en μm .

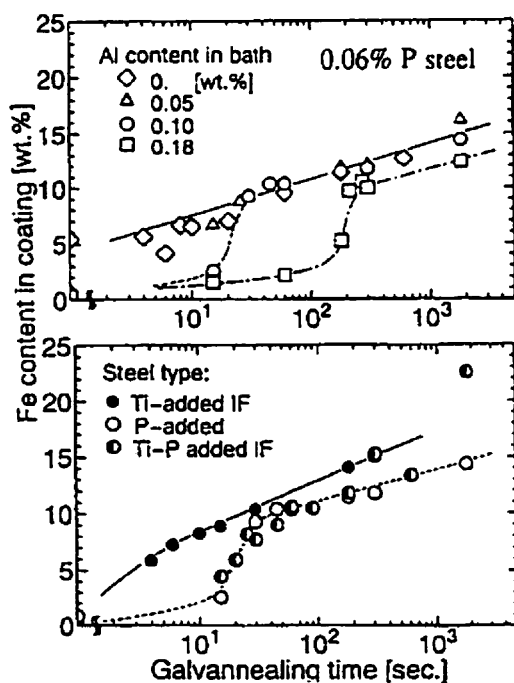


Figure 2.20: Effet de la teneur en Al du bain et du type de substrat sur le bris d'inhibition (Arai *et al.*, 1992).

Coffin *et al.* (1995) ont démontré que la formation des zones alliées localement (ZAL) est réduite pour les substrats qui contiennent des teneurs élevées en phosphore ($>0,070$ % poids). Dans ce cas, ils attribuent la réduction de la réactivité des substrats rephosphorés à la réduction de la quantité de ZAL. La ségrégation du phosphore aux joints de grains du substrat d'acier limiterait la diffusion du Fe et du Zn dans ces régions et ainsi limiterait la formation des ZAL.

Hisamatsu (1989) a observé que le phénomène des zones alliées localement (ZAL) semble être relié à la chimie du substrat. Ainsi, les aciers stabilisés au Ti, où C et N sont sous la forme de TiC et TiN, ont une plus forte tendance à former des ZAL. De plus, Faderl *et al.* (1992), Jordan et Marder. (1994), Jordan et Marder. (1997), Jordan *et al.* (1997) et Boutin (1997) ont démontré que la formation des ZAL dépend directement de la teneur en Al du bain de galvanisation. Jordan et Marder (1994) n'ont pas observé la formation de ZAL lorsque la teneur en Al est de 0,10 % poids. Boutin (1997) a rapporté des observations similaires où la couche de Γ est continue lorsque la teneur en Al du bain est de 0,10 % poids et discontinue, pour les aciers IF lorsque le bain contient plus de 0,12 % poids d'aluminium. De plus, Jordan et Marder. (1997) ont clairement démontré que la taille des grains du substrat a un impact important sur le temps d'incubation de la formation des ZAL. Ainsi, les substrats ayant des grains plus gros ont une plus grande résistance à la formation des ZAL.

2.3 Modélisation du bris de l'inhibition et de l'évolution microstructurale

2.3.1 Modélisation de la germination et la croissance de la couche d'interface

Borzillo et Hahn (1969) ont étudié en détail la croissance de la couche inhibitrice. Le tableau 2.7 donne les valeurs du coefficient de l'équation parabolique qui représente la croissance de la couche d'interface en fonction des paramètres d'immersion. Ces résultats indiquent une accélération importante de la formation de la couche d'interface lorsque les

teneurs en Fe du bain sont entre 0,011 et 0,015 % poids (pour une teneur en Al de 0,20%). De plus, Borzillo et Hahn (1969) ont démontré que la croissance de la phase inhibitrice est contrôlée par la diffusion. Toutefois, les résultats d'Isobe (1992) qui ont été modélisés par Gauthier (1996) démontrent que la croissance de la couche ne serait pas contrôlée que par la diffusion. Gauthier (1996) a proposé un modèle cinétique qui combine les mécanismes (1) de diffusion du Fe dans la couche, (2) de réaction de formation d'interface et (3) de dissolution de la couche. Ce modèle permet d'expliquer plus précisément l'évolution de l'épaisseur de la couche inhibitrice en fonction du temps d'immersion (voir figure 2.13).

Tableau 2.7 : Constante de croissance de la couche inhibitrice ($\text{g}^2/\text{m}^4/\text{s}$)

Température du bain (°C)	Composition du bain		
	Teneur en Fe intermédiaire	Teneur en Fe basse	
	0,20 Al 0,011 – 0,015 Fe	0,20 Al 0,002 – 0,007 Fe	0,30 Al 0,004 – 0,006 Fe
430	$37,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
450	$47,6 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
470	$216,1 \cdot 10^{-4}$	$56,3 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$

Guttman *et al.* (1995) ont proposé un modèle de croissance cinétique, en deux étapes, basé sur des observations microstructurales et les courbes d'Isobe (1992) (voir figure 2.13). Ainsi, une croissance rapide (< 1 seconde) contrôlée par les réactions d'interface (régime quasi-linéaire) favorise la formation d'une couche mince et compacte de petits grains (≈ 60 nm). Une deuxième étape de croissance, plus lente, contrôlée par la diffusion à l'état solide du Fe dans la couche compacte, forme la microstructure supérieure composée de grains plus gros (300-600 nm). De plus, Guttman *et al.* (1995) complètent le modèle de formation en proposant qu'une relation d'orientation cristallographique dominante, entre les grains du substrat et ceux de la couche d'interface, favorisent la formation de colonies de grains de Fe_2Al_5 d'orientation similaire (voir figure 2.21). Ainsi, les grains de la couche d'interface dans la zone 1' ont une orientation cristallographique préférentielle liée à

l'orientation du grain de ferrite 1. Dans cette région, les joints de grains présentent donc une faible désorientation cristalline. Toutefois, les joints situés précisément sur les joints de grains du substrat (entre les grains 1 et 2) présentent une désorientation beaucoup plus prononcée. Ces zones deviennent, selon Guttman *et al.*, des court-circuits de diffusion. Le même phénomène se produit aux interfaces entre la phase Fe_2Al_5 et des précipités d'oxyde présents à la surface de l'acier.

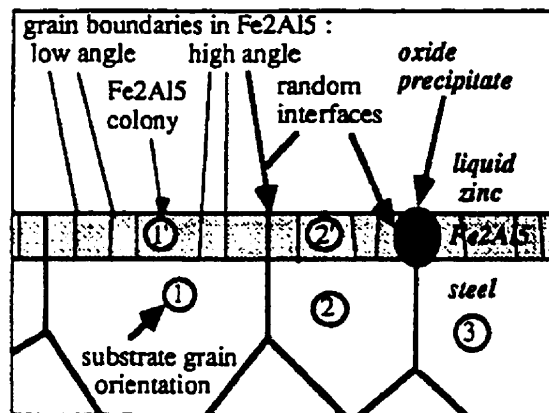


Figure 2.21: Mécanisme de formation et croissance des colonies de grains de Fe_2Al_5 à la surface des grains du substrat (Guttman *et al.*, 1995).

Plus récemment, Leprêtre *et al.* (1998) ont proposé que la formation de la couche à l'interface Fe/Zn est le résultat de la solidification isotherme de différentes phases (en fonction du niveau d'aluminium dans le bain) à partir du zinc sursaturé en Fe. En effet, l'équilibre métastable, créé initialement par l'immersion du Fe pur dans le bain, augmente la solubilité du Fe dans le Zn liquide (en comparaison à un équilibre stable) (voir figure 2.22.). Conséquemment, le premier intermétallique, qui est de la même nature que les mattes observées dans le bain (voir figure 2.23), se forme par un processus de solidification isotherme (taux de réaction quasi-linéaire) et non par un processus d'interdiffusion (taux de réaction non-linéaire).

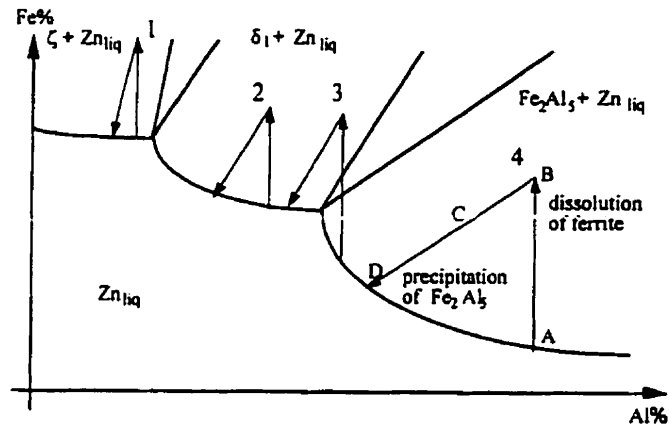


Figure 2.22: Solubilité du Fe dans le zinc liquide à l'état stable et métastable (Leprêtre *et al.*, 1998).

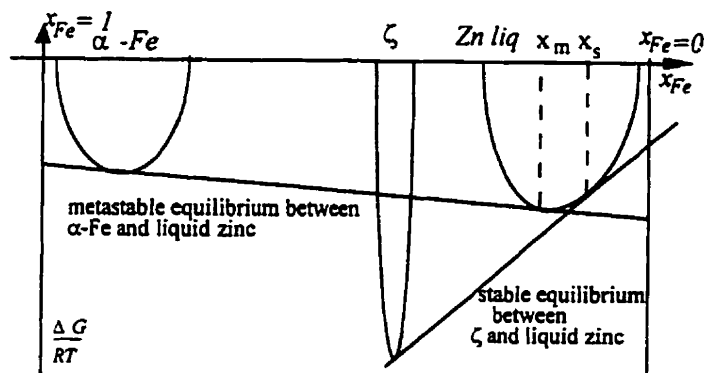


Figure 2.23: Mécanisme de formation de la couche d'interface (précipitation isotherme) (Leprêtre *et al.*, 1998).

Morimoto *et al.* (1997) proposent deux mécanismes de formation : (a) la phase Fe_2Al_3 se forme en premier et croît dans le Zn liquide et, le FeAl_3 se forme à sa surface et croît sans aucune contrainte dans le zinc liquide; ou (b) FeAl_3 se forme en premier et croît rapidement et, subséquemment, le Fe_2Al_3 se forme à l'interface substrat/ FeAl_3 . Dans ces conditions, le Fe_2Al_3 doit croître à l'état solide en consommant FeAl_3 . Morimoto *et al.* (1997) ont démontré que le deuxième mécanisme est le plus plausible car : (1) Fe_2Al_3 est

toujours en contact avec l'acier; (2) les grains de Fe_2Al_5 sont très petits; (3) les grains de Fe_2Al_5 ont une orientation similaire sur un même grain du substrat; (4) la phase FeAl_3 est formée de grains allongés. La chimie du substrat a un effet important sur la répartition des phases Fe_2Al_5 et FeAl_3 dans la couche d'interface. En effet, il semble que le niveau de transformation de la couche soit relié à la réactivité du substrat.

Tang (1995) a développé un modèle de l'enrichissement en Al des revêtements galvanisés. Il attribue l'enrichissement à la formation de la couche d'interface, riche en aluminium, composée de Fe_2Al_5 . Il propose que la formation de la couche riche en aluminium se fasse en deux étapes : (1) la formation de la couche jusqu'à la couverture complète de la surface du substrat; (2) la croissance de la couche contrôlée par la diffusion. Ce modèle est basé sur les observations de Isobe (1992) sur la prise initiale d'aluminium pour des temps inférieurs à une seconde (80% de l'apport en Al) et sur les observations de Faderl *et al.* (1995) sur l'effet de la température d'entrée sur la prise en aluminium. De plus, les travaux de Borzillo et Hahn (1969) et Yamaguchi et Hisamatsu (1979) ont permis de déterminer que la croissance subséquente suivait une loi parabolique. Le modèle utilise comme paramètre : le niveau d'Al dans le bain, les températures du bain et d'entrée, l'épaisseur de la tôle, le poids du revêtement, la taille du bain et la vitesse de la ligne. Tang (1995) a déterminé que le noyau critique pour la germination est approximativement égal à la taille d'une molécule de Fe_2Al_5 . Il propose que le taux de prise d'aluminium soit limité par la disponibilité de l'Al à l'interface Zn/Fe. Après la formation initiale, il y a appauvrissement en Al à l'interface et la croissance est alors limitée par la diffusion de l'Al dans le zinc liquide. La température effective de la tôle affecte la germination de la couche et la prise initiale d'Al. La température d'entrée, la température de la tôle ainsi que l'épaisseur de la tôle affectent la température effective de la tôle. Le modèle est la somme des deux contributions : germination et croissance par diffusion. Ceci est valide seulement si la germination s'arrête pour laisser place à une croissance. L'auteur modélise l'arrêt de la croissance en faisant tendre vers zéro la concentration d'Al à l'interface. Toutefois, la croissance par diffusion nécessite une teneur en Al suffisante dans le liquide à proximité de

l'interface. Ce qui est, bien entendu, contradictoire. De plus, la diffusion du Fe dans la couche est considérée comme étant infiniment plus rapide que la diffusion de l'Al dans le bain de zinc liquide.

Les observations de Toussaint (1997) sur la morphologie de la couche d'interface ont permis d'en déduire que la germination de la couche est influencée par les conditions d'écoulement entre le substrat et le zinc liquide. L'apport en Al, facilité par l'écoulement turbulent, favorise une couche plus uniforme qui couvre rapidement la surface du substrat. La croissance doit alors se faire par diffusion au travers la couche. La taille des grains et la rugosité augmentent avec la température. Conséquemment, Toussaint (1997) a développé un modèle mathématique où la formation en deux étapes est considérée : formation extrêmement rapide dans les premiers instants et une croissance par diffusion à l'état solide. Il reprend la formulation de Tang (1995) pour le premier terme de son équation, soit la germination hétérogène de grains hémisphériques. Il interprète que l'effet de l'appauvrissement en Al devrait être transitoires et de très courte durée. Ainsi, la fraction atomique en surface est constante et dépend de la concentration en Al du bain de zinc. Il interprète, basé sur la présence d'un nombre important de sites d'aluminium vacants dans la structure de Fe_2Al_5 , que la diffusion de Al dans cette phase est rapide et seule la diffusion du Fe à travers la couche d'inhibition contrôle la croissance de la couche. Toutefois, il démontre que, lorsque modélisée par une simple loi de puissance de type $Q=K \cdot t^n$, la cinétique de prise d'aluminium est largement déterminée par les phénomènes de germination (exposant n toujours inférieur à 0,5). Le modèle qu'il propose considère les effets de germination et de croissance et peut être exprimé par l'équation suivante :

$$Q = K \cdot (1 - e^{-Bt}) + (f \cdot A_{\text{joint}} + (1 - f) \cdot A_{\text{cristal}}) \cdot \sqrt{t}$$

Les paramètres ajustés par l'auteur sont f , le coefficient de partage de transport diffusif, et K le coefficient de limite de prise par germination (niveau maximum d'Al prise par germination). Ses résultats d'évaluation des paramètres de son équation permettent de

déterminer que la diffusion massive est négligeable par rapport à la diffusion aux joints de grains de la couche ($f=1$). La forme générale de la modélisation représente très bien les résultats expérimentaux. Il faut toutefois rappeler que le paramètre K a été ajusté à partir de ces données. Cependant, la relation entre K et B a été établie théoriquement par les lois de germination hétérogène. Le produit de ces deux valeurs représente la vitesse théorique initiale de prise d'aluminium à l'interface. L'auteur arrive à un raisonnement paradoxal lorsqu'il tente de relier l'état hydrodynamique, l'apport en Al, le l'épaisseur de la couche d'interface. En effet, en comparant les valeurs de temps critique pour obtenir 99% de couverture de la tôle par germination (t_c), il détermine que le transport de l'aluminium du volume du zinc liquide vers la surface de la tôle est le processus qui détermine indirectement le niveau initial de prise en aluminium. Il tire cette conclusion du fait que les temps sont plus longs pour des conditions hydrodynamiques laminaires. Donc, il conclut que l'aluminium met plus de temps pour arriver à couvrir la surface. Mais dans ces conditions, la teneur initiale en Al est beaucoup plus élevée.

2.3.2 Modélisation du bris de l'inhibition et de l'évolution microstructurale

Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature consultée. La majorité de ces modèles concernent l'évolution de la microstructure lors du recuit d'alliage. Toutefois, quelques modèles sont proposés pour la formation et le bris de la couche d'inhibition. Les prochaines pages décrivent les différents modèles proposés jusqu'à maintenant.

Le modèle permet d'expliquer la formation des zones alliés préférentiellement (ZAL ou "outburst"). Le modèle est basé sur la diffusion du Zn dans le volume et le long des joints de grains de la couche inhibitrice. Initialement proposé par Hisamatsu (1989), il prévoit donc la diffusion du Zn à travers la couche inhibitrice jusqu'au substrat. La diffusion du Zn se poursuit dans le substrat où elle est favorisée par les joints de grains. Lorsque la concentration en Zn à la surface du substrat (à l'interface Fe/Fe₂Al₅) est suffisante, il y a

germination de phases intermétalliques Fe-Zn. L'expansion volumique des phases Fe-Zn produit une ouverture du joint de grains et la formation de fissures dans la couche inhibitrice. L'ouverture des fissures permet au Zn liquide d'entrer en contact avec le substrat et de déclencher les réactions entre Fe et Zn.

Guttman *et al.*(1995) ont complété ce modèle en proposant la participation des joints fortement désorientés de la couche inhibitrice qui sont les meilleurs courts-circuits de diffusion (figure 2.21). Les joints des grains de Fe_2Al_5 sont faiblement désorientés pour les grains formés à la surface d'un grain du substrat (une colonie). Toutefois, les joints de grains entre deux colonies adjacentes, qui correspondent aux joints de grains du substrat, sont certainement plus désorientés que la moyenne des joints de grains d'une colonie. Ceci permet d'affirmer que la diffusion dans la couche inhibitrice, dans les régions proches des joints de grains du substrat, est accentuée. De plus, la présence de défauts (inclusions d'oxydes, de nitrures ou de carbures) dans la couche inhibitrice créera d'autres courts-circuits de diffusion.

Enfin, la diffusion dans les joints de grains du substrat et à l'interface Fe/ Fe_2Al_5 est beaucoup plus grande que dans le volume des grains. Ainsi, les joints de grains situés à cet interface deviennent naturellement des puits pour l'accumulation du Zn et éventuellement des sites préférentiels pour la formation des phases intermétalliques Fe/Zn (voir figure 2.24). Ce modèle permet de tenir compte de l'effet d'accentuation du phosphore sur le pouvoir d'inhibition de l'aluminium. Le phosphore diffuse aux joints de grains de l'acier (Allegra *et al.*, 1983) et réduit la diffusivité des autres éléments. Ceci a pour effet de ralentir l'accumulation de Zn dans les joints de grains et retarde la destruction de la couche inhibitrice.

Ce modèle répond très bien à l'explication de la formation des zones alliées préférentiellement (ZAP). Toutefois, certains auteurs n'observent pas toujours la formation de ZAP (Simard *et al.*, 1993; Jordan et Marder, 1993). Les modèles de

Guttmann *et al.* (1994) et Hisamatsu (1989) ne peuvent expliquer le développement d'un revêtement complètement allié sans la formation de ZAP. Toutefois, il a été observé que la présence des ZAP dépend de la chimie et de la réactivité des substrats (Simard, 1993; Boutin, 1997; Hisamatsu, 1989; Jordan et Marder 1993).

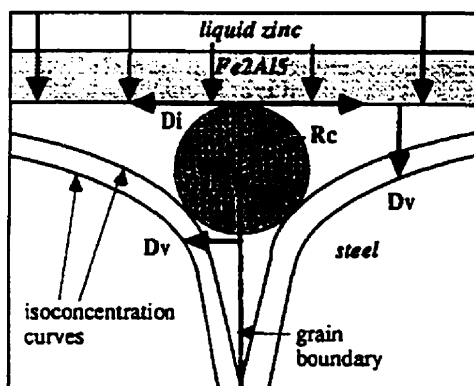


Figure 2.24: Mécanisme de formation des ZAL aux joints de grains du substrat (Guttmann *et al.*, 1995).

Jordan et Marder (1993) et Simard *et al.* (1993) ont proposé des modèles de croissance des phases très similaires. Ils proposent un modèle phénoménologique de la croissance des phases Fe/Zn lors du recuit d'alliage. Toutefois, leurs modèles n'expliquent pas vraiment la destruction de la couche inhibitrice. Ils utilisent le mécanisme initialement proposé par Urednicek et Kirkaldy (1973) et revu par Yamaguchi et Hisamatsu (1979).

Ce modèle est basé sur la modification des parcours de diffusion et la déstabilisation du front de réaction. La composition du front de solidification est contrôlée par la thermodynamique et la cinétique de réaction. La thermodynamique prévoit une

composition d'équilibre entre la phase de Zn liquide et la phase Fe_2Al_5 . La composition en Al de la phase liquide fixe directement le type d'équilibre. Toutefois, une diminution locale de la composition du liquide par un phénomène de couche limite peut conduire à une déstabilisation de l'interface et la formation de phases Fe_xZn_y . La diminution de la teneur en Al serait provoquée par la consommation rapide de l'Al pour la formation de Fe_2Al_5 . La figure 2.25 illustre les différents chemins de diffusion possibles en fonction d'une déstabilisation induite par une diminution de la concentration en Al à l'interface.

Ainsi, lorsque la concentration de l'Al diminue à partir du point A (1,7 % poids Al), les parcours de diffusion passent par les positions 1, 2 et 3. Ceci favoriserait la formation des phases δ_1 et Γ selon le parcours 2 et éventuellement ζ (parcours 3). L'origine de ces parcours de diffusion est liée aux observations réalisées sur les revêtements alliés, et aucune observation ne témoigne d'une baisse significative de la teneur en Al à l'interface. De plus, le mouvement du substrat dans le bain et l'excellente diffusivité de Al dans le Zn liquide réduisent grandement l'importance de la couche limite. Enfin, le modèle ne peut expliquer la destruction d'une épaisse couche inhibitrice formée artificiellement (Guttman *et al.*, 1994). Dans ce cas, il n'y a aucune raison pour expliquer la formation d'une couche limite de diffusion qui contient moins d'Al puisqu'il n'y a aucun mécanisme de consommation de l'Al.

Plus récemment, Leprêtre *et al.* (1998) ont repris le modèle initialement proposé par Guttman *et al.* (1995). Les phénomènes d'inhibition et de bris de l'inhibition ont été étudiés et expliqués à l'aide des parcours virtuels de diffusion (initialement proposés par Kirkaldy et Brown, 1965).

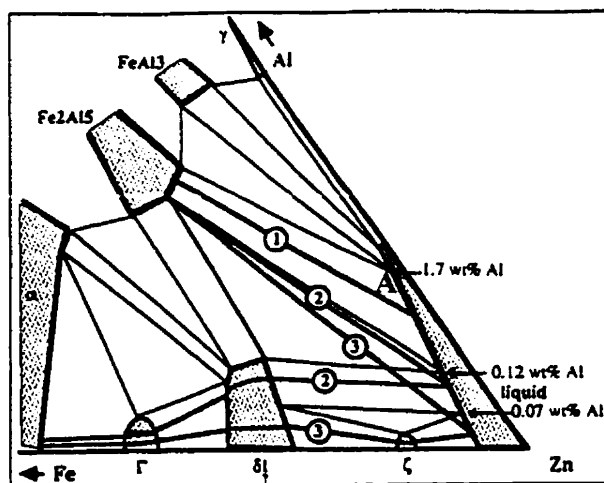


Figure 2.25: Parcours de diffusion pour le système Fe-Zn-Al à 450°C. Parcours (2) et (3) selon le modèle de diminution de la concentration en Al (Guttmann *et al.*, 1994).

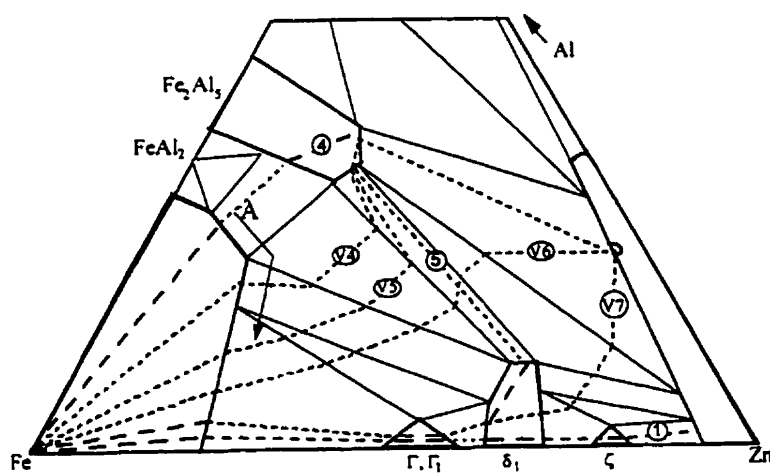


Figure 2.26: Parcours de diffusion représentant l'évolution de la microstructure des revêtements galvanisés (Leprêtre *et al.*, 1998).

La base du mécanisme est que les deux interfaces de la couche d'inhibition doivent être à l'équilibre et ainsi que l'activité du Fe dans le α -Fe est différente de celle dans le Zn liquide. Il en résulte un transport de Fe du substrat d'acier vers le zinc liquide, au travers la couche d'inhibition (Fe_2Al_5). Le Fe dissout dans le Zn liquide peut réagir avec l'Al pour former encore plus de Fe_2Al_5 . Au même moment, le Zn diffuse dans la couche d'inhibition vers le substrat et s'accumule à l'interface $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{Al}_5$ et aux joints de grains du substrat (voir figure 2.24). Lorsque transposé au diagramme d'équilibre ternaire, ce modèle correspond initialement au parcours réel de diffusion 4 (voir figure 2.26). Conséquemment, comme le niveau de Zn augmente à l'interface $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{Al}_5$, la composition de α -Fe suit la frontière A. Il en résulte une modification du parcours réel 4 vers les parcours virtuels V4 et V5 et finalement le parcours réel 5 (qui correspond à une microstructure en couches superposées de Γ , δ_1 et Fe_2Al_5). Cependant, Leprêtre *et al.* (1998) n'ont jamais observé ce type de microstructure. Ils ont plutôt observé la formation de ZAL; ce qui correspond au parcours V6 et finalement V7. Dans le même ordre d'idée, ils ont proposé que l'inhibition à des teneurs en Al où le Fe_2Al_5 n'est pas stable pourrait être réalisée par la formation d'une couche de δ_1 .

Lin *et al.* (1995) proposent un modèle phénoménologique. La figure 2.27 illustre ce modèle en quatre étapes. L'étape initiale (a) est la formation d'une mince couche de Fe_2Al_5 à l'interface Fe/Zn liquide. Cette couche réduit la teneur en Al à proximité de l'interface. La formation de cette couche limite conduit à l'arrêt de la croissance de la phase Fe_2Al_5 et à la germination d'un composé ternaire Fe-Al-Zn (b). La diffusion du Zn dans la couche permet une dissolution d'Al en excès dans le Zn liquide. Alors, la croissance des nodules de la phase ternaire se fait au détriment de la couche Fe_2Al_5 (c). Enfin, la croissance de composé ternaire se termine lorsque la phase Fe_2Al_5 est complètement consommée. Le Zn liquide est à nouveau en contact avec l'acier et les réactions Fe/Zn peuvent reprendre. Lin *et al.* (1995) indiquent que la vitesse de déroulement de cette séquence réactionnelle dépend de la réactivité des substrats. La

présence de phosphore et de carbone réduira la cinétique du processus. Ceci aura pour effet d'augmenter la période d'inhibition comme observé dans ces cas (Arai *et al.*, 1992; Coffin et Thompson, 1995; Simard *et al.*, 1993).

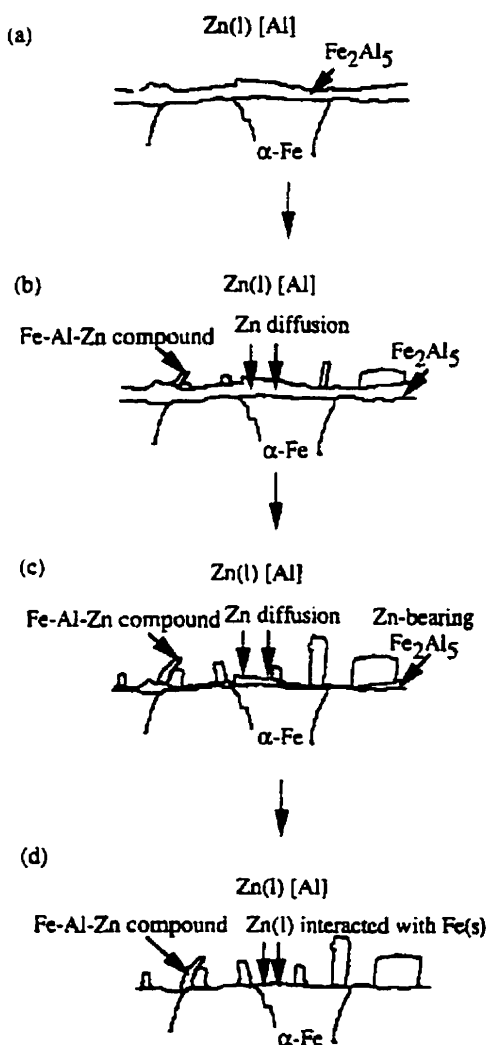


Figure 2.27: Modèle phénoménologique de formation et de destruction de la couche inhibitrice (Lin *et al.*, 1995).

2.3.3 Modélisation de la formation des phases Fe/Zn

La majorité des auteurs s'entendent relativement bien sur la séquence de formation des intermétalliques après la destruction de la couche inhibitrice. Les modèles de Simard *et al.* (1993) et Jordan et Marder (1993) résument très bien cette tendance. Ainsi, ces modèles proposent la séquence suivante (voir figure 2.28):

1. Formation de la couche inhibitrice (Fe_2Al_5);
2. Germination de grains de ζ et croissance contrôlée par la diffusion au travers de la couche inhibitrice;
3. Déstabilisation de la couche inhibitrice par la germination de grains de δ ;
4. Destruction de la couche inhibitrice et croissance d'une couche compacte de δ et de ζ ; cette croissance repousse les grains de ζ vers la surface;
5. Évolution contrôlée par la diffusion du Fe dans les couches intermétalliques. Le revêtement s'enrichit en Fe et les phases plus riches en Fe (Γ et δ) croissent.

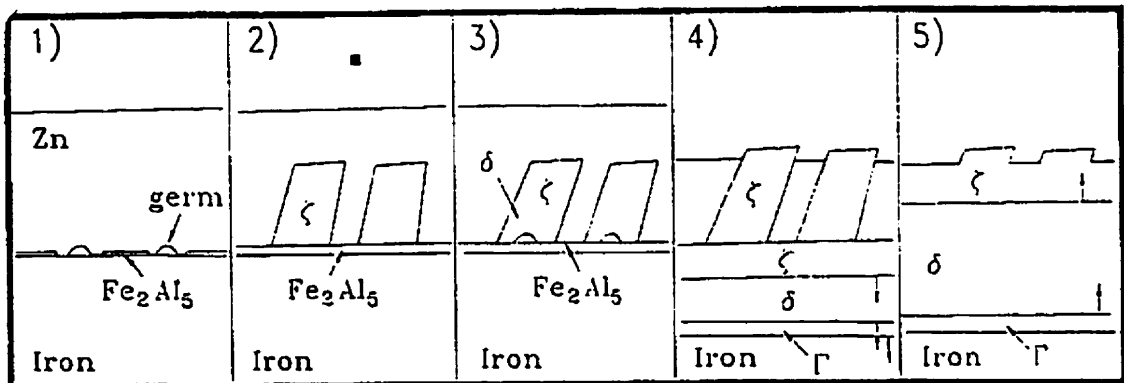


Figure 2.28: Modèle de la séquence de formation des phases Fe/Zn (Simard *et al.*, 1993).

Les modèles de Simard *et al.* (1993) et Jordan et Marder (1993) sont similaires aux modèles des parcours réactionnels et de réduction des gradients d'activité proposés par Horstmann (1978) (voir section 2.2.1.2). En effet, ces modèles prédisent la formation en séquence de ζ , δ et Γ . Ces modèles s'avèrent d'excellentes explications de l'évolution microstructurale du revêtement. Toutefois, ils sont incapables de prédire l'effet de la chimie et de la

microstructure du substrat. De plus, plusieurs études ont révélé la présence de ZAL pour différentes chimies de substrat. Ces ZAL peuvent changer complètement le mode de croissance et l'évolution des phases du revêtement pendant le recuit d'alliage.

Les modèles revus dans cette section ont permis de démontrer la présence d'une zone sombre relativement importante entre le début de la formation de la couche d'inhibition et la formation des premières phases Fe/Zn riches en Fe (particulièrement δ). De plus, la modélisation de la séquence de formation des intermétalliques Fe/Zn peut s'avérer contradictoire lorsque la formation de ZAL est favorisée.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE**Produire et caractériser des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés**

L'étude intensive des mécanismes métallurgiques impliqués dans le procédé de galvanisation nécessite un contrôle précis des paramètres d'élaboration. La nature des équipements de galvanisation en continu ne permet évidemment pas de varier rapidement les conditions d'élaboration afin d'étudier leur impact sur les propriétés du revêtement. De plus, il serait très complexe d'établir certaines corrélations entre différentes unités de production car elles ne présentent que très rarement des caractéristiques identiques. Dans ce contexte, l'étude approfondie du procédé de galvanisation nécessite un outil permettant de reproduire chacune des étapes de la galvanisation. Le simulateur de galvanisation du Centre de Technologie Noranda a été conçu dans ce but. L'étendue du programme d'étude proposé dans le cadre de ce projet de doctorat a nécessité l'utilisation de celui-ci. Les prochaines pages décrivent la matrice expérimentale adoptée dans le cadre de ce projet de doctorat ainsi que les outils qui ont été utilisés afin d'élaborer et de caractériser les revêtements galvanisés et galvanisés-alliés.

3.1 Matrice expérimentale adoptée

Les objectifs de ce projet de doctorat sont d'étudier : (1) l'influence de la chimie du bain sur le mécanisme d'inhibition; (2) l'influence du type de substrat sur le mécanisme d'inhibition et (3) les détails des mécanismes d'inhibition et de bris de l'inhibition lors du recuit d'alliage. La revue de la littérature a démontré l'influence de nombreuses variables sur le mécanisme d'inhibition. L'étude systématique de l'influence de chacune de ces variables du procédé peut s'avérer complexe et certainement irréalisable dans le cadre d'un projet de doctorat. Il a donc été retenu de n'étudier que l'influence des niveaux (1)

d'aluminium et (b) de fer dans le bain de galvanisation, ainsi que celle (c) du type de substrat d'acier. L'ensemble des autres paramètres sera maintenu constant : traitement de l'acier (température, temps et atmosphère du recuit de recristallisation), température d'immersion et du bain de galvanisation, épaisseur du revêtement, taux de refroidissement après galvanisation. De plus, des recuits d'alliage de très courtes durées seront utilisés afin d'étudier les premiers instants du bris de l'inhibition.

3.1.1 Effet du type de substrat

La revue de la littérature a démontré que la nature du substrat a une influence importante sur le niveau de réactivité entre le fer de l'acier et le zinc liquide. Le taux de formation des intermétalliques Fe/Zn est grandement affecté par la diffusion du Fe et du Zn aux joints de grains du substrat. En effet, les études publiées récemment proposent que le niveau de réactivité dépend directement de la quantité de carbone libre (non fixé dans des carbures ou carbonitrides) et donc de la quantité d'éléments stabilisants (Ti et Nb) disponibles (Toki *et al.*, 1993). Ainsi, les aciers à emboutissage profond, qui présentent de teneurs réduites en éléments interstitiels (C, N, et O), montrent des taux de réactions Fe/Zn relativement plus élevés que les aciers réguliers au carbone. L'ajout d'éléments qui favorisent la formation de carbures (Ti et Nb) contrôle la quantité de carbone libre et disponible pour migrer aux joints de grains. La quantité de carbone libre est reliée à l'équilibre entre les différents éléments présents dans l'acier et le traitement thermique imposé (principalement la température et taux de refroidissement lors du laminage à chaud). L'équilibre de la composition chimique des aciers est exprimé par les équations suivantes :

$$C^{\alpha} = [C] - \left(\frac{([Ti] - 48/14 \times [N] - 48/32 \times [S] - 48/31 \times [P])}{4} \right) - 12/93 \times [Nb] \quad (3.1)$$

$$Nb^{\alpha} = [Nb] - 93/12 \times \left([C] - \frac{([Ti] - 48/14 \times [N] - 48/32 \times [S] - 48/31 \times [P])}{4} \right) \quad (3.2)$$

$$Ti^{\alpha} = [Ti] - 48/12 \times [C] - 48/14 \times [N] - 48/32 \times [S] - 48/31 \times [P] \quad (3.3)$$

Ces équations ont été établies en supposant la formation possible des composés suivants : TiN, TiS, FeTiP, TiC et NbC. Cependant, il a été rapporté récemment (Hua *et al.*, 1997) la possibilité d'un autre mécanisme de stabilisation qui implique la formation de $(Ti,Nb)_4C_2S_2$. Ce mécanisme conduirait à un excès de carbone beaucoup moins grand que dans le cas des mécanismes de stabilisation (TiS/TiC) à la base des équations précédentes. Il faut mentionner que ces équations d'équilibre ne sont utilisées qu'à titre d'indicateur. Le traitement thermique, particulièrement la température de maintien, le taux de refroidissement et la présence d'autres éléments (tel le Mn) ont un impact majeur sur l'équilibre obtenu et, conséquemment sur la quantité de carbone libre. A titre d'exemple, les températures de mise en solution sont de 840°C pour NbC et 880°C pour TiC (Irie *et al.*, 1982).

Afin d'évaluer l'effet de la réactivité du substrat sur le mécanisme d'inhibition, trois aciers ont été sélectionnés. Ceux-ci sont couramment utilisés dans l'industrie de la galvanisation et représentent deux groupes de réactivité bien distincts. Le tableau 3.1 présente la composition et l'équilibre chimique des trois aciers. Les aciers à bas niveau d'éléments interstitiels (« Interstitial Free » IF) stabilisés au Ti et stabilisés aux Ti et Nb devraient présenter une plus grande réactivité (puisque le carbone en excès est négatif). Alors que l'acier à bas niveau de carbone (« ultra-low carbon steel » ULC) devrait présenter la plus faible réactivité. L'annexe I présente l'étude comparative de la taille des grains, de la texture ainsi que des propriétés mécaniques pour les trois substrats. Après recuit de recristallisation, les aciers présentent des tailles de grains relativement identiques. Toutefois, l'acier IF-Ti/Nb présente une taille de grains légèrement inférieure à celle des deux autres substrats.

Tableau 3.1 : Composition chimique des aciers (% poids).

Substrats	C	Mn	P	Si	S	Al	Ti	Nb	N	C ^{ex}	Ti ^{ex}	Nb ^{ex}
ULC	0,005	0,15	0,003	0,01	0,010	0,06	<0,001	0,016	0,0023	0,003	-0,048	-0,023
IF-Ti	0,004	0,09	0,008	0,01	0,011	0,03	0,050	0,017	0,0023	-0,002	-0,003	0,016
IF-Ti/Nb	0,003	0,15	0,004	0,01	0,009	0,04	0,021	0,028	0,0013	-0,001	-0,016	0,005

La préparation initiale de la surface des aciers est d'une très grande importance. Les tôles sont d'abord coupées à la taille des échantillons requis pour le simulateur de galvanisation. Les échantillons d'acier sont alors nettoyés à l'aide d'un solvant (Acétone ou Toluène selon la l'adhérence des résidus) afin d'éliminer les résidus d'huile et de graisse. Par la suite, la tôle doit subir un recuit ayant deux principales fonctions : (1) recristalliser l'acier qui a été laminé à froid et (2) réduire les oxydes afin d'obtenir une surface ayant une excellente mouillabilité par le zinc liquide. Ce recuit est donc réalisé dans une atmosphère réductrice : mélange de 5 %vol. de H₂ et 95% N₂ extra pur (<20 ppm de O₂) ayant un point de rosée d'environ -50°C. L'échantillon d'acier (brut de laminage) est chauffé à une température de 800°C pour une période de 1 minute. L'acier est par la suite refroidi, dans la même atmosphère réductrice, jusqu'à la température d'immersion. Les taux de chauffe et de refroidissement représentent ceux rencontrés dans le procédé de galvanisation (28°C/s et -5°C/s). Puisque la préparation des aciers risque d'affecter d'une manière significative leur réactivité, cette procédure a été rigoureusement respectée. L'effet de la préparation de l'acier n'est pas l'une des variables étudiées dans le cadre de ce projet de doctorat.

3.1.2 Effet de la teneur en Fe du bain

En milieu industriel, le bain de galvanisation est saturé en fer. En effet, le défilement de l'acier dans le zinc liquide génère un apport continu de fer par dissolution. L'équilibre thermodynamique du système Fe-Zn-Al montre la possibilité de former des intermétalliques δ -FeZn₁₀ et η -Fe₂Al₅-Zn_x dans les compositions de bain typiquement

utilisées dans l'industrie de la galvanisation (0,10-0,20 % poids Al). Il en résulte, selon la teneur en Al, que l'apport continu en Fe conduit à la saturation du bain et à la formation de l'un et/ou l'autre des intermétalliques. Ceux-ci contribuent à la formation des mattes de surface (Fe_2Al_5) ou de fond (δ). De plus, ces particules peuvent être entraînées par les courants de zinc et, éventuellement, terminer leur course sur la surface du revêtement. Dans le but de minimiser la formation de ce type de défaut de revêtement, il a été proposé de produire les échantillons de cette étude à l'aide d'un bain de zinc légèrement sous-saturé. Cependant, une étude comparative de l'effet de la teneur en Fe du bain sur les réactions Fe/Zn lors de la galvanisation a été entreprise. Les résultats obtenus par Boutin (1997) ont permis de montrer qu'il n'y avait pas de différences substantielles entre un bain sous-saturé et un bain sursaturé en Fe au niveau de la cinétique de formation des phases intermétalliques Fe-Zn lors du recuit d'alliage. Bien que ce résultat ait permis de confirmer l'utilisation d'un bain sous-saturé en Fe pour l'ensemble des essais subséquents, l'effet de la teneur en Fe sur la composition chimique des revêtements, la morphologie et la chimie de la couche d'interface a été brièvement étudié. Le tableau 3.2 présente les conditions utilisées pour la production des revêtements.

Tableau 3.2 : Matrice expérimentale pour l'évaluation de l'effet de la teneur en Fe du bain de galvanisation.

Conditions	Tôle ID	Bain Al total (% poids)	Bain Fe total (% poids)
Temps d'immersion : 3,5 s Poids du revêtement : 45-60 g/m ² Acier : IF-Ti/Nb	PL15	0,120	0,000
	PL36	0,120	0,020
	PL43	0,120	0,045
Température du bain : 465°C Température d'entrée : 465°C	PL56	0,165	0,000
	PL64	0,165	0,010
	PL69	0,165	0,030

3.1.3 Effets du niveau d'aluminium dans le bain, du temps d'immersion et de la chimie du substrat

Parmi les paramètres du procédé de galvanisation, le niveau d'aluminium, le temps d'immersion et la chimie du substrat sont ceux qui présentent l'influence la plus marquée sur la formation d'intermétalliques Fe/Zn lors de la galvanisation et/ou du recuit d'alliage subséquent. Certaines des études publiées (Horstmann, 1978; Bélisle, 1993; Tang, 1993; Nakamori *et al.*, 1996) ont montré que l'inhibition complète des réactions est possible lorsque la teneur en aluminium dans le bain est supérieure ou égale à 0,15 % poids. En dessous de cette valeur, les revêtements galvanisés contiennent des phases Fe/Zn. Dans ces conditions, la teneur en Al a, malgré tout, un effet sur le niveau d'inhibition obtenu et maintenu lors de recuit d'alliage des revêtements.

La revue de la littérature a permis de démontrer que les producteurs d'aciers galvanisés désirent, notamment :

- Produire des revêtements (1) galvanisés et (2) galvanisés-alliés à partir d'un bain de zinc de composition en aluminium unique;
- Réduire l'effet des éléments d'alliage de l'acier (tel le phosphore, le silicium, etc.) sur le développement de la microstructure des revêtements galvanisés-alliés et conséquemment réduire leur impact sur les paramètres d'opération de la ligne de production.

Basé sur ces observations, il a été proposé d'étudier l'effet du niveau d'aluminium (de chacun des côtés du seuil de 0,15 % poids Al) pour les trois substrats sélectionnés. L'objectif est d'étudier les deux modes d'inhibition : (1) partielle (<0,15% Al) et (2) complète (>0,15% Al). De plus, la comparaison des trois types de substrat permet d'évaluer l'influence de ceux-ci sur la formation de la couche d'interface, et de préciser davantage les mécanismes impliqués lors de l'inhibition des réactions Fe/Zn. La figure 3.1 présente, schématiquement, la matrice expérimentale utilisée pour produire les revêtements

galvanisés. Dans ces essais, la composition chimique du bain, la nature du substrat et le temps d'immersion sont les variables. Les autres paramètres (préparation de l'acier, température à l'immersion, température du bain, et poids du revêtement) ne sont pas changés et devront être très bien contrôlés et reproduits lors de la production des revêtements.

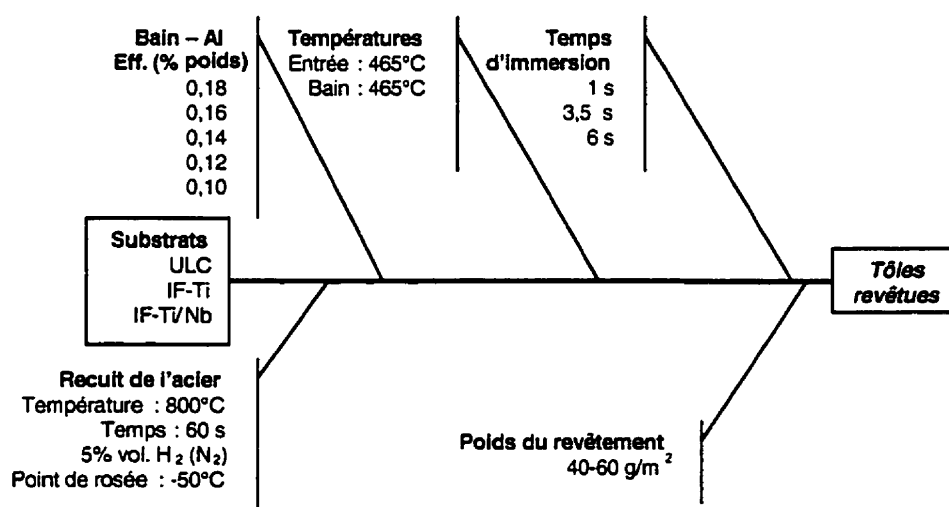


Figure 3.1 : Matrice expérimentale pour l'étude de l'effet du niveau d'aluminium dans le bain, du temps d'immersion et de la chimie du substrat.

3.1.4 Évolution de la microstructure lors des premières secondes du recuit

L'étude du bris de l'inhibition des réactions Fe/Zn lors du recuit d'alliage nécessite de reproduire le plus fidèlement possible les premiers instants du procédé de galvanisation en continu. La figure 3.2 illustre le parcours thermique subi par l'acier lors de la production de revêtements galvanisés-alliés. Après le recuit de recristallisation de l'acier, la tôle est refroidie à une température relativement proche de celle du bain. La tôle est alors immergée dans le bain pour environ 4 secondes. À la sortie du bain, l'excès de zinc est

essuyé à l'épaisseur (poids du revêtement) désirée. Finalement, la tôle est chauffée à une température légèrement supérieure (460-530°C) à celle du point de fusion du Zn. Conséquemment, les réactions Fe/Zn débiteront après un temps d'incubation qui sera lié à la réactivité de l'acier ainsi qu'à la teneur en Al du bain de galvanisation. Ce temps d'incubation marque le début du bris d'inhibition. Ce projet de doctorat a pour objectif d'étudier aussi bien les mécanismes d'inhibition que les mécanismes de bris de l'inhibition. Ainsi, il a été proposé de reproduire le cycle thermique typique de la figure 3.2 et de tenter d'arrêter les réactions dans la région identifiée : *région d'échantillonnage*.

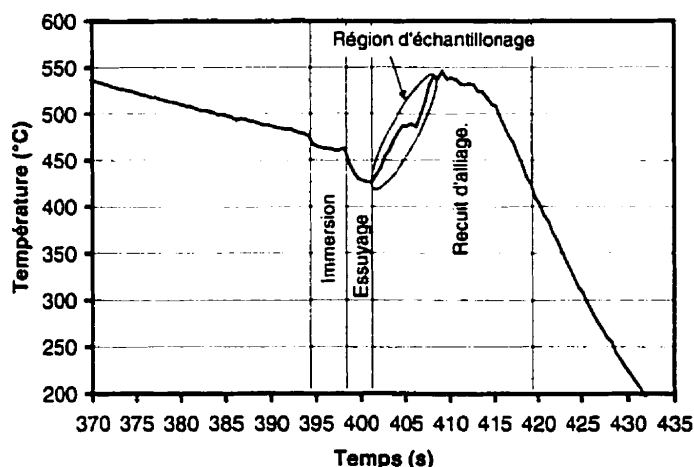


Figure 3.2 : Profil thermique lors de la production de revêtements galvanisés-alliés – Zone d'échantillonnage pour l'étude du bris de l'inhibition.

De plus, la matrice d'essai pour l'étude du bris de l'inhibition permet de comparer l'effet de la teneur en Al (0,14 et 0,16 % poids) et du substrat (ULC et IF-Ti). Afin de produire les échantillons partiellement recuits, seul un simulateur de galvanisation similaire à celui de Noranda peut être utilisé. En effet, le profil thermique doit être précisément reproduit et le traitement doit pouvoir être arrêté très rapidement afin de « geler » l'évolution de la microstructure. Le simulateur de galvanisation de Noranda a été conçu pour réaliser ce type d'essai.

3.2 Simulation du procédé de galvanisation

Dans le but de reproduire un très grand nombre de conditions de production, le simulateur de galvanisation, conçu par le Centre de technologie Noranda, a été utilisé. Celui-ci permet de reproduire le plus fidèlement possible, avec une très grande reproductibilité, les conditions d'opération rencontrées dans les unités de production industrielles.

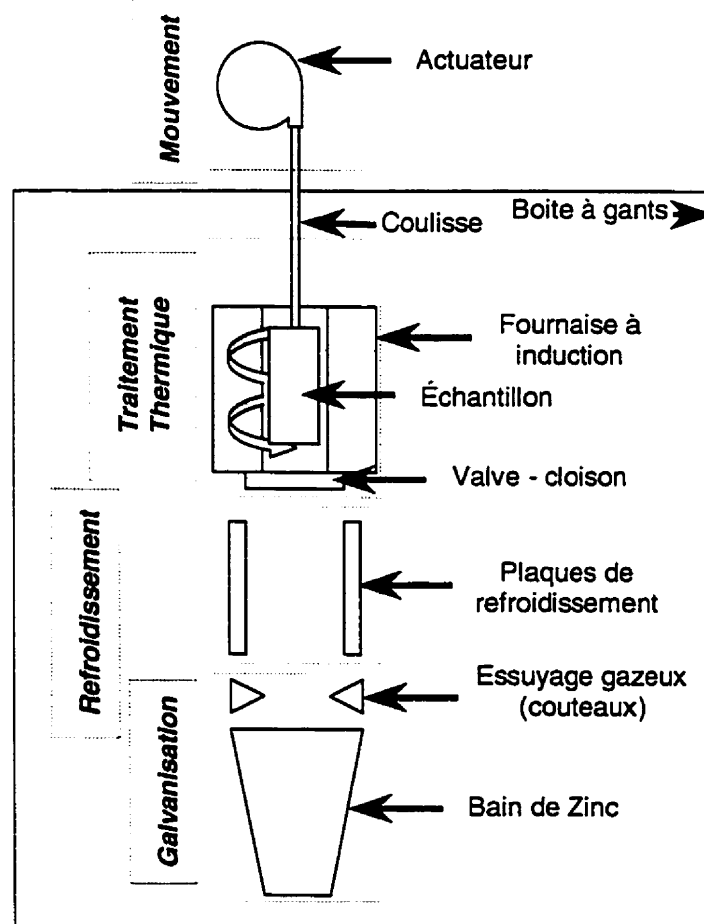


Figure 3.3 : Simulateur de galvanisation de Noranda.

3.2.1 Description du simulateur de galvanisation

La figure 3.3 illustre, schématiquement, les éléments du simulateur de galvanisation. La principale caractéristique du simulateur est le confinement de l'ensemble des éléments du procédé à l'intérieur d'une chambre à atmosphère contrôlée (*chambre à gants*). L'échantillon de 100X300 mm peut être déplacé très rapidement (3 m/s) à l'aide de la *coulisse*, commandée par l'*actuateur* (vis sans fin), dans les différentes zones du simulateur. Après le chargement, l'échantillon est transporté dans la *fournaise à induction* (haute fréquence) pour le recuit de recristallisation et de réduction des oxydes de surface. Lors du recuit, le tube de la fournaise est fermé par la *valve-cloison* et l'atmosphère du tube est renouvelée par un mélange pré-déterminé d'azote et d'hydrogène gazeux. De plus, le mélange gazeux peut être préalablement humidifié (par bouillonnement du mélange dans un récipient clos, ne contenant que de l'eau plus ou moins chaude) afin d'en changer le point de rosée. L'échantillon est refroidi dans l'atmosphère de la fournaise, jusqu'à la température d'entrée requise. Alors, l'actuateur déplace rapidement l'échantillon, qui transite dans la chambre à gant, pour l'immersion dans le *bain de zinc* liquide pour un temps déterminé. Lors de la sortie du bain, l'échantillon passe entre les *couteaux* (*essuyage gazeux*), le fort débit (jusqu'à 200 l/m) d'azote pressurisé permet d'essuyer le surplus de zinc entraîné lors de l'extraction du bain. La pression et la distance entre les buses des couteaux permettent de contrôler l'épaisseur du revêtement. Le processus peut se terminer après l'essuyage, dans les *plaques de refroidissement* afin d'obtenir un revêtement galvanisé. Cependant, lors de la production de revêtements galvanisés-alliés, la coulisse termine sa course dans la fournaise de recuit afin de compléter le recuit d'alliage. Après le recuit, l'échantillon est refroidi par les plaques de refroidissement. Étant entièrement automatisé, le simulateur permet d'arrêter le traitement thermique et de rapidement déplacer l'échantillon dans la zone de refroidissement pour une trempe (22°C/s pour une gamme de température allant de 600 à 100°C) par des jets d'azote liquide. Ainsi, il est possible d'extraire un échantillon à tout moment du procédé de galvanisation.

3.2.2 Validation des conditions d'élaboration

Le simulateur permet de contrôler : (1) les profils thermiques lors des recuits de recristallisation et d'alliage, (2) l'atmosphère de la fournaise de recuit (H_2/N_2 , point de rosée), (3) la température de la tôle à l'immersion, (4) la température du bain de zinc, (5) le temps d'immersion, (6) l'épaisseur du revêtement (pression et distance entre les couteaux), et (7) le taux de refroidissement ($22^\circ C/s$). Cependant, le niveau de contrôle de ces différents paramètres peut être différent. Conséquemment, le profil thermique est utilisé pour valider les conditions d'élaboration du revêtement. Les points de contrôle sont illustrés à la figure 3.4.

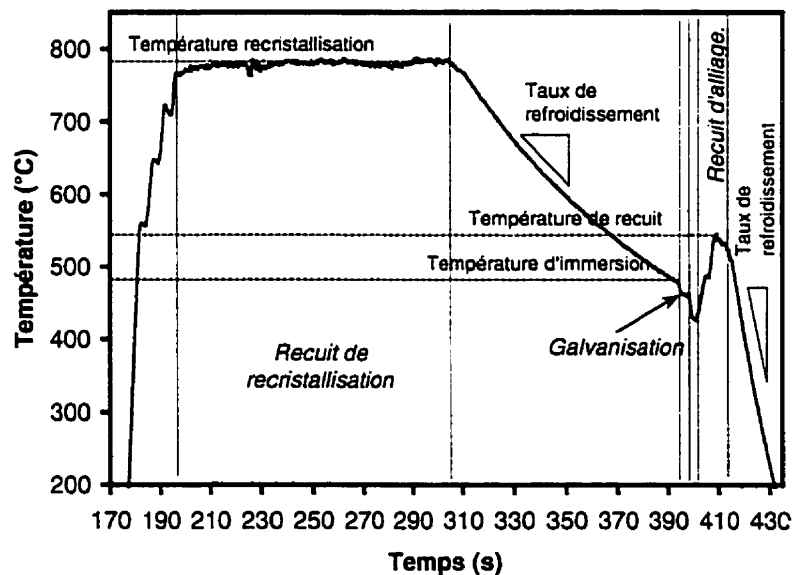


Figure 3.4 : Points de validation du profil thermique des échantillons galvanisés et galvanisés-alliés.

Le contrôleur de température de la fournaise permet un contrôle relativement précis du temps et de la température de recristallisation. Cependant, le refroidissement dans la fournaise n'est contrôlé que par la convection et la radiation thermique. Celui-ci dépend donc directement de l'épaisseur et du type d'acier. La figure 3.5 illustre les profils thermiques obtenus pour les trois types d'acier étudiés. L'acier ULC, le plus épais (0,81

mm), présente le taux de refroidissement le plus faible en comparaison aux aciers IF-Ti (0,75 mm) et IF-Ti/Nb (0,64 mm). De plus, la température de maintien lors du recuit de recristallisation a été fixée à 780°C (la température de Curie) au lieu de 800°C afin d'éviter tout problème de génération d'arcs électriques associé aux hautes puissances nécessaires pour passer la température de Curie.

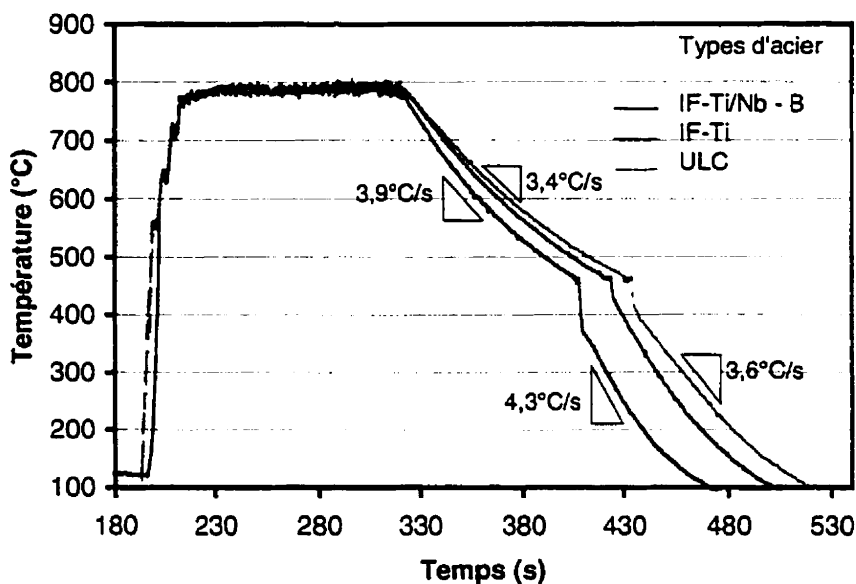


Figure 3.5 : Profils thermiques pour les trois types d'acier utilisés.

Le programme de contrôle du simulateur offre un excellent contrôle de la température d'entrée, tel qu'illustré par la figure 3.6. Il est possible de reproduire aisément le même profil thermique pour les trois types d'aciers. De plus, le déplacement de la coulisse, grâce à un actuateur de haute précision, permet de répéter systématiquement le temps d'immersion.

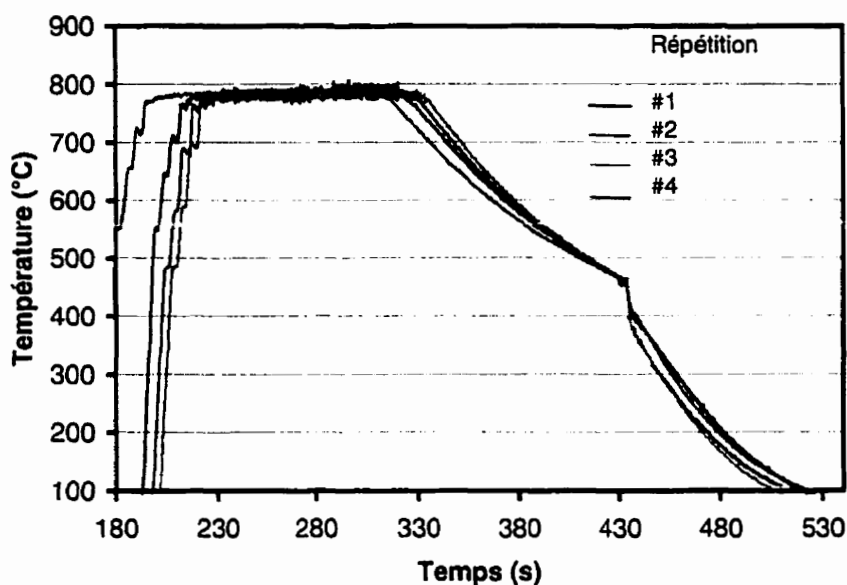


Figure 3.6 : Précision de la reproduction des profils thermiques à l'aide du simulateur de galvanisation.

L'épaisseur du revêtement est contrôlée par les paramètres de l'essuyage gazeux : pression de l'azote et distance entre les couteaux. Ces ajustements dépendent directement de l'épaisseur du substrat d'acier. De plus, les vibrations mécaniques de la tôle lors du passage entre les couteaux induiront des variations plus ou moins importantes de l'épaisseur du revêtement d'un côté à l'autre de la tôle (voir figure 3.7). Pour cette raison, les poids de revêtement visés étaient entre 45 et 60 g/m². Cependant, des fluctuations plus importantes sont observées à la figure 3.7. Mais, dans la majorité des cas, l'écart observé d'un côté à l'autre est inférieur à 5% (voir figure 3.8). Les revêtements qui présentent des épaisseurs et/ou des écarts marginaux (>5 %) seront pris en considération lors de l'analyse des résultats.

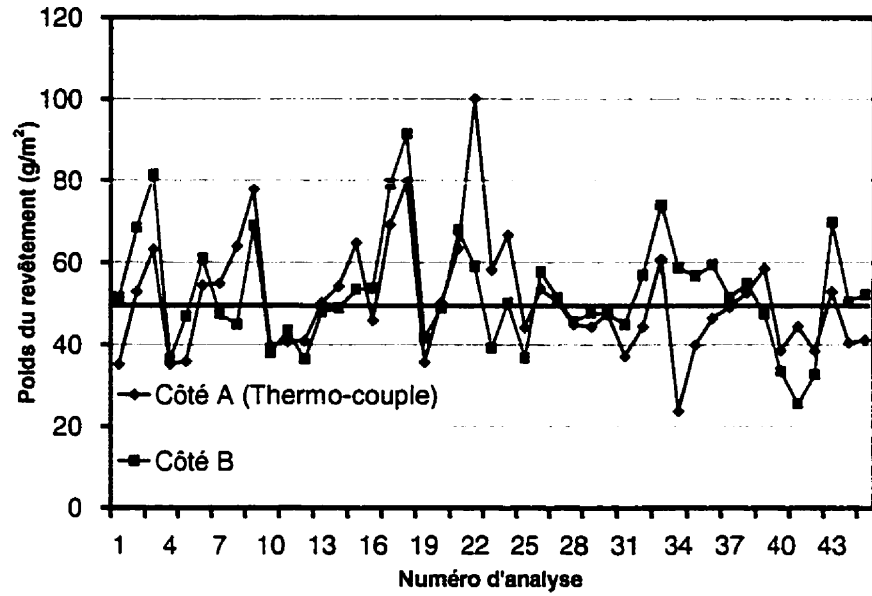


Figure 3.7 : Reproductibilité de l'essai (poids du revêtement).

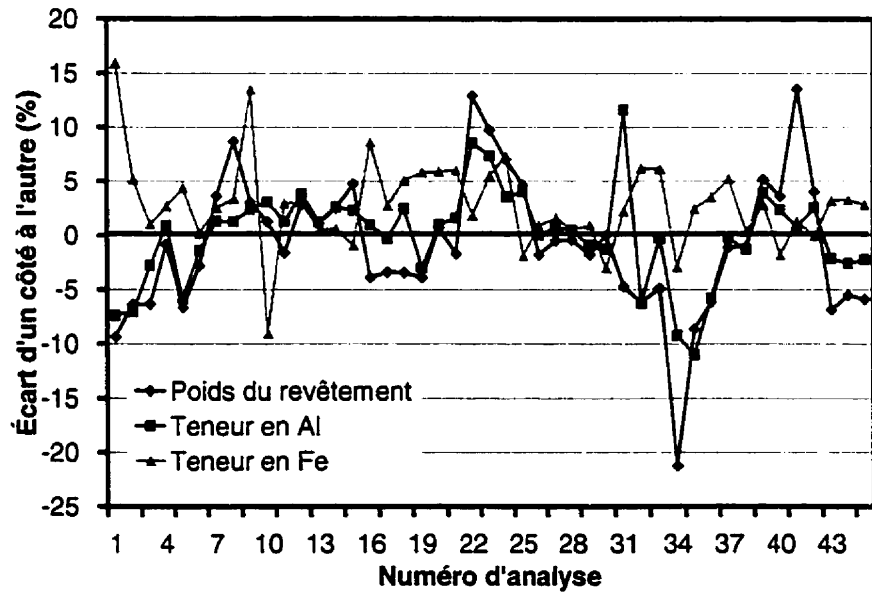


Figure 3.8 : Reproductibilité de l'essai d'un côté à l'autre de l'échantillon (écart entre côté A et côté B normalisé par la valeur moyenne du revêtement).

D'autres paramètres doivent être considérés lors de la production de revêtements galvanisés : la température du bain de zinc, l'atmosphère de la boîte à gants, etc. Ces paramètres sont beaucoup moins dynamiques que les précédents et sont considérés comme des paramètres de base. Ainsi, ces paramètres sont vérifiés à intervalles réguliers et les correctifs nécessaires sont appliqués.

Seule la composition du bain de zinc ne peut être contrôlée par le simulateur. La composition du bain de zinc est altérée par la production d'un grand nombre d'échantillons à cause de la dissolution du fer. Une vérification de la composition du bain est réalisée, à intervalle régulier, par une technique d'absorption atomique. Cette procédure permet d'évaluer les teneurs totales en Al et Fe. Cependant, ces données doivent être corrigées afin de tenir compte de la formation possible d'intermétalliques Fe/Al. Ceux-ci réduiront la disponibilité de l'aluminium. Conséquemment, l'aluminium effectif et le fer soluble doivent être les valeurs de référence. Le calculateur d'aluminium effectif de Noranda a été utilisé pour réaliser ces corrections. Le tableau 3.3 donne la composition chimique des bains qui ont été utilisés lors de la production des échantillons.

Tableau 3.3 : Composition chimique des bains de galvanisation.

	Bain ID	Al (% poids)	Fe (% poids)	Al effectif (% poids)	Fe Soluble (% poids)
Effet du niveau de saturation en Fe du bain	PL-1	0,12	0,0008	0,12	0,0008
	PL-1A	0,12	0,0244	0,12	0,0244
	PL-1B	0,12	0,0349	0,12	0,0308
	PL-2	0,17	0,0006	0,17	0,0006
	PL-2A	0,17	0,0119	0,17	0,0119
	PL-2B	0,16	0,0307	0,16	0,0213
Effet du niveau d'aluminium du bain	1-Z-B	0,18	0,0118	0,18	0,0118
	1-Z-G	0,155	0,0121	0,155	0,0121
	1-Z-J	0,131	0,0158	0,131	0,0158
	1-Z-L	0,114	0,0133	0,114	0,0133
	1-Z-N	0,095	0,0134	0,095	0,0134

3.3 Caractérisation des revêtements galvanisés

Probablement l'aspect le plus important de cette étude, la caractérisation des revêtements produits selon la matrice expérimentale a été réalisée sur deux niveaux : (1) macroscopique et (2) microscopique. En effet, des techniques de caractérisation qui permettent d'évaluer la composition chimique, la morphologie et la structure cristallographique des phases du revêtement ont été utilisées. Dans le but d'approfondir la compréhension des mécanismes impliqués lors de la galvanisation, la caractérisation des revêtements a impliqué l'établissement de certaines corrélations entre les différentes techniques.

3.3.1 Dissolution des revêtements

L'utilisation de différents solvants acides et d'inhibiteurs de corrosion permettent d'obtenir une dissolution sélective des différentes phases du revêtement. Les solutions sont, par la suite, analysées par des techniques de titration ou d'absorption atomique afin d'en déterminer la composition chimique. Cette technique permet d'évaluer la composition chimique moyenne et l'épaisseur moyenne des phases ainsi que l'épaisseur du revêtement. De plus, il est possible, après chacune des étapes de dissolution, d'observer la morphologie des différentes phases exposées.

3.3.1.1 Revêtement complet

La dissolution complète des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés a été réalisée à l'aide de deux solutions : (1) 25% vol. HCl, ou (2) 10% vol. H₂SO₄ + 0,5 % vol. Activol (inhibiteur de corrosion). Les deux types de solution permettent de dissoudre le revêtement en entier sans toucher au substrat d'acier. Cependant, le deuxième type de solution a été conçu afin d'accroître la reproductibilité de l'essai et d'éviter la dissolution de Fe pour quelques types d'acier (tel les rephosphorés). Afin de réaliser la dissolution complète du revêtement, une face à la fois, deux méthodes sont possibles.

La première consiste à découper avec précision un morceau de $4,0 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ dans la zone valide de l'échantillon (au centre de la tôle près 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 de grande sensibilité (0,0001 g). Une laque est appliquée sur l'un des côtés afin de le masquer et d'éviter sa dissolution. Le revêtement est dissous dans 20 ml de l'une des deux solutions. À la fin de la dissolution (arrêt des réactions), l'échantillon est rincé, la laque enlevée et l'échantillon est pesé de nouveau. La différence de masse (avant et après dissolution) donne la masse de revêtement pour 4 cm^2 de tôle. La solution est alors analysée pour déterminer la teneur en Fe et Al par la technique ICP (« Inductively Coupled Plasma spectroscopy », Spectroscopie d'émission plasma).

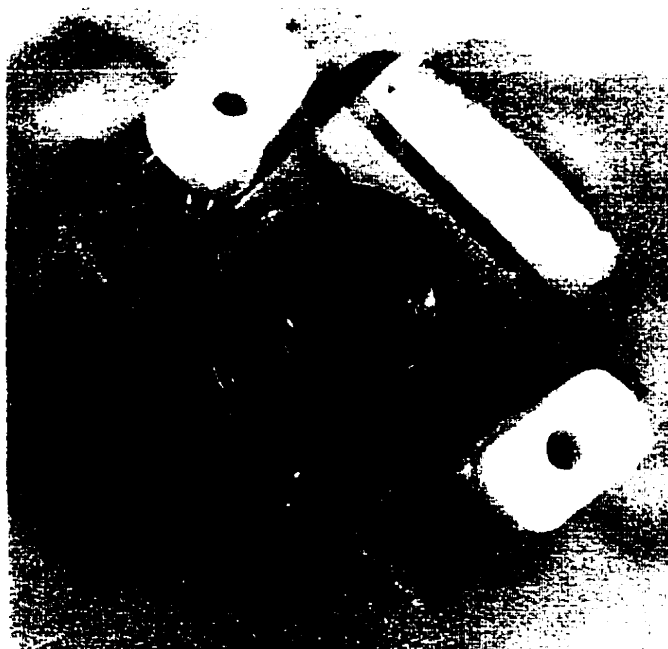


Figure 3.9 : Cellule de dissolution des revêtements.

La perte de poids, mesurée après dissolution du revêtement, divisée par la surface de l'échantillon permet de déterminer le poids du revêtement (qui est directement relié à l'épaisseur du revêtement).

La deuxième méthode de dissolution consiste à utiliser une cellule de dissolution (voir figure 3.9). Il n'est alors pas nécessaire de couper l'échantillon ni de couvrir un des côtés de laque. La zone de contact de la cellule mesure exactement $4,00 \pm 0,05 \text{ cm}^2$. Ainsi, l'échantillon est lavé à l'acétone et pesé. La section d'intérêt est scellée à l'aide de la cellule et 20 ml de solution est introduit dans le réservoir de la cellule. Après la dissolution, l'échantillon est rincé et pesé de nouveau.

3.3.1.2 Couche riche en zinc et les intermétalliques Fe/Zn

L'acide nitrique fumant (HNO_3 90% vol.) ou une solution de 5 %vol. H_2SO_4 et 2 g/l de NaAsO_2 dans l'eau déionisée peuvent dissoudre la couche riche en zinc du revêtement galvanisé. Ces solutions attaquent le zinc solide et les composés Fe/Zn, mais n'affecte pas l'intermétallique d'interface (Fe/Al). Dans le cas de la solution d'acide sulfurique, certains types de revêtements (particulièrement ceux qui contiennent des intermétalliques Fe/Zn) produisent des résidus insolubles noirs qui sont difficiles à éliminer et limitent l'observation de la couche d'interface et toute dissolution subséquente de celle-ci. Pour cette raison, seule la solution d'acide nitrique fumant a été utilisée dans ce travail.

La technique de dissolution est identique à celle décrite précédemment (revêtement complet). Après dissolution, la différence de poids permet la mesure du poids moyen de la couche riche en zinc (incluant les intermétalliques Fe/Zn). De plus, l'analyse chimique (ICP) de la solution permet de mesurer la teneur en Al et en Fe. Cependant, la très grande réactivité de la solution d'attaque (HNO_3 concentré) limite grandement la précision de la mesure du Fe. En effet, la cellule de dissolution et la laque ne peuvent être utilisées dans ces conditions, l'acide s'infiltré sous la laque ou le joint d'étanchéité de la cellule et attaque le zinc et l'acier dans ces régions. Conséquemment, les tranches de l'échantillon carré de 2x2 cm sont attaquées par l'acide et un résidu rougeâtre est observé.

Cette technique de dissolution permet de révéler la surface de la couche d'interface et ainsi de préparer des échantillons pour les observations de la morphologie de cette couche.

3.3.1.3 Couche riche en aluminium (couche d'interface)

Après la dissolution de la couche riche en zinc (acide nitrique fumant), la couche d'interface (Fe/Al) peut être dissoute à l'aide d'une solution de 10% vol. H_2SO_4 et 0,5% vol. d'Activol (inhibiteur de corrosion). Cependant, la très faible épaisseur de cette couche ne permet plus de mesurer le différentiel de poids avant et après la dissolution. Ainsi, seules les analyses chimiques du Fe, Al et Zn peuvent être réalisées et les résultats sont alors représentés en g/m^2 . Mais, encore une fois, les résultats obtenus pour le Fe sont inutilisables à cause des résidus d'oxyde de fer laissés sur les tranches de l'échantillon par la dissolution précédente (HNO_3 fumant). De plus, selon l'épaisseur et l'uniformité du revêtement de zinc, il peut demeurer quelques résidus de la couche riche en zinc après dissolution à l'acide nitrique fumant ce qui limite l'usage de la mesure du Zn contenu dans la couche d'interface.

3.3.1.4 Validation des techniques de dissolution

La validité des résultats obtenus par les différentes techniques de dissolution a été vérifiée. La figure 3.10 compare les résultats obtenus lors de la dissolution complète de chacun des revêtements produits dans le programme expérimental. Ainsi, les deux solutions d'attaque et les deux techniques de dissolution montrent une très grande reproductibilité pour les mesures du Fe, de l'Al et du poids du revêtement. La majorité des écarts observés sont inférieurs à l'erreur expérimentale (estimée à 5 % après l'analyse de propagation des erreurs) liée aux mesures chimique, de poids, de volume, et de surface. Les points d'analyse 3 et 11 présentent des écarts légèrement plus grands qui sont probablement associés à des fluctuations localisées de l'épaisseur du revêtement.

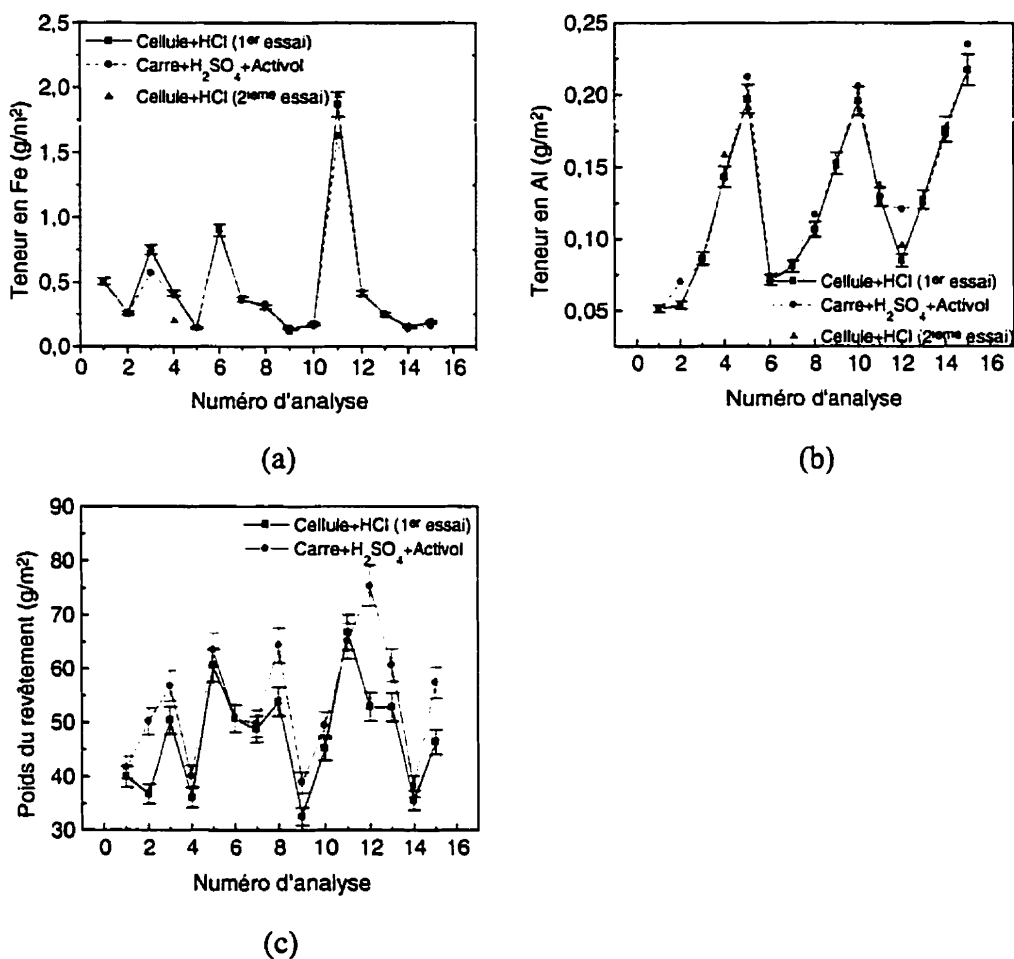


Figure 3.10: Reproductibilité des différentes techniques de dissolution des revêtements complets : (a) teneur en Fe, (b) teneur en Al, et (c) poids du revêtement.

La figure 3.11(a) compare les mesures de poids du revêtement obtenues par la dissolution complète du revêtement et par la dissolution de la couche riche en zinc (qui représente la quasi totalité du revêtement). Encore une fois, les écarts sont très faibles. La figure 3.11(b) compare les techniques de mesure de la teneur en Al du revêtement par la

dissolution complète du revêtement et par une dissolution en deux étapes (couche riche en zinc+couche d'interface). La comparaison indique que la dissolution du revêtement en deux étapes permet de récupérer la totalité de l'aluminium mesuré par la dissolution complète du revêtement.

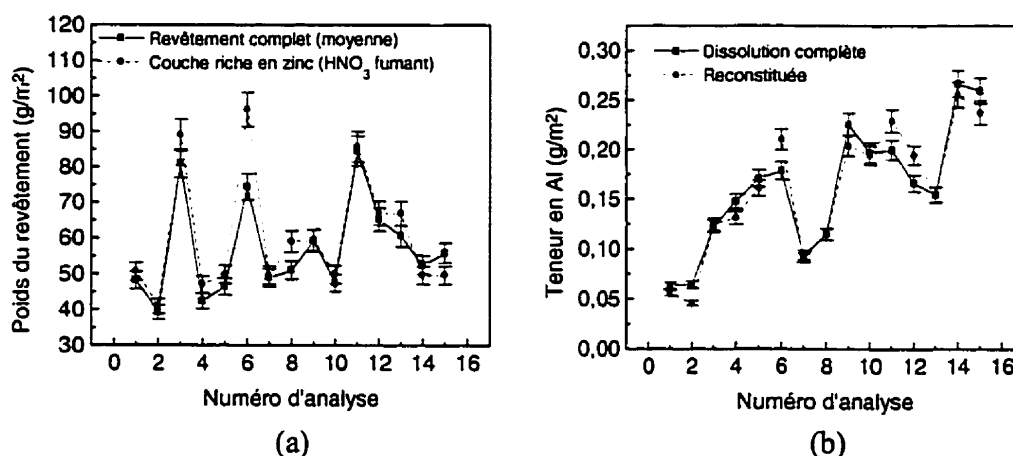


Figure 3.11: Reproductibilité de la technique de dissolution par étapes, (a) Poids du revêtement et (b) teneur en Al.

Les observations de la morphologie de la couche inhibitrice lors de la dissolution en séquence montrent que la couche d'interface n'est aucunement touchée par la solution d'attaque (HNO₃ fumant). Ces observations indiquent que la technique permet la mesure de la distribution de l'aluminium dans les deux principales couches du revêtement.

3.3.2 Caractérisation de la microstructure du revêtement

L'étude de l'évolution microstructurale des revêtements galvanisés-alliés nécessite une caractérisation morphologique, cristallographique et chimique des phases. Bien que des techniques macroscopiques, telles la diffraction des rayons-x et la dissolution acide, donnent ce type d'information, une caractérisation avec une haute résolution spatiale est

nécessaire. En effet, les premières étapes du développement de la microstructure sont caractérisées par la germination de phases de très petites tailles (<250 nm). En outre, la germination et la croissance de ces phases peuvent dépendre de la microstructure fine du substrat et des revêtements (joints de grains, interface, inclusions, etc.).

Puisque l'épaisseur des revêtements est faible (<10 μm) et que certaines phases sont plus petites encore (<250 nm), les techniques à haute résolution spatiale seront privilégiées. Ces techniques sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie des rayons-X, la microscopie Auger (MA), et la microscopie électronique en transmission analytique (MET). Malgré leur très haute résolution spatiale, certaines de ces techniques ne seront pas suffisantes pour fournir des informations quantitatives sur de petits volumes de matière. C'est le cas de la spectrométrie des rayons-x en MEB qui offrent une résolution spatiale entre 0,1 et 1 μm , ce qui est insuffisant pour la caractérisation de phases de petite taille (Baril, 1994) telle la couche d'interface Fe_2Al_5 . Donc, certaines techniques seront utilisées afin de répondre à des questions précises dans des cas bien particuliers. Les pages suivantes décrivent l'utilisation des différentes techniques. Dans un premier temps, les différentes techniques de préparation des échantillons seront brièvement introduites.

3.3.2.1 Préparation des échantillons

L'étape primordiale, avant l'utilisation de chacune des nombreuses techniques de caractérisation, est la préparation des échantillons. En effet, selon le type d'observation désiré, la tôle galvanisée peut être préparée en coupe transversale ou en coupe de surface. Par la suite, certaines des phases de l'échantillon peuvent être révélées par des réactifs d'attaque, ce qui améliore considérablement leur observation à l'aide de certaines techniques.

Préparation des coupes métallographiques

Les revêtements galvanisés et galvanisés-alliés présentent souvent des microstructures en couches successives. Puisque l'épaisseur moyenne des revêtements galvanisés est d'environ 6,3 à 8,4 μm (45-60 g/m^2), les différentes couches (parallèles à la surface du substrat) ont des épaisseurs allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Afin de permettre l'observation la structure laminaire du revêtement, une technique de polissage a été développée par Boutin (1997). L'échantillon prélevé de la tôle galvanisée doit être placé de telle sorte que l'interface acier-revêtement soit perpendiculaire à la direction de polissage (l'échantillon est enrobé dans un bloc de résine époxy afin de faciliter les manipulations). Les étapes de polissage successives permettent de graduellement aplanir la surface de la coupe et d'éliminer les rayures introduites par les premières étapes. Le polissage des sections galvanisées et galvanisées-alliées est délicat car le couple galvanique ainsi formé est très sensible à l'eau et à l'humidité. La lubrification, lors du polissage, est donc réalisée avec de l'huile.

Après le polissage final, l'échantillon peut être observé directement à l'aide d'un microscope optique ou d'un microscope électronique à balayage. La microstructure du revêtement peut être mise en évidence à l'aide de la solution de Kilpatrick (1991). Cette solution colore, d'une manière différente, chacune des phases Fe/Zn. La solution consiste en un mélange de 25 ml d'une solution d'acide picrique 4% (4 g d'acide picrique dans 96 ml d'éthanol), de 25 ml d'une solution d'acide nitrique 2% (2 ml d'acide nitrique dans 98 ml d'eau distillée), de 150 ml d'éthanol et de quelques gouttes de zéphrin chlorure. Lors de la préparation de l'échantillon, 5 ml de cette solution sont dilués dans 15 ml d'éthanol. L'échantillon fraîchement poli est immergé pour quelques secondes (5-15 s) dans cette solution. La coloration des phases alors observée au microscope optique est : brun foncé pour Γ , bleu pâle pour δ_1 à proximité du Γ et brun pâle loin de l'interface, bleu pour ζ et blanc pour η . L'attaque modifie la topographie de la coupe polie et permet donc l'observation des phases au microscope électronique à balayage. Évidemment, l'attaque

métallographique induit une modification de la chimie de surface des phases, ce qui peut introduire des erreurs importantes lors de la caractérisation chimique à l'aide des techniques de spectrométrie des rayons X en microscopie électronique à balayage.

Préparation des observations de surface

L'observation de surface permet de caractériser la distribution des différents intermétalliques sur le substrat d'acier. Ainsi, il est possible de déterminer la localisation, la morphologie et la quantité des différents intermétalliques Fe/Zn, Fe/Al et/ou des zones alliées localement (ZAL). Une manière simple de révéler la surface des intermétalliques est de dissoudre d'une manière sélective les couches du revêtement. Les techniques de dissolution sélective présentées précédemment peuvent être utilisées à cette fin. Ainsi, la solution d'acide nitrique fumant est utilisée pour révéler la surface de la couche d'interface Fe/Al. La solution d'acide sulfurique inhibée révèle la surface de l'acier. Afin de révéler la surface des intermétalliques Fe/Zn, une solution de 5% vol. HCl contenant 1% vol. d'une solution saturée en hexaméthylènetétramine. Cette solution permet de dissoudre le zinc pur et donc d'observer la surface des intermétalliques Fe/Zn (et des ZAL). Toutefois, la réaction est non-uniforme et conséquemment ne permet pas une dissolution uniforme et complète de la couche de zinc (ce qui empêche la mesure de la teneur en Fe et Al dans la couche de zinc) . La figure 3.12 illustre l'utilisation possible de la technique pour déterminer la localisation des zone alliées localement (ZAL). Les intermétalliques Fe/Zn sont initialement révélés par la solution (5% HCl + hexaméthylènetétramine). Une grille de référence est ensuite imprimée à la surface de la tôle à l'aide d'un microduremètre. Les micrographies de la surface de la couche d'intermétallique sont alors référencées à l'aide de la grille. La couche d'intermétalliques est dissoute à l'aide de la solution d'acide nitrique fumant. À l'aide du système de référence, des micrographies de la couche d'interface peuvent être prises exactement aux mêmes régions que les précédentes. Enfin,

le même processus est utilisé pour prendre des images du substrat, après dissolution à l'aide de la solution d'acide sulfurique. Cette technique a été fortement utilisée dans le cadre de ce doctorat dans le but de comprendre l'évolution microstructurale des revêtements.

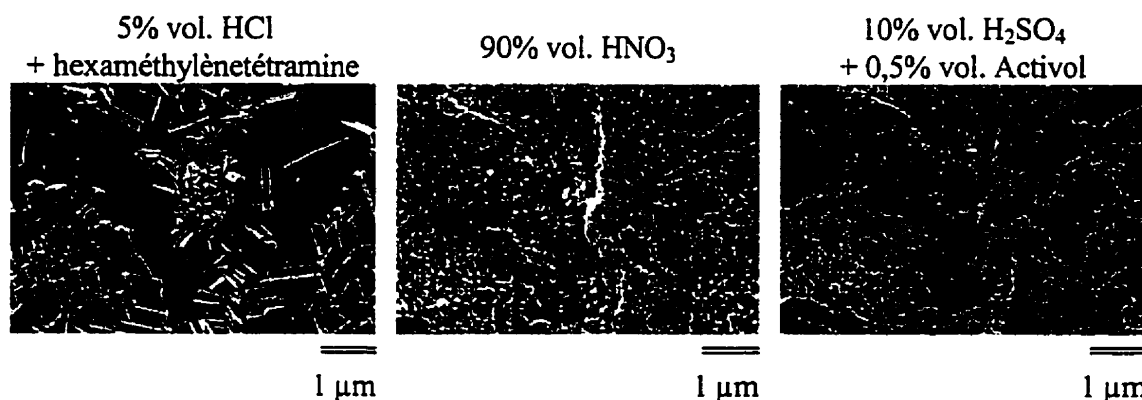


Figure 3.12 : Technique d'observation, par dissolution sélective, de la corrélation entre la morphologie des intermétalliques Fe/Zn (à gauche), celle de la couche d'interface (au centre) et la microstructure du substrat (à droite).

Préparation des répliques d'extraction de la couche d'interface

Les répliques d'extraction de la couche d'interface (Fe/Al) permettent d'observer la morphologie de la couche de chacun des côtés de celle-ci et de caractériser sa cristallographie par microscopie électronique à transmission. La technique consiste à dissoudre la couche de zinc pur et d'intermétalliques Fe/Zn à l'aide de la solution d'acide nitrique fumant. La surface de la couche d'interface est alors couverte d'un mince film de carbone obtenu par évaporation. Finalement, la couche est extraite par dissolution du substrat dans une solution de Nital 4% (4% vol HNO₃ dans de l'éthanol). Les morceaux extraits sont récupérés à l'aide d'une grille de titane recouverte d'un film de Formvar.

Préparation des coupes ultramicrotomiques

La technique de coupe ultramicrotomique pour la préparation de lames minces de revêtements galvanisés a été développée récemment par L'Espérance *et al.* (1992), Simard (1993) et Barretto *et al.* (1995). L'ultramicrotomie est utilisée pour préparer des coupes très minces (≈ 70 nm), transparentes au faisceau d'électrons d'un microscope électronique en transmission. La technique a été utilisée avec succès et est décrite en détail dans les travaux de Simard (1993) et Boutin (1997). La technique consiste à utiliser un couteau de diamant et un appareil de haute précision afin de déplacer l'échantillon vers le couteau. Le couteau tranche graduellement le sommet d'une pyramide initialement taillée dans l'échantillon. Entre chaque coupe, l'échantillon avance de quelques nanomètres vers le couteau. Dans le cas des aciers galvanisés, les coupes sont produites à sec à une épaisseur de 27 nm, une vitesse de coupe de 0,7 mm/s et avec un couteau de 55°. Après la coupe, les échantillons sont récupérés sur une grille de titane préalablement recouverte de Formvar. L'échantillon est finalement scellé sous un film de carbone évaporé.

3.3.2.2 Diffraction des rayons-x (XRD)

Cette technique permet de déterminer la structure cristalline des phases rencontrées dans les revêtements, et d'éventuellement établir leur texture cristallographique. De plus, la configuration analytique en mode faible incidence permet de caractériser des couches minces ($< 1 \mu\text{m}$). Par exemple, après la dissolution du revêtement de zinc pur par l'acide nitrique fumant, il est possible de caractériser la couche d'interface directement. Cette technique a conduit à la caractérisation de la structure cristalline de la couche d'interface et de l'effet des conditions opérationnelles sur la texture de celle-ci.

Le diffractomètre *Philips X-PERT* possède une configuration qui permet d'obtenir des spectres standard Bragg-Brandano (θ - 2θ) ainsi que des spectres à des angles rasants ($\theta=0,5^\circ$). Une source de cuivre ($\lambda=0,15405$ nm) est utilisée pour générer les rayons X.

Dans le cas du mode de diffraction Bragg-Brandano, la source et le détecteur de rayons X se déplacent à la même vitesse angulaire selon des arcs de cercles concentriques (de centre O sur la figure 3.13). La source (T) et le détecteur (E) font un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon (C). Le diffractogramme est alors formé de pics d'intensités variables situés à des angles (θ) qui représentent les plans respectant la loi de diffraction de Bragg (3.4).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

Selon cette configuration, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon et qui respectent la loi de Bragg (avec $\lambda_{Cu} = 0,15405 \text{ nm}$) pour l'angle incident (θ) génèrent un pic sur le diffractogramme.

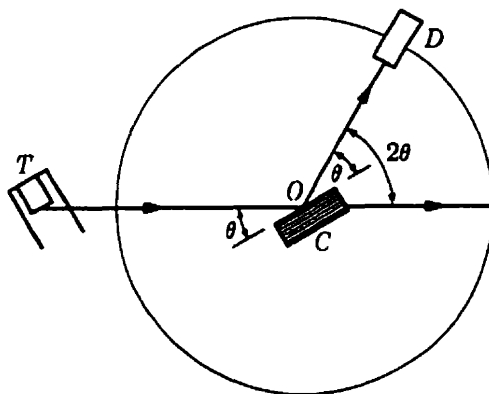


Figure 3.13 : Schéma d'un diffractomètre rayons X.

Dans le cas de la configuration en angle rasant, l'angle de la source reste fixe ($0,5^\circ$) et seul le détecteur se déplace. L'angle rasant permet de réduire la pénétration des rayons X et ainsi de maximiser le signal qui provient de la surface de l'échantillon ($1 \mu\text{m}$). Selon cette configuration, seuls les plans ayant un angle θ (qui respectent la loi de Bragg) avec l'axe du faisceau incident peuvent apparaître sur le diffractogramme.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour la caractérisation des phases qui composent la couche d'interface ainsi que les premiers intermétalliques à se former lors du recuit d'alliage. Pour réaliser ces observations, les échantillons ont été préparés à l'aide des techniques de dissolution sélective présentées précédemment.

3.3.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est l'une des techniques de caractérisation les plus versatiles. En effet, l'excellente résolution spatiale (5-10 nm), la très grande profondeur de champs ainsi que les différents signaux émis sont parmi les caractéristiques importantes d'un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique *Philips XL30-FEG* utilise un canon à effet de champ de type Shottky. Ce type de source permet d'obtenir une très grande densité électronique, de réduire considérablement la taille du faisceau électronique, et de maintenir des intensités de signal suffisantes pour la détection. À l'aide de cette configuration, il est possible d'atteindre des résolutions d'environ 5 nm.

L'excellente résolution spatiale a permis l'étude de la morphologie de la couche d'interface ainsi que la distribution des phases des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés. La majorité des observations réalisées dans ce projet de doctorat ont été complétées en microscopie électronique à balayage. Les signaux d'électron secondaires et d'électrons rétrodiffusés ont été utilisés afin de générer des images en contraste topographique, chimique, et même cristallographique. En effet, les images réalisées à l'aide des électrons rétrodiffusés permettent de mettre en évidence les variations de (1) composition chimique (basé sur le numéro atomique moyen de la cible), (2) de topographie (associé à une détection directionnelle des électrons), et (3) d'orientation cristalline. Dans ce dernier cas, le contraste généré provient de l'effet de canalisation des électrons incidents. Dans ces conditions, selon l'orientation cristalline du grain sous le faisceau incident, les électrons

pénètrent plus ou moins la matrice avant d'être rétrodiffusés. Conséquentment, le coefficient de rétrodiffusion dépend directement de l'effet de canalisation. Bien que l'effet de canalisation soit faible (environ 5% de différence entre le minimum et le maximum), il est possible de générer un contraste d'orientation cristalline lorsque la composition chimique du substrat est parfaitement uniforme et la topographie de surface très peu prononcée (Newbury *et al.*, 1987). Dans le cas des aciers galvanisés, après la dissolution sélective du revêtement, ces critères sont relativement respectés.

L'addition d'un spectromètre des rayons-x par dispersion des énergies (EDS) au microscope électronique à balayage permet d'ajouter un élément supplémentaire d'une très grande versatilité. En effet, la possibilité de réaliser des analyses chimiques (qualitatives ou quantitatives) permet une identification simple et rapide des différentes phases des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés. Cependant, la résolution spatiale des analyses (0,5 – 2 μm) est très inférieure à celle du microscope (surtout lorsque celui-ci est équipé d'un canon à effet de champ).

Malgré cette limite importante, le système *EDAX-ECON* et le logiciel *Clemex-ISAAC* ont permis d'identifier rapidement d'une manière qualitative ou semi-quantitative les différentes phases observées par microscopie électronique à balayage.

3.3.2.4 Microsonde électronique de Castaing (EMPA)

La mesure de la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés est d'une très grande importance. En effet, cette distribution donne une indication des mécanismes impliqués dans la transformation du revêtement lors des premières fractions de seconde du recuit d'alliage. Cependant, la faible teneur en Al du bain de galvanisation (0,1 à 0,18 % poids) est comparable à la limite de détection de la spectrométrie EDS (0,1% poids). Afin de mesurer précisément la distribution de l'Al, la spectrométrie par dispersion des longueurs d'onde (WDS) a été utilisée. Cette technique utilise un système de détection très

similaire à celui utilisé en diffraction des rayons-x. Les rayons-x émis par l'échantillon sont diffractés, à l'aide d'un cristal, vers un détecteur proportionnel. La très grande précision mécanique du spectromètre permet d'atteindre une très grande résolution spectrale (environ 5 eV comparativement à 135 eV @ 5,9 keV pour un détecteur EDS). De plus, le spectromètre permet d'obtenir des taux de comptage très élevés. Ces caractéristiques donnent une excellente limite de détection (0,01 % poids). Cependant, la détection séquentielle des rayons-x et le mouvement mécanique de l'appareil augmente significativement le temps d'acquisition d'un spectre complet. C'est pour cette raison que les microsondes rayons-x (ou microsondes de Castaing) possèdent plusieurs détecteurs WDS et souvent aussi un détecteur EDS. Ces appareils sont conçus pour la détection d'éléments traces avec une résolution spatiale relativement acceptable (5-10 μm). De plus, ils présentent les mêmes caractéristiques standards d'un microscope électronique à balayage permettant de réaliser de l'imagerie électronique et de la cartographie d'éléments chimiques.

La microsonde *JEOL-8900* du département de géologie de l'Université McGill a été utilisée afin d'évaluer principalement la distribution de l'Al lors des premiers instants du recuit d'alliage des revêtements galvanisés. Cet appareil dispose de 5 spectromètres WDS, et d'un détecteur EDS.

3.3.2.5 Spectrométrie des électrons Auger (AES)

La spectrométrie des électrons Auger permet la détection d'électrons ayant une énergie caractéristique des atomes qui les ont générés. Cette énergie, relativement faible, ne permet pas un parcours très long dans la matière avant que l'électron ait perdu cette énergie. Ainsi, les électrons Auger (caractéristiques) qui sont détectés proviennent des premières couches atomiques à la surface de la cible.

La microsonde Auger *Jeol JAMP-30* présente l'équipement nécessaire pour la détection des électrons Auger et le décapage ionique de la surface (à l'aide d'un canon d'argon ionisé).

Cette technique offre la possibilité d'obtenir des profils de concentration à très haute résolution spatiale (particulièrement en profondeur). En conséquence, elle est l'outil par excellence pour la caractérisation de la phase Fe/Al située à l'interface Fe/Zn. La caractérisation a été réalisée sur la surface des échantillons après dissolution sélective des phases Zn et Fe/Zn. Ainsi, il est possible de déterminer la répartition des éléments Fe, Zn et Al dans la couche d'interface. Toutefois, la faible résolution latérale de cette technique (≈ 1 à $5 \mu\text{m}$) limite l'interprétation des résultats.

3.3.2.6 *Microscopie électronique en transmission (MET)*

Les caractéristiques de cette technique en font l'une des plus complètes. En effet, l'imagerie électronique, la diffraction électronique (CBED), la spectrométrie des électrons transmis (PEELS) et la spectrométrie des rayons-x (EDS) permettent d'observer simultanément, pour un même volume de matière, sa microstructure, sa cristallographie et sa composition chimique. De plus, cette technique, lorsque l'échantillon est adéquat, permet d'obtenir de l'information à de très hautes résolutions spatiales ($\approx 5 \text{ nm}$).

Les caractéristiques d'observation en MET dépendent grandement de la préparation des échantillons. Deux types de préparation ont été développés dans le passé (L'Espérance, 1992; Barreto, 1995) pour les échantillons galvanisés et galvanisés-alliés: l'amincissement ionique de précision (PIPS) et, tel que vu précédemment, la découpe ultramicrotomique à sec. La première méthode sert à préparer des lames minces (100-300 nm d'épaisseur) du revêtement et de l'interface. Puisque le taux d'amincissement ionique des phases riches en Zn est différent de celui du substrat d'acier, il est souvent difficile d'obtenir de grandes

régions du revêtement et de l'interface simultanément. Cette difficulté importante doit être surmontée afin d'améliorer la qualité des échantillons préparés par cette technique.

Puisque l'amincissement ionique n'induit aucune déformation et permet d'éliminer les couches déformées initialement induites par la préparation, les lames minces sont donc utilisées pour l'étude de la morphologie et de la cristallographie des phases du revêtement. L'imagerie et la diffraction électronique permettent d'établir les relations cristallographiques entre les différentes phases et le substrat, et ainsi déterminer davantage les mécanismes de croissance des phases du revêtement. Cependant, dans le cadre de ce projet, aucun échantillon adéquat n'a pu être produit à l'aide de la technique par amincissement ionique. La majorité des échantillons présentaient une très petite zone exploitable et donc un très faible échantillonnage du revêtement.

La seconde méthode de préparation, l'ultramicrotomie, a été décrite précédemment. Puisque la découpe est réalisée mécaniquement, les problèmes d'amincissement différentiel du revêtement et du substrat sont réduits grandement. Toutefois, cette caractéristique induit une déformation énorme dans la coupe qui élimine en grande partie la possibilité d'obtenir de l'information cristallographique de l'échantillon. Cependant, ces sections très minces sont idéales pour la caractérisation chimique à l'aide des spectrométries des rayons-x et des électrons transmis. L'épaisseur moindre et l'élimination des phénomènes de redéposition associés à l'amincissement ionique réduisent les artefacts et les phénomènes d'absorption dans l'échantillon.

Les coupes ultramicrotomiques ont été utilisées, avec succès, pour la caractérisation chimique des phases. Ces coupes ont été analysées en spectrométrie des rayons-x (EDS) ainsi que par spectrométrie des énergies des électrons transmis (EELS). De plus, les répliques d'extraction de la couche d'interface ont été analysées par diffraction électronique afin de déterminer la structure cristallographique des phases constituantes de celle-ci, et ainsi confirmer les observations réalisées à l'aide de la diffraction des rayons-x.

Le microscope électronique en transmission *Philips CM30* permet de réaliser des observations en imagerie champ clair, champ sombre et en mode diffraction électronique. Le microscope utilise un canon de type LaB_6 et fonctionne avec une tension d'accélération de 300 kV. Ces caractéristiques, couplées à l'utilisation d'échantillons très minces (30-100 nm), permettent d'atteindre d'excellentes limites de résolution spatiale (5-10 nm). De plus, le microscope est équipé d'un module de balayage du faisceau électronique. Ce dispositif, semblable à celui du MEB, permet de générer des images électroniques et d'autres signaux disponibles (rayons-x et électrons transmis).

3.3.2.7 Spectrométrie des rayons-x (EDS) en microscopie en transmission analytique

Le spectromètre rayons-x *Oxford-Link-LZ4*, couplé au système d'acquisition *EMiSPEC-EMiScan*, permet l'acquisition et la quantification de profils de composition chimique. La composition chimique du volume échantillonné est quantifiée à l'aide de la méthode Cliff-Lorimer. Cependant, l'échantillon doit être suffisamment mince pour que l'absorption des rayons-x dans son volume soit négligeable. Dans cette situation, l'échantillon obéit alors au critère de la lame mince. Selon l'élément à quantifier, le critère de la lame mince sera plus ou moins sévère. Dans le cas de coupes ultramicrotomiques de revêtements galvanisés, l'épaisseur limite est évaluée à environ 100 nm pour l'Al, et autour de 2000 nm pour le Fe et le Zn lorsque la phase Fe_2Al_5 est considérée. Cependant, l'épaisseur limite est d'environ 40 nm dans le cas de l'Al dans du zinc pratiquement pur. Donc, l'utilisation des coupes ultramicrotomiques permet de respecter le critère de la lame mince lors de l'analyse de la couche d'interface. Il n'est pas nécessaire de tenir compte du facteur d'absorption dans les calculs de concentration. Mais, la mesure de l'Al dans la couche de zinc pur peut s'avérer problématique. Toutefois, les faibles teneurs en Al soluble dans le zinc solide (environ 500 ppm) sont significativement inférieures à la limite de détection de la technique. Ainsi, il est pratiquement impossible de mesurer l'aluminium dans la couche

riche en zinc. Conséquemment, la quantification de la composition chimique utilisera la relation de Cliff-Lorimer non corrigée pour l'absorption :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (3.2)$$

où C_i est la concentration de l'élément, k_{AB} le facteur de Cliff-Lorimer et I_i est l'intensité des rayons-x de l'élément i .

Le facteur k_{AB} est évalué à l'aide de l'équation 3.2 et de mesures d'intensité rayons-x sur un échantillon de composition connue et dans des conditions d'acquisition identiques à celles qui seront utilisées pour l'acquisition sur l'échantillon inconnu. Les standards utilisés pour l'évaluation des facteurs k_{Zn-Fe} et k_{Al-Fe} sont, respectivement, $ZnFe_2O_4$ et $FeAl_3$. Ces composés sont sous la forme de poudre. La poudre est d'abord enrobée dans un bloc d'époxy. Des coupes ultramicrotomiques sont préparées à partir de celui-ci. Ainsi, il est possible de produire des échantillons standards ayant la même forme que les échantillons de revêtements à analyser. Le logiciel *Clemex-ISAAC* a été utilisé afin de générer les facteurs k_{AB} . Les tableaux 3.4 et 3.5 résument les résultats utilisés pour l'évaluation des facteurs de Cliff-Lorimer.

Les valeurs des facteurs k_{AB} doivent être évaluées pour une épaisseur nulle. Cependant, la mesure d'épaisseur est très difficile à réaliser sur des coupes ultramicrotomiques. Ainsi, en première approximation, la corrélation entre le facteur k_{AB} et la somme des intensités est utilisée afin de déterminer la valeur du facteur à l'épaisseur nulle (somme nulle). En effet, la somme des intensités est directement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon lorsque le critère de la lame mince est respecté. L'analyse par régression linéaire des valeurs de k_{AlFe} en fonction de la somme des intensités montre un bon facteur de corrélation (voir tableau 3.4). L'ordonnée à l'origine (k_{AlFe}) de la droite est égale : 0,9733. Dans le cas des facteurs k_{ZnFe} , la corrélation n'est pas aussi bonne. Toutefois, la valeur de l'ordonnée à l'origine (1,3747) n'est pas très éloignée de la valeur moyenne. Les valeurs des facteurs de

correction Cliff-Lorimer qui ont été utilisées sont : $k_{AlFe}=0,9733\pm 0,01758$ et $k_{ZnFe}=1,3747\pm 0,1874$. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées précédemment par Simard (1993) : $k_{ZnFe}=1,4$ et $k_{AlFe}=0,93$ (recalculées à partir de $k_{AlFe}=1/k_{ZnAl}\cdot k_{ZnFe}$ où $k_{ZnAl}=1,51$).

Tableau 3.4 : Évaluation du facteur k_{Al-Fe} à l'aide des intensités nettes de Fe et Al

Numéro d'analyse	I_{Al}	I_{Fe}	Somme	k_{Al-Fe}
SAIFe-1	3359	2117	5476	0,9134
SAIFe-2	2902	1843	4745	0,9204
SAIFe-3	5761	3578	9339	0,9001
SAIFe-4	2900	1848	4748	0,9235
SAIFe-5	7458	4600	12058	0,8939
SAIFe-6	8341	5171	13512	0,8985
SAIFe-7	8375	5040	13415	0,8721
SAIFe-8	9263	5453	14716	0,8531
SAIFe-9	9300	5394	14694	0,8406
SAIFe-10	10328	5715	16043	0,8019
SAIFe-11	11350	6580	17930	0,8402
SAIFe-12	11407	6347	17754	0,8064
SAIFe-13	10689	6007	16696	0,8144
SAIFe-14	10741	5921	16662	0,7989
SAIFe-15	10331	5758	16089	0,8077
<i>Moyenne</i>				0,8551
<i>Écart-Type</i>				0,0459
<i>Résultats de la régression linéaire</i>			$y = -9E-06x + 0,9733$ $R^2 = 0,7849$	

3.3.2.8 Spectrométrie des électrons transmis (EELS)

Cette technique offre de nombreux avantages en comparaison avec sa concurrente (la spectrométrie des rayons-x): résolution spatiale accrue (presque identique à la taille du faisceau soit 5 nm), aucune contribution instrumentale inconnue et non quantifiable, et

grande rapidité d'acquisition (Botton, 1994). Ces caractéristiques permettent de générer des images bidimensionnelles de la distribution des éléments. Ainsi, cette technique a été utilisée afin de caractériser la distribution des éléments Fe, Zn et Al, et la morphologie des phases.

Tableau 3.5 : Évaluation du facteur k_{Zn-Fe} à l'aide des intensités nettes de Fe et Zn

Numéro d'analyse	I_o	I_{Fe}	I_{Zn}	Somme	k_{Zn-Fe}
SZnFeO-1	1046	2056	960	4062	1,2534
SZnFeO-2	1732	4119	1752	7603	1,3759
SZnFeO-3	2088	4591	1928	8607	1,3936
SZnFeO-4	2187	4663	1986	8836	1,3741
SZnFeO-5	2430	5938	2639	11007	1,3168
SZnFeO-6	2696	6956	3038	12690	1,3400
SZnFeO-7	2314	8250	3613	14177	1,3363
SZnFeO-8	2326	8251	3612	14189	1,3369
SZnFeO-9	2764	8373	3602	14739	1,3604
SZnFeO-10	3173	8889	3772	15834	1,3791
SZnFeO-11	3086	10212	4393	17691	1,3604
SZnFeO-12	3411	11234	4838	19483	1,3589
SZnFeO-13	3400	12289	5268	20957	1,3652
SZnFeO-14	3384	12550	5455	21389	1,3464
SZnFeO-15	3799	13091	5748	22638	1,3329
<i>Moyenne</i>					1,3555
<i>Écart-Type</i>					0,0214
<i>Résultats de la régression linéaire</i>			$y = -2E-06x + \underline{1,3747}$ $R^2 = 0,0828$		

Le microscope électronique en transmission *Philips-CM30* est équipé d'un spectromètre *Gatan 666* pour la mesure, en mode parallèle, de la distribution énergétique des électrons transmis (PEELS). Cet équipement couplé au système d'acquisition *EmiScan* et du logiciel de quantification *Xeels* a permis de générer les cartes de composition qui sont présentées dans ce travail de doctorat. Le logiciel *Xeels* est le résultat de plusieurs années de développement au (CM)² (Botton, 1994; Tremblay, 1995). En outre, cette technique est

continuellement en développement et plusieurs autres informations caractéristiques du signal EELS seront possiblement exploitées.

La complémentarité des différents travaux de caractérisation des revêtements galvanisés et galvanisés-alliés qui ont été entrepris dans le cadre de ce doctorat ont permis d'établir des corrélations importantes entre les aspects macro- et microscopiques qui seront présentées aux pages suivantes. Celle-ci pourront éventuellement conduire à une compréhension plus approfondie des mécanismes d'inhibition des réactions Fe/Zn.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Vers la compréhension des mécanismes de l'inhibition des réactions Fe/Zn

L'un des principaux objectifs du projet de doctorat est de déterminer l'effet des paramètres de galvanisation (incluant la chimie du substrat) sur l'inhibition des réactions Fe/Zn lors de l'immersion dans le bain de zinc et des premiers instants du recuit d'alliage. L'objectif final est de préciser les mécanismes impliqués dans l'inhibition des réactions Fe/Zn. L'effet des paramètres d'élaboration est certainement visible à plusieurs niveaux et, conséquemment, plusieurs techniques d'analyse et d'observation ont été exploitées.

Évidemment, le très grand nombre de conditions étudiées (plus de 55), à l'aide de la matrice expérimentale présentée au chapitre 3, ne permet pas une caractérisation détaillée et systématique de chacune des conditions avec l'ensemble des techniques analytiques. Cependant, les techniques de dissolution et d'analyse des solutions (voir section 3.4.1), grâce à leur relative facilité de mise en œuvre, ont permis de réaliser une première étude systématique de la distribution de l'aluminium et du fer dans les revêtements galvanisés. Bien entendu, ces techniques ne révèlent de l'information qu'à une échelle relativement grossière (dite macroscopique). Néanmoins, l'information récoltée s'avéra cruciale lors de la sélection des conditions pour une caractérisation détaillée du revêtement.

Les grands thèmes de l'étude sont (1) l'effet de la saturation du bain, (2) les caractéristiques des revêtements galvanisés et (3) l'évolution de la microstructure lors du recuit. Les prochaines sections présenteront les résultats de l'étude macroscopique par dissolution des revêtements et ceux de la caractérisation détaillée de revêtements sélectionnés.

4.1 Effet de la teneur en Fe du bain sur les réactions de galvanisation

Malgré que le bain de galvanisation, en milieu industriel, soit toujours saturé en Fe et Al, l'étude de l'effet du niveau de Fe dans le bain est relativement importante afin de comprendre les mécanismes impliqués lors de la formation de la couche d'interface riche en aluminium. Le tableau 3.2 décrit la matrice expérimentale qui fut utilisée pour produire les revêtements galvanisés étudiés.

La figure 4.1 illustre la distribution de l'aluminium en fonction des différentes conditions d'élaboration. La teneur en aluminium des différents constituants du revêtement a été obtenue à l'aide de la technique de dissolution sélective (les résultats numériques sont présentés en annexe II afin d'alléger le texte). La teneur en aluminium du bain de galvanisation a un effet dominant sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement. En effet, les revêtements produits avec un bain de 0,12% poids d'aluminium contiennent significativement moins d'aluminium que ceux du bain de 0,17%. De plus, la majorité de l'aluminium se retrouve dans la couche riche en zinc. Le teneur en Fe dans le bain a un effet relativement faible sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement, lorsque comparé à l'effet de l'aluminium. L'effet le plus important est observé lorsque la teneur en Al dans le bain est faible (0,12%). Dans ce cas, un niveau de Fe plus élevé réduit significativement la quantité d'aluminium de la couche d'interface et augmente la teneur en Al de la couche riche en zinc. Cependant, aucune variation significative du niveau de Al dans le revêtement complet n'est observée.

Pour une teneur en Al de 0,17%, l'effet du niveau de Fer dans le bain sur la distribution de Al dans le revêtement n'est pas significatif. Borzillo et Hahn (1969) ont, toutefois, démontré que le taux de croissance de la couche d'interface est significativement plus grand lorsque le bain de galvanisation est saturé en fer. Mais il faut mentionner que les temps d'immersion qu'ils ont étudiés étaient beaucoup plus longs (>20 secondes) et que la teneur en Al du bain était élevée (0,20 et 0,30% poids) lorsque comparés aux conditions utilisées pour produire les revêtements de ce programme de doctorat.

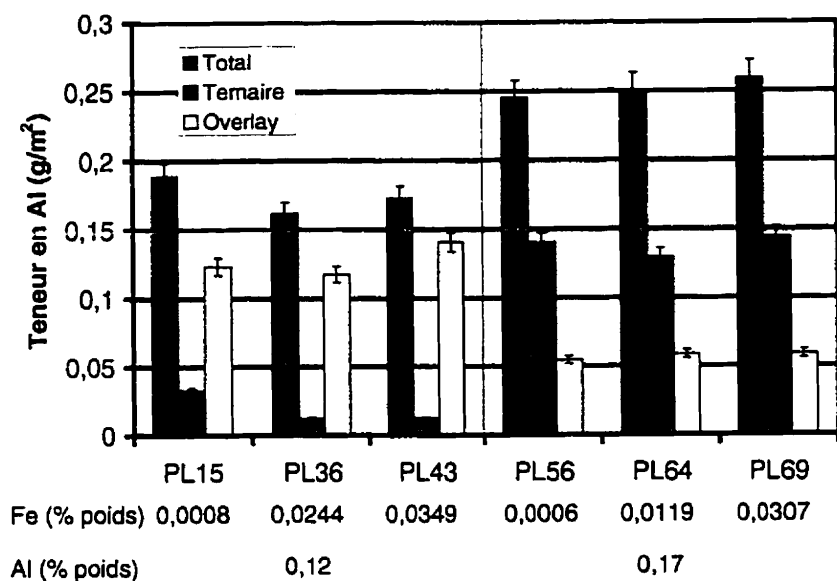


Figure 4.1 : Effet des niveaux de fer et d'aluminium dans le bain sur la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés.

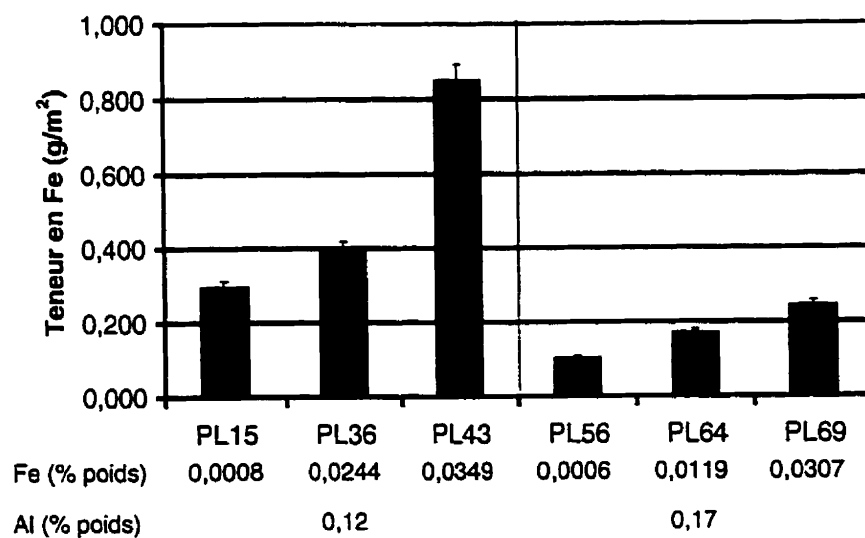


Figure 4.2 : Effet des niveaux de fer et d'aluminium dans le bain sur la teneur en fer des revêtements galvanisés.

La composition chimique du bain de galvanisation a, néanmoins, un effet important sur la teneur en fer des revêtements galvanisés (voir figure 4.2). Conséquemment, le rapport Fe/Al est influencé par le niveau de saturation en Fe et la teneur en Al du bain de galvanisation (voir figure 4.3).

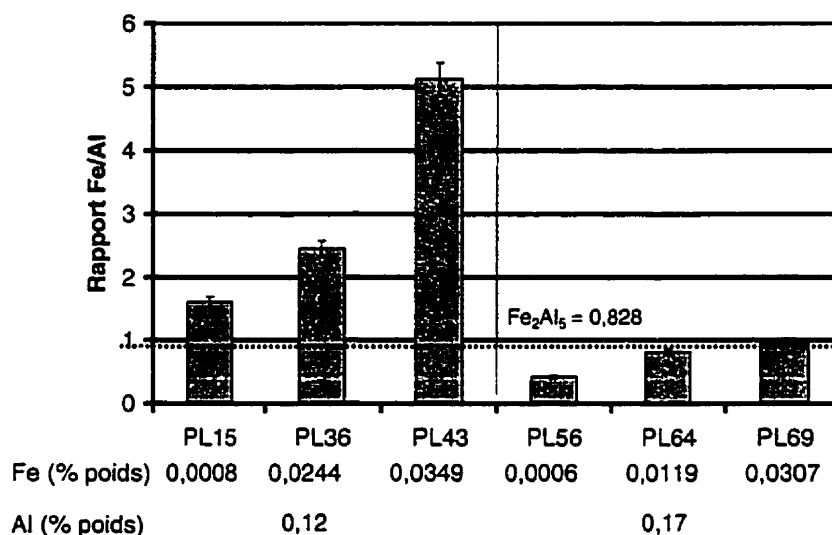


Figure 4.3 : Effet du niveau de saturation et du niveau d'aluminium sur le rapport Fe/Al des revêtements galvanisés.

Lorsque la teneur en Al du bain est faible (0,12%), la teneur en Fe du revêtement est significativement plus grande que celle des revêtements provenant du bain de 0,17%. De plus, le rapport Fe/Al est beaucoup plus grand que celui de la phase Fe_2Al_5 . Ces observations indiquent que l'inhibition des réactions est incomplète lors de l'immersion dans un bain de 0,12% Al, tandis que l'inhibition est complète lorsque le niveau d'aluminium est de 0,17%. Ceci confirme l'ensemble des observations qui ont été réalisées et amplement publiées dans le passé. Le niveau d'inhibition atteint lors de l'immersion est très bien illustré par la présence d'intermétalliques Fe-Zn dans les coupes métallographiques des revêtements galvanisés (voir figure 4.4). Dans le cas des

revêtements produits dans un bain de 0,12%, le nombre d'intermétalliques Fe-Zn est beaucoup plus grand que dans celui des revêtements obtenus dans un bain de 0,17% Al.

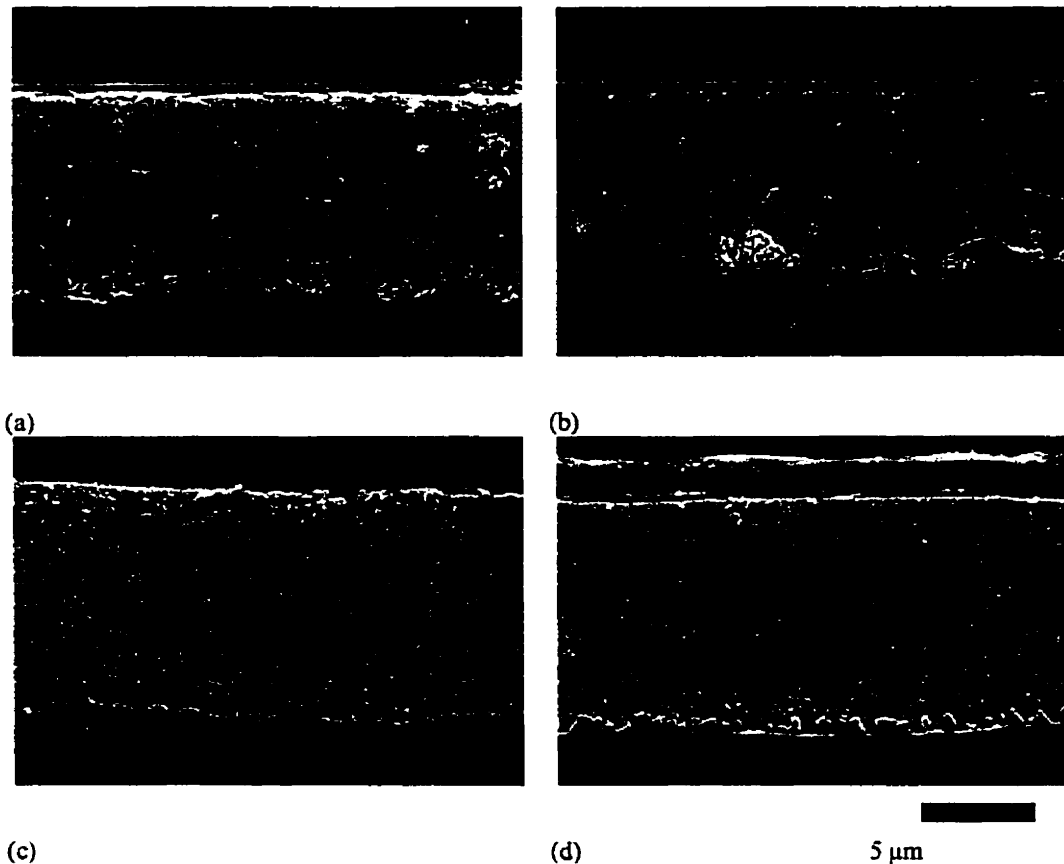


Figure 4.4 : Microstructure des revêtements produits dans les bains : (a) 0,12% Al et 0,0244 Fe, (b) 0,12% Al et 0,0349% Fe, (c) 0,17% Al et 0,0119% Fe, et (d) 0,16% Al et Fe 0,0307% Fe.

D'autre part, le niveau de Fe dans le bain de galvanisation influence d'une manière importante la teneur en Fe des revêtements et, conséquemment, la quantité d'intermétalliques Fe-Zn. Dans le cas du bain de 0,12%, l'effet est beaucoup plus marqué et semble être associé à la formation de zones alliées localement (ZAL) (voir figure 4.4 (b)). Lorsque le bain ne contient pratiquement pas de Fe (0,0008%), le niveau d'inhibition semble plus prononcé en comparaison avec les bains plus riches en Fe et conséquemment

la teneur en Fe du revêtement est plus faible, le rapport Fe/Al est beaucoup plus proche de celui de Fe_2Al_5 (0,828) et la teneur en Al de la couche d'interface est relativement plus élevée. Cependant, lorsque la teneur en Fe dépasse la limite de saturation du bain (0,0308% poids – voir tableau 3.2), les réactions qui impliquent le transport du Fe vers le revêtement sont plus importantes. La quantité d'aluminium à l'interface diminue alors que la teneur en Al de la couche riche en Zn augmente légèrement. Le maintien de l'inhibition semble donc être affecté par la teneur en Fe dans le bain.

Dans le cas des bains qui contiennent 0,17% Al, l'effet de la teneur en Fe du bain est beaucoup moins prononcé. La teneur en Fe du revêtement augmente significativement avec l'augmentation de la teneur en Fe du bain alors que la teneur et la distribution de Al ne semblent pas affectées. Conséquemment, le rapport Fe/Al augmente et atteint la valeur du Fe_2Al_5 . Lorsque le bain est sursaturé en Fe ($\text{Fe} > 0,0213\%$ poids), le rapport devient légèrement supérieur à 0,828 et de fins cristaux d'intermétalliques Fe-Zn peuvent être observés à l'interface du revêtement et du substrat (voir figure 4.4 (d)). Guttman *et al.* (1995) ont suggéré que la présence de ces cristaux soit reliée à la précipitation, lors du refroidissement, de la phase ζ à partir du Zn liquide sursaturé en Fe. La confirmation de cette hypothèse sera présentée dans la section suivante.

Ces observations sont similaires à celles réalisées par Boutin (1997). Cependant, Boutin (1997) mentionne qu'aucun effet important n'est observé lors de la production de revêtements galvanisés et alliés.

En bref, la teneur en Fe du bain de zinc a deux effets importants :

- (1) lorsque la teneur en Al est sous le seuil critique pour l'inhibition des réactions Fe/Zn, le niveau d'inhibition (illustré par le taux de réaction Fe/Zn et la présence de ZAL) diminue lorsque la teneur en Fe dans le bain augmente;

- (2) lorsque la teneur en Al est supérieure au seuil, Fe et Al augmentent légèrement en fonction de la teneur en Fe dans le bain. Dans ce cas, le rapport Fe/Al du revêtement indique initialement un excès en Al (par rapport à du Fe_2Al_3) et, successivement, une augmentation du rapport en fonction de la teneur en Fe du zinc liquide. Lorsque le bain est sursaturé, un excès en Fe dans le revêtement conduit à la formation de composés Fe/Zn.

4.2 Influence des paramètres du procédé sur les caractéristiques des revêtements galvanisés

L'inhibition des réactions Fe/Zn est certainement le mécanisme qui détermine la structure des revêtements après la galvanisation. Cette inhibition des réactions Fe/Zn est directement liée à la présence d'aluminium dans le bain de galvanisation. Le maintien de l'inhibition durant l'immersion, l'essuyage et le refroidissement subséquent dépend principalement du niveau d'aluminium dans le bain. Cependant, les paramètres d'opération et particulièrement la chimie du substrat peuvent avoir un effet important sur l'inhibition et sa rupture éventuelle.

Conséquemment, l'étude de la distribution de l'aluminium et du fer dans les différentes structures du revêtement, ainsi que la caractérisation microstructurale de celui-ci, sont des étapes essentielles pour la compréhension des mécanismes d'inhibition.

Les prochaines pages présentent les résultats de ces études. L'objectif est de déterminer l'influence des paramètres étudiés (teneur en Al du bain, temps d'immersion, type de substrat) sur l'inhibition des réactions Fe/Zn lors de la galvanisation. Il faut rappeler que le procédé de galvanisation comporte les étapes suivantes : (1) Préparation de l'acier (recuit de recristallisation et réduction des oxydes de surface), (2) Immersion dans le zinc liquide, (3) Essuyage de l'excès de zinc, et (4) Refroidissement du revêtement. Dans le cadre de cette étude, seuls les trois paramètres cités précédemment ont été modifiés. Les autres variables du procédé ont été scrupuleusement maintenues constantes pour l'ensemble des revêtements produits.

Les principaux résultats ont été présentés dans deux publications : (1) « Effect of Process Parameters on Inhibition Breakdown Mechanisms during Hot Dip Galvannealing » présenté à *Galvatech '98* (Tokyo, Japon) et publié dans les comptes-rendus de *Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ)* et (2) « Studies of the Morphology of the Al-rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet » publié dans *Materials and*

Metallurgical Transactions A du mois de mars 1999. Le lecteur est invité à les consulter aux annexes III et IV. Cependant, les prochaines pages reprennent l'ensemble des résultats présentés dans ces deux publications en plus de certains détails importants.

4.2.1 Microstructure des revêtements galvanisés et l'inhibition des réactions Fe/Zn

Dans un premier temps, l'ampleur des réactions entre le Fe et le Zn a été étudiée afin de déterminer le degré d'inhibition obtenu aux différentes conditions d'élaboration. La teneur en Fe des revêtements a été mesurée par dissolution complète du revêtement. La figure 4.5 permet de comparer, pour chacun des substrats étudiés (IF-Ti/Nb, IF-Ti, ULC), l'effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Fe des revêtements galvanisés. Les données numériques des analyses par dissolution sélective, telles que présentées à la figure 4.5, sont disponibles en annexe II.

Le niveau d'aluminium dans le bain de galvanisation a un effet dominant sur la teneur en fer des revêtements. En effet, lorsque la teneur en Al est supérieure à 0,12% poids, le teneur en Fe est inférieure à $0,5 \text{ g/m}^2$ (<1 % poids). Dans ces conditions, la nature du substrat ne montre aucun effet important sur la teneur en Fe des revêtements galvanisés.

D'autre part, lorsque la teneur en Al du bain de galvanisation est inférieure à 0,13% poids, la teneur en Fe du revêtement est significativement plus élevée que dans le cas précédent. De plus, dans ces conditions, le teneur en Fe des revêtements augmente avec le temps d'immersion. Finalement, le type de substrat a un effet important sur la teneur en Fe des revêtements. La teneur en Fe des revêtements de l'acier ULC est toujours inférieure à ceux de l'acier IF-Ti/Nb. D'autre part, l'acier IF-Ti a un comportement intermédiaire. Ce phénomène est beaucoup moins important à 0,12% qu'à 0,10% Al dans le bain. Dans ce cas, seul l'acier IF-Ti/Nb montre un effet du temps sur la teneur en Fe des revêtements galvanisés.

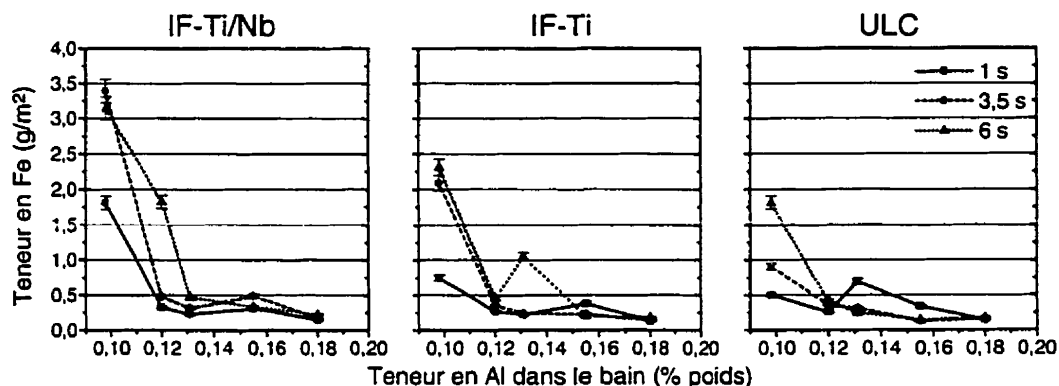


Figure 4.5 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la teneur en fer des revêtements galvanisés.

La mesure du niveau de Fe dans le revêtement donne une bonne indication de l'évolution des réactions Fe/Zn. En effet, l'augmentation de la teneur en Fe en fonction du temps d'immersion indique certainement l'occurrence de réactions qui impliquent le Fe durant l'immersion dans le bain de zinc. De plus, l'effet du substrat indique que l'acier IF-Ti/Nb donne plus facilement le Fe que les aciers IF-Ti et ULC. Cette observation importante confirme celles réalisées par Boutin (1997) et Baril *et al.* (1998) sur les mêmes substrats lors de la production de revêtements galvanisés-alliés (voir la figure 1, annexe III).

Malgré ces observations, il est difficile de conclure sur le niveau d'inhibition atteint lors de l'immersion puisque la teneur en Fe n'est pas négligeable même pour les revêtements produits dans le bain de 0,18% Al (entre 0,131 et 0,222 g/m² ou entre 0,257 et 0,406% poids). Cependant, la comparaison des teneurs en Al et Fe du revêtement, sous la forme du ratio Fe/Al (voir figure 4.6), permet l'interprétation beaucoup plus précise de l'évolution des réactions Fe/Zn.

La figure 4.6 montre que le ratio Fe/Al diminue lorsque le teneur en Al soluble dans le bain augmente. L'effet du temps d'immersion est important dans les conditions où l'augmentation de la teneur en Fe en fonction du temps d'immersion est importante. Dans ces conditions, l'augmentation du rapport Fe/Al indique clairement que la majorité des

réactions qui se produisent pendant l'immersion et la solidification subséquente du revêtement impliquent le Fe. Conséquemment, l'effet du substrat est dominant dans les mêmes conditions. L'effet du substrat devient moins important lorsque la teneur en Al du bain est supérieure ou égale à 0,12% poids.

Le ratio Fe/Al diminue rapidement pour atteindre une valeur proche du rapport de composition de la phase Fe_2Al_5 (0,83) quand la teneur en Al du bain devient supérieure ou égale à 0,15% poids. Dans ces conditions, le rapport Fe/Al constant indique que les seules réactions à se produire impliquent la même quantité de Fe et d'Al dans une proportion proche de la phase stable Fe_2Al_5 . Ce comportement indique que l'inhibition complète des réactions Fe/Zn est atteinte. Dans la portion intermédiaire des courbes (entre 0,12 et 0,15% Al), le rapport Fe/Al est supérieur à celui du Fe_2Al_5 . Cependant, les effets du temps d'immersion et du substrat sont faibles. Pour ces teneurs en Al, les réactions qui impliquent le Fe ne semblent pas se produire lors de l'immersion dans le bain de Zn contrairement au bain de 0,10% Al. Dans ces conditions, une certaine inhibition des réactions Fe/Zn est maintenue lors de l'immersion.

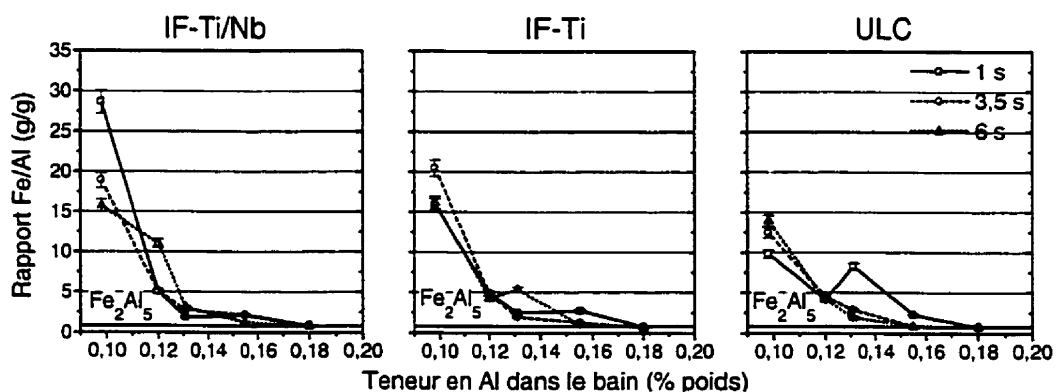


Figure 4.6 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur le rapport Fe/Al des revêtements galvanisés.

Cependant, l'interprétation des figures 4.5 et 4.6 ne peut conduire qu'à une interprétation partielle du phénomène d'inhibition puisqu'il est impossible de conclure sur les phases présentes dans le revêtement. La caractérisation de la microstructure des revêtements conduit à une interprétation plus exacte de l'évolution des réactions Fe/Zn en fonction des conditions d'élaboration. Les figures 4.7 et 4.8 illustrent les microstructures observées dans les revêtements produits sur les trois types de substrat, les cinq niveaux d'aluminium et, un temps d'immersion de 3,5 secondes. La microstructure est mise en évidence à l'aide de la solution de Kilpatrick (1991) ou par dissolution sélective de la couche de zinc à l'aide de la solution de 5% vol. HCl contenant 1% vol. d'une solution saturée en hexaméthylènetétramine.

4.2.1.1 Galvanisation dans un bain de 0,10% Al

Dans le cas des revêtements galvanisés dans un bain de 0,10% Al, l'immersion de 3,5 secondes conduit à la formation d'intermétalliques Fe/Zn typiques aux revêtements partiellement alliés qui ont des teneurs en Fe non-négligeables (>1% poids). Le niveau d'inhibition des réactions Fe/Zn, dans ces conditions, semble très limité ou pratiquement nul. Les intermétalliques se retrouvent sous deux formes : (1) les zones alliées localement (ZAL), et (2) les cristaux de ζ uniformément répartis à la surface de l'acier (voir figures 4.7 et 4.8). Les ZAL sont formées d'une succession de phases Fe/Zn : la phase la plus riche en Fe (Γ) en contact avec l'acier, la phase de teneur en Fe intermédiaire (δ compact et palissade), et la phase pauvre en Fe (ζ). Des cristaux de ζ couvrent la surface de l'acier et des ZAL.

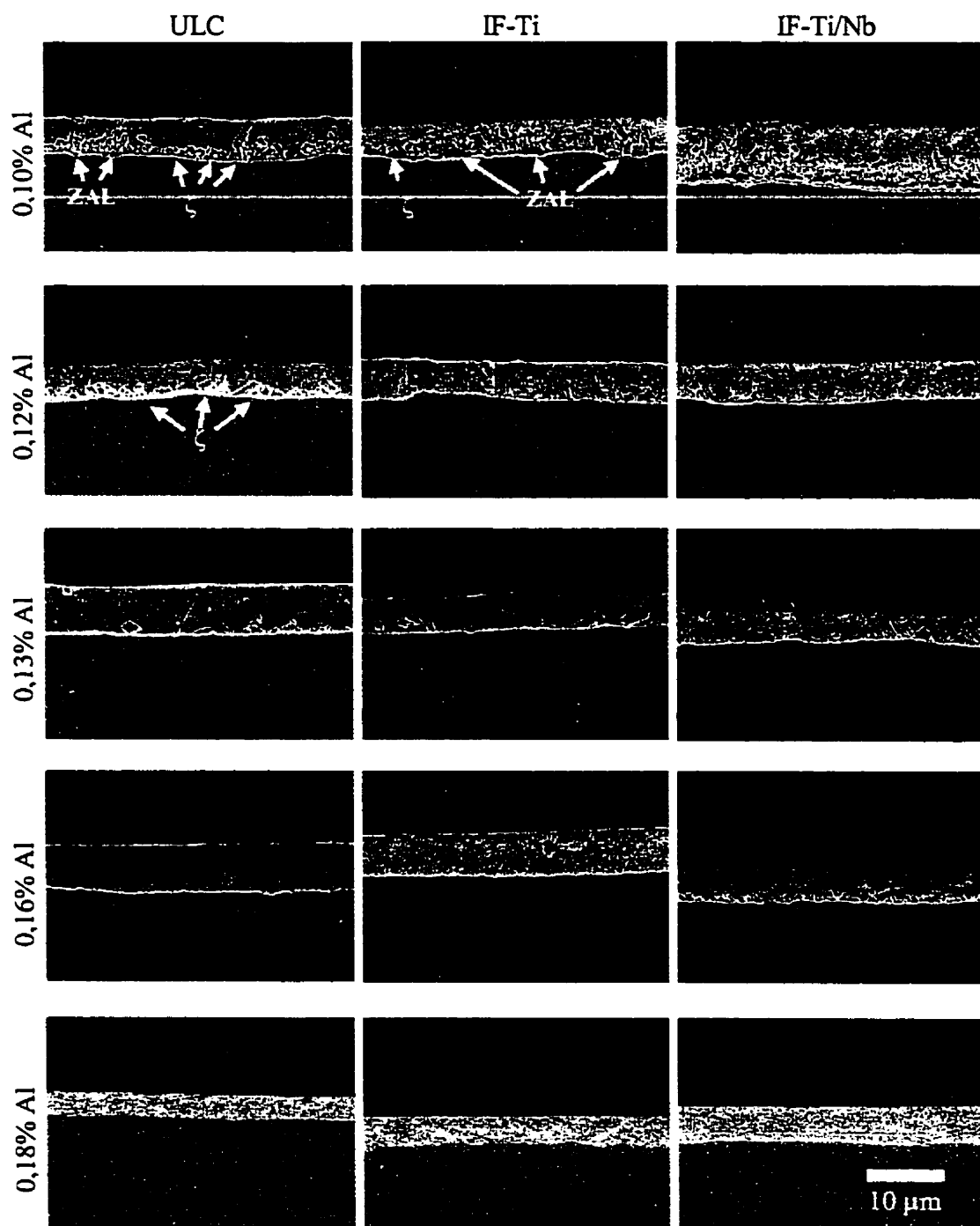


Figure 4.7 : Effet de la teneur en aluminium du bain et de la nature du substrat sur la microstructure, en coupe transversale, des revêtements galvanisés. – Immersion : 3,5 secondes.

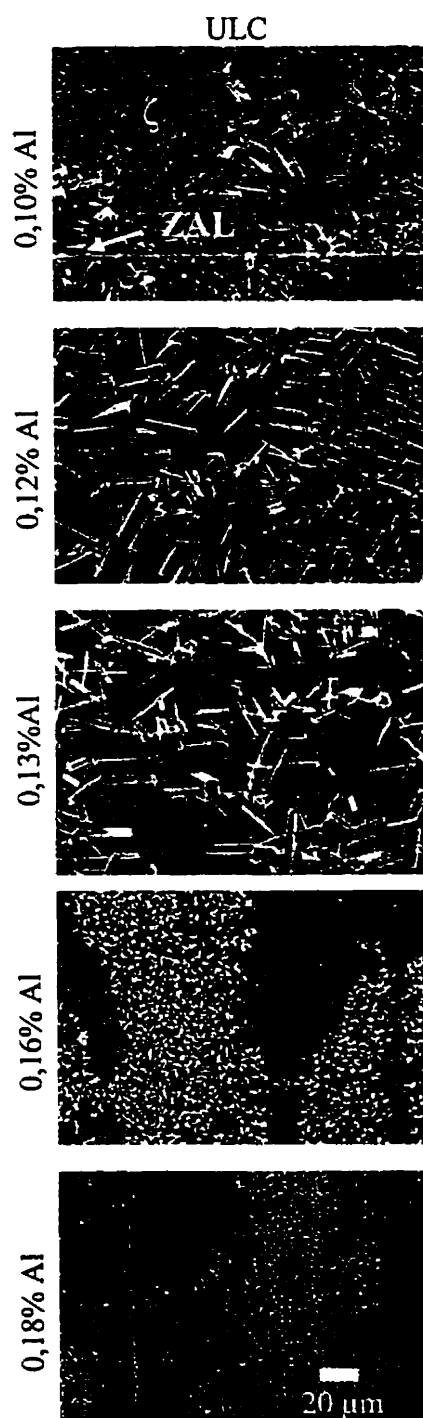


Figure 4.8 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Immersion : 3,5 secondes – Substrat : ULC.

La quantité et la distribution des ZAL et ζ dépendent directement de la nature chimique du substrat. Ainsi, l'acier ULC ne contient que très peu de ZAL et la surface est, malgré tout, couverte de ζ . D'autre part, l'acier IF-Ti montre de nombreuses ZAL qui sont, par endroit, coalescées. L'acier IF-Ti/Nb montre une couche d'intermétalliques Fe/Zn fortement développée où la succession de phases correspond à celle observée dans les ZAL. La surface de l'acier est entièrement couverte d'une couche d'intermétalliques. Donc, le taux de réaction entre le Fe et le Zn est beaucoup plus grand avec l'acier IF-Ti/Nb qu'avec les aciers IF-Ti et ULC.

Ce comportement est effectivement identique à celui observé aux figures 4.5 et 4.6. Les figures 4.9 et 4.10 confirment cette observation. En effet, lorsque l'immersion est prolongée de 1 à 6 secondes, la quantité et la taille des ZAL, la teneur en Fe et le rapport Fe/Al du revêtement augmentent d'une manière significative. Cette augmentation est d'autant plus grande lorsque le substrat IF-Ti/Nb est comparé au ULC. Ces observations indiquent que les réactions Fe/Zn (qui forment les ZAL) se produisent principalement lors de l'immersion dans le bain de zinc.

Tel que révélé par la technique de dissolution sélective séquentielle (voir section 3.4.2.1), les ZAL se forment aux joints de grains du substrat, plus particulièrement aux joints de grains triples (voir figure 4.11). De plus, les joints de grains ayant une forte désorientation cristalline sont des sites de germination privilégiés pour les ZAL. La figure 4.12 illustre cette observation. D'une part, l'image générée à l'aide des électrons secondaires montre la topographie de la surface de l'acier après décapage de la couche de zinc. D'autre part, l'image des électrons rétrodiffusés montre un contraste de type cristallographique. Dans ce cas, deux grains adjacents de niveaux de gris très différents peuvent indiquer un joint de grains de forte désorientation. Les flèches de la figure 4.12 indiquent des régions initialement occupées par des ZAL et qui correspondent à des joints entre des grains montrant un contraste relativement prononcé.

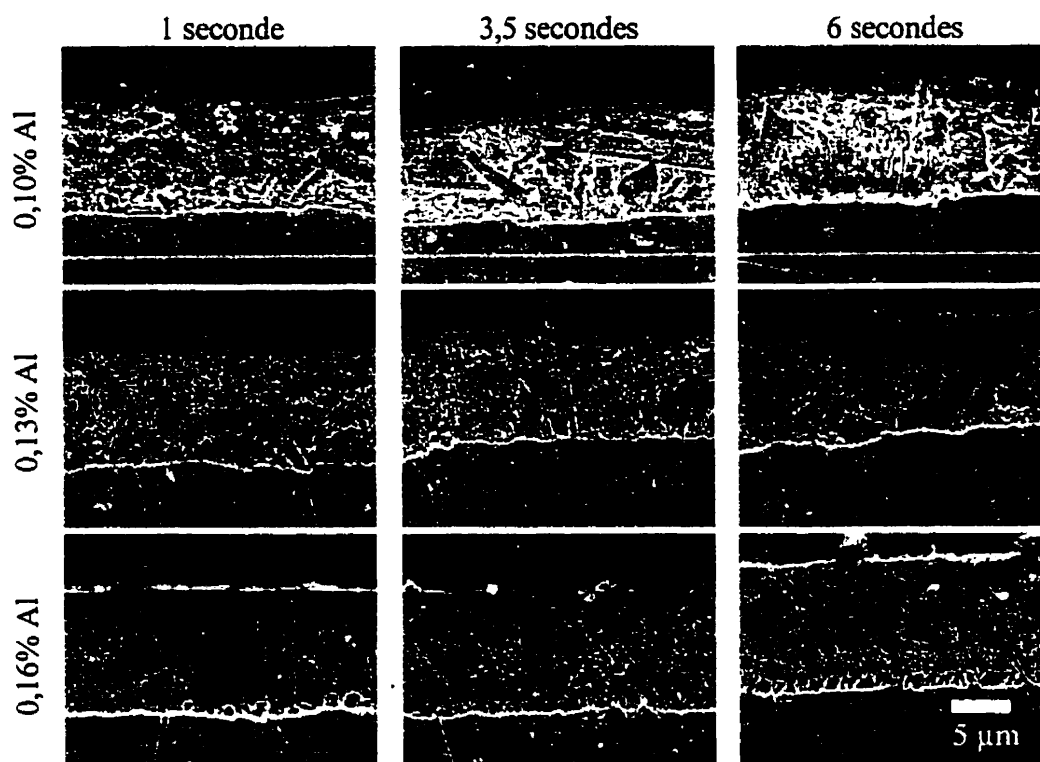


Figure 4.9 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la microstructure des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Refroidissement : azote gazeux.

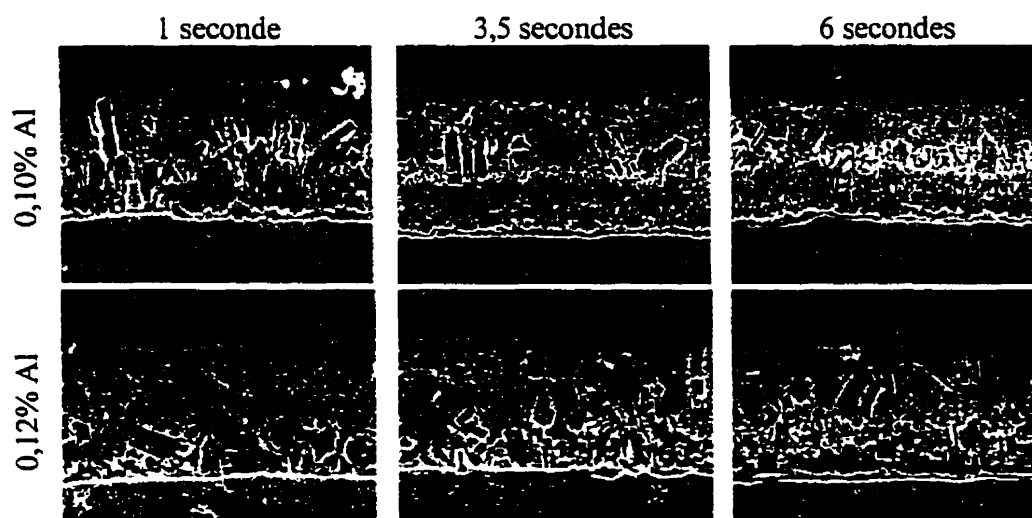


Figure 4.10 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la microstructure des revêtements galvanisés. – Substrat : IF-Ti/Nb – Refroidissement : azote gazeux.

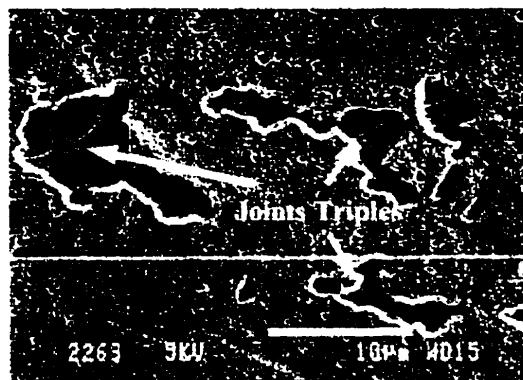


Figure 4.11 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution de la couche riche en zinc (HNO_3 fumant) d'un revêtement galvanisé. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC.

Image en électrons secondaires
Contraste topographique

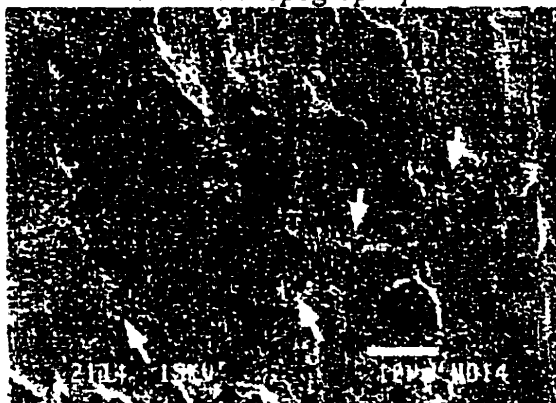


Image en électrons rétrodiffusés
Contraste d'orientation

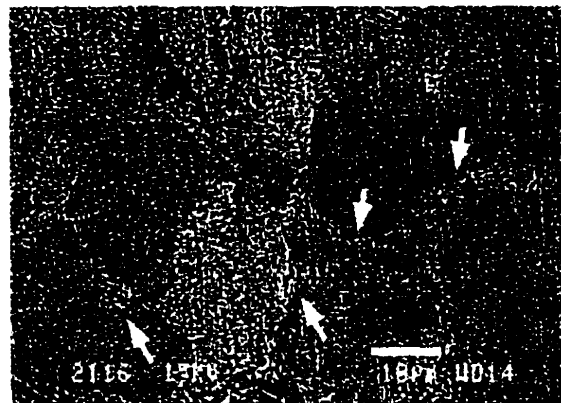


Figure 4.12 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution de la couche riche en zinc (HNO_3 fumant) d'un revêtement galvanisé. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC.

La formation de ZAL aux joints de grains triples et/ou de forte désorientation indique que la diffusion du Fe et/ou du Zn a une très grande importance sur celle-ci. Cette observation confirme certainement le modèle initialement proposé par Hisamatsu (1989) et complété par Guttmann *et al.* (1995). Selon ce modèle, la diffusion du Zn dans le substrat et l'obtention d'une teneur critique en Zn (sursaturation dans un volume critique) sont

nécessaires à la formation des ZAL. Les seuls endroits propices à ces conditions sont les joints de grains triples et les joints de grains de forte désorientation.

La figure 4.13 illustre un spectre Auger obtenu d'un joint de grains triple qui était occupé par une ZAL (voir figure 4.11). L'intensité des pics de Zn et de Fe est très importante, alors qu'aucun pic d'aluminium n'est observé. L'analyse chimique, en microscopie électronique Auger, des sites qui étaient occupés par des ZAL a permis de confirmer la présence d'une quantité importante en zinc. Cette observation appuie le mécanisme proposé par Guttman (1995). Toutefois, ces analyses ne permettent pas de conclure sur la forme et la localisation exacte du zinc (en solution dans le joint de grains ou sous forme d'intermétalliques Fe/Zn).

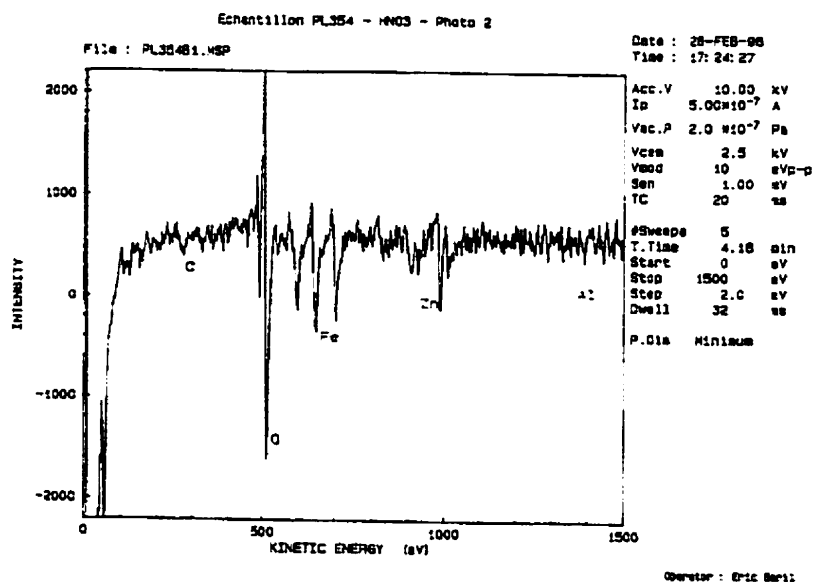


Figure 4.13 : Spectre Auger de la surface d'une discontinuité de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

Finalement, les effets du type de substrat sur la teneur en Fe des revêtements et la quantité de ZAL sont cohérents avec ces dernières observations. En effet, le niveau de stabilisation des aciers étudiés dans ce projet, qui est une indication de la quantité de carbone libre aux joints de grains (voir tableau 3.1), montre bien que le substrat ULC devrait contenir beaucoup plus de carbone libre que les aciers IF (qui ne devraient pas en contenir). Conséquemment, les joints de grains, chargés en carbone, montrent une moins grande susceptibilité à la formation des ZAL que dans le cas des aciers IF. Cette classification n'est pas aussi juste lorsque les aciers IF sont comparés entre eux. Dans les deux cas, la stabilisation est complète, comme en témoignent les excès en Nb. Dans les deux cas, les joints de grains ne devraient pas contenir de carbone libre. Toutefois, l'acier IF-Ti/Nb montre une plus grande susceptibilité à la formation des ZAL que l'acier IF-Ti.

Cette différence de comportement pourrait être expliquée par :

- (1) une quantité de carbone libre différente entre les deux aciers à cause du type de stabilisation favorisé. La stabilisation au Nb est réputée plus efficace mais a un impact majeur sur la texture obtenue après recristallisation (Mitchell et Gladman, 1998; Taylor et Speer, 1998; Morita et Hosoya, 1998).
- (2) une taille des grains significativement différente entre les deux aciers (Jordan et Marder, 1997). La densité de joints de grains en surface serait alors différente et conséquemment le nombre de sites germination potentiels pour les ZAL serait différent.
- (3) une texture cristallographique significativement différente entre les deux aciers.
- (4) une rugosité de surface différente entre les deux aciers.

Les différences majeures entre les deux aciers sont : (1) la teneur totale en carbone (IF-Ti : 0,004 et IF-Ti/Nb : 0,0028) et (2) la teneur en Nb (IF-Ti : 0,017 et IF-Ti/Nb : 0,027). Toutefois, selon les équations d'équilibre présentées à la section 3.1.1., les deux aciers devraient être complètement stabilisés. De plus, l'acier IF-Ti présente un excès en Nb plus important que l'acier IF-Ti/Nb (voir annexe 1). Puisqu'aucune information n'a été obtenue concernant l'histoire de ces aciers (température et taux de refroidissement lors du laminage à chaud), il est donc difficile de déterminer le niveau de carbone libre dans l'acier au moment de la galvanisation. Toutefois, la chimie des deux aciers devrait donner une stabilisation complète du carbone.

D'autre part, la taille des grains du substrat IF-Ti/Nb est légèrement inférieure à celle de l'acier IF-Ti (voir annexe 1). Cette différence affecte la densité surfacique de joints de grains (voir tableau A.3). Ainsi, la quantité de joint de grains à la surface de l'acier IF-Ti/Nb est significativement plus grande qu'à la surface du IF-Ti (soit $0,244 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ pour le IF-Ti/Nb et $0,169 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ pour le IF-Ti). Donc, le nombre de sites de germination potentiels (où la désorientation cristalline est favorable) est beaucoup plus grand (environ 1,44X) pour l'acier IF-Ti/Nb en comparaison à l'acier IF-Ti. Le nombre de sites de germination est associé, par le fait même, à la texture en surface de l'acier qui détermine (en partie) le niveau de désorientation cristalline entre les grains adjacents. Cette observation vient appuyer l'hypothèse émise précédemment ainsi que les observations réalisées par Jordan et Marder (1997). Ceux-ci ont, en effet, démontré l'effet de la taille des grains sur le temps d'incubation avant la formation des ZAL et sur leur fréquence dans un bain de 0,20% Al.

L'étude de la texture des trois aciers a montré quelques différences significatives au niveau de la proportion des plans parallèles à la surface de la tôle (voir annexe 1). Ainsi, l'acier IF-Ti/Nb présente significativement moins de plans (111) parallèles à la surface, en comparaison avec l'acier IF-Ti (4,59 pour IF-Ti/Nb contre 6,20 pour IF-Ti). D'autres différences moins importantes sont aussi observées sur les autres plans étudiés. L'acier IF-

Ti/Nb semble montrer une texture de type « quasi-fibre » (où il y a une forte densité de plans (111) parallèles à la surface de l'acier) beaucoup moins prononcée que dans le cas de l'acier IF-Ti. Conséquemment, la probabilité d'avoir des grains adjacents d'orientations cristallines très différentes est beaucoup plus grande dans l'acier IF-Ti/Nb que dans l'acier IF-Ti. D'autre part, l'acier ULC montre une texture « quasi-fibre » moins prononcée que l'acier IF-Ti. Malgré cette différence de texture l'acier est beaucoup moins susceptible à la formation des ZAL. Cette caractéristique est certainement liée à la présence de carbone libre aux joints de grains.

Ces observations apportent d'importantes confirmations aux hypothèses émises précédemment. Toutefois, il est difficile de juger précisément de l'effet des différences entre les substrats puisque les caractéristiques autres que la chimie n'ont pas été contrôlées dans le cadre des essais. Lors de la galvanisation dans un bain qui contient 0,098% poids d'aluminium soluble, les observations précédentes suggèrent que:

1. L'inhibition des réactions Fe/Zn est inexistante (ou du moins très limitée) lors de l'immersion (pour des temps supérieurs ou égaux à 1 seconde);
2. L'enrichissement en Fe du revêtement galvanisé et l'augmentation du rapport Fe/Al sont reliés principalement à la formation des zones alliées localement (ZAL) pendant l'immersion dans le bain de zinc;
3. Les ZAL sont initialement formées aux joints de grains triples et/ou fortement désorientés et elles se propagent le long des joints de grains;
4. La composition chimique de l'acier, la taille des grains et la texture ont un impact direct sur le taux de formation et la vitesse de croissance des ZAL. Une grande susceptibilité aux ZAL est liée à l'absence de carbone libre aux joints de grains et à une texture moins prononcée.

4.2.1.2 Galvanisation dans des bains de 0,12% et 0,13% Al

Les revêtements produits dans ces deux conditions présentent un grand nombre de similitudes. Pour l'une ou l'autre des compositions de bain, les revêtements obtenus sur les aciers ULC et IF-Ti, après 3,5 secondes d'immersion (voir figures 4.7 et 4.8), présentent des microstructures identiques. Contrairement aux revêtements obtenus dans le bain de 0,10% Al, il n'y a pas ou peu de ZAL. De nombreux cristaux isolés de ζ sont présents bien que la quantité en soit légèrement inférieure en comparaison aux revêtements produits dans le bain de 0,10% Al. Tel qu'illustré à la figure 4.5, la teneur en Fe des revêtements est identique pour les deux types de substrats (ULC et IF-Ti) lorsque les échantillons produits dans l'un des bains sont comparés entre eux. Le rapport Fe/Al est aussi identique pour les deux types de substrat et supérieur à celui du Fe_2Al_5 (voir figure 4.6). De plus, le niveau de Fe augmente avec le temps d'immersion (environ 50%) bien que le rapport Fe/Al reste pratiquement constant (variations inférieures aux erreurs cumulatives d'environ 10%). Les figures 4.9, 4.14 et 4.15 montrent l'évolution de la microstructure en fonction du temps d'immersion et du type de substrat. Dans ces conditions (0,12% et 0,13% Al), la microstructure des revêtements ne change pas en fonction du temps d'immersion et du type de substrat. La surface de l'acier est couverte de cristaux isolés de ζ et d'une couche relativement uniforme de fins petits cristaux (voir figure 4.15). Le nombre et la distribution de ces cristaux (ζ et les autres) ne changent pas en fonction du temps d'immersion et du type de substrat. Seuls les revêtements produits sur l'acier IF-Ti/Nb dans un bain de 0,12% Al font exception à cette observation.

Le tableau 4.1 résume les résultats des analyses chimiques, réalisées par spectrométrie des rayons-x (EDS) au MEB, sur les cristaux observés à la surface de l'acier après dissolution de la couche de zinc. Des cristaux similaires à ceux observés à la figure 4.15 ont été analysés. Les cristaux de la région 2 correspondent à la phase δ . La région 3 montre une composition en Fe et Al beaucoup plus élevée qui correspond probablement à l'analyse simultanée de la couche mince de Fe_2Al_5 et du substrat d'acier.

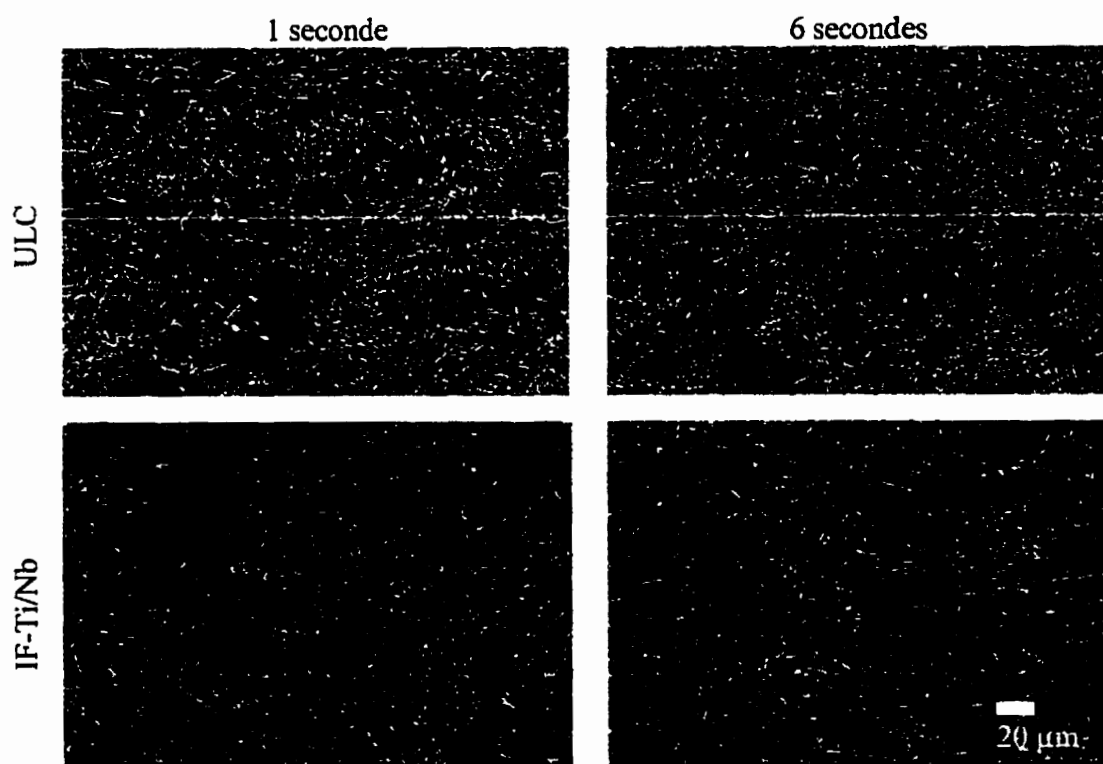


Figure 4.14 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Bain : 0,13% Al.

Tableau 4.1 : Composition chimique des cristaux qui couvrent la surface de l'acier des revêtements produits dans un bain de 0,13%Al.

Échantillon	Teneur (% poids)		
	Fe	Zn	Al
PL282 – ULC – 1 s Région 2*	9,07±0,32	89,64±1,82	1,29±0,07
PL283 – ULC – 3,5 s Région 2*	9,71±0,32	89,04±1,82	1,25±0,07
PL290 – IF-Ti – 3,5 s Région 2*	9,66±0,37	88,90±1,78	1,45±0,07
PL290 – IF-Ti – 3,5 s Région 3*	89,62±1,70	5,28±0,10	5,09±0,01

*En référence à la figure 4.15

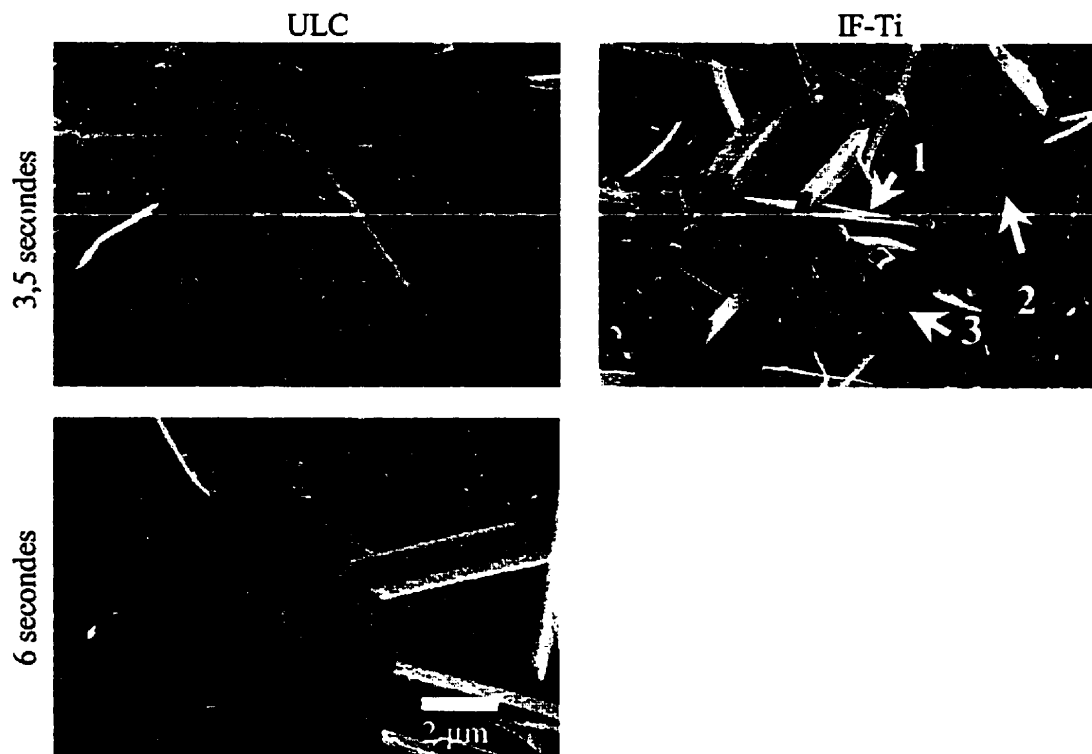


Figure 4.15 : Vue plane de la surface des revêtements après la dissolution sélective de la couche riche en zinc. Bain : 0,12% Al.

Les figures 4.16 et 4.17 montrent les spectres d'électrons Auger obtenus des régions 1 et 2 de la figure 4.15. Ces spectres indiquent bien la différence majeure, au niveau du contenu en Fe, Zn et Al, des phases qui ont été identifiées à du ζ (région 1) et du δ (région 2). La phase ζ ne contient pas d'Al à un niveau détectable par la technique. D'autre part, la phase δ a une teneur plus importante en Fe et une teneur non négligeable en Al. Ces observations sont cohérentes avec les résultats présentés au tableau 4.1 et les données rapportées dans la littérature (voir tableau 2.3).

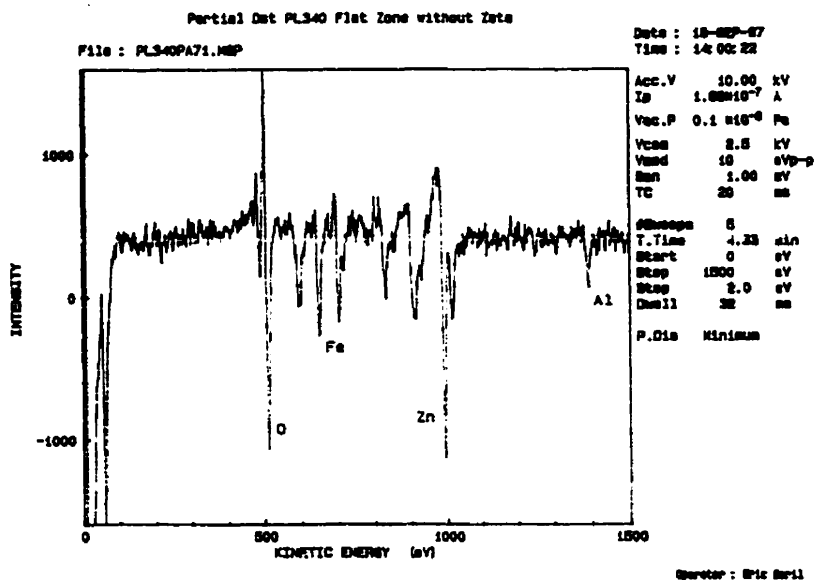


Figure 4.16: Spectre Auger de la couche de cristaux qui couvrent la surface de l'acier dans la région 2 (voir fig. 4.15). – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes.

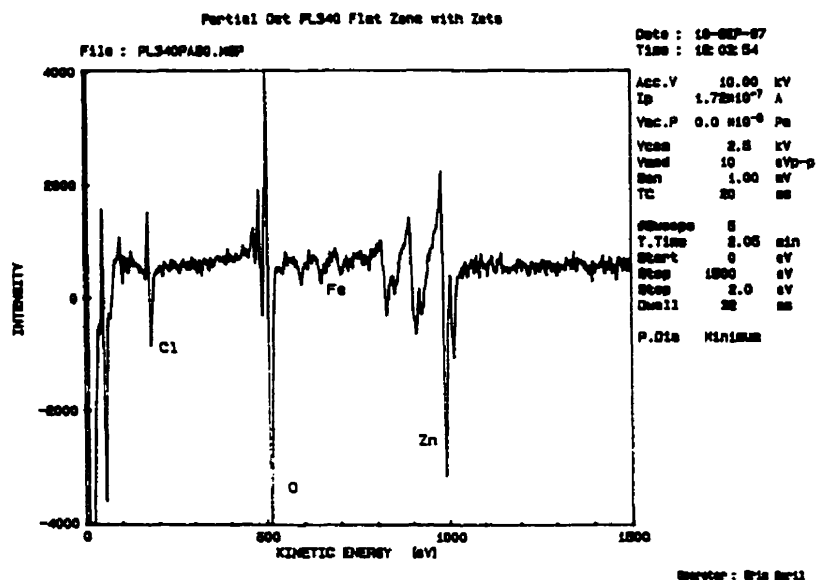


Figure 4.17: Spectre Auger de la couche de cristaux qui couvrent la surface de l'acier dans la région 1 (voir fig. 4.15). – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes.

Comme il a été présenté au chapitre 2, la présence de cristaux de ζ et de δ a été observée dans des revêtements galvanisés dans des conditions similaires (Kiusalaas *et al.*, 1989; Simard, 1993; Koesveld *et al.*, 1995). Dans la majorité de ces cas (sauf celui de Simard, 1993), les phases ont été identifiées par diffraction des rayons-x sur une plage relativement grande d'un échantillon décapé sélectivement. Simard (1993) a identifié la phase δ par analyses chimiques (EDS) en microscopie électronique en transmission.

Plus récemment, Leprêtre *et al.* (1998) ont observé des microstructures très similaires à celles présentées précédemment. Ils ont identifié les petits cristaux (entre les cristaux de ζ) à la phase δ . Mais cette évaluation ne fut basée que sur la forme générale des cristaux. Aucune analyse chimique n'a été rapportée.

McDevitt et Meshii (1998) ont déterminé que les petits cristaux sont, en fait, constitués de la phase Γ_1 . Les analyses par diffraction électronique, en microscopie électronique en transmission, ont permis d'identifier leur structure cristalline. Selon leur interprétation, la surface de la couche de Fe_2Al_3 est couverte de petits cristaux de Γ_1 et de cristaux allongés de ζ . Les microstructures (en vue plane) présentées par ces auteurs sont très similaires à celles des figures 4.14 et 4.15.

La figures 4.18 et 4.19 présentent les clichés de diffraction obtenus en configuration en angle rasant ($0,5^\circ$). Dans cette configuration, les rayons-x incidents sont beaucoup moins pénétrants et l'information cristallographique obtenue provient des premiers micromètres de la surface analysée. Afin de déterminer les phases présentes à l'interface, les échantillons décapés par dissolution sélective (tel que présentés aux figures 4.14 et 4.15) ont été utilisés. La configuration en angle rasant pose toutefois des problèmes d'interprétation importants associés (1) à un élargissement spectral relié à une défocalisation du faisceau de rayons-x et (2) à une intensité relative des pics qui ne peut pas être reliée facilement à une texture ou aux chartes pour la diffraction des poudres. De plus, le très grand nombre de pics des clichés pour les phases individuelles augmente la

complexité et l'identification des phases présentes. Malgré ces limitations, les clichés de diffraction indiquent, dans le cas des revêtements produits dans un bain de 0,12% Al et du substrat ULC, la présence des phases ζ , δ ($36,27^\circ$ et $43,83^\circ$) et Γ_1 ($35,62^\circ$ et $43,82^\circ$). Cependant, à cause des limitations émises précédemment, il est impossible d'établir la proportion de chacune des phases ainsi que leur évolution en fonction du temps d'immersion bien que les figures 4.14 et 4.15 ne montrent pas de variations significatives de la proportion et de la quantité de ces phases en fonction du temps d'immersion. Il faut mentionner qu'une source d'erreur supplémentaire est associée au manque de contrôle et de répétabilité de la dissolution sélective avec de l'hexaméthylènetétramine.

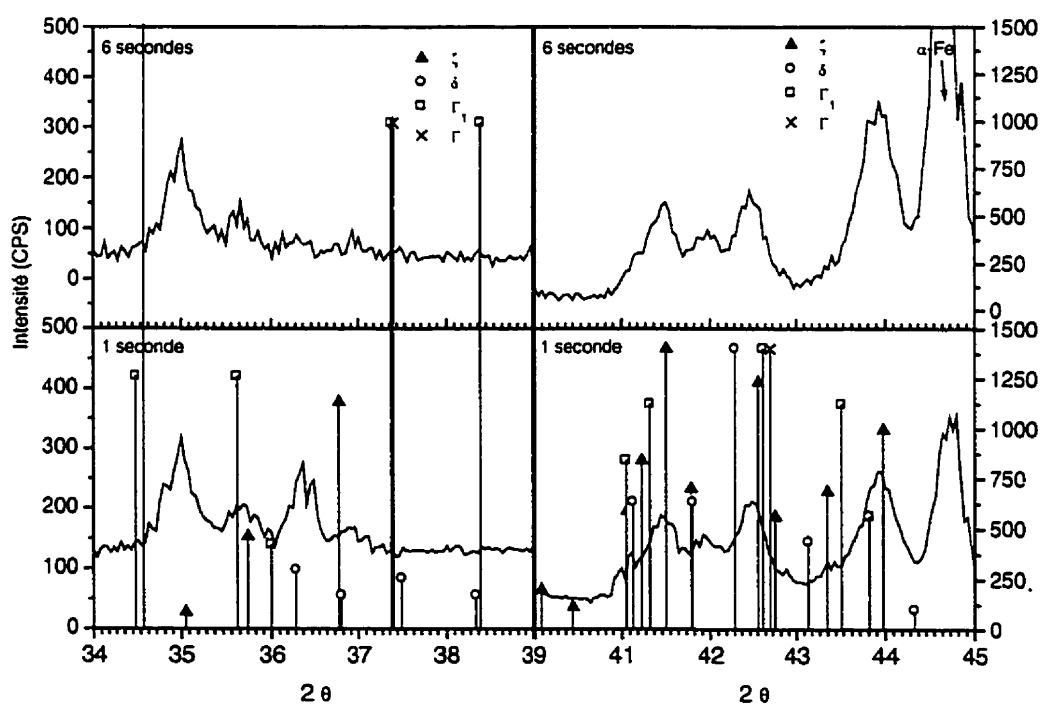


Figure 4.18: Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC.

Dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,13% Al (voir fig. 4.19) , la phase Γ_1 est visible après une seconde d'immersion (pics à 35,62 et 36,00°). De plus, pour les temps d'immersion plus long, les pics des phases Γ_1 (surtout 35,62°) et ζ deviennent plus importants. Il est cependant difficile de conclure que la proportion relative de Γ_1 augmente en fonction du temps d'immersion à cause, encore une fois, des limitations associées à la préparation des échantillons. Contrairement aux échantillons produits à 0,12% Al, les pics de la phase δ ne sont visibles à aucun des temps d'immersion étudiés. Les pics observés dans le cas du bain à 0,12% Al pourraient être reliés à la présence de quelques ZAL (composées de δ).

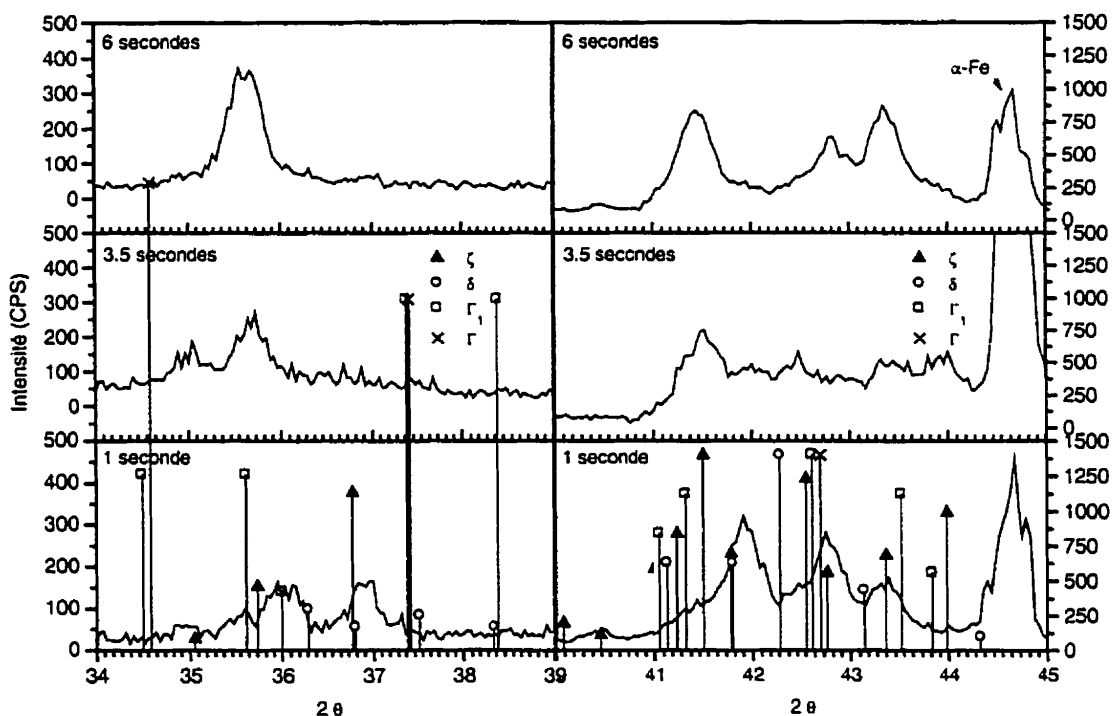


Figure 4.19: Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Bain : 0,13% Al – Substrat : ULC.

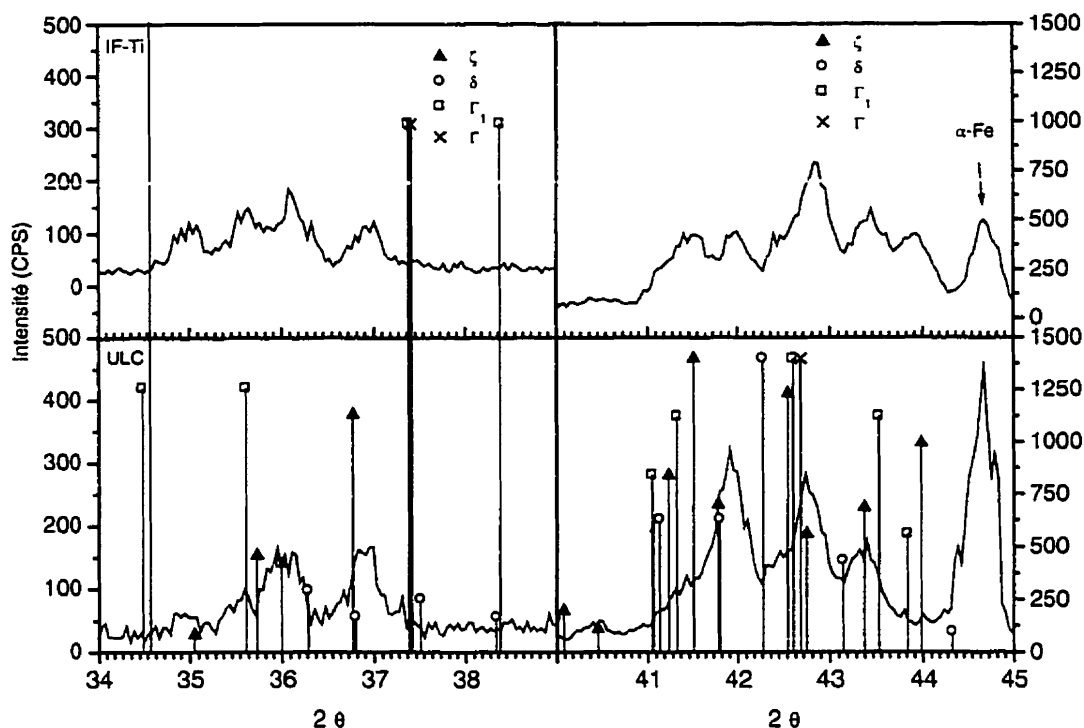


Figure 4.20: Cliché de diffraction des rayons-x, en configuration en angle rasant, d'un échantillon après dissolution sélective de la couche riche en zinc. – Bain : 0,13% Al – Immersion : 1 seconde.

Les substrats IF-Ti et IF-Ti/Nb montrent les mêmes caractéristiques. Les pics des phases ζ et Γ_1 sont visibles sur les clichés de diffraction (voir figure 4.20).

Les résultats présentés aux pages précédentes montrent une certaine incohérence entre les analyses chimiques réalisées au MEB (tableau 4.1), au microscope Auger (figures 4.16 et 4.17) et les phases déterminées par diffraction de rayons-x (figures 4.18, 4.19 et 4.20). Bien que les trois techniques permettent d'identifier sans problème la phase ζ (sous la forme de cristaux allongés), elles ne conduisent pas à une identification unique de la phase qui compose les petits cristaux visibles entre les cristaux de ζ .

Premièrement, la microscopie Auger ne donne qu'un résultat qualitatif et ne peut être utilisée pour identifier précisément cette phase. Ces analyses permettent cependant de conclure qu'il y a, entre les grains de ζ , une phase riche en Zn et Fe qui contient aussi de l'Al.

Deuxièmement, la configuration utilisée pour réaliser les analyses chimiques au MEB pose certaines limitations. En effet, les phases qui sont sous la phase visible à la surface peuvent contribuer aux signaux collectés par le détecteur de rayons-x (EDS) et nuire à la quantification. La résolution spatiale (en profondeur), dans les conditions utilisées par l'analyse (12 keV), est d'environ 0,8, 0,5 et 0,25 μm pour Al, Fe et Zn respectivement. Les coupes transversales présentent aussi des limitations importantes à cause des contributions associées aux phases voisines.

Troisièmement, l'identification par diffraction des rayons-x est beaucoup plus précise puisqu'elle est sensible à la cristallographie de la phase. L'identification n'est pas (ou très peu) influencée par les phases voisines. Seules les interférences spectrales peuvent poser des problèmes d'interprétation. De plus, le volume analysé est très grand (1 x 2000 x 10000 μm) en comparaison aux analyses chimiques au MEB (sphère de 0,8 μm de diamètre pour chaque analyse). L'impossibilité de localiser précisément la phase détectée constitue une limitation importante de la technique.

Finalement, les analyses chimiques (PEELS) en microscopie électronique en transmission sur des coupes transversales réalisées par ultramicrotomie permettraient de résoudre ce problème d'identification. Cependant, le nombre restreint d'échantillons analysés réduit la probabilité de l'observation. Conséquemment, un seul grain ayant la composition chimique du Γ_1 a été détecté. La phase riche en aluminium et la phase ζ ont aussi été observées (ces résultats seront présentés aux sections suivantes).

Grâce à l'ensemble des résultats obtenus, il est possible de tirer certaines conclusions sur la microstructure des revêtements produits dans des bains de 0,12 et 0,13% Al.

1. Les analyses chimiques, par dissolution sélective, montrent que le niveau de Fe augmente légèrement alors que le rapport Fe/Al ne change pratiquement pas en fonction du temps d'immersion. Ce rapport Fe/Al, supérieur à celui du Fe_2Al_5 , suggère la présence de phases riches en Fe et/ou Al. La proportion de ces phases ne devrait pas (ou très peu) changer en fonction du temps d'immersion (si leur composition chimique est relativement constante).
2. Deux morphologies de cristaux sont présentes à l'interface entre le revêtement et l'acier: (a) des structures allongées et (b) de petites plaquettes entre ces cristaux allongés. Le quantité et la proportion de ces deux types de cristaux ne changent pas en fonction du temps d'immersion.
3. Les cristaux allongés sont constitués de la phase ζ . Ceci est cohérent avec la majorité des publications.
4. Contrairement à l'interprétation de Koesveld *et al.* (1995), les cristaux en forme de plaquette sont composés d'une phase riche en Zn et Fe (et qui contient très peu d'Al) et non de la phase Fe_2Al_5 .
5. Contrairement à Hertveldt *et al.* (1998), Leprêtre *et al.* (1998), Koesveld *et al.* (1995), et Kiusalaas *et al.* (1989), la phase δ n'a pas été détectée par diffraction des rayons-x. Cependant, la diffraction des rayons-x a permis d'identifier la phase Γ_1 dans la région de l'interface entre le revêtement et l'acier. Les cartes PEELS ont confirmé la présence d'une phase ayant la composition du Γ_1 . Enfin, les analyses Auger ont permis d'associer cette phase aux cristaux en forme de plaquette. Cette observation confirme celles réalisées par McDevitt et Meshii (1998). Ceux-ci ont proposé que les petits cristaux entre les grains allongés de ζ soient composés de la phase Γ_1 .

Finalement, comme mentionné précédemment, dans le cas des revêtements produits sur l'acier IF-Ti/Nb dans un bain de 0,12% Al les revêtements montrent une quantité importante de ZAL, particulièrement lorsque l'immersion est prolongée à 6 secondes (voir figure 4.10). Ceci peut aussi être observé sur les courbes de la figure 4.5. Le niveau de Fe des revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti/Nb, après une immersion de 6 secondes dans le bain de 0,12% Al, est beaucoup plus élevé en comparaison aux revêtements produits sur les autres aciers, dans des conditions similaires. Cette observation confirme que la contribution majeure à la teneur en Fe des revêtements est la formation et la croissance des ZAL. Lorsque des ZAL ne sont pas formées, la quantité de cristaux de ζ n'augmente pas pour des immersions prolongées de 1 à 6 secondes. Conséquemment, la teneur en Fe des revêtements n'augmente que légèrement (200% d'augmentation pour les revêtements obtenus à 0,10% Al contre 60% pour ceux obtenus à 0,12%).

4.2.1.3 Galvanisation dans un bain de 0,16% Al

Les revêtements produits à partir des aciers IF-Ti et ULC montrent de très faibles teneurs en Fe et un rapport Fe/Al pratiquement identique à celui de Fe_2Al_5 (voir figures 4.5 et 4.6). La microstructure qui correspond à ces conditions est constituée d'une couche de zinc pur à la surface de l'acier avec de petits cristaux cubiques à l'interface. Ces cristaux sont constitués de la phase ζ . La taille de ces cristaux est relativement uniforme ($\pm 0,5\mu\text{m}$). Dans le cas du substrat IF-Ti/Nb, ces cristaux de ζ sont légèrement plus gros (1 μm). Conséquemment, la teneur en Fe est plus élevée et le rapport Fe/Al n'est pas égal à Fe_2Al_5 .

La figure 4.9 montre que la taille des cristaux augmente en fonction du temps d'immersion. Ceci est contraire aux observations réalisées par Kiusalass *et al.* (1989) et Tang et Adam (1993) où, pour une même teneur en Al dans le bain, de petits cristaux de ζ sont formés pour les faibles temps d'immersion et disparaissent pour les temps plus longs. Cependant, le temps d'immersion maximum utilisé dans le cadre de ces travaux (6 secondes) est

inférieur au seuil où les cristaux de ζ disparaissent (10 secondes). De plus, le taux de refroidissement a un impact majeur sur la taille, le nombre et la distribution de ces cristaux comme en témoigne la figure 4.21. Ainsi, lorsque le taux de refroidissement est deux fois plus grand (5°C/s et 12°C/s pour l'azote gazeux et liquide respectivement), les cristaux de ζ sont pratiquement inexistantes. Cette observation confirme l'hypothèse qui a été initialement émise par Guttman *et al.* (1995) qui veut que la présence de ces cristaux soit reliée à la précipitation, lors du refroidissement, de la phase ζ à partir du Zn liquide sursaturé en Fe. De plus, ce phénomène peut expliquer les variations en nombre et en taille observées sur les coupes transversales de la figure 4.9. En effet, une faible fluctuation du gaz d'essuyage et/ou du gaz de refroidissement peut changer légèrement le taux de refroidissement.

Tel qu'illustré à la figure 4.22, les cristaux de ζ se forment à la surface de la couche riche en aluminium et les cubes ainsi formés semblent reposer à la surface celle-ci. La microstructure observée à la figure 4.22 confirme que la majorité des phases présentes dans le revêtement sont le zinc et le Fe_2Al_5 . En effet, les cristaux visibles en arrière-plan de la phase ζ correspondent à la phase riche en Al. La caractérisation détaillée de celle-ci sera présentée aux sections suivantes.

4.2.1.4 Galvanisation dans un bain de 0,18% Al

Dans ces conditions, les trois substrats et les trois temps d'immersion donnent des revêtements qui ont un rapport Fe/Al similaire à celui de Fe_2Al_5 (soit une moyenne de $0,795 \pm 0,061$ pour les 9 combinaison de conditions). Les figures 4.7 et 4.8 confirment cette observation. En effet, les micrographies en coupe transversale des revêtements galvanisés ne montrent aucun intermétallique Fe/Zn. Dans ces conditions, l'inhibition est complète et le Fe présent dans le revêtement est lié à l'Al sous la forme de Fe_2Al_5 .

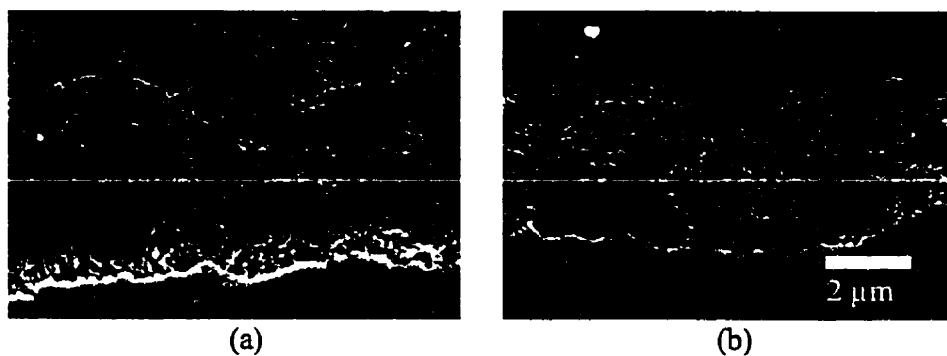


Figure 4.21 : Effet du refroidissement sur la présence de ζ dans les revêtements galvanisés. – Substrat: IF-Ti/Nb – Bain : 0,16% Al – Immersion : 6 secondes – Refroidissement (a) Azote gazeux et (b) Azote liquide.

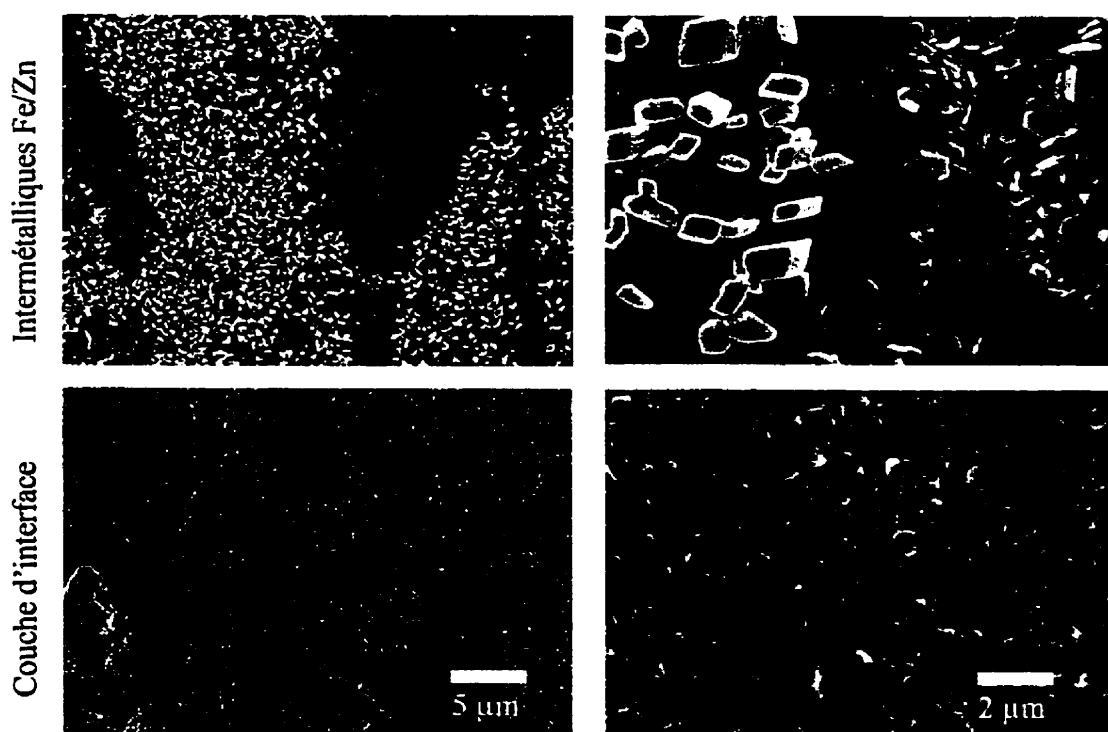


Figure 4.22 : Microstructure en vue plane du revêtement produit dans un bain de 0,16% Al, pour une immersion de 3,5 secondes et avec le substrat de type ULC, après les dissolutions sélectives qui révèlent (1) les intermétalliques Fe/Zn (HCl 5% vol. + 1% de hexaméthylènetétramine) et (2) la couche d'interface (HNO₃ fumant).

Le tableau 4.2 résume l'ensemble des observations réalisées sur les échantillons galvanisés afin d'établir le niveau d'inhibition en fonction des conditions d'élaboration.

Tableau 4.2 : Résumé des observations sur la microstructure des revêtements galvanisés et l'inhibition des réactions Fe/Zn.

Al (% poids)	ULC	Substrat IF-Ti	IF-Ti/Nb
0,10	Grains de ζ et ZAL ZAL \nearrow lorsque temps $t \nearrow$ Fe \nearrow lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \nearrow lorsque $t \nearrow$	Grains de ζ et ZAL ZAL > que ULC ZAL \nearrow lorsque temps $t \nearrow$ Fe \nearrow lorsque $t \nearrow$ Fe > que ULC Fe/Al \nearrow lorsque $t \nearrow$ Fe/Al > que ULC	ZAL ZAL > que IF-Ti ZAL \rightarrow couche continue lorsque temps $t \nearrow$ Fe \nearrow lorsque $t \nearrow$ Fe > que IF-Ti Fe/Al \nearrow lorsque $t \nearrow$ Fe/Al > que IF-Ti
0,12	Grains de ζ (allongés) et Γ_1 (plaquettes) Fe \nearrow légèrement lorsque $t \nearrow$ Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$	Grains de ζ (allongés) et Γ_1 (plaquettes) Fe \nearrow légèrement lorsque $t \nearrow$ Fe \approx à ULC Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx à ULC	Grains de ζ (allongés), Γ_1 (plaquettes) et ZAL (6 s.) Fe \nearrow lorsque $t \nearrow$ (surtout 6 s.) Fe \approx à ULC Fe/Al \nearrow lorsque $t \nearrow$ (6 s.) Fe/Al \approx à ULC
0,13	Grains de ζ (allongés) et Γ_1 (plaquettes) Fe \nearrow légèrement lorsque $t \nearrow$ Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$	Grains de ζ (allongés) et Γ_1 (plaquettes) Fe \nearrow légèrement lorsque $t \nearrow$ Fe \approx à ULC Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx à ULC	Grains de ζ (allongés) et Γ_1 (plaquettes) Fe \nearrow légèrement lorsque $t \nearrow$ Fe \approx à ULC Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx à ULC
0,16	Grains de ζ (petits cubes) Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \searrow légèrement avec $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅ (sauf 1s)	Grains de ζ (petits cubes) Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \searrow légèrement avec $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅ (sauf 1s)	Grains de ζ (petits cubes) Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \searrow légèrement avec $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅ (sauf 1-3,5 s)
0,18	Aucune phase Fe/Zn Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅	Aucune phase Fe/Zn Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅	Aucune phase Fe/Zn Fe constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al constant lorsque $t \nearrow$ Fe/Al \approx Fe ₂ Al ₅

4.2.2 Distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés

La section précédente a présenté l'effet de la teneur en aluminium dans le bain sur l'évolution des réactions entre le fer et le zinc. À la lumière des résultats obtenus et de ceux qui ont été publiés récemment, l'effet de l'aluminium sur le mécanisme d'inhibition est difficilement contestable. Puisque l'aluminium joue un rôle important lors de la galvanisation, l'étude de sa distribution à l'intérieur des revêtements peut certainement aider à la compréhension des mécanismes d'inhibition des réactions Fe/Zn.

Les techniques de dissolution sélective ont permis d'évaluer la distribution macroscopique de l'aluminium dans les revêtements galvanisés. Selon la sélectivité des différentes solutions de décapage, les teneurs en Al, en Zn, et en Fe du revêtement complet, de la couche riche en Zn (incluant les intermétalliques Fe/Zn ainsi que la couche de zinc) et de la couche d'interface (riche en Al) ont été mesurées pour l'ensemble des conditions étudiées. Tel que discuté dans le chapitre 3, ces techniques se sont avérées relativement précises pour la détermination de Al malgré les limites pour la mesure du Fe et de Zn (sauf pour le cas de la dissolution du revêtement complet où un inhibiteur de corrosion limite l'attaque du substrat lors du décapage).

La figure 4.23 illustre l'ensemble des résultats obtenus par dissolution sélective des revêtements galvanisés selon chacune des conditions présentées à la figure 3.1. Cette figure permet donc de comparer, pour chacun des substrats étudiés (ULC, IF-Ti et IF-Ti/Nb), l'effet du temps d'immersion et de la teneur effective en aluminium du bain de galvanisation sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement. Les données numériques de ces figures sont disponibles en annexe II.

La caractérisation chimique du revêtement entier (incluant la couche de zinc pur, les intermétalliques Fe/Zn et la couche d'interface riche en aluminium) montre que la teneur en Al du revêtement augmente avec l'augmentation de la teneur en Al du bain de galvanisation. De plus, la teneur en Al du revêtement augmente avec l'augmentation du

temps d'immersion. Enfin, l'effet de la nature du substrat d'acier est beaucoup plus difficile à déterminer. En effet, il semble que les aciers IF aient un comportement beaucoup plus imprévisible que l'acier ULC.

La forme des courbes suggère trois régions importantes qui méritent d'être discutées plus en détail : (1) 0,16-0,18% Al dans le bain, (2) 0,13% Al, et (3) 0,10-0,12% Al. Bien que le nombre d'échantillons par condition soit limité à un seul, les tendances peuvent être déterminées pour ces trois régions. Cependant, certains points, particulièrement dans le cas des aciers IF, présentent un comportement marginal et pourront faire, éventuellement, l'objet d'une caractérisation plus approfondie. Les prochaines sections présentent, en détail, les résultats obtenus dans les trois gammes de conditions suggérées précédemment. Afin d'aider à la comparaison entre les différentes conditions d'élaboration, les principaux résultats ont été regroupés pour la majorité des cas.

4.2.2.1 Revêtements produits avec 0,16 à 0,18% Al effectif dans le bain

D'une manière générale, la teneur en Al des revêtements galvanisés augmente (voir figure 4.23) lorsque : (1) la teneur effective en Al du bain de galvanisation augmente, et/ou (2) le temps d'immersion augmente.

L'effet de la nature du substrat est beaucoup plus faible. Par contre, l'effet de l'acier devient significatif lorsque le temps d'immersion augmente de 1 à 6 secondes. Alors, les revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti/Nb montrent des teneurs en Al plus élevées que celles de l'acier ULC tandis que l'acier IF-Ti a un comportement intermédiaire. D'autre part, pour un temps d'immersion de 1 seconde, les teneurs en Al des revêtements sur les trois substrats sont similaires.

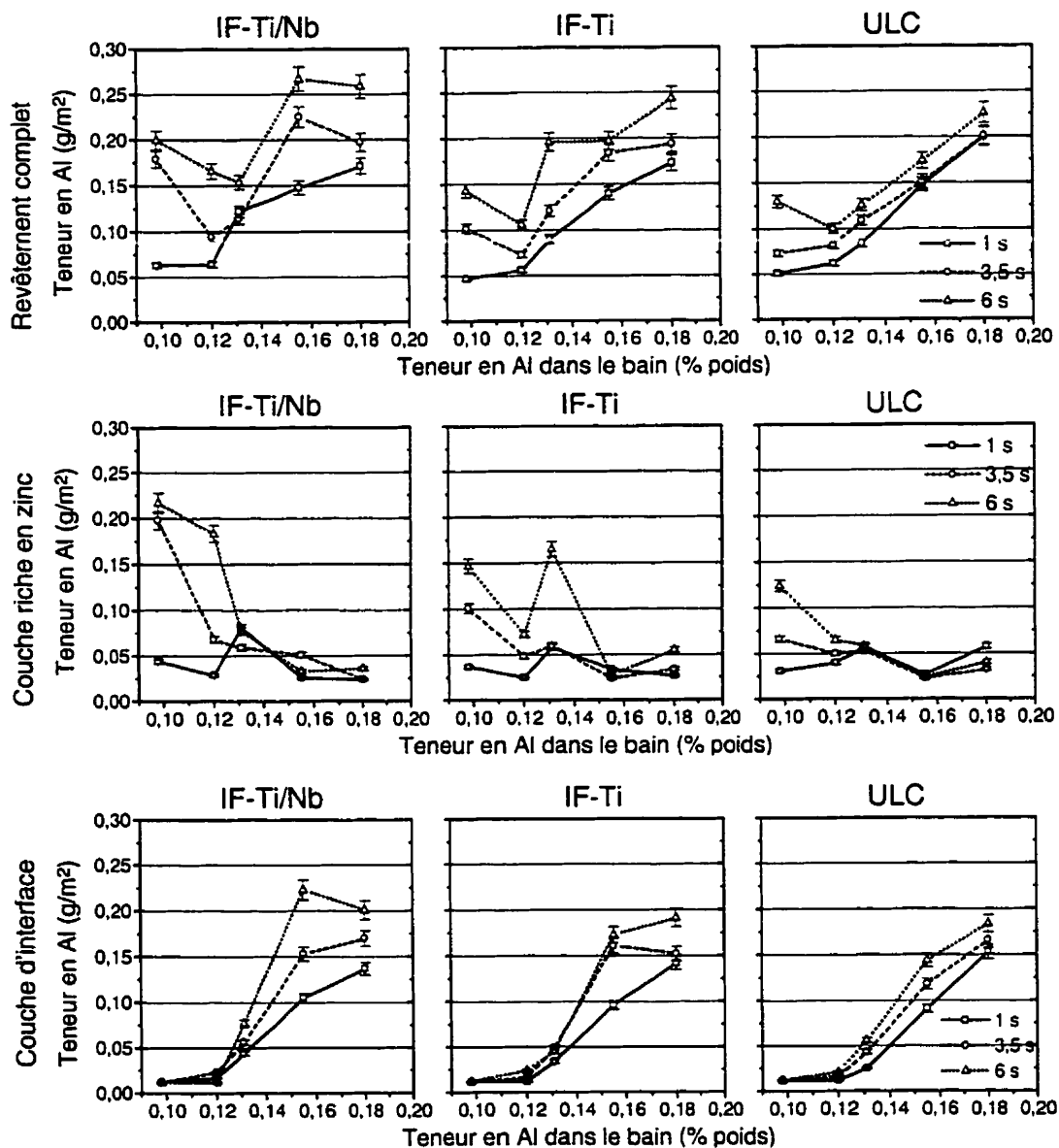


Figure 4.23 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés.

La figure 4.23 illustre la quantité d'Al contenu dans le revêtement, dans la couche riche en zinc (incluant les intermétallique Fe/Zn) et la couche riche en aluminium. Dans le cas des bains de galvanisation qui contiennent entre 0,16 et 0,18% Al, la majeure partie (entre 73 et 88%) de l'aluminium se trouve dans la couche d'interface qui est riche en Al.

Puisque l'Al est principalement situé dans la couche d'interface, les variations de la quantité d'Al dans la couche d'interface (figure 4.23), en fonction de la teneur en Al du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat, sont similaires à celles observées pour le revêtement entier. La quantité d'Al de la couche d'interface augmente avec le temps d'immersion et le niveau d'Al du bain.

De plus, dans le cas de l'immersion de 6 secondes, la quantité d'Al dans la couche d'interface de l'acier IF-Ti/Nb est légèrement plus grande que celle de l'acier ULC. L'acier IF-Ti présente un comportement intermédiaire. Une certaine corrélation est observée entre l'effet de la chimie du substrat et la susceptibilité à la formation des ZAL. En effet, l'acier IF-Ti/Nb est plus susceptible que le ULC, alors que le IF-Ti a un comportement intermédiaire.

Les différences observées pour les trois substrats sont nettement inférieures à celles rapportées par Bélisle (1993). Celui-ci a, en effet, observé des quantités d'Al dans la couche d'interface très différentes d'un substrat à l'autre. Cependant, les contenus en carbone, titane et phosphore sont très différents pour chacun des substrats sélectionnés par Bélisle. De plus, Faderl *et al.* (1995) ont observé que le contenu en Al de la couche d'interface dépend du substrat seulement lorsque la température de la tôle à l'immersion est inférieure à celle du bain. Dans les cas étudiés dans ce programme de doctorat, la température de la tôle était identique à celle du bain.

La figure 4.24 compare les teneurs en Al de la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés aux valeurs rapportées dans la littérature (Isobe, 1992; Toussaint, 1997). Un écart important est visible entre les données générées par ce programme de

doctorat et les données publiées. En effet, pour un bain de 0,16% Al, la teneur en Al à l'interface est équivalente à celle déterminée par : (1) Isobe (1992) pour un bain de 0,14% Al, à 470°C; ou (2) Toussaint (1997) pour un bain de 0,14% Al, à 460°C et en régime d'écoulement turbulent. De plus, les revêtements produits dans un bain de 0,18% Al montrent une teneur en Al à l'interface pratiquement équivalente à celle déterminée par Toussaint (1997) pour les revêtements obtenus dans un bain de 0,20% Al, à 460°C et en régime d'écoulement turbulent.

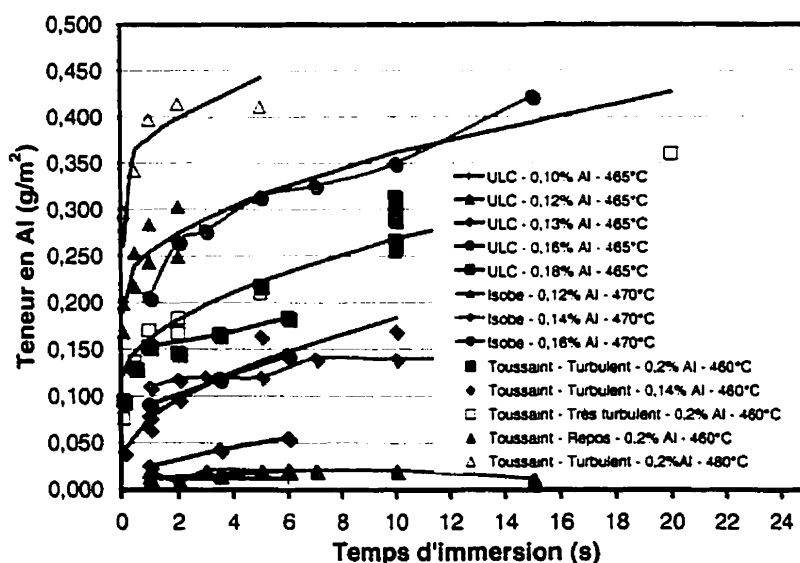


Figure 4.24 : Comparaison entre la quantité d'Al dans la couche d'interface, mesurée pour l'acier ULC, et les différents résultats rapportés dans la littérature (Toussaint, 1997; Isobe, 1992).

Or, les résultats d'Isobe, dans un bain de 0,16% Al à 470°C montrent des teneurs en Al à l'interface qui sont équivalentes à celle de Toussaint (1997) pour un bain de 0,20%, à 460°C, en régime d'écoulement non-agité (au repos). Des différences significatives de teneur en Al à l'interface, dans des conditions similaires, peuvent être observées à la figure 4.24. Afin de déterminer les mécanismes impliqués lors de la galvanisation en continue, ces différences doivent être considérées avec attention. La distribution de l'Al dans le

revêtement complet doit être considérée afin de bien interpréter l'évolution des réactions qui l'impliquent.

La figure 4.23 illustre la quantité d'Al contenu dans la couche riche en zinc. Ainsi, la teneur en Al de cette couche ne semble que très légèrement augmenter lorsque la quantité d'Al dans le bain de zinc augmente (pour des teneurs de 0,16 à 0,18% Al). Dans ces conditions, la teneur en Al des solutions après décapage de la couche est très proche de la limite de détection de la technique ICP (0,5 ppm).

La figure 4.25 montre que la teneur en Al de la couche riche en zinc, lorsqu'exprimée en pourcentage poids, est significativement inférieure (entre 50 et 70%) à la teneur du bain. La teneur en Al de la couche riche en zinc (entre 0,062 et 0,069 % poids) est, en effet, comparable à la limite de solubilité de l'Al dans le zinc solide (soit 0,05% poids selon Hansen, 1958).

Ce phénomène peut être associé à deux mécanismes possibles : (1) la formation d'une couche limite de réaction ayant l'épaisseur du revêtement, ou (2) la continuation de la réaction de formation de la couche d'interface après la sortie du bain (où l'alimentation en Al est coupée). Selon les résultats de Toussaint (1997) et l'évaluation de Guttmann (1995), les conditions hydrodynamiques turbulentes et la vitesse de diffusion de Al dans le zinc liquide réduisent l'épaisseur de la couche limite à une faible fraction de celle du revêtement. Alors, si la couche limite de réaction est négligeable, la teneur en Al du revêtement est une combinaison linéaire de la quantité d'Al à l'interface et dans la couche riche en Zn. La quantité d'aluminium dans la couche riche en zinc est équivalente à la teneur en Al du bain.

L'équation suivante illustre cette relation :

$$P_{Al-Revêtement} = P_{Al-Interface} + C_{Al-Bain} \cdot P_{Revêtement}$$

où $P_{Al-Revêtement}$ est le poids relatif en Al dans le revêtement (g/m^2), $P_{Al-Interface}$ est la quantité d'Al à l'interface (g/m^2), $C_{Al-Bain}$ est la teneur effective en Al dans le bain (% poids), et $P_{Revêtement}$ est le poids total relatif du revêtement (g/m^2).

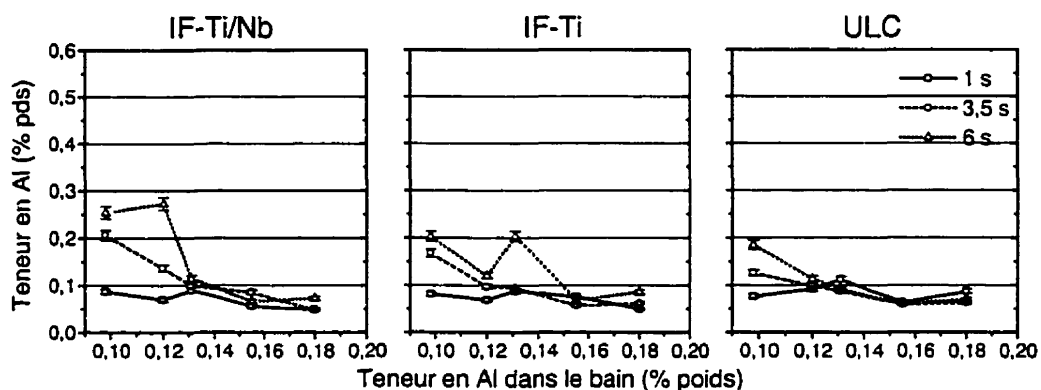


Figure 4.25 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la teneur en aluminium (% poids) de la couche riche en zinc.

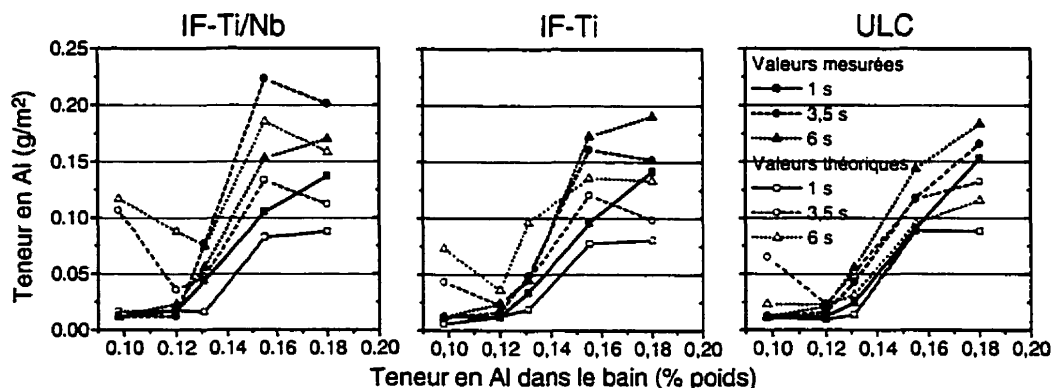


Figure 4.26 : Effet de la teneur en aluminium du bain, du temps d'immersion et de la nature du substrat sur la quantité d'aluminium dans la couche d'interface telle que mesurée (symboles pleins) et évaluée théoriquement (symboles vides).

La figure 4.26 permet de comparer les quantités d'aluminium contenu dans la couche d'interface telles que mesurées et calculées à l'aide de l'équation précédente. Ainsi, ce calcul permet de mieux illustrer le mécanisme qui a réduit la teneur en Al de la couche riche en zinc (voir figure 4.25).

Si la poursuite de la réaction Fe/Al est le mécanisme qui explique l'écart entre la teneur en Al de la couche riche en Zn et celle du bain de galvanisation, le taux de refroidissement (le temps de solidification) et l'épaisseur du revêtement peuvent donc avoir un effet sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement. Cependant, le plan expérimental utilisé dans ce programme de doctorat n'a pas permis d'étudier spécifiquement l'effet de ces deux paramètres sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement galvanisé.

Toutefois, Faderl *et al.* (1995) ont démontré que la teneur en Al de la couche riche en Zn, après solidification du revêtement, dépend directement du taux de refroidissement à la sortie du bain. Faderl *et al.* ont ainsi confirmé la continuation de la réaction Fe/Al après la sortie du bain (voir tableau 2.4). Gagné *et al.* (1998) ont rapporté un comportement similaire pour des revêtements industriels. La distribution de l'Al dans le revêtement dépend de la vitesse d'opération de la ligne de production. Ainsi, pour des vitesses de 117 m/min, environ 30% de l'aluminium est dans la couche riche en zinc comparativement à 12% lorsque la vitesse est de 35 m/min. De plus, Gagné *et al.* (1998) ont démontré le même phénomène avec des revêtements produits dans le simulateur de galvanisation de Noranda. De la même manière, le taux de refroidissement, après la galvanisation a un effet sur la distribution de l'aluminium.

Isobe (1992) ne mentionne pas les taux de refroidissement utilisés pour les essais de galvanisation, ni les poids et la teneur totale en aluminium des revêtements obtenus. Il est donc difficile de conclure sur la distribution de l'aluminium dans le revêtement et sur les écarts observés, à la figure 4.24, entre les données publiées par Isobe (1992) et celles générées par ce programme de doctorat.

Toussaint (1997) signale que la moyenne des durées de refroidissement qui ont été mesurées pour l'ensemble des expériences est de 6,82 s jusqu'au début du palier de solidification (ce qui est non négligeable). Il signale aussi que l'épaisseur des revêtements était variable (puisqu'elle n'était pas contrôlée par des jets d'air ou d'azote) entre 14 et 40 μm (100 à 285 g/m^2). Ces deux affirmations limitent significativement l'interprétation des résultats.

Toussaint (1997) a réalisé des essais dans un bain de 0,14% Al, avec différents taux de refroidissement, qui ont démontré qu'il n'y avait pas d'effet de celui-ci sur la quantité d'aluminium à l'interface du revêtement. Or, les résultats présentés à la figure 4.26 montrent que l'écart entre les quantités mesurées et théoriques d'aluminium dans la couche d'interface est beaucoup plus faible pour le bain de 0,13% Al que celles observées pour les bains de teneurs plus élevées (0,16 et 0,18% Al). Cette réduction de l'écart entre les valeurs théoriques et mesurées est associée, comme présenté à la section précédente, à la formation d'une couche d'intermétalliques Fe/Zn qui ont des teneurs en aluminium non négligeables. De plus, ceux-ci peuvent (1) limiter la réaction Fe/Al et/ou (2) consommer la couche Fe/Al (par la formation de phases δ et/ou Γ_1 riches en aluminium). Cette observation amène un certain doute sur la validité des essais de Toussaint. La section suivante présente, en détails, les résultats obtenus dans un bain de 0,13% Al.

L'analyse de la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés dans des bains de 0,16 et 0,18% d'Al montre que :

1. La quantité d'aluminium à l'interface du revêtement et de l'acier augmente en fonction du temps d'immersion. Donc, la couche d'interface, riche en aluminium, s'épaissit (ou devient plus dense et compacte) lorsque l'immersion est prolongée dans le zinc liquide.
2. La quantité d'aluminium à l'interface augmente lorsque la teneur en aluminium du bain augmente. La couche d'interface, conséquemment, est plus dense et/ou compacte (ou plus épaisse) dans les revêtements produits dans un bain plus riche en aluminium.

3. La majeure partie de l'aluminium du revêtement se retrouve dans la couche d'interface. La teneur en aluminium de la couche riche en zinc est comparable à la limite de solubilité de l'aluminium dans le zinc solide et inférieure à la teneur en Al du bain pour les bains contenant 0,16 à 0,18% Al. Donc, il est suggéré, qu'après la sortie du bain de zinc, la réaction Fe/Al se poursuit et consomme l'aluminium de la couche riche en zinc.
4. L'effet de la nature du substrat sur la prise en aluminium par le revêtement est relativement faible en comparaison à son effet sur la formation des ZAL. Toutefois, cet effet dépend largement de d'autres conditions d'élaboration (comme la température de la tôle, la composition chimique des substrat, ...). Ceci suggère que les joints de grains du substrat n'ont que très peu d'effet sur la réaction de formation de la couche riche en aluminium.

4.2.2.2 Revêtements produits avec 0,13% Al effectif dans le bain

Lorsque la teneur en Al du bain est de 0,13%, une proportion importante de l'aluminium se retrouve dans la couche riche en Zn (puisque 21 à 50% de l'aluminium se retrouve dans la couche d'interface). La quantité d'aluminium dans le revêtement et, conséquemment, à l'interface du revêtement et de l'acier augmente en fonction du temps d'immersion dans le zinc. Ainsi, comme dans le cas précédent (0,16 et 0,18% Al), la quantité d'aluminium dans la couche riche en zinc ne varie que très peu (environ 25% d'écart entre le maximum et le minimum) en fonction du temps d'immersion (voir figure 4.25). Seul le cas de l'échantillon PL291 (IF-Ti – Immersion : 6 secondes) fait exception et présente un écart très différent (environ 100%).

La nature du substrat a un effet significatif sur la quantité totale d'aluminium dans le revêtement. Cet effet est aussi visible sur les deux composantes du revêtement (couches riche en zinc et riche en aluminium).

Ainsi, la quantité d'aluminium dans la couche d'interface est généralement plus grande pour les revêtements produits sur l'acier IF-Ti/Nb (0,044-0,077 g/m²) comparativement aux revêtements de l'acier ULC (0,025-0,056 g/m²). L'acier IF-Ti présente un comportement intermédiaire (0,034-0,049 g/m²). Tel que mentionné précédemment, l'écart entre les valeurs théorique et mesurée de la quantité d'aluminium contenue dans la couche d'interface est relativement faible (figure 4.26). D'une manière similaire, la teneur en aluminium de la couche riche en zinc est relativement proche de celle du bain (figure 4.25).

Le temps d'immersion a peu (ou n'a pas) d'effet sur la teneur en Al de la couche riche en zinc. Toutefois, l'effet du substrat est visible. En effet, la teneur en Al de la couche riche en Zn est plus importante pour les revêtements produits sur l'acier IF-Ti/Nb (0,072 g/m² en moyenne pour les trois temps d'immersion) que sur l'acier ULC (0,056 g/m²). L'acier IF-Ti présente, encore une fois, un comportement intermédiaire (0,059 g/m²).

La présence d'aluminium dans la couche riche en zinc peut s'expliquer par la présence d'intermétalliques Fe/Zn qui peuvent contenir jusqu'à 3,7% d'Al (selon le tableau 2.3). En effet, les revêtements produits dans ces conditions contiennent des intermétalliques Fe/Zn (voir la section 4.2.1). Deux morphologies de cristaux Fe/Zn sont présentes à l'interface revêtement-acier (voir la figure 4.15). Les cristaux de Γ_1 peuvent contenir jusqu'à 1,45% poids d'aluminium (voir tableau 4.1). Les essais de dissolution sélective à l'aide de l'acide nitrique fumant ont montré que cette technique dissout la couche riche en zinc et les phases Fe/Zn. Seule la phase riche en aluminium n'est pas attaquée par l'acide nitrique fumant. Ainsi, après dissolution dans l'acide nitrique fumant, l'aluminium mesuré dans la solution provient de la couche riche de zinc et de la couche d'intermétalliques Fe/Zn.

L'analyse de la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés dans un bain de 0,13% d'Al montre que :

1. La quantité d'aluminium à l'interface du revêtement et de l'acier augmente en fonction du temps d'immersion. Donc, la couche d'interface, riche en aluminium, s'épaissit (ou devient plus dense et compacte) lorsque l'immersion est prolongée dans le zinc liquide.
2. La quantité d'aluminium dans la couche riche en zinc est supérieure à la limite de solubilité de l'Al dans le zinc solide (0,05% poids). Celle-ci ne varie que très peu en fonction du temps d'immersion. La présence d'aluminium dans la couche riche en zinc est liée à la contribution des intermétalliques Fe/Zn qui sont dissous par l'acide nitrique fumant. En effet, ceux-ci peuvent avoir des teneurs non négligeables en Al.
3. Les quantités mesurée et calculée d'aluminium à l'interface sont pratiquement identiques (selon l'équation de la page 146). Cette observation suggère que la réaction Fe/Al n'ait pas lieu lors de la solidification du revêtement (après la sortie du bain) ou qu'elle soit compensée par une réaction de transformation de celle-ci.

4.2.2.3 Revêtements produits entre 0,10 et 0,12% Al effectif dans le bain

Dans ces conditions, la teneur en Al du revêtement augmente avec le temps d'immersion dans le bain de zinc et l'effet du substrat sur celle-ci est nettement visible (figure 4.23). Dans ces conditions, la majeure partie de l'aluminium se trouve dans la couche riche en zinc (ou dans les intermétalliques Fe/Zn). La quantité d'aluminium à l'interface est très faible et pratiquement sous le seuil de détection de la technique d'analyse (dissolution+ICP). Les effets du temps d'immersion et du substrat sur la quantité d'aluminium dans les revêtements sont similaires à ceux observés pour la quantité de fer (figure 4.5). Les figures 4.27 et 4.28 illustrent la relation qui existe entre la quantité d'aluminium dans la couche riche en zinc et la quantité de fer dans le revêtement complet (puisque la technique de dissolution de la couche riche en zinc ne permet pas la mesure du fer). Ces observations indiquent donc l'existence, lors de l'immersion dans le zinc, d'une réaction qui implique le fer et l'aluminium. En fait, les sections 4.2.1.1 et 4.2.1.2 ont clairement montré que la teneur en

Fe dans les revêtements est directement liée à la formation des ZAL. Ainsi, la formation des ZAL (qui sont principalement composées de δ_1) pompe l'aluminium du bain vers le revêtement galvanisé. La teneur en Al de la phase δ_1 à l'équilibre (1,84%) est plus élevée que celle du zinc liquide (0,12%) lorsque la phase Fe_2Al_5 est à l'équilibre avec $\alpha\text{-Fe}$ (Perrot, 1992). Par conséquent, dans le cas d'un bain de 0,10% Al, la formation des ZAL aura pour effet de pousser la composition chimique vers cet équilibre et donc d'enrichir en Al le Zn liquide. De plus, la phase δ_1 formée, qui contient de l'aluminium, contribuera à l'augmentation de la teneur en Al de la couche riche en Zn. Dans ces conditions, il semble donc que la diffusion de l'Al dans le liquide soit suffisamment importante et permette l'enrichissement du revêtement à des teneurs de 2 à 3 fois plus grandes que celle du bain.

La pente des courbes de la figure 4.28 (qui indiquent la relation entre la quantité d'Al et de Fe dans la couche riche en Zn) montre que la teneur en Al des intermétalliques Fe/Zn semble plus importante lorsque la teneur en Al du bain est plus importante. Tandis que la nature du substrat ne change pas cette relation. Pour les bains de 0,10, 0,12 et 0,13% Al, les valeurs de la pente Al/Fe sont, respectivement, de 0,06, 0,09 et 0,10. Ces valeurs sont inférieures aux rapports Al/Fe des phases ζ , δ , et Γ typiquement rapportés dans la littérature (0,12, 0,37 et 0,07) (voir le tableau 2.3). Ceci suggère que les mécanismes de diffusion de l'Al dans le Zn liquide et dans les intermétalliques Fe/Zn pourraient ne pas être suffisamment rapides pour la formation des phases ζ , δ , et Γ saturées en Al.

De plus, lorsque la teneur en Fe du revêtement est inférieure à $0,6 \text{ g/m}^2$ (niveau seuil sous lequel les ZAL ne sont plus observées), la relation entre la quantité d'aluminium dans la couche riche en Zn et la quantité de Fe est beaucoup moins marquée (voir figure 4.29). Dans ces conditions, le rapport Al/Fe est compris entre 0,16 et 0,32.

Le tableau 4.3 résume l'ensemble des observations réalisées qui concernent la distribution de l'aluminium dans les échantillons galvanisés.

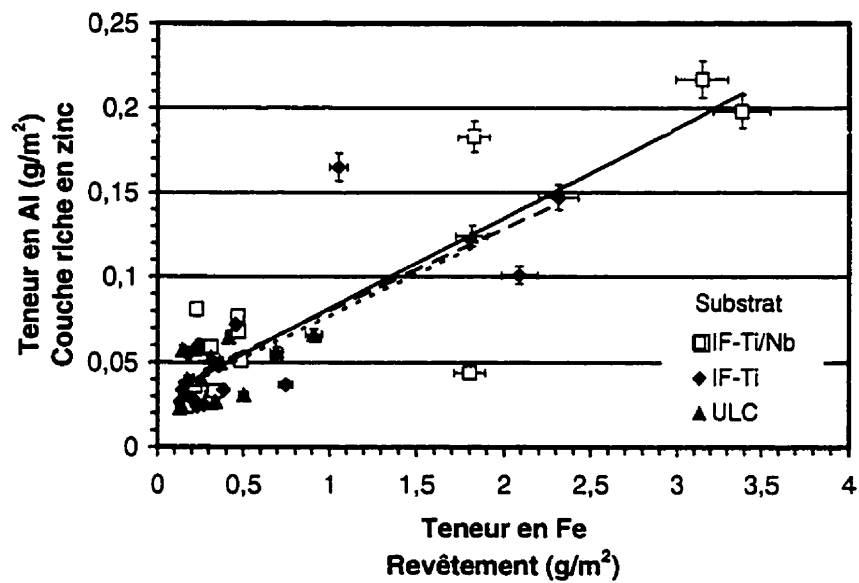


Figure 4.27 : Effet de la nature du substrat sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc.

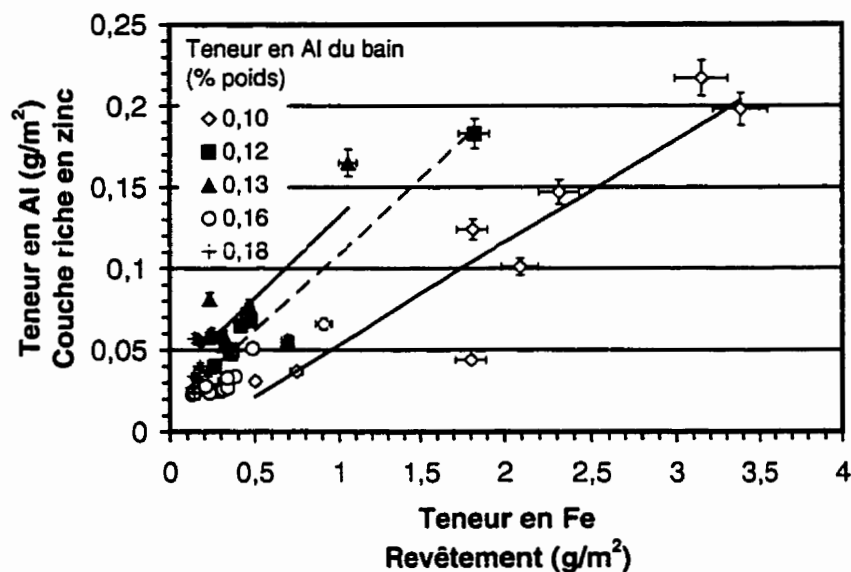


Figure 4.28 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc.

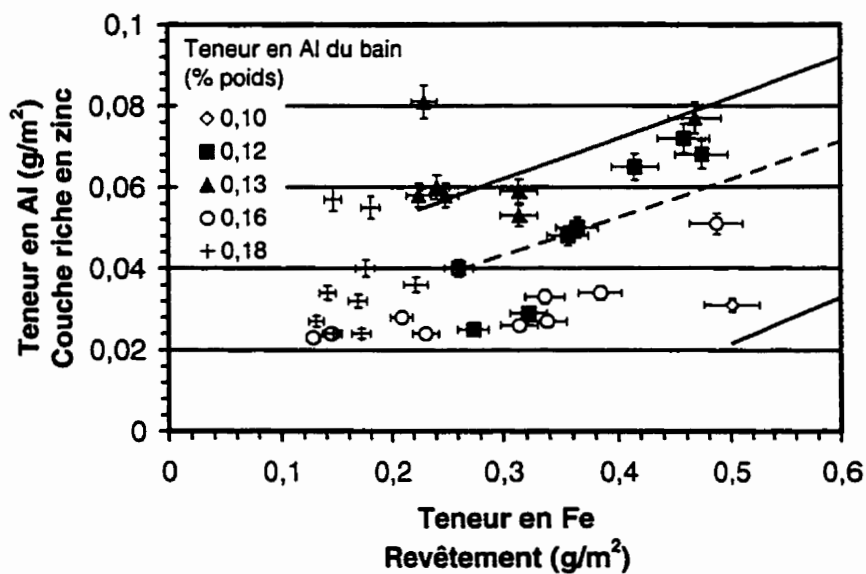


Figure 4.29 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la relation entre la teneur en fer du revêtement et la teneur en aluminium de la couche riche en zinc, à basse teneur en Fe dans les revêtements.

Tableau 4.3 : Résumé des observations sur la distribution de l'Al dans les revêtements galvanisés.

Al (% poids)	ULC	Substrat IF-Ti	IF-Ti/Nb
0,10	Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al entièrement dans Zn Al dans Zn 1,25x Al bain Al \nearrow lorsque Fe \nearrow Fe/Al \nearrow lorsque $t\nearrow$	Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al > que ULC Al entièrement dans Zn Al dans Zn 1,75x Al bain Al \nearrow lorsque Fe \nearrow Fe/Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Fe/Al > que ULC	Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al > que IF-Ti Al entièrement dans Zn Al dans Zn 2x Al bain Al \nearrow lorsque Fe \nearrow Fe/Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Fe/Al > que IF-Ti
0,12	Al interface \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al interface > 0,10%Al Al dans Zn \nearrow peu lorsque $t\nearrow$ Al entièrement dans Zn Al dans Zn 1 x Al bain Fe/Al constant lorsque $t\nearrow$	Idem ULC	Al interface \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al interface > 0,10%Al Al dans Zn \nearrow peu lorsque $t\nearrow$ Al > que IF-Ti Al entièrement dans Zn Al \nearrow lorsque Fe \nearrow Fe/Al \nearrow lorsque $t\nearrow$ Fe/Al > que IF-Ti
0,13	Al interface \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al interface > 0,12%Al Al dans Zn \nearrow peu lorsque $t\nearrow$ Al dans Zn 1 x Al bain Fe/Al constant lorsque $t\nearrow$	Idem ULC	Idem ULC
0,16	Al interface \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al interface > 0,13%Al Al dans Zn constant $t\nearrow$ Al entièrement dans interface Al dans Zn 0,4 x Al bain	Idem ULC	Idem ULC
0,18	Al interface \nearrow lorsque $t\nearrow$ Al interface > 0,16%Al Al dans Zn constant $t\nearrow$ Al entièrement dans interface Al dans Zn 0,4 x Al bain	Idem ULC	Idem ULC

4.2.3 Propriétés de la couche d'interface

Le sujet couvert par cette section a été publié dans *Materials and Metallurgical Transactions A*, Volume 30A-No. 3A, en mars 1999. Le titre de l'article est « *Studies of the Morphology of the Al-rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet* ». Le lecteur est invité à consulter l'article à l'annexe IV.

Les sections précédentes ont montré que de faibles additions d'aluminium dans le zinc liquide inhibent les réactions Fe/Zn lors de la galvanisation de tôles d'acier. Les publications récentes ont démontré que l'aluminium et le fer forment un composé Fe/Al à l'interface entre le revêtement de zinc et l'acier. Dans les conditions étudiées dans ce programme de doctorat, l'inhibition complète des réactions Fe/Zn a été obtenue lorsque la teneur en Al du bain est supérieure à 0,15% poids (voir section 4.2.1). Les prochaines pages présentent l'effet du temps d'immersion, de la teneur en Al dans le bain et de la nature du substrat sur (1) la morphologie et (2) la chimie de la couche d'interface riche en aluminium.

Plusieurs observations importantes ont été présentées aux sections précédentes et ont été résumées aux tableaux 4.2 et 4.3. Ces observations sont :

1. La quantité d'aluminium à l'interface (mesurée par dissolution sélective à l'acide nitrique fumant) augmente lorsque la teneur en Al du bain augmente.
2. La quantité d'aluminium à l'interface augmente lorsque le temps d'immersion augmente.
3. Le rapport entre la quantité de Fe et d'Al dans le revêtement (Fe/Al) diminue lorsque la teneur en Al du bain augmente. La valeur de Fe/Al atteint un seuil minimum (soit 0,828 qui correspond au rapport Fe/Al dans le composé Fe_2Al_5) lorsque la teneur en Al du bain est supérieure à 0,15%.

4. Lorsque la teneur en Al du bain est supérieure à 0,15%, il n'y a pas (ou très peu) d'intermétalliques Fe/Zn. La teneur en Al de la couche riche en Zn est largement inférieure à la teneur du bain.
5. Lorsque la teneur en Al du bain est de 0,13%, il y a des intermétalliques Fe/Zn. Deux formes sont visibles : (a) des bâtonnets de ζ et (b) des plaquettes de δ et/ou Γ_1 qui couvrent l'interface du revêtement. Dans ces conditions, le rapport Al/Fe dans la couche riche en Zn indique que les intermétalliques Fe/Zn sont pratiquement saturés en Al.
6. Lorsque la teneur en Al du bain est inférieure à 0,13%, il y a des intermétalliques Fe/Zn sous la forme de ZAL. Les teneurs en Fe et Al du revêtement sont fortement influencées par le temps d'immersion. Les réactions Fe/Zn sont alors très rapides et impliquent la diffusion à l'état liquide de l'Al. La formation de ZAL débute aux joints de grains fortement désorientés du substrat.

Les causes reliées à ces observations vont certainement influencer les aspects morphologiques, cristallographiques et chimiques de la couche d'interface, riche en aluminium.

4.2.3.1 Morphologie de la couche d'interface

La morphologie de la couche d'interface est révélée par la dissolution sélective de la couche riche en zinc à l'aide de l'acide nitrique fumant. La figure 4.30 illustre les microstructures de la face supérieure (en contact avec le zinc) de la couche à l'interface des revêtements produits dans des bains de 0,10, 0,12, 0,13, 0,16 et 0,18% Al pour des temps d'immersion de 3,5 secondes. Les principales caractéristiques observées sont : (1) l'uniformité et la compacité de la couche d'interface et (2) la forme et la taille des grains qui constituent la couche. Les pages suivantes présentent ces observations.

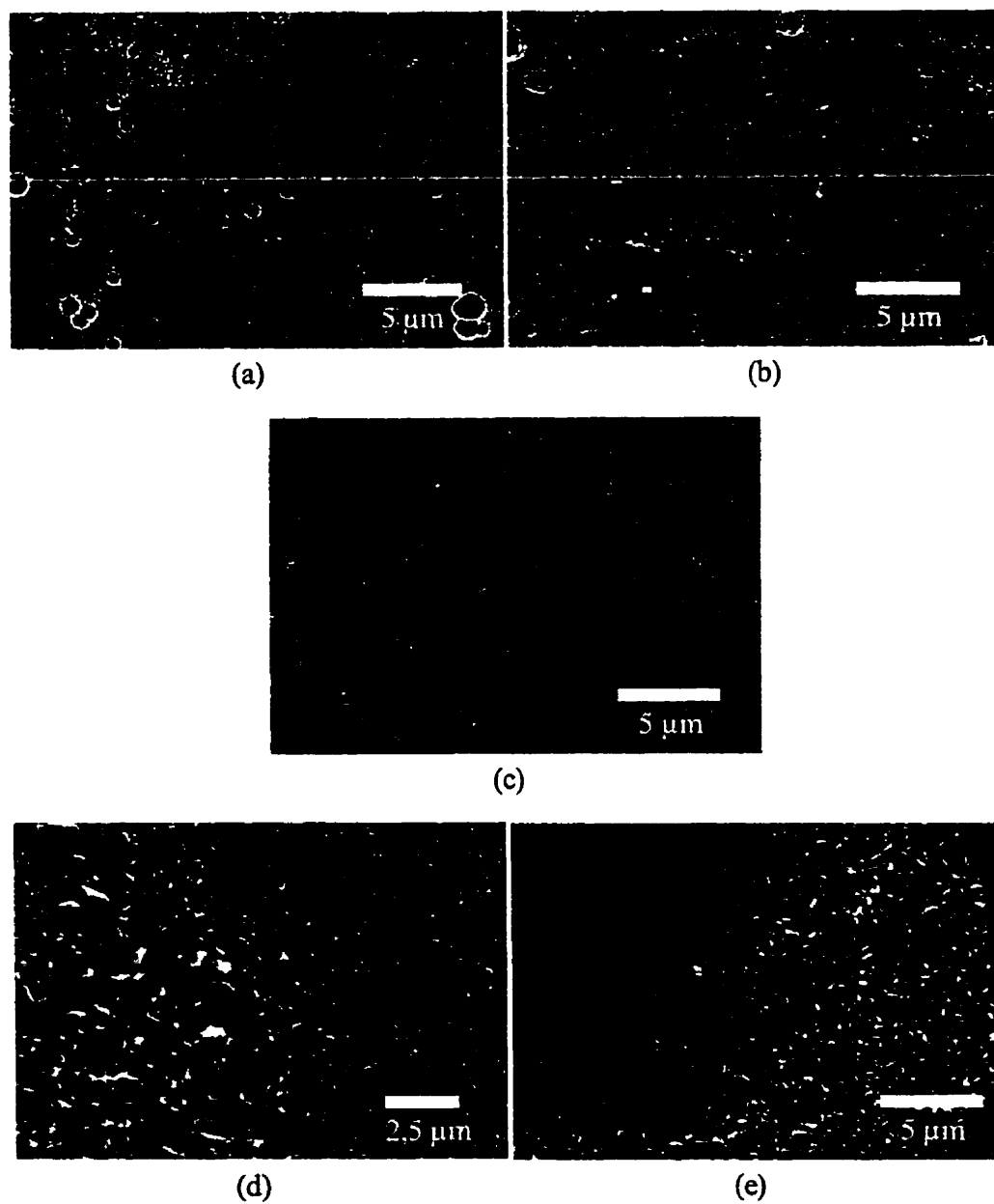


Figure 4.30 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bain : (a) 0,10, (b) 0,12, (c) 0,13, (d) 0,16, et (e) 0,18% Al.

Revêtements produits dans un bain de 0,18% Al

Comme il le sera démontré dans les prochaines lignes, la couche riche en Al produite dans ces conditions est constituée de deux sous-couches. Les figures 4.30 et 4.31 montrent la structure de la couche supérieure (en contact avec le zinc). La forme des grains suggère une croissance non contrainte vers le zinc liquide.

Cette sous-couche supérieure possède deux morphologies différentes qui se retrouvent sous la forme de colonies. La figure 4.31 montre les deux types de morphologie observés. Le premier type de colonie est formé de petits grains équiaxes qui ont une taille moyenne de 90 nm. D'autre part, le deuxième type de morphologie rencontré est composé de grains de forme allongée et d'une taille supérieure à l'autre type de morphologie. La taille des grains de ces régions peut atteindre plus de 1000 nm. L'axe long de ces grains est parallèle à la surface du substrat.

Faderl *et al.* (1995) ont observé des microstructures similaires avec des régions de grains grossiers et des régions « amorphes ». La distribution de ces régions semblait associée aux grains du substrat. Les régions qu'ils ont appelées « amorphes » sont probablement les régions composées des grains de petites tailles. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage avec canon à effet de champ, grâce à son excellente résolution spatiale, a certainement contribué à l'identification de ces régions. Faderl *et al.* (1995) ont observé l'effet marqué de la température de la tôle à l'entrée du bain sur la morphologie de la couche d'interface. En effet, lorsque la température de la tôle est supérieure à celle du bain (+50°C), la morphologie est plus homogène et composée uniquement de grains grossiers. Toutefois, lorsque la température de la tôle est inférieure (-50°C) ou égale à celle du bain, la microstructure de la couche est une mixture de régions de gros et de petits grains. Dans le cas des échantillons produits dans ce programme de doctorat (figures 4.30 et 4.31) les températures de la tôle et du bain étaient identiques.

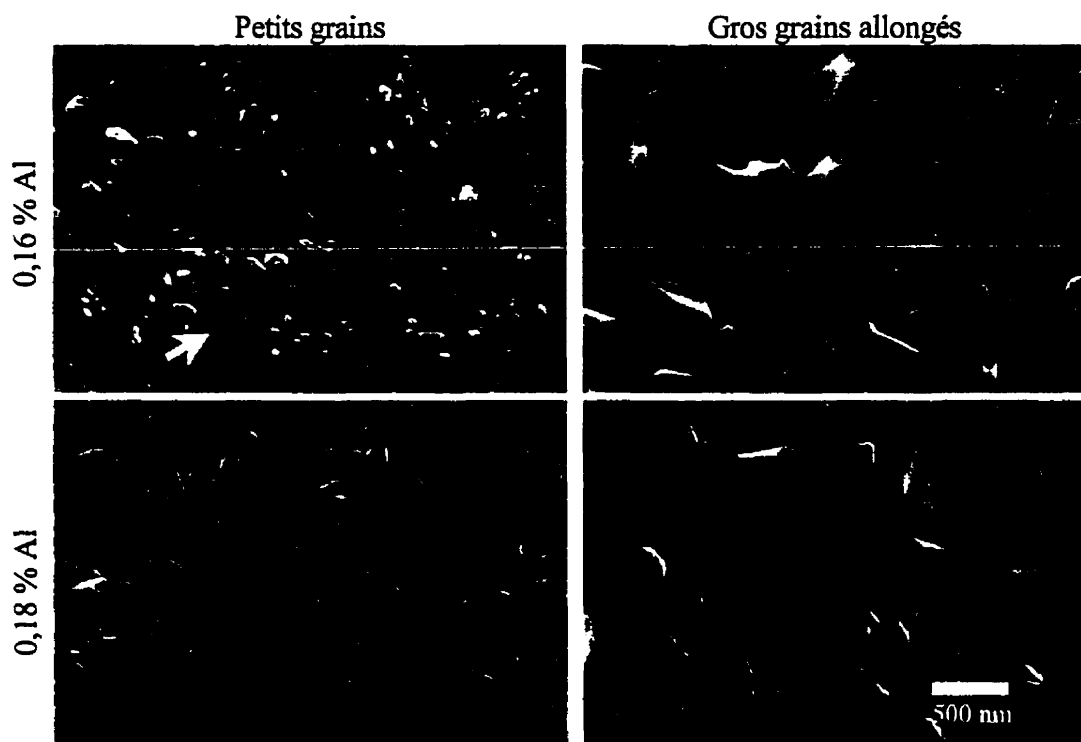


Figure 4.31 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur les deux types de morphologies de la face supérieure de la couche d'interface formées dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

Le temps d'immersion n'a pas d'effet perceptible sur la microstructure de la sous-couche supérieure (voir figure 4.32). Le seul effet possible est une densification des régions de petits grains. En effet, les grains de ces régions semblent croître et couvrir de plus en plus les trous avoisinants. Toutefois, aucune quantification de ce phénomène n'a pu être réalisée.

Aucun effet important de la nature du substrat sur la microstructure de la sous-couche supérieure n'est observé (voir figure 4.33). Dans le cas de l'acier IF-Ti/Nb, quelques gros grains peuvent être observés aux joints de grains du substrat (voir flèches à la figure 4.33). Toutefois, aucune quantification de ce phénomène n'a pu être réalisée.

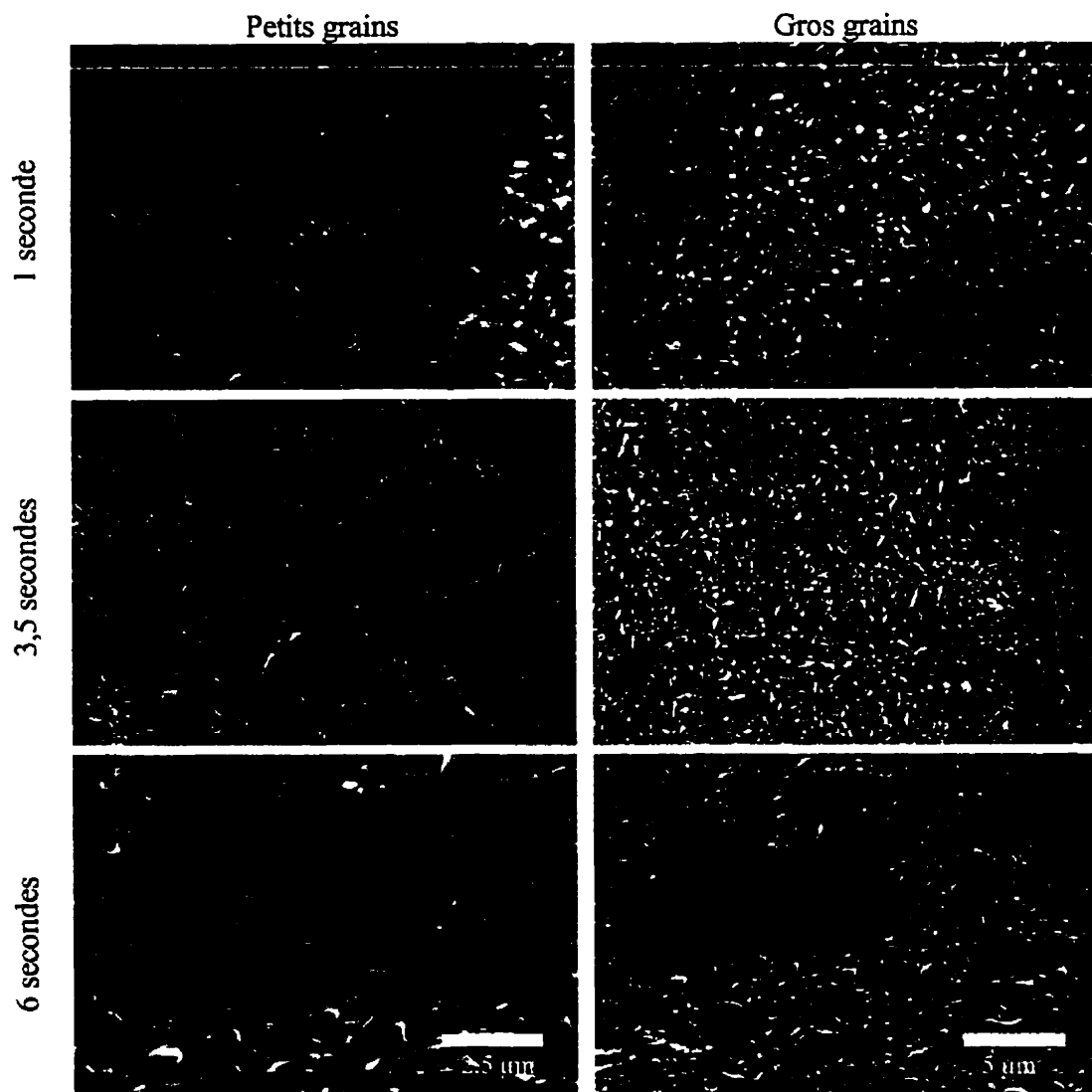
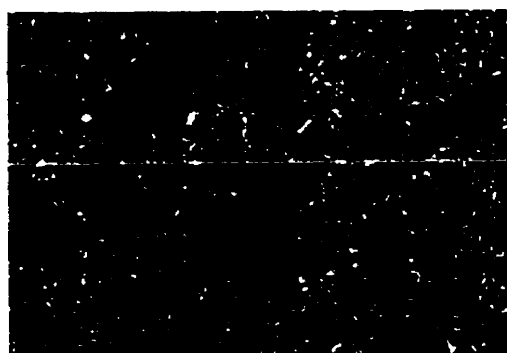


Figure 4.32 : Effet du temps d'immersion sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Bain : 0,18% Al.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.33 : Effet de la nature du substrat sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Bain : 0,18% Al – Immersion : 3,5 secondes – Substrat : (a) ULC, (b) IF-Ti, et (c) IF-Ti/Nb.

La figure 4.34 illustre la relation qui existe entre les deux types de colonies de cristaux et la microstructure du substrat d'acier. La morphologie de la sous-couche supérieure de la couche riche en aluminium a été révélée par la dissolution sélective de la couche riche en zinc (acide nitrique fumant). Ensuite, la couche riche en aluminium a été éliminée par dissolution dans une solution d'acide sulfurique inhibée (5% volumique de H_2SO_4). Finalement, la microstructure de l'acier fut révélée par attaque métallographique au Nital 5%. Une correspondance évidente entre les colonies de grains de la sous-couche supérieure et des grains de ferrite du substrat peut être observée.

En effet, les grains A1 et A2 de la figure 4.34a qui présentent une morphologie similaire sont associés à deux grains distincts du substrat (figure 4.34b). D'autre part, le grain B1, qui a une morphologie différente, est relié à un grain du substrat qui a subi une attaque différente par le Nital lorsque comparée aux grains A1 et A2 (voir figure 4.34c). La solution de Nital 5% attaque sévèrement les grains de ferrite du substrat qui sont sous les régions de grains grossiers (grains A1 et A2 à la figure 4.34).

Les différences d'attaque sur les différents grains du substrat sont probablement liées à l'orientation cristallographique de ceux-ci. Dans ce cas, les colonies de la couche riche en Al présenteraient une certaine relation cristallographique avec les grains αFe . Nakamori *et al.* (1996) ont rapporté un comportement similaire lors de la formation d'intermétalliques Fe/Zn. Ils ont observé que les cristaux de ζ se forment d'une manière ordonnée et fortement orientée sur les grains d'orientation (111) αFe alors que la formation des intermétalliques est, en quelque sorte, retardée sur les grains d'orientation (001) αFe et (101) αFe .

Ces observations ont été réalisées sur la face supérieure (en contact avec le zinc) de la couche d'interface riche en aluminium. Toutefois, une technique des répliques d'extraction spécialement développée pour ce projet de doctorat a permis l'observation de la face inférieure de la couche (en contact avec le substrat d'acier).

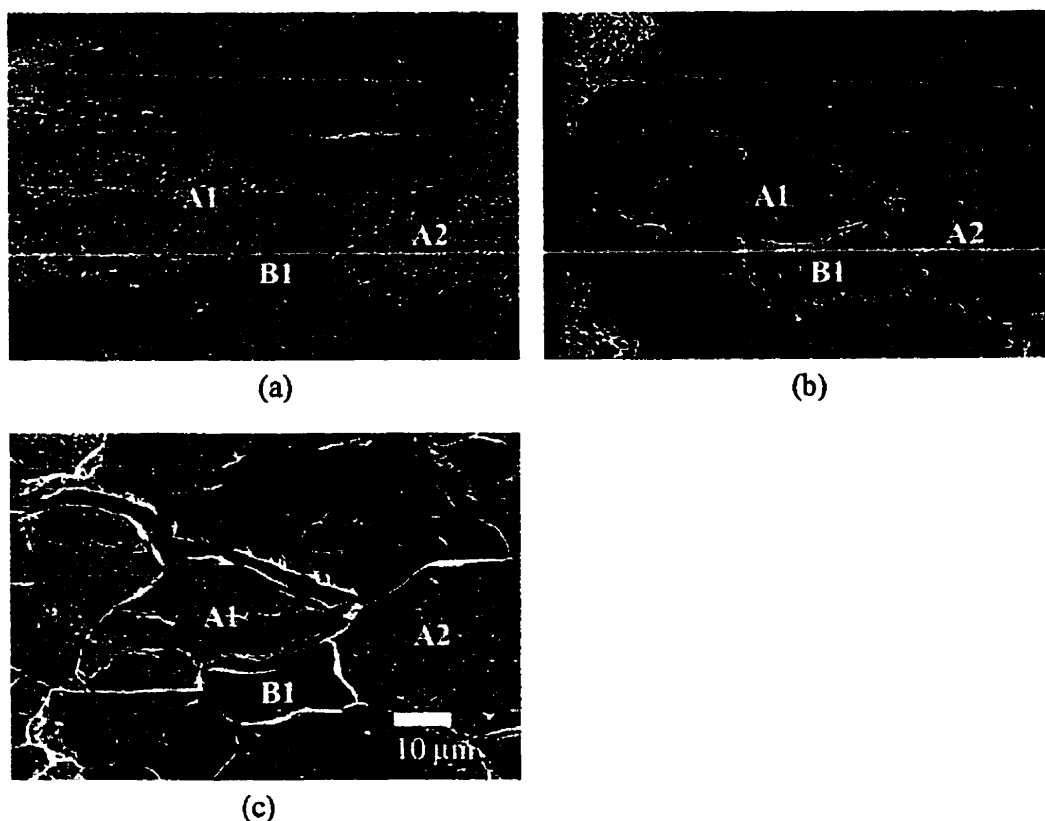


Figure 4.34 : Relation entre la morphologie de la couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés et les grains ferritiques du substrat d'acier. – Substrat : ULC – Bain : 0,18% Al – Immersion 3,5 secondes – (a) couche d'interface, (b) surface du substrat après dissolution de la couche d'interface et (c) surface du substrat après l'attaque métallographique au Nital.

La figure 4.35 montre la morphologie de la couche riche en Al de chaque côté de celle-ci. Ainsi, la sous-couche supérieure (côté du revêtement) est constituée de colonies ayant deux morphologies différentes : (1) Gros grains allongés et (2) petits grains équiaxes. Par contre, la sous-couche inférieure (côté substrat) est constituée uniquement de grains de petites tailles (40 nm). Les grains allongés de la sous-couche supérieure ne présentent pas cette couche de petits grains. Toutefois, les petits grains équiaxes de la sous-couche supérieure ont une morphologie très similaire à ceux de la sous-couche inférieure. La structure de la couche riche en Al (figure 4.35) correspond aux observations réalisées par Guttman *et al.* (1995).

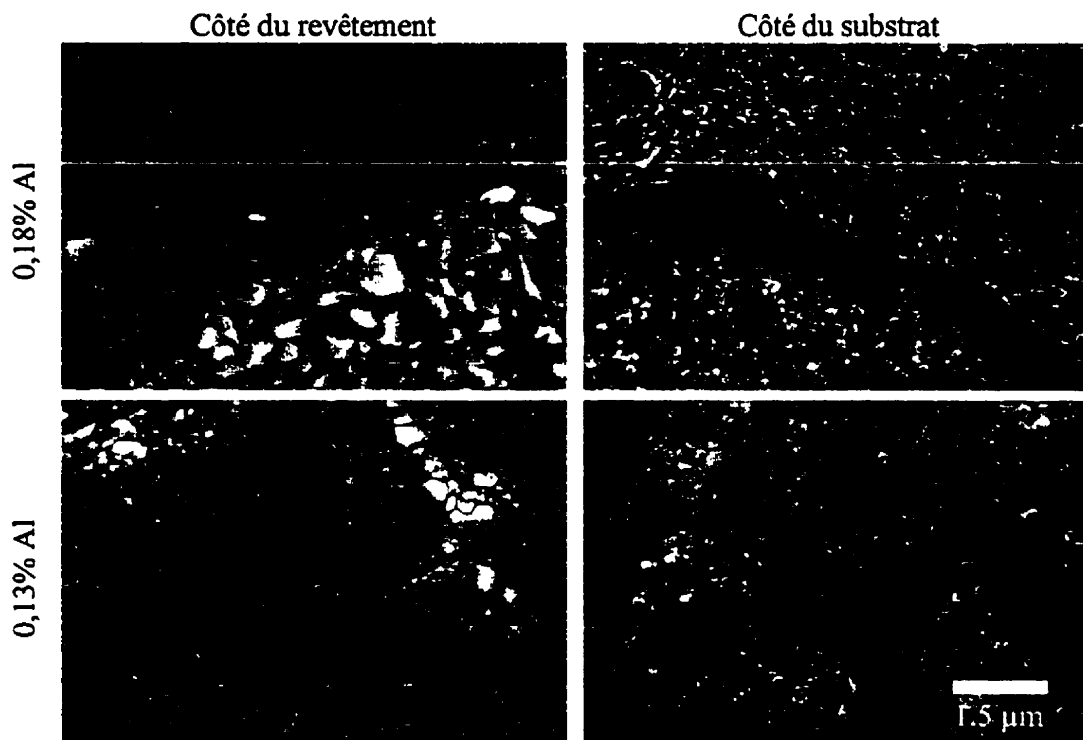


Figure 4.35 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de chacun des côtés de la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion 3,5 secondes – Répliques d'extraction au MEB-FEG.

L'imagerie en champ sombre au microscope électronique en transmission (MET) permet de générer des images à partir d'un faisceau diffracté spécifique. L'image obtenue est alors générée à partir du signal qui provient de cristaux d'orientation cristallographique similaire. La figure 4.36 illustre une image en champ sombre obtenue à partir d'une réplique d'extraction de la couche d'interface riche en Al. La zone claire de l'image en champ sombre correspond à des grains de la sous-couche supérieure qui ont une orientation cristallographique similaire. La taille de cette zone est similaire à la taille des grains du substrat d'acier. Cette observation est cohérente avec celles réalisées aux figures 4.30, 4.31 et 4.34.

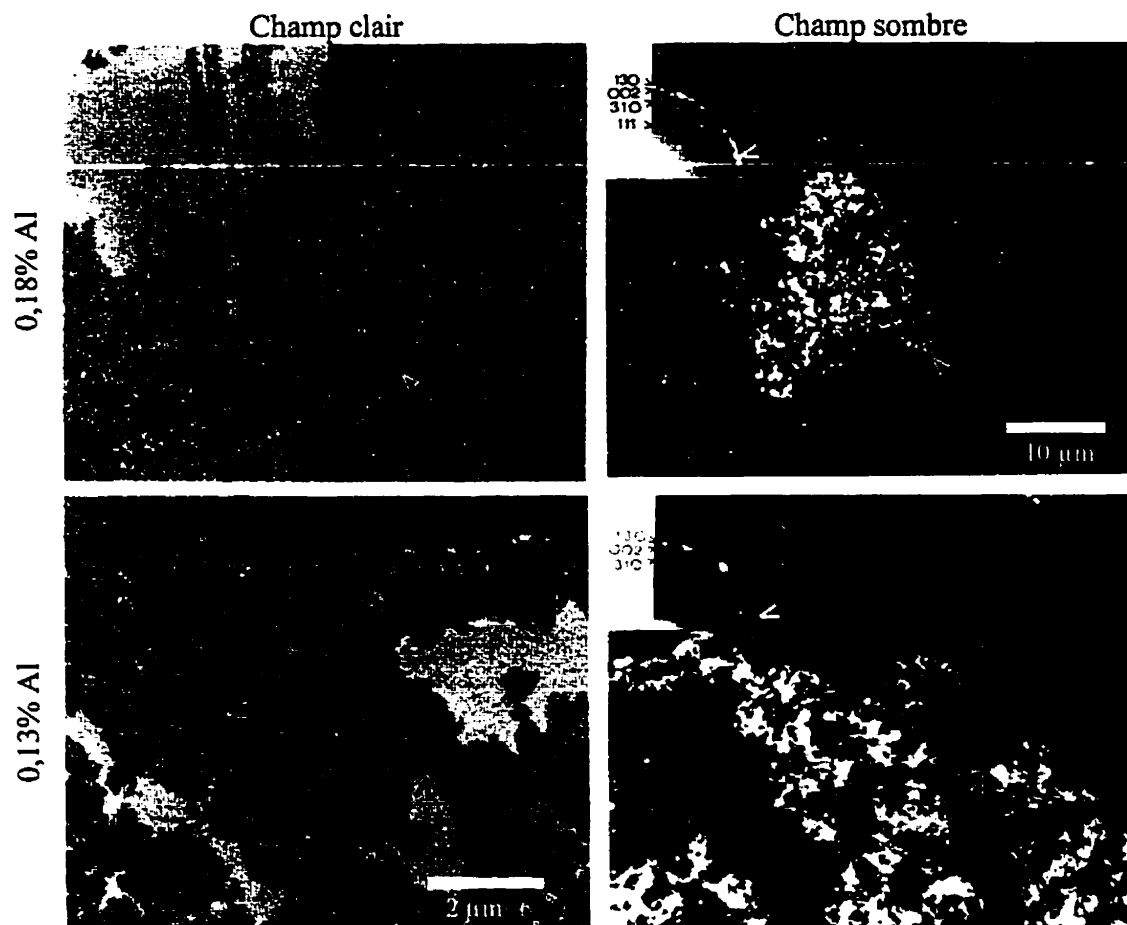


Figure 4.36 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur l'organisation en colonies de grains d'orientations cristallines similaires dans la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Répliques d'extraction au MET.

Bien que les résultats des caractérisations chimique et cristalline seront présentés dans les prochaines sections, il est utile de mentionner que les clichés de diffraction annulaires obtenus ont été indexés selon le patron du Fe_2Al_5 (voir figure 4.36).

Ces observations suggèrent, dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,18% Al, que les grains de la sous-couche supérieure ont une relation d'ordre cristallographique avec

les grains du substrat. Toutefois, les techniques de caractérisation utilisées n'ont pas permis de déterminer cette relation cristallographique avec le substrat.

Liao et Zou (1998) ont corrigé les résultats de McDevitt *et al.* (1997). Ils ont ainsi déterminé que l'une des relations d'orientation préférentielle entre le substrat et la couche de Fe_2Al_5 est $(011)_{\text{Fe}} // (001)_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}$, et $[100]_{\text{Fe}} // [\bar{3}10]_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}$. Toutefois, McDevitt *et al.* ont déterminé cette relation cristallographique pour une quinzaine de grains en contact direct avec le substrat d'acier. Contrairement aux résultats présentés à la figure 4.36, ils ont déterminé que la couche supérieure est composée de cristaux de FeAl_3 .

La microstructure de la couche riche en aluminium est illustrée schématiquement à la figure 4.37. Ainsi, la couche est composée de deux sous-couches. La sous-couche supérieure (en contact avec le zinc) présente deux types de colonies de grains qui ont des morphologies relativement différentes : (1) les grains allongés qui ont une relation cristallographique avec les grains du substrat et (2) les petits grains équiaxes. La deuxième sous-couche (en contact avec le substrat) ne présente qu'une seule morphologie très similaire aux petits grains de la couche supérieure. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer le développement de cette microstructure. Toutefois, le mécanisme le plus plausible est :

- 1) La germination et la croissance des grains allongés en contact avec l'acier lors des premiers instants de l'immersion. Les grains obtiennent alors leur orientation préférentielle en relation avec celle du substrat d'acier. Les autres régions du substrat se couvrent de grains équiaxes de petite taille. Cette étape contribue à la majeure partie de la prise en aluminium par l'interface.
- 2) La germination et la croissance de petits grains à l'interface entre la couche supérieure et le substrat. La croissance de ceux-ci est contrôlée par la diffusion de l'Al au travers la couche supérieure. Les grains de la couche supérieure peuvent continuer de croître.

Leur croissance est alors contrôlée par la diffusion de Fe dans les deux sous-couches. La germination de nouveaux grains contribuera à la densification de la couche.

Revêtements produits dans un bain de 0,16% Al

La couche riche en Al observée dans les revêtements produits dans un bain de 0,16% Al présente la majorité des caractéristiques observées pour le bain de 0,18% Al. La couche est composée de deux sous-couches. La microstructure de la sous-couche supérieure consiste en deux types de colonies de grains qui sont liés à l'orientation cristallographique des grains de ferrite du substrat (voir figures 4.30 et 4.31). Les régions composées de gros grains allongés présentent les mêmes caractéristiques que dans le cas du bain de 0,18% Al. Cependant, les régions de petits grains sont, en quelque sorte, moins développées. Dans certaines régions, il est possible d'observer des grains de très petites tailles qui correspondent à ceux de la sous-couche inférieure (voir flèche à la figure 4.31). Aucun effet du temps d'immersion ou du substrat n'a été observé. La figure 4.37 illustre schématiquement la morphologie de la couche d'interface des revêtements produits dans un bain de 0,16% Al.

Revêtements produits dans un bain de 0,13% et 0,12% Al

Dans ces conditions, la face supérieure de couche d'interface est compacte et uniforme (voir figures 4.30, 4.38a et 4.38b). Elle est constituée de petits grains arrangés en zones planes et rugueuses uniformément réparties à la surface de l'acier. Il n'y a aucune évidence d'une croissance vers le liquide ou de l'effet de l'orientation des grains du substrat.

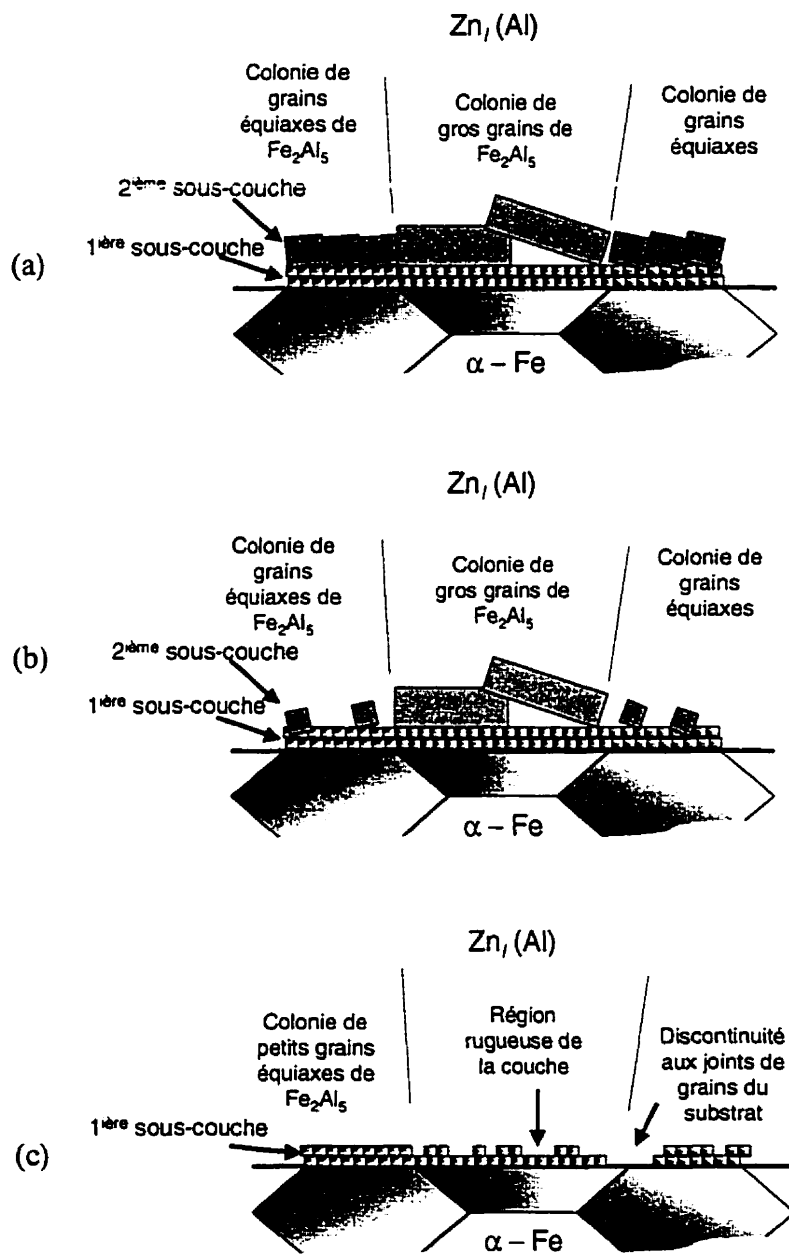


Figure 4.37 : Schémas de la couche d'interface formée dans des bains de (a) 0,18, (b) 0,16, et (c) 0,13 % Al et moins.

Afin de révéler la relation entre les intermétalliques Fe/Zn et la microstructure de la couche d'interface, une technique de dissolution par étape a été développée. Ainsi, les intermétalliques Fe/Zn sont révélés par une solution de 5% vol. HCl contenant 1% vol. d'une solution saturée en hexaméthylènetétramine. Après avoir localisé et photographié les régions d'intérêt, la couche d'intermétalliques Fe/Zn est dissoute à l'aide de l'acide nitrique fumant qui révèle la couche d'interface riche en aluminium. La figure 4.39 montre bien la relation entre les zones planes et les cristaux allongés de ζ . D'autre part, les zones rugueuses correspondent aux régions couvertes par la couche de cristaux de δ et Γ_1 . Finalement, des discontinuités dans la couche d'interface sont visibles. Ces discontinuités correspondent aux joints de grains du substrat. Cet aspect sera présenté dans la prochaine section.

Ces observations suggèrent que la couche d'interface est transformée par la formation de ces phases δ et Γ_1 . Aucune observation de cette nature n'a été rapportée dans la littérature consultée.

Les grains de la couche en contact avec le substrat montrent des caractéristiques similaires à celles des grains observés dans les revêtements produits dans un bain de 0,18% Al (voir figure 4.35). Les deux côtés de la couche d'interface montrent des microstructures relativement similaires. Toutefois, quelques grains plus gros peuvent être observés à la surface supérieure. Ces grains ne traversent pas l'épaisseur de la couche. Une mince couche de petits grains équiaxes les sépare du substrat.

Quelques joints de grains du substrat sont visibles à travers la couche d'interface (voir flèches à la figure 4.38). La microstructure n'est toutefois pas affectée par l'orientation des grains du substrat. Toutefois, l'image en champ sombre montre que certains cristaux de la couche sont, néanmoins, regroupés en colonies qui ont des orientations cristallographiques similaires (voir figure 4.36).

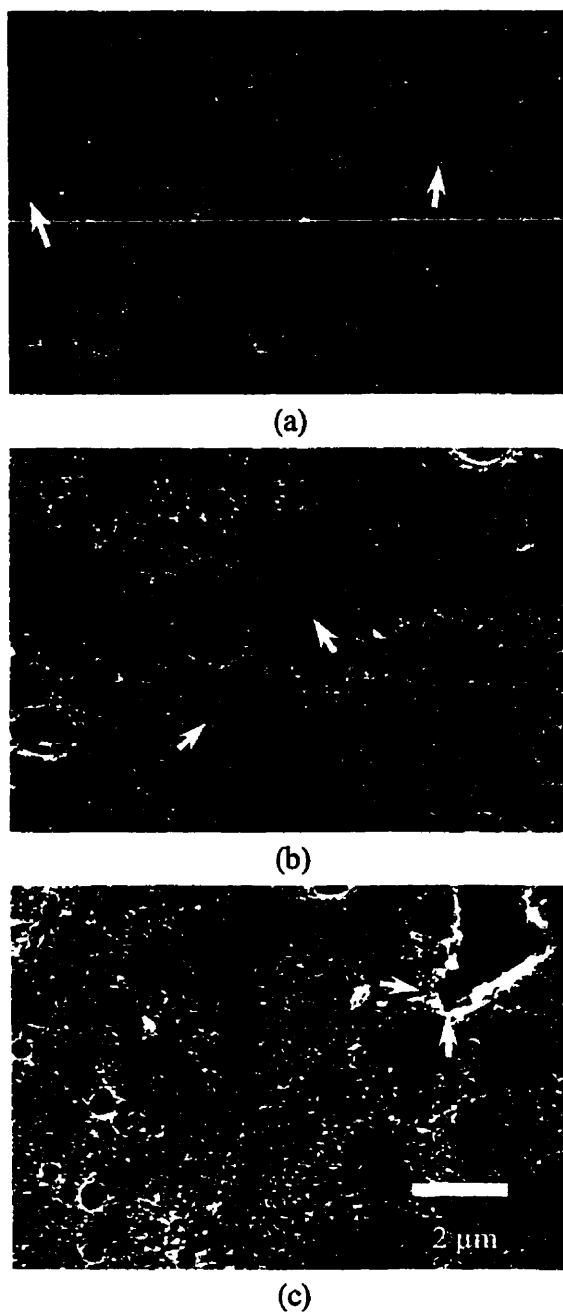


Figure 4.38 : Effet de la teneur en aluminium du bain sur la morphologie de la face supérieure de la couche d'interface formée dans les revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bain : (a) 0,13, (b) 0,12, et (c) 0,10 % Al.

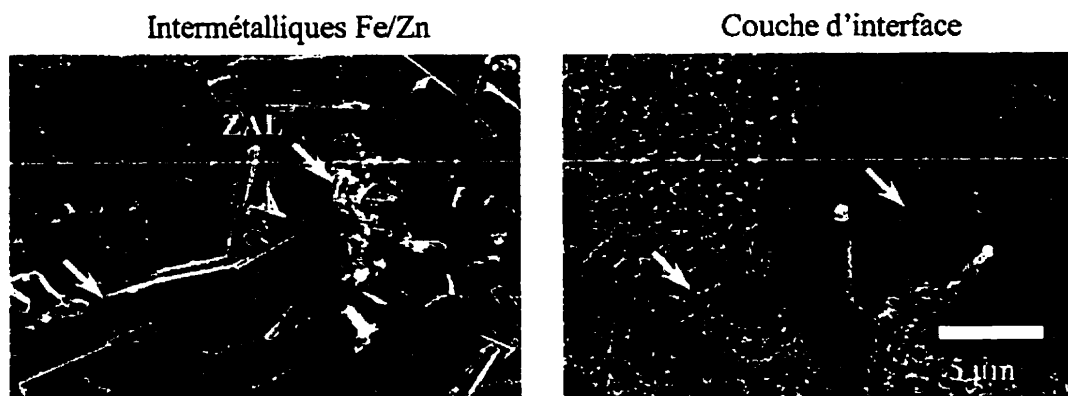


Figure 4.39 : Vue plane de la surface de l'acier après dissolution du zinc pur et après la dissolution des intermétalliques Fe/Zn. – Immersion : 3,5 secondes – Bain : 0,12% Al – Substrat : IF-Ti.

Revêtements produits dans un bain de 0,10% Al

La morphologie de la couche d'interface est similaire à celle des revêtements produits dans les bains de 0,12 et 0,13% Al. Toutefois, les régions rugueuses sont plus grandes et des discontinuités importantes dans la couche peuvent être observées (voir flèches à la figure 4.38c). Tel que présenté à la section 4.2.1.1, ces régions sont associées à la formation des ZAL aux joints de grains triples ou fortement désorientés du substrat d'acier.

4.2.3.2 Chimie et structure cristalline de la couche d'interface

Les prochaines pages présentent, en détail, l'identification chimique et cristalline des couches d'interface observées précédemment. Dans le cas des bains de 0,13, 0,16 et 0,18% Al, la couche a été identifiée précisément à du Fe_2Al_5 . Pour les autres cas (0,10 et 0,12% Al), la faible épaisseur de la couche n'a pas permis une identification aussi précise.

Revêtements produits dans des bains de 0,18, 0,16 et 0,13% Al

Tel que révélé par la diffraction électronique (voir figure 4.36), la structure cristalline de la couche d'interface correspond à celle de la phase $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$. En effet, pour les extractions des couches d'interface obtenues dans les revêtements produits dans les bains de 0,18, 0,16 et 0,13% Al, les clichés de diffraction annulaires ont été parfaitement indexés selon les dimensions du réseau de la phase orthorhombique du Fe_2Al_5 (voir tableau 2.3 et figure 4.36).

D'une manière similaire, les résultats de la diffraction des rayons-x réalisée en mode d'illumination parallèle sur la couche d'interface des échantillons produits dans des bains de 0,18, 0,16 et 0,13% Al correspondent à la structure du cristal de Fe_2Al_5 (voir figure 4.40 et tableau 4.4). Cependant, les intensités des pics sont très différentes lorsque comparées à un standard de Fe_2Al_5 sous forme de poudre (fiche I.C.D.D.). La comparaison des intensités de pics permet de déterminer la présence de texture cristallographique dans la couche d'interface. Cependant, il faut mentionner les résultats de Harvey et Mercer (1973) et Chen *et al.* (1990) qui montrent l'effet de la présence de zinc sur la distorsion du réseau cristallin de Fe_2Al_5 et qui conséquemment modifie la position et l'intensité des pics du cliché de diffraction.

Malgré l'intensité importante rapportée pour la diffraction du plan (200) d'un standard en poudre, ce pic de diffraction n'a pas été observé avec le mode d'illumination parallèle. Ceci suggère que la très grande majorité des cristaux de la couche sont orientées de telle

sorte que le plan (200) ne respecte jamais les conditions de Bragg. Ce type d'orientation préférentielle a été observé par Isobe (1992) et Tang *et al.* (1994). En effet, en mode d'illumination standard 2θ , ils ont observé un pic (200) intense. Il faut rappeler que dans cette configuration les plans qui diffractent sont parallèles à la surface de l'échantillon (soit l'horizontale du diffractomètre).

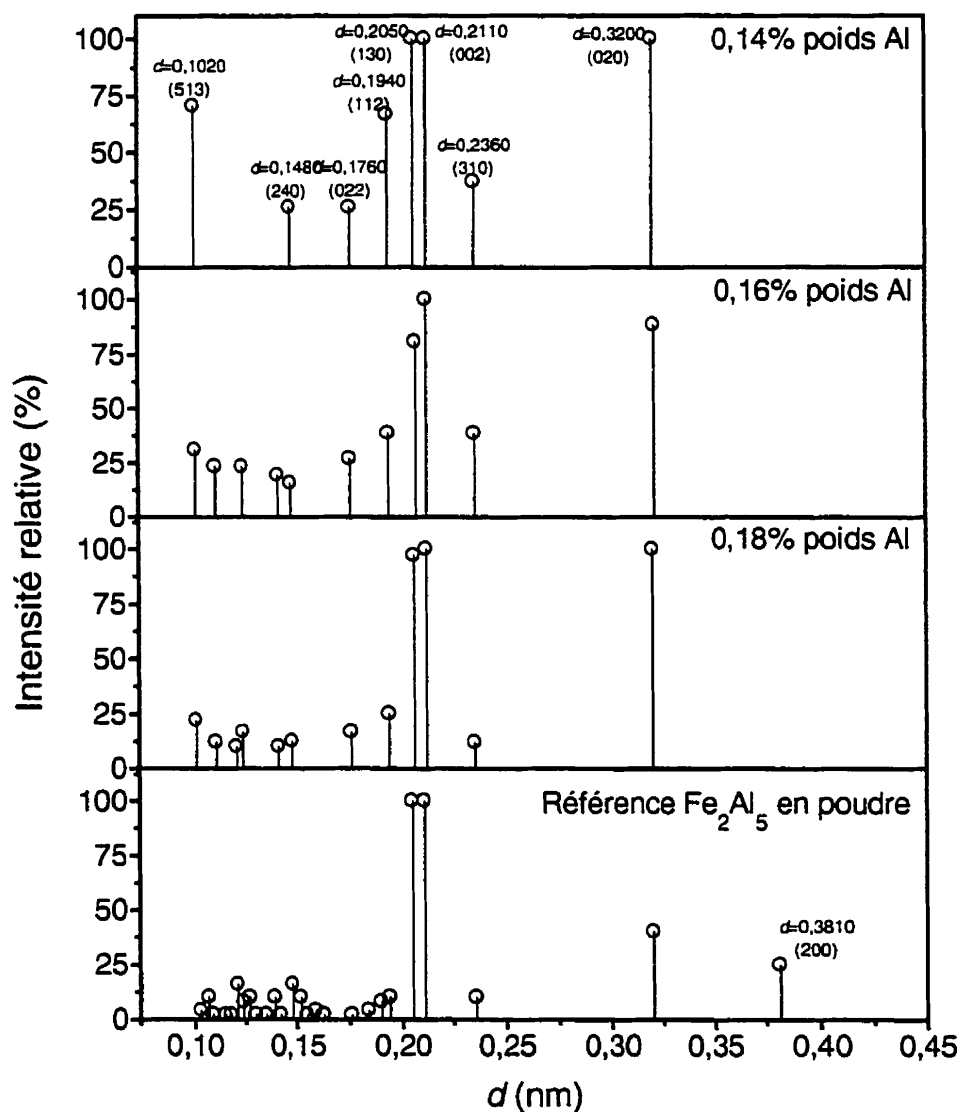


Figure 4.40 : Clichés de diffraction des rayons-x obtenus en mode d'illumination parallèle sur des échantillons de couche d'interface formée dans des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Bains : 0,13, 0,16 et 0,18% Al – Immersion : 6 secondes.

Tableau 4.4 : Données de diffraction des rayons-x sur la couche d'interface.

ULC - 0,18% Al Immersion: 3,5 s.		ULC - 0,16% Al Immersion: 3,5 s.		ULC - 0,13% Al Immersion: 3,5 s.		Fe ₂ Al ₅ I.C.D.D. #29-0043		Harvey (1973) [†]	
<i>d</i> (nm)	Intensité	<i>d</i> (nm)	Intensité	<i>d</i> (nm)	Intensité	<i>d</i> (nm)	Intensité (%)	Fe ₂ Al ₅ <i>d</i> (nm)	Fe ₂ Al ₅ - Zn _x <i>d</i> (nm)
0,3201	169	0,3211	23	0,3202	27	0,3200	40	0,3196	0,3209
0,2358	20	0,2360	10	0,2361	10	0,2360	10	0,2368	0,2364
0,2122	169	0,2124	26	0,2126	27	0,2110	100	0,2123	0,2129
0,2063	164	0,2074	21	0,2062	27	0,2050	100	0,2066	0,2065
0,2025*	801	0,2025*	88	0,2025*	697	—	—	—	—
0,1944	42	0,1942	10	0,1941	18	0,1940	10	0,1939	0,1943
0,1762	28	0,1760	7	0,1764	7	0,1760	2	0,1765	0,1770
0,1481	21	0,1479	4	0,1480	7	0,1480	16	0,1490	0,1491
0,1434*	44	0,1433*	14	0,1434*	50	—	—	—	—
0,1415	17	0,1414	5	—	—	0,1390	10	0,1419	0,1415
0,1243	28	0,1243	6	—	—	0,1240	8	—	—
0,1210	17	—	—	—	—	0,1210	16	—	—
0,1168*	76	0,1170*	17	0,1169*	79	—	—	—	—
0,1109	20	0,1110	6	—	—	0,1070	10	—	—
0,1014	37	0,1013	8	0,1011	19	0,1020	2	—	—

* *d* associé à la phase α Fe

[†] *d* obtenu à partir de patrons de Debye-Scherrer en utilisant la radiation Ka du Co et à partir de mesures au diffractomètre à l'aide de la radiation Ka du Mo.

Les résultats de diffraction en mode d'illumination parallèle, illustrés à la figure 4.40, montrent que la réflexion (513) est relativement intense. Cette observation confirme les résultats obtenus par Isobe (1992) et Tang *et al.* (1994). En effet, tel qu'illustré à la figure 4.41, la relation angulaire entre les plans (200) et (513) permet d'expliquer ce phénomène. Dans la structure orthorhombique du Fe₂Al₅ (a=7,675, b=6,403 et c=4,203 selon la fiche I.C.D.D.), l'angle interplanaire (ϕ) entre (200) et (513) est de 48,279°. Dans le cas de la radiation Cu K α , l'angle de Bragg (θ) pour le plan (513) est de 49,041°. Donc, tel qu'illustré à la figure 4.41, pour un angle d'élévation de la source de 0,5° (γ), l'angle de Bragg du plan (513) est respecté lorsque le plan (200) est parallèle à la surface du substrat.

Ainsi, une augmentation de l'intensité du pic (513) indique une quantité plus grande de cristaux orientés avec les plans (200) parallèles à la surface de l'acier.

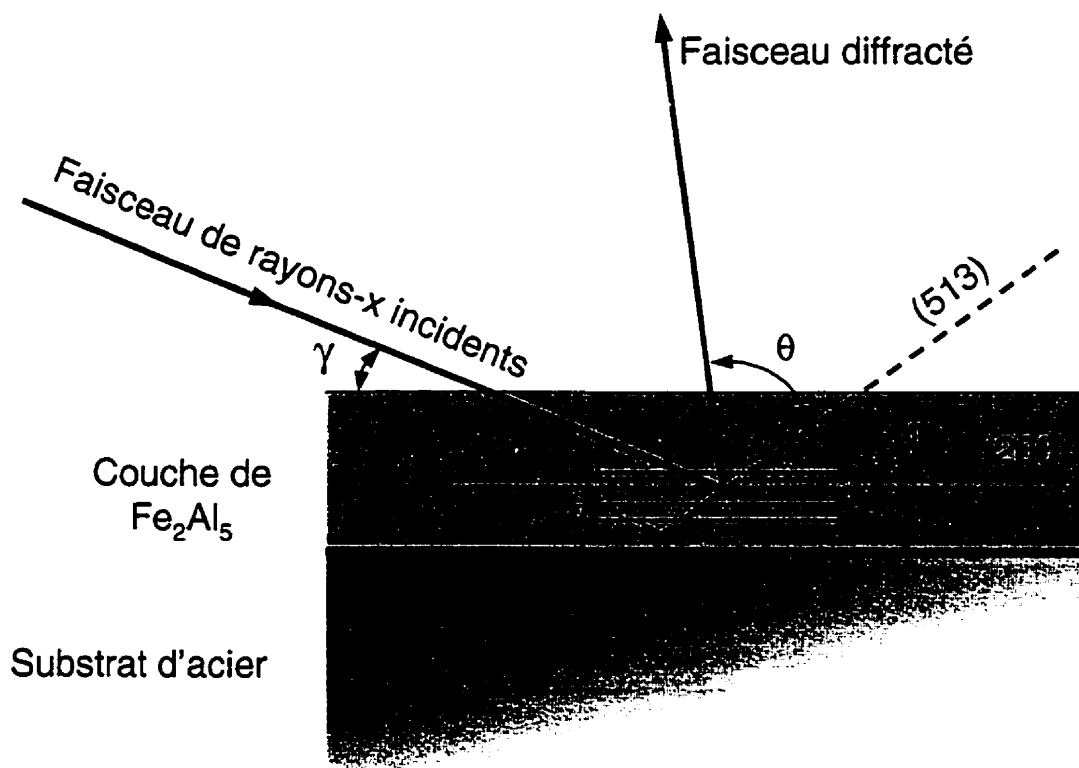


Figure 4.41 : Configuration en mode d'illumination parallèle et relation angulaire entre le faisceau incident et les plans (200) et (513); γ représente l'angle d'incidence, θ est l'angle de Bragg et ϕ l'angle entre les plans (200) et (513).

Les clichés annulaires de diffraction électronique obtenus en MET sur des répliques d'extraction de la couche d'interface permettent de déterminer la texture cristallographique de celle-ci (voir figure 4.36). L'indexation des clichés correspond à la structure cristalline de Fe_2Al_5 . Contrairement aux résultats de McDevitt *et al.* (1997) et Morimoto *et al.* (1997), les anneaux de diffraction de FeAl_3 ne sont pas observés. Les clichés annulaires présentent un anneau très intense qui correspond au plan (002). Les images en champ sombre générées à partir de cet anneau ont permis de révéler les colonies

de grains d'orientations cristallographiques identiques. Tout comme dans le cas de la diffraction des rayons-x, l'observation de l'anneau (002) intense indique que les plans (200) sont parallèles à la surface du substrat.

D'autre part, l'intensité du pic (513) (et conséquemment la quantité de plans (200) parallèles à la surface de l'acier) est plus grande pour les échantillons produits dans le bain de 0,13% Al que pour ceux produits dans les bains plus riche en Al. Deux causes possibles peuvent expliquer ce phénomène : (1) l'absorption des rayons-x Cu $K\alpha$ dans une couche de Fe_2Al_5 épaisse, ou (2) les couches épaisses qui contiennent une fraction volumique moins importante de grains d'orientation cristallographique préférentielle (avec les plans (200) parallèles à la surface de l'acier).

Tel que mentionné précédemment, les observations en champ sombre (figure 4.36) ont révélé que les grains de la sous-couche supérieure (en contact avec le zinc) forment des colonies de grains d'orientations cristallographiques similaires. Cette observation appuie la deuxième hypothèse mentionnée plus haut. Puisque la couche d'interface produite dans des bains de 0,16 ou 0,18% Al est composée de deux sous-couches, la sous-couche supérieure est constituée de colonies de grains d'orientations similaires où les plans (200) sont parallèles à la surface du substrat. La présence de la sous-couche inférieure, orientée aléatoirement, diminue l'importance relative de ces colonies sur le signal obtenu par diffraction des rayons-x. Ces colonies sont aussi observées dans les couches produites dans le bain de 0,13% Al. Dans ce cas, la proportion de grains ayant les plans (200) parallèles à la surface du substrat est plus grande; ce qui semble indiquer que la sous-couche sans orientation préférentielle est moins importante.

Cette observation soutient le mécanisme de croissance de la couche d'interface proposé précédemment (voir page 167). Toutefois, les images en champ sombre générées à partir des échantillons produits à 0,13% Al n'ont pas permis de localiser les colonies dans la couche d'interface. Il n'est pas possible d'affirmer que ces colonies soient en contact avec

le zinc. Le mécanisme de croissance de la couche sera présenté plus en détail dans le chapitre suivant.

La technique d'imagerie PEELS a été utilisée pour générer les cartes chimiques représentées aux figures 4.42 et 4.43. Les coupes transversales préparées par ultramicrotomie des échantillons produits dans les bains de 0,18, 0,16 et 0,13% Al ont été observées. Un enrichissement en Al est observé à l'interface entre le fer et le zinc pour les trois compositions de bain. Tel que présenté dans les sections précédentes, l'épaisseur de la couche riche en aluminium augmente en fonction de la teneur en Al du bain. Les épaisseurs moyennes, mesurées à partir de la figure 4.44, sont de 150, 80 et 20 nm pour les bains de 0,18, 0,16 et 0,13% Al respectivement. L'épaisseur relativement faible (<20 nm) de la couche produite dans le bain de 0,13% Al a limité grandement la qualité du signal PEELS obtenu dans les conditions d'observation utilisées. En effet, la convolution des signaux du Fe du substrat et des intermétalliques Fe/Zn augmente les quantités de Fe et de Zn observées dans la couche. Le résultat est un rapport Fe/Al plus élevé que celui de Fe_2Al_5 (voir figure 4.43).

La composition de la couche d'interface correspond au Fe_2Al_5 , tel qu'illustré par l'image du rapport Fe/Al. Les moyennes des points contenus dans les couches d'interface sont présentées au tableau suivant :

Tableau 4.5 : Composition chimique moyenne des couches d'interface

Conditions	Fe (% at.)	Al (% at.)	Zn (% at.)	Rapport atomique Fe/Al
Bain : 0,18% Al Immersion : 6 s.	22,94±0,15 (32,46±0,21)*	61,78±0,30 (42,23±0,21)	15,28±0,42 (25,31±0,69)	0,3713±0,0042
Bain : 0,16% Al Immersion : 6 s.	26,77±0,48 (36,07±0,65)	55,64±1,58 (36,21±1,03)	17,58±1,35 (27,72±2,13)	0,4811±0,0223
Bain : 0,13% Al Immersion : 6 s.	26,90±1,32 (37,66±1,85)	59,70±13,44 (40,37±9,09)	13,41±4,70 (21,97±7,70)	0,4505±0,1235
*% poids entre parenthèses				

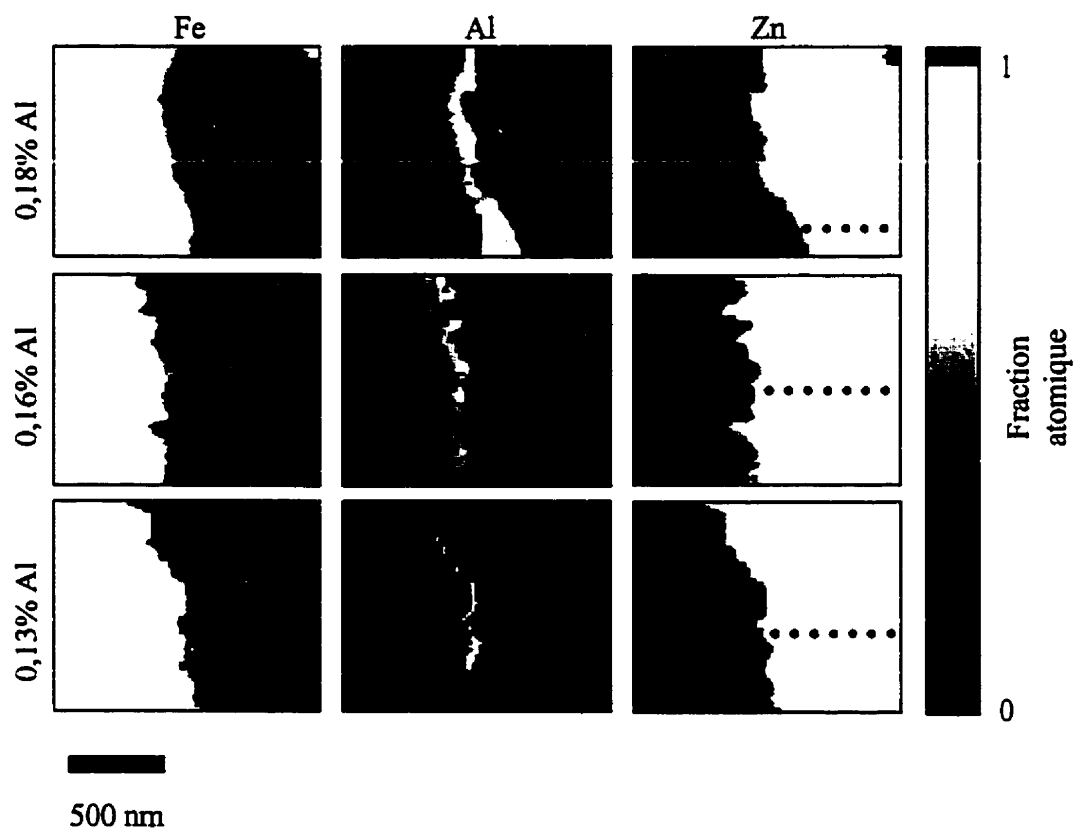


Figure 4.42 : Cartes de distribution du Fe, Al et Zn dans la région de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

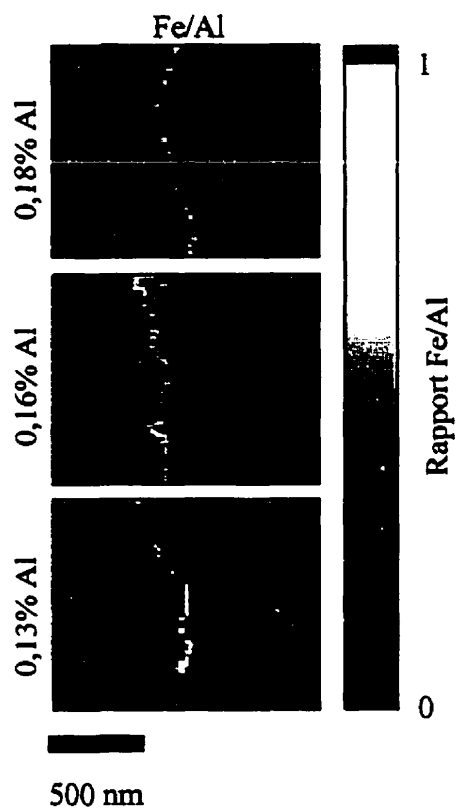
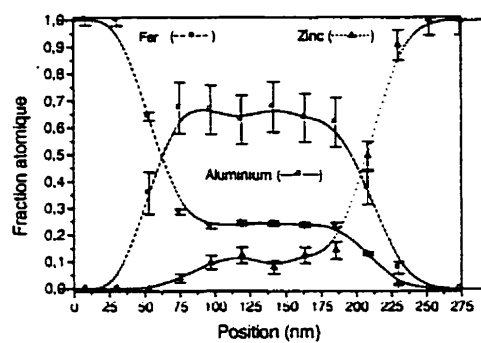
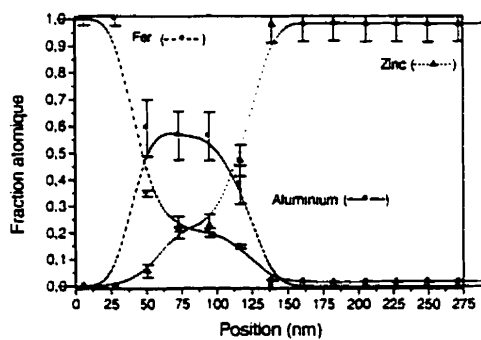


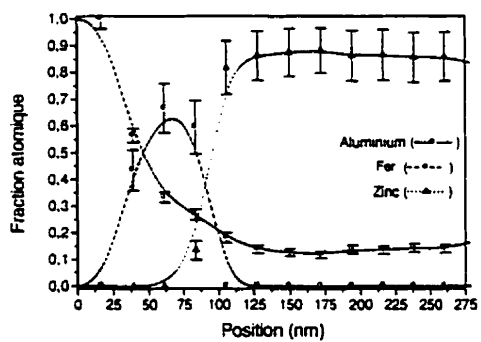
Figure 4.43 : Cartes de la distribution du rapport Fe/Al dans la région de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.44 : Profils de composition chimique de l'interface des revêtements galvanisés. – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes – Bains : (a) 0,18, (b) 0,16, et (c) 0,13 % Al.

Les teneurs moyennes en Zn de la couche d'interface sont beaucoup plus grandes que celles rapportées dans la littérature (25% au lieu de 10% poids). Toutefois, il faut préciser que la composition moyenne a été calculée sur environ 300 points qui peuvent provenir du cœur des grains de la couche ou des joints de grains de la couche. Cependant, les points situés aux frontières de la couche ont été exclus afin d'éviter des phénomènes de convolution avec les phases adjacentes à la couche d'interface. Dans le cas de l'échantillon produit dans un bain de 0,13% Al, la faible épaisseur de la couche a réduit significativement le nombre de points utilisés pour faire la moyenne (environ 100).

D'autre part, le profil de concentration en Zn illustré à la figure 4.44a montre des concentrations en Zn beaucoup plus faibles (19,43% poids) que la valeur moyenne calculée pour la totalité de la couche Fe/Al de l'échantillon provenant du bain de 0,18% Al (25,31% poids – voir tableau 4.5). Dans ce cas particulier, le profil a été généré à partir d'une ligne de l'image 4.42 située au cœur d'un grain de la couche riche en Al (voir les indications sur la figure). Cette observation confirme l'enrichissement important en Zn aux joints de grains ou dans les interstices entre les grains de la couche d'interface.

Les répliques d'extraction de la couche d'interface ont été caractérisées en microscopie en transmission à l'aide de la spectrométrie des rayons-x (EDS). La composition chimique des grains de la couche a été déterminée dans les zones de petits et de gros grains. Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus pour l'échantillon produit dans le bain de 0,18% Al. Afin de réaliser les corrections pour les effets d'absorption et de fluorescence des rayons-x, l'épaisseur de la réplique dans les régions analysées a été estimée à partir des coupes ultramicrotomiques (figure 4.42). Toutefois, l'erreur associée à cette estimation se transmet directement aux résultats obtenus. Le tableau 4.6 montre la transmission, dans la composition chimique, d'une erreur de 50% sur la valeur de l'épaisseur. Malgré cette possibilité d'erreur, il semble, à la lumière de cette hypothèse, que les régions de petits grains contiennent moins de Zn que les régions de gros grains. Dans les deux cas, la teneur en Zn mesurée dans la couche d'interface (14,65% poids) est inférieure à celle évaluée en

cartographie PEELS (25,31% poids). Cet écart peut provenir de trois sources : (1) une mauvaise correction pour l'absorption et la fluorescence (une sous-estimation de l'épaisseur conduit à une sous-estimation de la teneur en Zn), (2) la dissolution des zones riches en zinc aux joints de grains (ou aux interstices) de la couche d'interface par les solutions de préparation des répliques d'extraction ou, (3) un problème de quantification des données PEELS.

Ces trois sources peuvent être effectives en même temps. En effet, la morphologie de la couche d'interface, telle qu'illustrée à la figure 4.31, montre une structure de grains allongés ayant des espaces plus ou moins importants entre eux. La dissolution de la couche riche en zinc a révélé cette structure. Conséquemment, il est possible que les interstices entre les cristaux de Fe_2Al_5 soient comblés de zinc. D'autre part, l'épaisseur réelle des régions analysées sur les répliques d'extraction est pratiquement impossible à mesurer directement. Ainsi, l'évaluation de la composition chimique sera toujours affectée par l'erreur d'estimation.

Tableau 4.6 : Composition chimique des grains de la couche d'interface mesurée par spectrométrie EDS en MET.

Échantillon	Région	Composition chimique (% poids)		
		Sans Correction	Avec Corrections	Avec Corrections*
0,18% Al – 3,5 s. – ULC	Gros grains (300 nm)	Al : 52,64±0,32 Fe : 34,36±0,64 Zn : 13,00±0,50	Al : 46,32±0,37 Fe : 39,03±0,72 Zn : 14,65±0,57	Al : 42,59±0,39 Fe : 41,80±0,76 Zn : 15,60±0,61
	Petits grains (100 nm)	Al : 57,41±0,40 Fe : 34,53±0,55 Zn : 8,06±0,83	Al : 55,90±0,63 Fe : 35,85±0,56 Zn : 8,36±0,86	Al : 54,94±0,45 Fe : 36,55±0,57 Zn : 8,51±0,88
	Cœur de la couche <i>PEELS</i>	Al : 45,60±1,74 Fe : 34,97±0,69 Zn : 19,43±4,27	n/a	n/a
McDevitt <i>et al.</i> (1997) 0,20% Al – 3,5 s. $T_{\text{bain}} = 470^\circ\text{C}$	Vue générale <i>Réplique d'extraction</i>	n/a	Al : 52,4±4,2 Fe : 37,9±0,8 Zn : 9,6±1,3	n/a

*Note : Corrections d'absorption et de fluorescence appliquées pour des épaisseurs 50% plus grande (450 et 150 nm).

Finalement, la quantification des spectres PEELS peut poser certains problèmes qui occasionnent des erreurs. Le principal problème est la diffusion multiple (« Plural scattering ») associée à des épaisseurs relativement grandes ($t/\lambda > 0,5$). Afin de limiter les problèmes associés aux collisions multiples, les échantillons présentés aux figures précédentes ont des épaisseurs relatives (t/λ) identiques. De plus, l'épaisseur relative acceptable a été fixée à environ 1,5. Les standards de quantification utilisés ont la même épaisseur relative.

Ainsi donc, l'écart de composition observé entre les résultats obtenus en PEELS et en EDS s'explique par le mode différent de préparation des échantillons (dissolution des régions riches en zinc) et par l'incapacité de mesurer précisément (à moins de 50 nm près) l'épaisseur de la région analysée sur les répliques d'extraction. En conséquence, la teneur moyenne en Zn dans la couche d'interface est surestimée à l'aide de la technique PEELS/Ultramicrotomie et sous-estimée à l'aide de la technique EDS/Réplique d'extraction. Toutefois, les teneurs mesurées au cœur des grains par la technique PEELS sont certainement les plus précises (les moins affectées par les aberrations des différentes techniques).

Récemment, McDevitt *et al.* (1997) ont rapporté une teneur en Zn d'environ 11,6 % poids au cœur des grains de Fe_2Al_5 (voir tableau 2.4). Dans ce cas, la composition chimique a été mesurée, par EDS au MET, pour une quinzaine de grains sur une lame mince préparée par amincissement ionique. Les auteurs ne font aucune mention de la méthode de mesure d'épaisseur pour appliquer les corrections d'absorption et de fluorescence. D'autre part, la composition générale de la couche d'interface (telle que mesurée sur une réplique d'extraction) est située entre les compositions d'équilibre entre Fe_2Al_5 et FeAl_3 (voir tableau 4.6). Ils ont, en effet, montré l'existence de ces deux phases dans les conditions qu'ils ont étudiées. De plus, ils ont observé un enrichissement en Zn (jusqu'à 25% poids) aux joints de grains de la couche d'interface. Ces enrichissements correspondent à ceux décrits précédemment.

Tang *et al.* (1994) ont observé une très faible teneur en Zn (2,1 % poids) dans le Fe_2Al_5 après 3 secondes d'immersion dans un bain de 0,19% Al. Ils ont aussi rapporté une augmentation de la teneur en Zn en fonction du temps d'immersion. Toutefois, la technique analytique qu'ils ont utilisée est douteuse. En effet, ils ont mesuré la teneur en Zn par EDS au MEB directement sur la couche en vue plane. Or, dans cette configuration, le volume d'interaction des électrons couvre à la fois la couche d'interface et le substrat d'acier.

D'autre part, Perrot *et al.*, dans leur étude de l'équilibre Fe-Zn-Al, ont rapporté la présence de la phase Fe_2Al_5 à l'état métastable (immersion de 30 minutes) qui contenait 22,87 % poids Zn. Ils ont observé une réduction de la teneur en Zn de la phase lorsque l'équilibre est atteint (immersion de plus de 1000 heures). Ils ont proposé un mécanisme de formation de la phase $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{-Zn}_x$ qui passerait par une étape transitoire métastable de formation d'une phase ternaire (ZnFeAl_3). La composition mesurée par PEELS se situe entre ces deux compositions (voir tableaux 2.1 et 4.6). La phase constituant la couche d'interface produite dans un bain de 0,18% Al après seulement 6 secondes d'immersion est certainement dans un état relativement métastable (en comparaison à un échantillon stabilisé pendant 1000 heures à 465°C). L'un des principaux effets de la solidification rapide et d'une grande métastabilité est l'augmentation des limites de solubilité à l'état solide (Koch, 1988).

Revêtements produits dans des bains de 0,12 et 0,10% Al

Dans ces conditions, l'existence d'une couche d'interface, riche en aluminium, est souvent mise en doute. La présence d'intermétalliques Fe/Zn à l'interface du revêtement amène souvent à la conclusion que la couche est absente. Toutefois, un minimum d'inhibition est observée dans ces conditions.

Deux types d'intermétalliques Fe/Zn peuvent être observés dans ces conditions : les zones alliées localement (ZAL) et les grains de ζ et δ_1 . Les ZAL conduisent à la formation de discontinuités dans la couche d'interface alors que les autres intermétalliques semblent créer une rugosité à la surface de celle-ci.

À cause de sa faible épaisseur, la nature de la couche d'interface produite dans ces conditions n'a pu être déterminée par les différentes techniques décrites précédemment (diffraction des rayons-x, PEELS, MET, EDS, etc.). Dans ce contexte, la spectroscopie des électrons Auger a été mise à contribution. Cette technique est dédiée à l'analyse de surface. Elle permet la caractérisation des premières couches atomiques à la surface d'un échantillon. Toutefois, l'information récoltée est difficilement quantifiable. Pour cette raison, les prochaines pages présenteront les résultats obtenus par spectrométrie des électrons Auger sur les échantillons produits dans les bains de 0,12 et 0,10% Al en comparaison à ceux produits dans les bains de 0,13 et 0,16%. La comparaison est réalisée sur l'intensité des discontinuités du Fe, Zn et Al.

Les figures 4.45 et 4.46 illustrent les spectres Auger obtenus à partir des échantillons produits dans les bains de 0,16 et 0,13% Al. La surface de la couche d'interface a été révélée à l'aide de la dissolution sélective à l'acide nitrique fumant. La surface a été alors conditionnée dans le microscope Auger à l'aide d'un décapage ionique de 2 minutes. Les spectres montrent les pics caractéristiques de Fe, Zn et Al. De plus, les pics de O et C sont visibles. Ils sont probablement associés à la contamination de la surface lors de la préparation des échantillons.

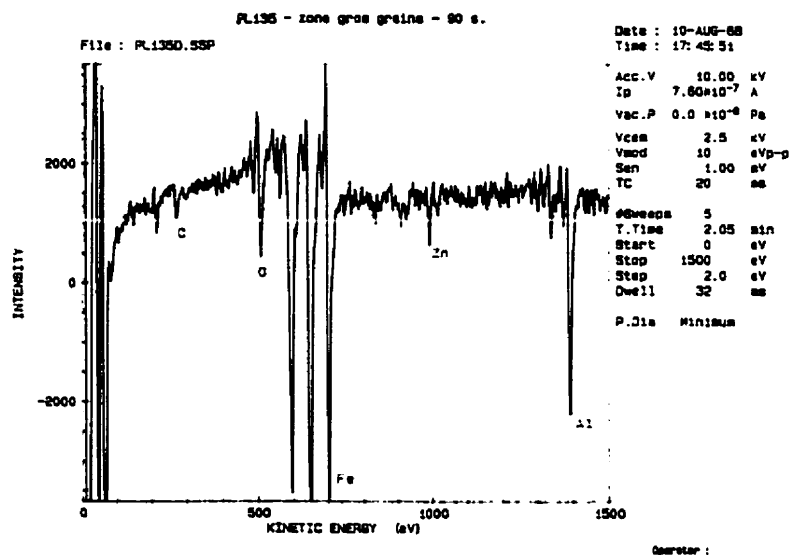


Figure 4.45 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,16% Al – Substrat : IF-Ti/Nb – Immersion : 1 seconde.

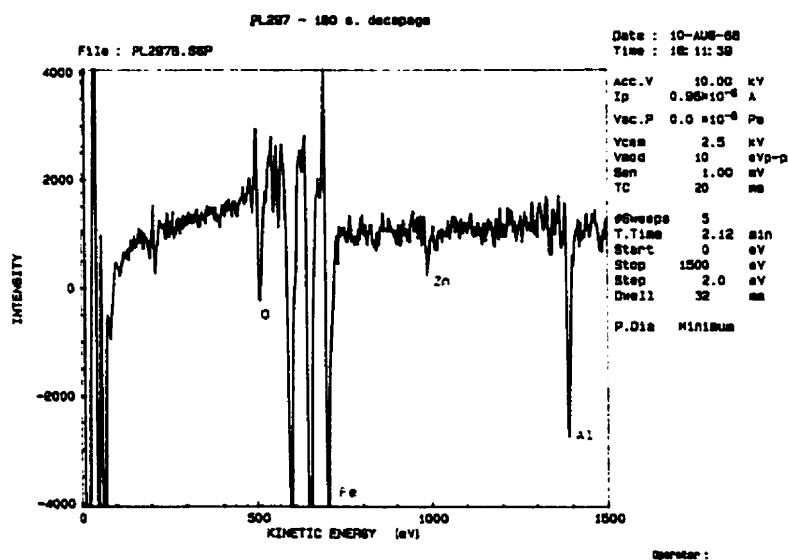


Figure 4.46 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé. – Bain : 0,13% Al – Substrat : IF-Ti/Nb – Immersion : 6 secondes.

Dans les deux cas, les intensités relatives de Fe, Zn et Al sont équivalentes (Al=75%Fe et Zn=20%Fe).

Les figures 4.47, 4.48 et 4.49 illustrent les spectres Auger de la couche d'interface après dissolution sélective, avant et après décapage ionique, de l'échantillon produit dans le bain de 0,12% Al. Avant décapage, le pic d'oxygène est très important. De plus, un pic d'azote est visible. Celui-ci est probablement associé à des résidus de la dissolution sélective au HNO_3 . Les pics de Fe, Zn et Al sont bien visibles. Après un décapage de 10 secondes, les pics de carbone et d'azote sont disparus. Ceci est l'indication que la couche de contamination et de résidus a été éliminée. Les intensités relatives des pics Fe, Zn et Al (Al=75%Fe et Zn=20%Fe) correspondent alors à celles des échantillons témoins (figures 4.45 et 4.46). Après 40 secondes de décapage, le pic de zinc est disparu et l'intensité du pic d'aluminium ne représente plus que 20% de celle du fer. Le temps de décapage nécessaire à l'élimination du signal d'aluminium est proportionnel à l'épaisseur de la couche. Le taux de décapage calibré sur une couche de silice à la surface du silicium est de 10 nm/min. En première approximation, si le taux de décapage de la couche d'interface est similaire, celle-ci devrait mesurer un peu plus de 7 nm. De plus, il est à noter que le pic de zinc n'est plus visible après 40 secondes de décapage bien que le pic de Al est toujours présent. D'ailleurs, le rapport d'intensité du pic de Al diminue à 20%Fe. Ces observations suggèrent que, après 40 secondes de décapage, la couche riche en Al ait une composition différente de celle des échantillons témoins. L'intensité élevée du pic de Fe et l'absence de Zn pourraient être associées à trois causes : (a) décapage préférentiel du Zn et de Al, (b) une couche discontinue ou très mince (<1 nm) dans la région analysée et/ou (c) la présence de la phase FeAl. Des travaux de caractérisation détaillés devraient être entrepris afin de confirmer la présence de cette phase. Or, McDevitt et Meshii (1998) ont observé la présence de la phase FeAl ordonnée entre l'acier et la phase Fe_2Al_5 dans des revêtements produits à partir d'un bain de 0,14% Al et d'un acier IF-Ti/Nb.

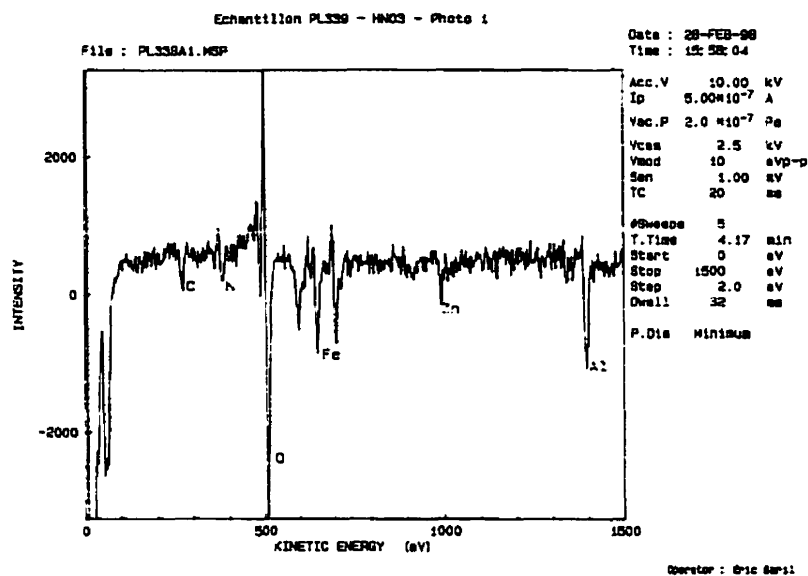


Figure 4.47 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé avant décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

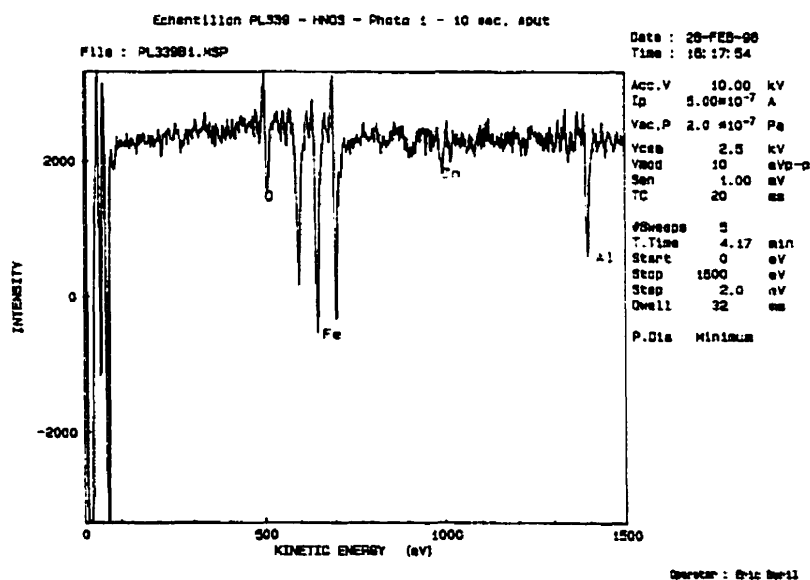


Figure 4.48 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après 10 secondes de décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

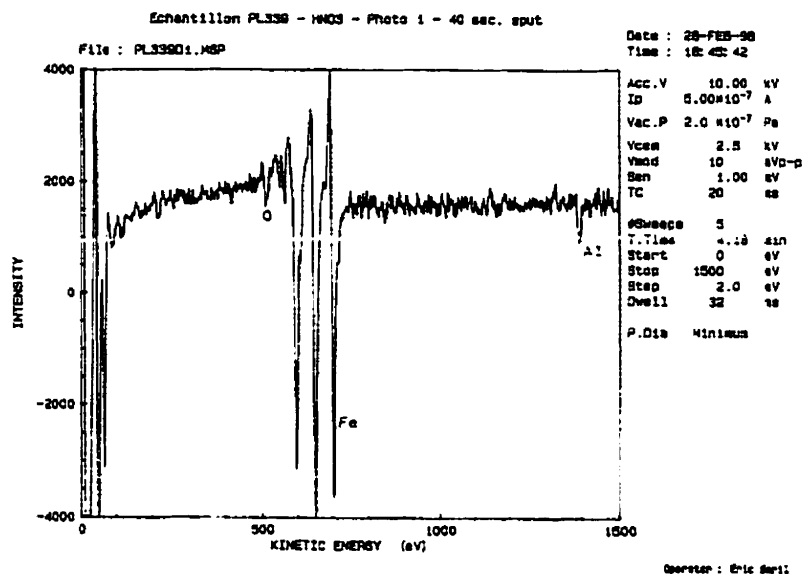


Figure 4.49 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après 40 secondes de décapage. – Bain : 0,12% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

Les figures 4.50 et 4.51 montrent les résultats obtenus pour l'échantillon produit dans le bain de 0,10% Al. Le spectre avant décapage montre clairement les pics de fer et d'aluminium. Le pic de Zn n'est pas visible. L'intensité relative du pic de Al (Al=50%Fe) est inférieure à celle des échantillons témoins. De nouveau, l'augmentation de l'intensité du Fe pourrait être associée aux causes citées précédemment. Donc, la composition chimique de la couche d'interface pourrait être différente de celle des échantillons témoins. Toutefois, la présence d'un pic important d'oxygène empêche l'analyse de la surface de la couche d'interface. Après un décapage de 10 secondes, le pic d'aluminium est pratiquement disparu. Dans ce cas, la couche d'interface serait d'environ 2 nm.

Ces résultats confirment la présence d'une couche riche en aluminium à l'interface des revêtements galvanisés dans des bains de 0,10 et 0,12% Al. Dans ces conditions, la couche est discontinue principalement dans les régions des joints de grains du substrat. Ces régions correspondent aux sites de germination des ZAL.

La nature exacte de la couche d'interface ne peut être déterminée à l'aide de cette technique. Toutefois, les résultats montrent que la couche d'interface formée dans les bains à faible teneur en Al est probablement constituée d'un intermétallique Fe/Al d'une composition très similaire au Fe_2Al_5 dans le cas de l'échantillon produit dans le bain de 0,12% Al. Toutefois, les analyses Auger ont montré la présence d'une phase de composition chimique différente (sans Zn et avec plus de Fe) dans les revêtements produits à 0,12 et 0,10% Al. Cette phase pourrait être du FeAl. Cette hypothèse reste à être confirmée par des travaux de caractérisation détaillés.

Cette conclusion va à l'encontre du modèle proposé par Leprêtre *et al.* (1998). En effet, ces auteurs proposent un modèle basé sur les parcours de diffusion dans le diagramme d'équilibre ternaire à 460°C et qui prévoit l'inhibition des réactions Fe/Zn par la formation d'une couche dense de δ_1 à l'interface du revêtement. La morphologie de la phase qu'ils ont identifiée à du δ_1 correspond à la phase qui a été analysée par microscopie Auger. Puisque la phase δ_1 a une teneur non négligeable en Zn (plus de 85%), les spectres Auger devraient montrer un pic important de Zn.

Le tableau 4.7 résume l'ensemble des observations réalisées qui concernent les caractérisations morphologique, cristallographique et chimique de la couche d'interface.

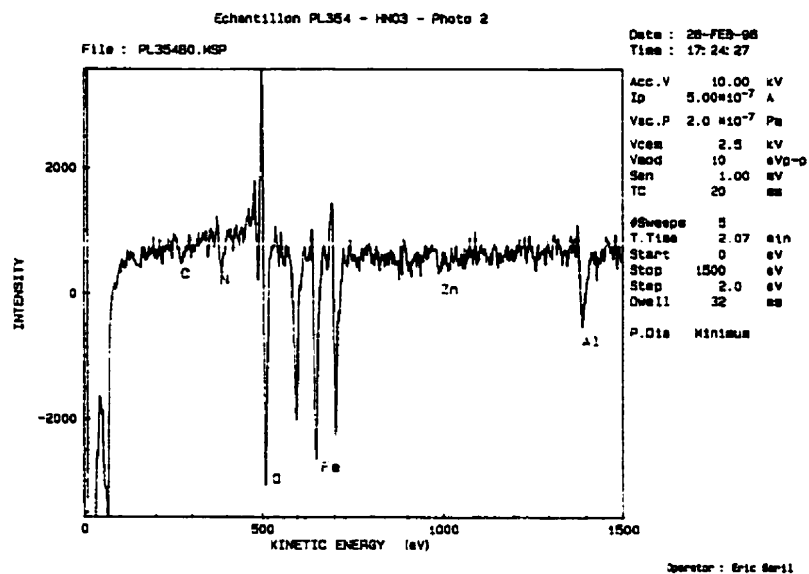


Figure 4.50 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé avant décapage. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

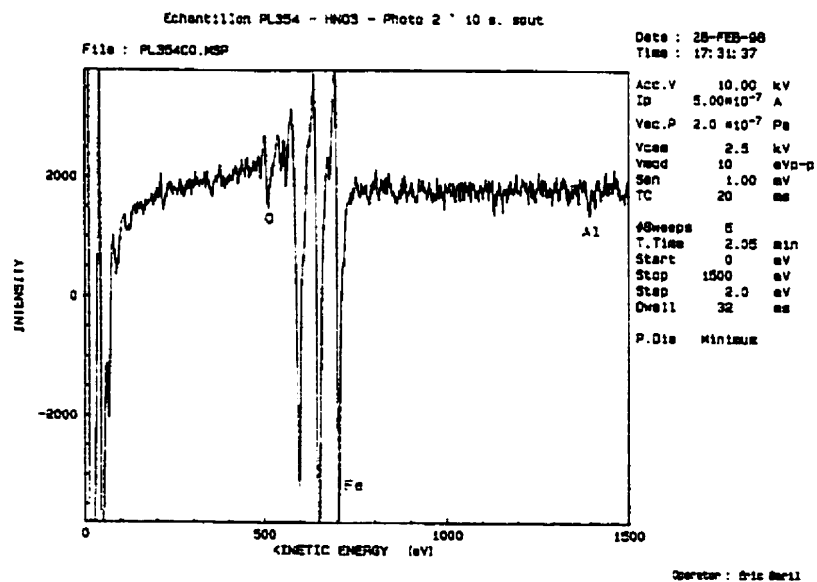


Figure 4.51 : Spectre Auger de la surface de la couche d'interface d'un revêtement galvanisé après décapage. – Bain : 0,10% Al – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes.

Tableau 4.7 : Résumé des observations sur la morphologie, la cristallographie et la composition chimique de la couche d'interface.

Al (% poids)	Observations
0,10	Composée d'une phase Fe/Al sans Zn (Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ ou $FeAl$ n'a pu être confirmé) Morphologie avec alternance de zones rugueuses, zones planes et discontinuités Nombre de discontinuités (NC) \nearrow lorsque le temps \nearrow $NC_{IF-TiNb} > NC_{IF-Ti} > NC_{ULC}$
0,12	Composée de deux phases Fe/Al Surface de la couche contient Fe, Al et Zn (Fe_2Al_5 ou $FeAl_3$ n'a pu être confirmé) Couche, après décapage, contient Fe et Al seulement ($FeAl$ n'a pu être confirmé) Morphologie avec alternance de zones rugueuses, zones planes et discontinuités NC \nearrow lorsque le temps \nearrow (NC < que 0,10% Al) $NC_{IF-TiNb} > NC_{IF-Ti} > NC_{ULC}$
0,13	Composée principalement de Fe_2Al_5 (aucune trace de $FeAl_3$) Morphologie avec alternance de zones rugueuses et planes Colonie de grains d'orientations cristallographiques similaires Plans (200) des grains de la couche supérieure parallèles à la surface du substrat Aucun effet du temps ni du substrat sur la morphologie
0,16	Composée principalement de Fe_2Al_5 (aucune trace de $FeAl_3$) Teneur en Zn du Fe_2Al_5 de l'ordre de 20% poids (aucun effet du temps n'a pu être observé) Composée de deux sous-couches Couche inférieure composée de grains équiaxes de petite taille (<20 nm) Couche supérieure ayant deux types de morphologie liées à l'orientation de αFe Type 1 : Grains allongés formés de facettes (>500 nm) Type 2 : Grains équiaxes (20-100 nm) – couverture moins complète que 0,18% Al Colonie de grains d'orientations cristallographiques similaires Plans (200) des grains de la couche supérieure parallèles à la surface du substrat Aucun effet du temps ni du substrat sur la morphologie
0,18	Composée principalement de Fe_2Al_5 (aucune trace de $FeAl_3$) Teneur en Zn du Fe_2Al_5 de l'ordre de 20% poids (aucun effet du temps n'a pu être observé) Composée de deux sous-couches Couche inférieure composée de grains équiaxes de petite taille (<20 nm) Couche supérieure ayant deux types de morphologie liées à l'orientation de αFe Type 1 : Grains allongés formés de facettes (>500 nm) Type 2 : Grains équiaxes (20-100 nm) Colonie de grains d'orientations cristallographiques similaires Plans (200) des grains de la couche supérieure parallèles à la surface du substrat Aucun effet du temps ni du substrat sur la morphologie

4.3 Évolution de la microstructure des revêtements lors du recuit d'alliage

Le comportement des aciers ULC, IF-Ti et IF-Ti/Nb utilisés dans le cadre de ce doctorat a été étudié en détail dans le cadre de la maîtrise d'Éric Boutin (1997). En effet, l'un des objectifs de ce travail était d'étudier l'évolution de la microstructure lors du recuit d'alliage. À titre d'introduction à cette section, il est souhaitable de revoir certaines des observations réalisées dans le cadre de cette maîtrise. Le lecteur est invité à consulter le mémoire d'Éric Boutin pour obtenir plus de détails.

Le comportement des aciers lors du recuit d'alliage (« Galvanneal ») peut être résumé aisément à l'aide des diagrammes « teneur en Fe-temps-température » (Fe-T-T) illustrés aux figures 4.52 et 4.53. Ces courbes représentent les conditions nécessaires afin d'obtenir un revêtement allié ayant une teneur en Fe entre 8,5 et 11% poids. Ainsi, les conditions de temps et température (de recuit) au-dessus des courbes conduisent à la production d'un revêtement qui contient plus de 11% poids Fe et celles en-dessous des courbes donnent moins de 8,5 % poids Fe dans les revêtements. Ces courbes constituent un excellent moyen de visualiser l'effet de la nuance d'acier et la teneur en Al du bain sur la cinétique d'alliage des revêtements pendant le recuit.

Les courbes de la figure 4.52 montrent l'effet important de la teneur en Al du bain sur la cinétique des réactions Fe/Zn lors du recuit. En effet, lorsque la teneur du bain est supérieure au seuil de l'inhibition complète des réactions dans le bain (0,15% poids, tel qu'identifié dans les sections précédents), le temps nécessaire pour obtenir la teneur en Fe optimale est significativement supérieur à celui nécessaire en-dessous du seuil d'inhibition. La figure 4.53 indique que ce comportement existe pour toutes les températures de recuit et les nuances d'acier. De plus, la figure 4.53 permet d'illustrer l'effet de la nuance d'acier. Ainsi, l'acier ULC est le moins réactif (celui qui nécessite le plus de puissance pour obtenir un revêtement optimal), alors que l'acier IF-Ti/Nb est le plus réactif et que le IF-Ti montre un comportement intermédiaire.

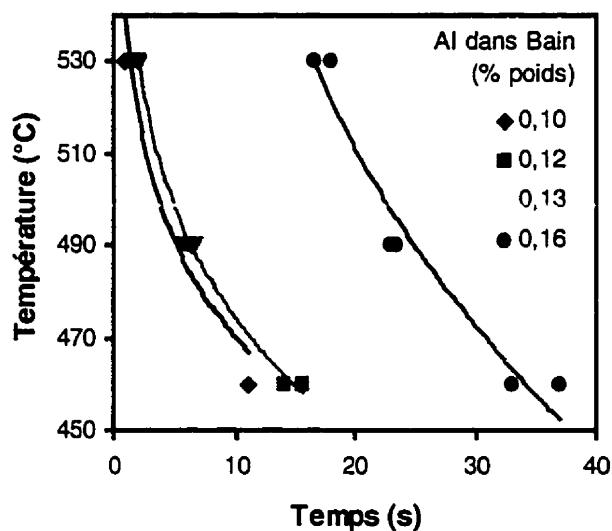


Figure 4.52 : Effet de la teneur en Al du bain sur le diagramme (Fe-T-T) pour obtenir entre 8,5 et 11% Fe dans les revêtements galvanisés-alliés sur l'acier ULC.

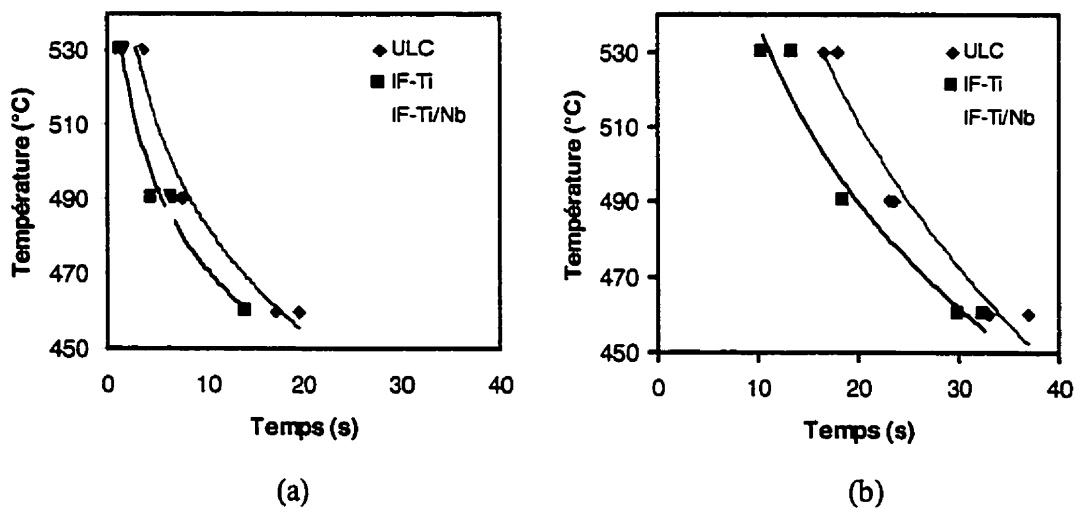


Figure 4.53 : Effet de la nuance d'acier sur les diagrammes (Fe-T-T) pour obtenir entre 8,5 et 11% Fe dans les revêtements galvanisés-alliés à partir d'un bain de (a) 0,13 et (b) 0,16% poids en Al.

De plus, lorsque la teneur en Al du bain est supérieure à 0,15% poids (figure 4.53b), l'effet du substrat est beaucoup plus marqué que dans le cas de teneurs en Al inférieures à ce seuil (figure 4.53a). Ainsi, le temps nécessaire au recuit optimum pour l'acier IF-Ti/Nb n'augmente que de 2 fois lorsqu'un bain de 0,16% est utilisé au lieu de celui de 0,13% Al. En comparaison, dans le cas des aciers IF-Ti et ULC, ce temps augmente de 3 et 4 fois respectivement.

Le niveau relatif de réactivité des trois aciers étudiés suit exactement celui qui a été décrit dans le cas de la formation des ZAL lors de la galvanisation dans un bain de 0,10% Al (voir section 4.2.1.1). Donc, il semble que la réactivité lors du recuit d'alliage soit contrôlée par les mêmes variables que le mécanisme de formation des ZAL. La présence de carbone libre et/ou d'une texture cristallographique prononcée semble donc augmenter le temps nécessaire pour l'obtention du niveau optimal de Fe dans le revêtement. De plus, l'impact de ces deux conditions dépend directement du niveau d'aluminium dans le bain. Les teneurs en Al supérieures à 0,15% poids semblent réduire significativement la réactivité des aciers moins susceptibles à la formation des ZAL. Cette observation conduit à proposer que les ZAL ont un rôle important à jouer dans l'évolution de la microstructure des revêtements lorsque la teneur en Al du bain est supérieure au seuil d'inhibition complète. D'autre part, le rôle des ZAL serait moins important lorsque la teneur en Al est inférieure au seuil.

La caractérisation de la microstructure des revêtements réalisée par Boutin (1997) a permis de confirmer le rôle important joué par les ZAL sur le développement de la microstructure. Le tableau 4.8 résume l'ensemble des observations réalisées par Boutin sur des revêtements après des recuits partiels de durées variables. Les observations ont été quantifiées sous différentes classes de morphologies soient : (1) ZAL, (2) ZAL coalescées, (3) ζ et δ , (4) zinc et (5) discontinuités (ou cratères).

Tableau 4.8 : Microstructure des revêtements partiellement recuits (Boutin, 1997).

Conditions				Proportion de l'interface Fe/Zn couverte					
Al Bain (%)	Acier	Recuit		ZAL (%)	ZAL coal (%)	$\zeta + \delta_1$ (%)	η (%)	cratères (%)	Fe (%)
		Temps (s)	Temp. (°C)						
0,16	ULC	4	460	0,0	0,0	77,0	23,0	0,0	1,2
		7,5	475	0,0	0,0	94,6	5,4	0,0	1,4
		14	485	12,0	63,7	1,0	0,0	23,3	3,7
		23	477	3,2	82,3	8,6	0,0	5,9	7,7
	IF Ti	4,5	455	2,1	0	75,4	22,5	0,0	1,4
		7,5	446	13,6	42,4	0,8	23,2	0,0	1,9
		6,5	445	18,0	38,1	17,1	26,9	0,0	1,4
	IF Ti/Nb	3,5	473	1,1	92,6	4,8	0,0	1,6	7,2
		11	475	0,0	93,0	0,0	0,0	7,0	9,3
		6,5	460	5,6	86,1	8,3	0,0	0,0	6,4
0,13	ULC	2,5	459	1,0	0,0	22,3	76,7	0,0	0,3
		4	477	42,2	20,8	11,1	25,9	0,0	3,1
		14	436	0,0	94,5	0,0	0,0	5,5	9,1
	IF Ti	4	462	7,5	76,9	13,5	2,1	0,0	4,0
		3	482	8,5	71,2	18,0	2,3	0,0	7,6
	IF Ti/Nb	1	426	5,3	0,0	47,2	47,5	0,0	0,5
		13	437	15,3	52,1	10,4	22,5	0,0	4,5
		4,5	490	3,1	93,5	2,7	0,0	0,7	8,3

Les observations du tableau 4.8 peuvent être simplement résumées comme suit :

- 1) Les ZAL apparaissent plus rapidement sur les aciers IF que sur l'acier ULC;
- 2) Les ZAL apparaissent plus rapidement dans les revêtements produits dans un bain de 0,13% que dans celui de 0,16% poids d'aluminium;
- 3) L'alliage semble se produire par germination, croissance et coalescence des ZAL;

- 4) Dans le cas de l'acier ULC et des revêtements produits dans le bain de 0,16% Al, la croissance latérale et, conséquemment, la coalescence des ZAL semblent limitées. Il en résulte la formation de discontinuités (ou cratères).

La séquence de formation des intermétalliques proposée par Boutin est alors la suivante, pour le bain de 0,16% Al :

- 1) Après galvanisation, le revêtement ne contient que de très petits cristaux de ζ (qui sont probablement formés lors du refroidissement et de la solidification du revêtement);
- 2) Après les premières secondes du recuit, l'interface Acier/Revêtement est couverte de cristaux de ζ et δ_1 .
- 3) Après ces quelques secondes, les ZAL se forment.
- 4) L'obtention de l'alliage final se produit par la croissance latérale des ZAL et la coalescence de celles-ci.

Dans le cas du bain de 0,13% Al, le processus est accéléré puisque l'interface acier/revêtement est couverte de cristaux de ζ et δ_1 après la sortie du bain. De plus, les ZAL apparaissent plus hâtivement et l'alliage est complété plus rapidement que dans le cas du bain de 0,16% Al.

Afin d'accroître la compréhension des mécanismes impliqués lors du recuit d'alliage, les prochaines pages présentent les résultats obtenus sur la caractérisation des revêtements recuits partiellement. Quatre échantillons ont été sélectionnés parmi ceux étudiés par Éric Boutin. La distribution de Al et Fe, et la morphologie des phases à l'interface acier/revêtement ont été comparées entre les revêtements galvanisés et ceux recuits partiellement. Bien que relativement exploratoire et préliminaire, cette comparaison a permis d'identifier certains des mécanismes impliqués lors des premiers instants du recuit.

4.3.1 Distribution de l'aluminium dans les revêtements partiellement recuits

Tel qu'illustré à la figure 3.2, les échantillons sélectionnés représentent la portion ascendante du profil thermique utilisé pour le recuit. Afin de comparer les caractéristiques de ces revêtements à celles des revêtements galvanisés présentées dans les sections précédentes, certaines des techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser ces échantillons. Les échantillons sélectionnés sont donnés au tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Échantillons partiellement recuits sélectionnés pour l'étude du bris de l'inhibition.

Numéro	Substrat	Bain (% Al)	Immersion (s)	Temps de montée (s)	Température maximum (°C)
POL259	IF-Ti	0,16	3,5	4,5	455
POL242	ULC	0,16	3,5	4,5	460
POL326	IF-Ti	0,13	3,5	4	462
POL311	ULC	0,13	3,5	2	429

Les figures 4.54 et 4.55 illustrent les résultats obtenus par dissolution sélective du revêtement en entier. Les données numériques de ces dissolutions sont disponibles en annexe II. Les figures 4.54 et 4.55 comparent, de plus, les résultats à ceux des revêtements galvanisés et non-recuits.

La teneur en Al du revêtement complet est comparable entre les échantillons recuits et les échantillons galvanisés. Les faibles différences entre certaines conditions pourraient être attribuées à des erreurs expérimentales lors des dissolutions de revêtement. Malgré tout, la majorité des écarts sont en deçà de l'erreur estimée.

D'autre part, le niveau de Fe des revêtements recuits est, évidemment, beaucoup plus élevé que celui des revêtements galvanisés. Seul l'échantillon POL311 montre une teneur en Fe comparable avant et après recuit. Toutefois, dans ce cas précis, les conditions

d'élaboration sont différentes de celles des autres échantillons. Le faible temps et la faible température n'étaient pas suffisante pour provoquer le début des réactions Fe/Zn.

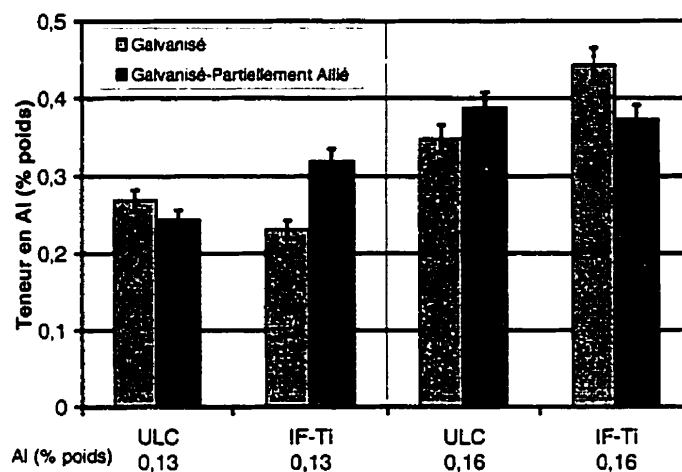


Figure 4.54 : Comparaison de la teneur en aluminium des revêtements galvanisés et partiellement alliés.

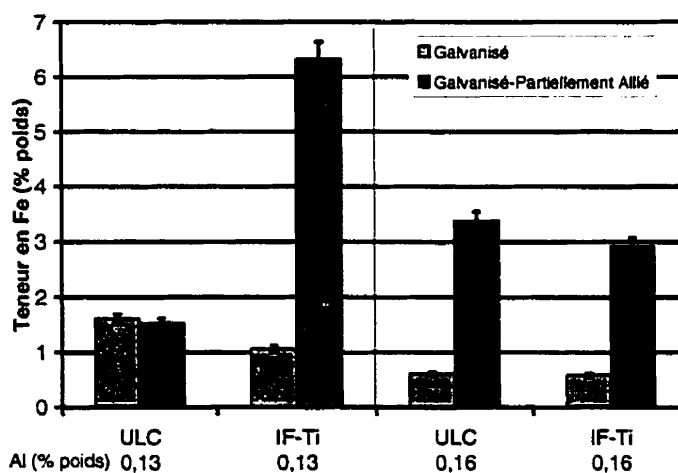


Figure 4.55 : Comparaison de la teneur en fer des revêtements galvanisés et partiellement alliés.

Lorsque les rapports entre les contenus en Fe et Al des revêtements sont comparés entre les revêtements recuits et ceux galvanisés, le phénomène est très clair (figure 4.56). Dans le

cas du bain de 0,16% Al, le rapport est initialement, comme il a été présenté précédemment, de l'ordre de grandeur de celui du Fe_2Al_5 (0,826). Après les quelques secondes de recuit, le rapport a augmenté d'un facteur de 10. Dans le cas du bain de 0,13% Al, le rapport Fe/Al est déjà supérieur à 0,826. Le rapport subit une augmentation significative lors du recuit (sauf dans le cas du ULC).

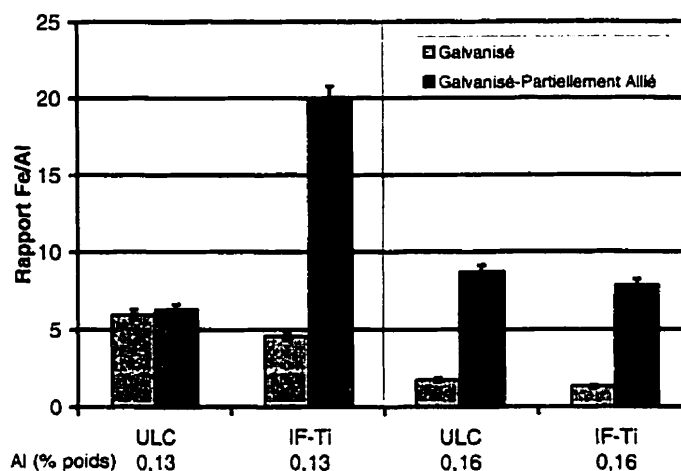


Figure 4.56 : Comparaison du rapport Fe/Al des revêtements galvanisés et partiellement alliés.

Ces observations sont relativement prévisibles. Lors du recuit d'alliage, si la température et le temps sont suffisants, le niveau de Fe du revêtement augmente. La teneur en Al est fixée dès le départ par les paramètres de galvanisation (Al dans le bain, temps d'immersion, poids du revêtement, type de substrat, températures du bain et de la tôle, ...). Toutefois, la distribution de l'aluminium dans le revêtement (principalement entre la couche riche en zinc et la couche d'interface) est certainement affectée par le recuit.

Les figures 4.57 et 4.58 illustrent l'évolution de la distribution de l'aluminium avant et après recuit. Dans le cas des échantillons galvanisés dans un bain de 0,16% Al, après recuit, il reste une quantité d'Al très significative à l'interface. Dans les deux cas étudiés,

la teneur en Al à l'interface a diminué après le recuit. Conséquemment, la teneur en Al dans la couche riche en zinc a augmenté (figure 4.58)

Dans le cas des échantillons produits dans un bain de 0,13% Al, l'échantillon très faiblement recuit (ULC – POL311) ne montre pratiquement aucune différence avant et après recuit. Cependant, l'échantillon POL326, franchement recuit, montre une diminution de la teneur en Al à l'interface à un niveau proche du seuil de détection. D'autre part, la couche riche en zinc s'est enrichie en Al lors du recuit.

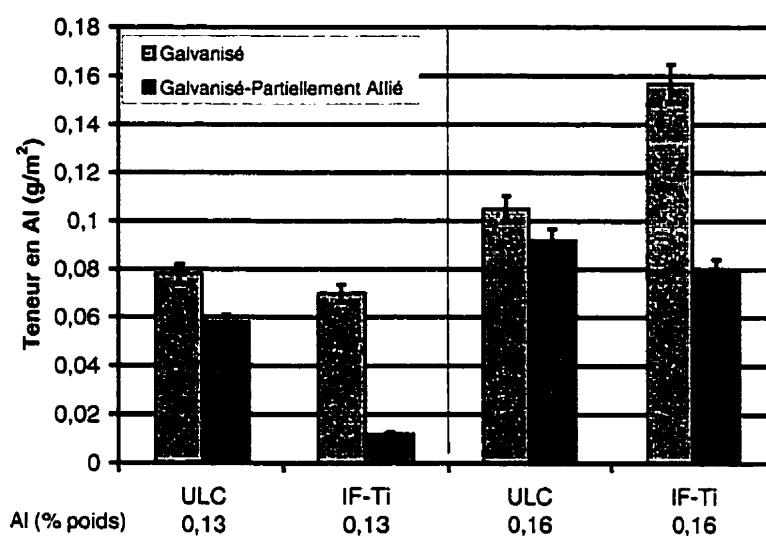


Figure 4.57 : Comparaison de la teneur en aluminium de la couche d'interface des revêtements galvanisés et partiellement alliés.

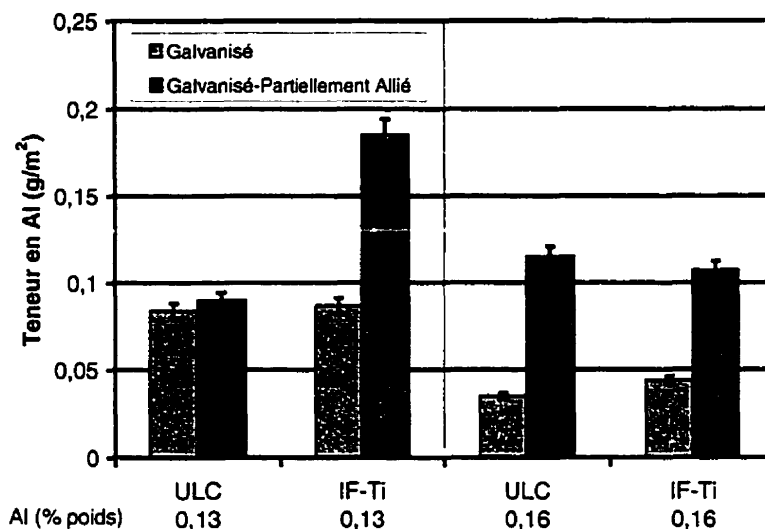


Figure 4.58 : Comparaison de la teneur en aluminium de la couche riche en zinc des revêtements galvanisés et partiellement alliés.

Afin de réduire l'impact des erreurs expérimentales, la distribution de l'aluminium dans le revêtement a été exprimée d'une manière relative (voir figure 4.59). Selon cette représentation, dans le cas du bain de 0,16% Al et pour les deux substrats, la distribution initiale de l'aluminium est de 75-78% à l'interface alors qu'après le recuit cette distribution chute à 45%. Cette observation indique que la couche d'interface est dissoute ou transformée et l'aluminium est transporté dans la couche riche en zinc. L'étude de la microstructure des revêtements sera présentée dans les prochaines pages et précisera les mécanismes impliqués dans la redistribution de l'aluminium.

Dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,13% Al, l'aluminium à l'interface ne représente déjà que 45% de la quantité totale du revêtement avant le recuit. Après le recuit, cette proportion chute à environ 5% pour le IF-Ti. Il faut souligner l'état initial de la distribution en Al pour ces conditions. Il est intéressant d'observer que cette distribution correspond à l'état final pour les revêtements produits dans le bain de 0,16% Al.

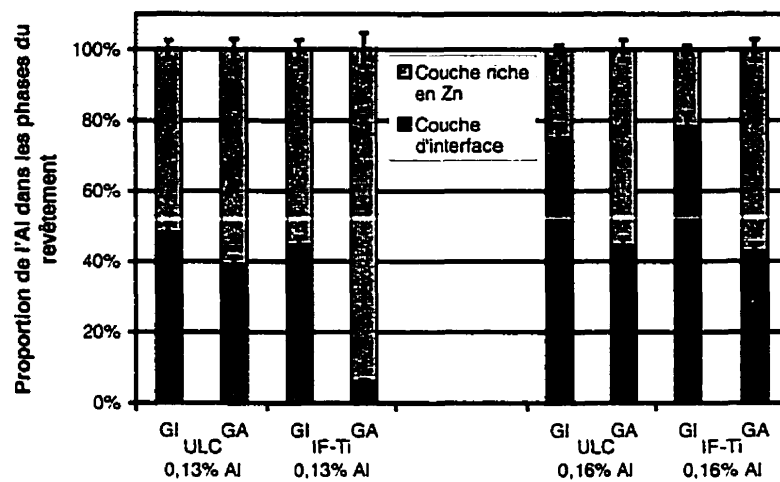


Figure 4.59 : Comparaison de la distribution de l'aluminium dans les revêtements galvanisés et partiellement alliés.

4.3.2 Microstructure des revêtements partiellement recuits

Le tableau 4.8 résume clairement l'évolution de la microstructure grâce à la classification de sa morphologie en cinq types différents de structure : (1) ZAL, (2) ZAL coalescées, (3) $\zeta + \delta_1$, (4) η -Zn et (5) cratères. La figure 4.60 illustre la microstructure des revêtements partiellement recuits qui ont été sélectionnés pour l'étude plus approfondie. L'effet du niveau d'aluminium sur l'inhibition des réactions Fe/Zn est marqué. En effet, les revêtements produits sur l'acier IF-Ti, dans les bains de 0,13 et 0,16% Al, et qui ont été recuits entre 4 et 4,5 secondes à une température de 460°C, montrent des différences de microstructure très importantes. Le revêtement produit dans le bain de 0,16% Al ne contient que des cristaux de ζ et δ_1 avec une proportion importante de η alors que celui produit dans le bain de 0,13%Al est presque complètement allié.

La microstructure du revêtement produit à 0,13% Al sur l'acier IF-Ti montre des ZAL qui sont fortement coalescées et qui, conséquemment, couvrent une partie importante de l'interface. D'autre part, l'interface du revêtement produit sur le même substrat dans un bain de 0,16% Al montre une couche relativement continue de fins cristaux de ζ et δ_1 .

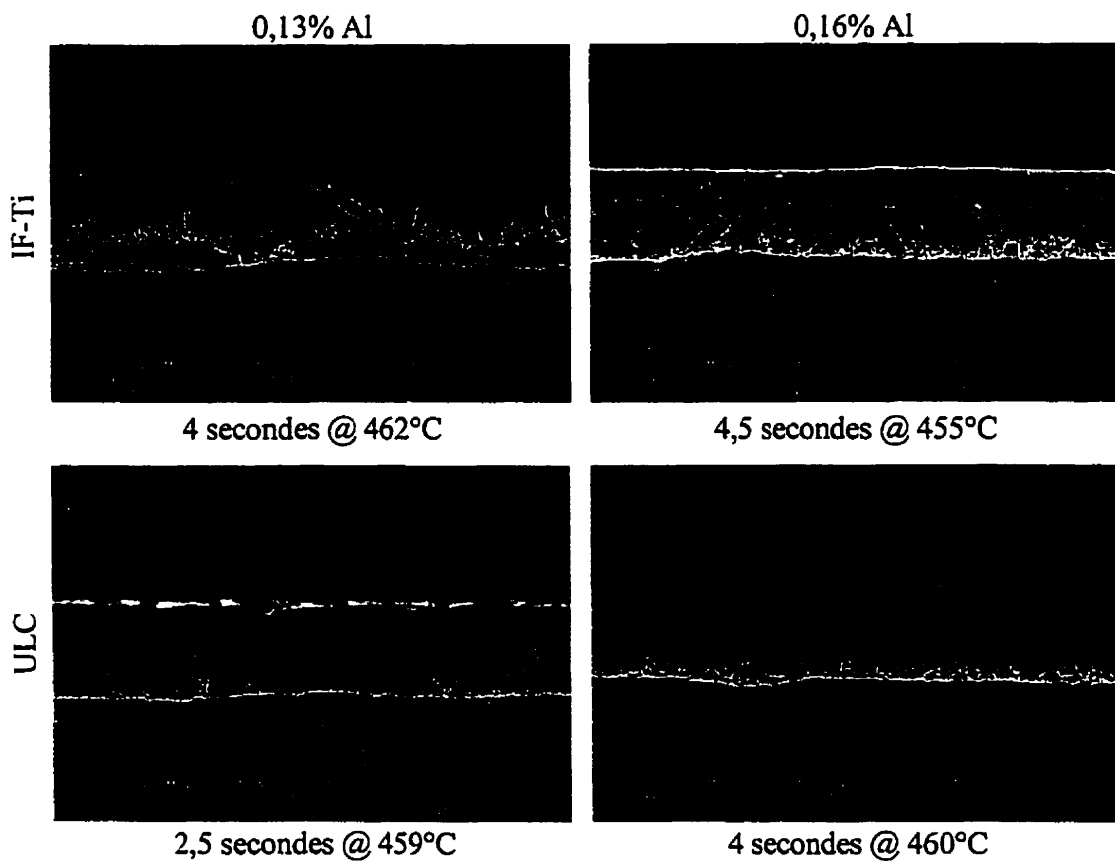


Figure 4.60 : Microstructure des revêtements partiellement recuits sélectionnés observée à l'aide de coupes transversales.

L'effet du substrat sur la microstructure des revêtements produits dans le bain de 0,16% Al et partiellement recuit est relativement faible. Pour les deux substrats, l'interface entre le zinc et l'acier est couverte de fins cristaux de ζ et δ_1 . L'observation en vue plane montre

des distributions et des tailles des grains de ζ et δ_1 similaires pour les deux substrats (voir figure 4.61).

Dans le cas des revêtements produits dans un bain de 0,13% Al, la vue plane de la surface de l'acier IF-Ti, après dissolution sélective de la couche de zinc, montre de fins intermétalliques Fe/Zn. La structure est plus dense et uniforme que dans le cas des revêtements produits à 0,16% Al.

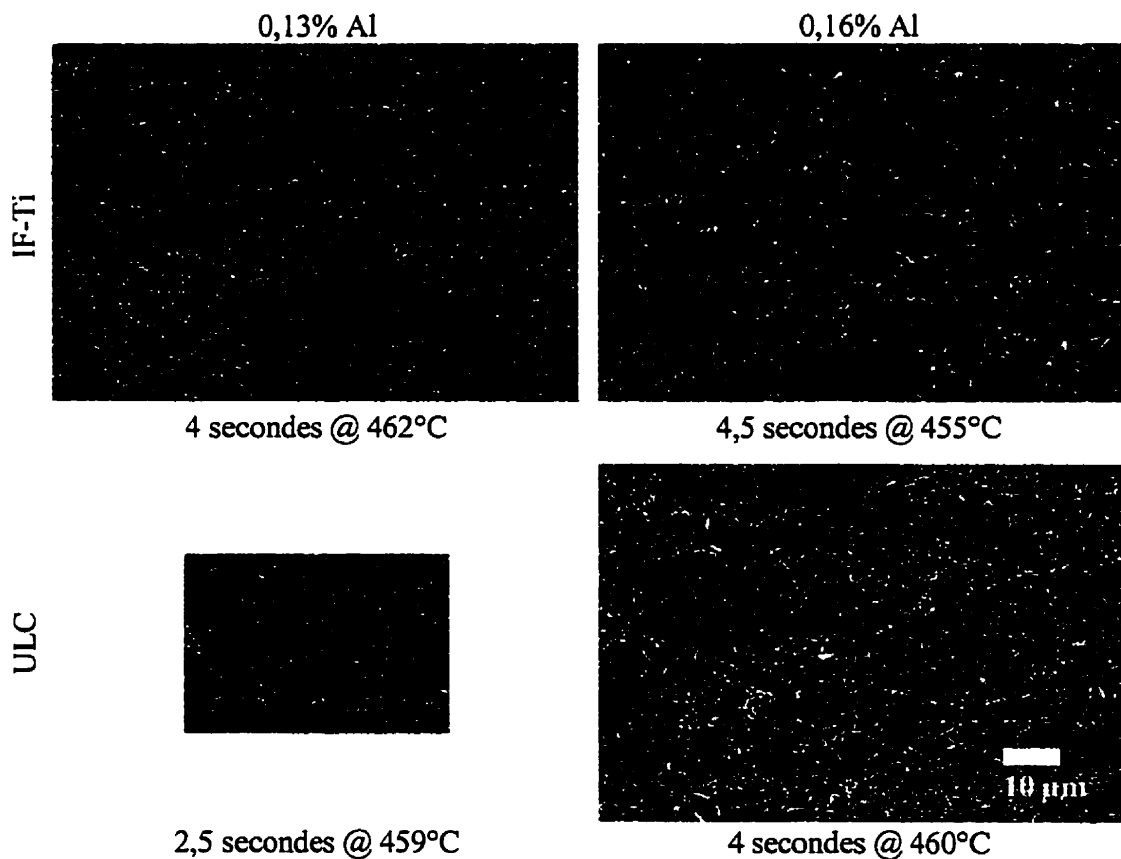


Figure 4.61 : Microstructure des revêtements partiellement recuits sélectionnés en vue plane après dissolution sélective de la couche de zinc.

La microstructure des revêtements donne certainement des détails importants sur l'évolution de la microstructure lors du recuit d'alliage (voir Boutin, 1998). Or, il est difficile de déterminer ou de confirmer l'évolution de la distribution de l'aluminium dans les différentes composantes du revêtement, tel qu'illustré précédemment par les dissolutions sélectives. Les prochaines pages présenteront, plus spécifiquement, la morphologie de la couche d'interface (riche en aluminium) après les premières secondes du recuit d'alliage.

4.3.3 Distribution fine de l'aluminium dans la microstructure du revêtement recuit

La distribution de l'aluminium et du fer dans le revêtement a été étudiée plus précisément à la microsonde. La figure suivante illustre les cartes de distribution des éléments dans le revêtement partiellement recuit (4 secondes @ 460 °C) produit à partir du bain de 0,16% Al et du substrat IF-Ti.

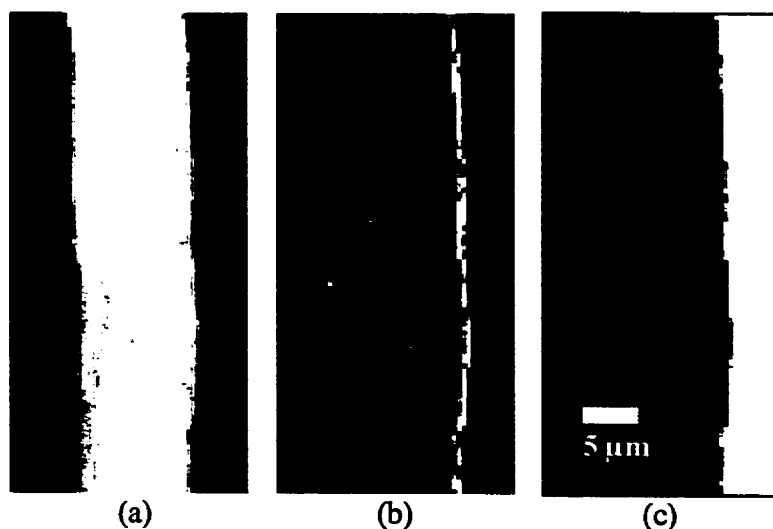


Figure 4.62 : Carte de la distribution de (a) Zn, (b) Al et (c) Fe dans un revêtement partiellement recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti.

La figure 4.62 montre l'enrichissement important en aluminium à l'interface entre l'acier et le revêtement de zinc. La faible résolution spatiale de la microsonde augmente l'épaisseur de la couche d'interface. En effet, à une tension d'accélération de 15 kV, la taille latérale de la sonde électronique peut atteindre plus de 1 μm (Baril et L'Espérance, 1994). Ainsi, l'épaisseur de la couche d'interface observée ne peut être inférieure à cette limite. Les résultats obtenus en microscopie en transmission ont, en effet, montré que la couche d'interface a (pour les revêtements galvanisés dans un bain de 0,16% Al) une épaisseur de 80 à 150 nm.

D'autre part, plusieurs cristaux de Fe/Zn sont visibles à l'interface, du côté de la couche riche en zinc. Ces cristaux correspondent à ceux observés sur les micrographies des figures 4.60 et 4.61. Ces cristaux couvrent la couche d'interface riche en aluminium. De plus, ils ont une teneur non-négligeable d'aluminium.

La carte de la distribution de l'aluminium indique aussi une bande d'enrichissement relativement importante à environ 6 μm de l'interface du côté de la couche riche en zinc. Cette observation a été confirmée à l'aide de profils de concentration (ayant une meilleure limite de détectabilité que les cartes). La figure 4.63 illustre les profils de Al et Fe sur le revêtement partiellement recuit de la figure 4.62. Deux profils ont été obtenus dans une région qui contient des cristaux Fe/Zn et deux autres profils proviennent d'une région sans ces cristaux.

La composition moyenne des cristaux Fe/Zn est de 6,60-8,15% poids Fe et 0,68-0,88% poids Al. La teneur en Fe correspond à celle du δ_1 . Toutefois, la morphologie de la phase ainsi que sa teneur en Al correspondent davantage à du ζ . D'ailleurs, il faut constater la teneur décroissante en Fe en fonction de la distance de l'interface (entre 0,87 et 1,52% poids). Ces teneurs dépassent passablement les limites de solubilité du Fe dans le zinc solide.

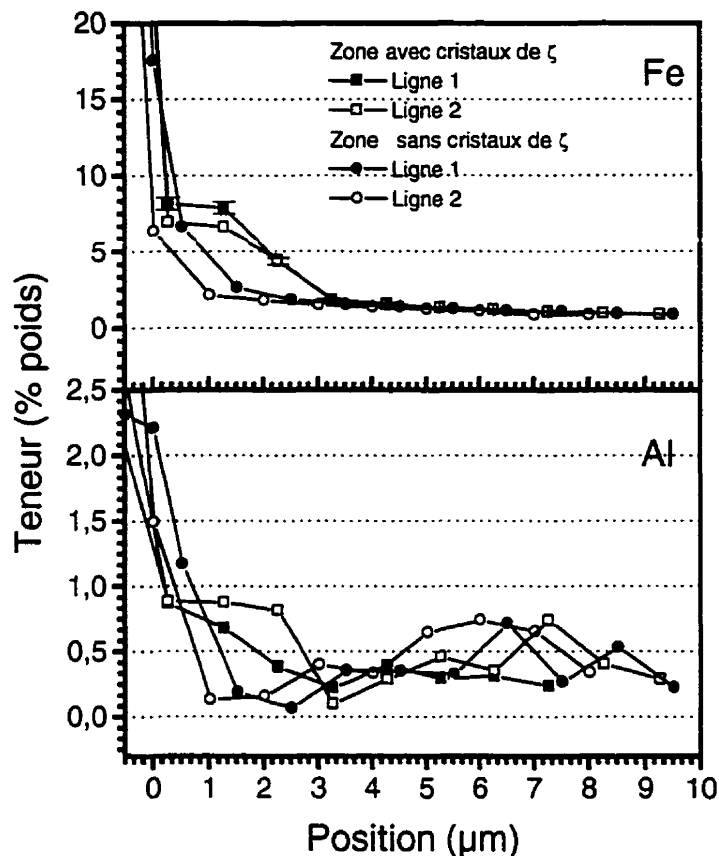


Figure 4.63 : Profils de concentration en Fe et en Al dans un revêtement partiellement recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti.

Le même phénomène est observé sur l'échantillon non-recuit, galvanisé dans les mêmes conditions (voir figure 4.64). Or, les dissolutions et les analyses chimiques des revêtements produits dans les bains de 0,16% Al ont montré que leur teneur en Fe n'excède pas 0,825% poids et que la présence de Fe est principalement associée à de l'Al comme en témoigne le rapport Fe/Al proche de celui du Fe_2Al_5 . Conséquemment, la seule source possible permettant d'expliquer ces teneurs élevées en Fe est les contributions instrumentales associées à la microsonde. En effet, la présence d'une masse importante de Fe à proximité du revêtement relativement mince conduit à la génération de rayons-x à

cause d'électrons mal collimatés et de l'angle de vue relativement grand des détecteurs de rayons-x. Ces contributions nuisent donc à la mesure du Fe dans le revêtement. Ainsi, en première approximation, il est possible de soustraire directement cette contribution (environ 1,5% poids) à la teneur en Fe des cristaux à l'interface afin d'obtenir l'ordre de grandeur de celle-ci. La teneur en Fe corrigée est alors entre 5,10 et 6,65% poids. Les cristaux d'interface correspondent donc à la phase ζ ayant une teneur en Al de 0,78% poids.

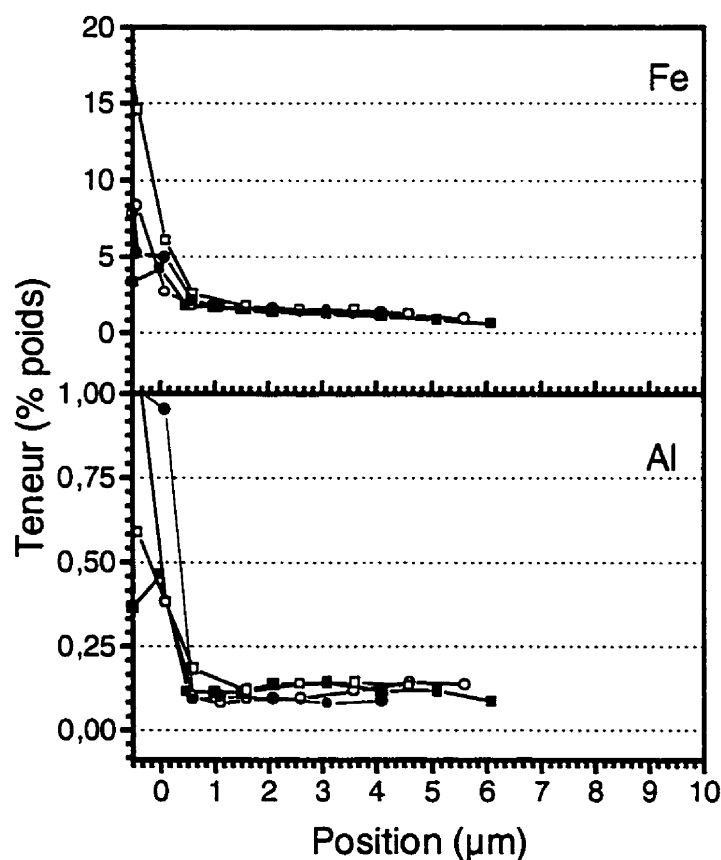


Figure 4.64 : Profils de concentration en Fe et en Al dans un revêtement non-recuit produit à partir d'un bain de 0,16% Al et de l'acier IF-Ti.

Le phénomène de contribution instrumentale affecte aussi d'une manière importante la mesure de l'aluminium. En effet, la teneur moyenne en Al de la couche riche en zinc du revêtement non-recuit telle que mesurée à la microsonde ($0,112 \pm 0,021\%$ poids, voir figure 4.64) est significativement plus élevée que celle mesurée par les techniques de dissolution sélective ($0,068 \pm 0,010\%$ poids, voir annexe II). Toutefois, comme le montre la comparaison entre la figure 4.64 et 4.63, la teneur en Al mesurée sur l'échantillon galvanisé se situe entre 0,079 et 0,141% poids, alors que celle de l'échantillon recuit fluctue beaucoup plus entre 0,066 et 0,738% poids (dans les régions sans cristaux Fe/Zn). Il semble donc que l'enrichissement en Al observé au cœur du revêtement partiellement recuit soit réel.

La figure 4.63 indique que les teneurs minimales en Al mesurées localement dans le revêtement se situent à proximité des cristaux de ζ et de l'interface (entre 1,0 et 2,5 μm de l'interface pour les lignes hors des cristaux Fe/Zn et entre 3,0 et 4,0 μm de l'interface pour les lignes passant par les cristaux Fe/Zn), alors que les teneurs maximales se situent à environ 6,0 μm de l'interface. Ces teneurs dépassent largement la limite de solubilité de Al dans le zinc solide (0,05% poids, selon Hansen et Anderko, 1958). Conséquemment, le zinc est sursaturé en Al. Celui-ci pourrait donc se retrouver sous une forme précipitée quelconque qui n'implique pas une phase riche en Fe puisque les enrichissements en Al ne correspondent pas à des teneurs plus élevées en Fe. Faute de temps, ces observations n'ont malheureusement pas été confirmées par les observations en microscopie électronique en transmission sur des coupes ultramicrotomiques.

4.3.4 Nature de la couche riche en aluminium des revêtements partiellement recuits

La figure 4.59 indique qu'il y a une redistribution de l'aluminium dans le revêtement après les premières secondes du recuit d'alliage. Dans le cas des échantillons produits dans un bain de 0,16% Al, la quantité d'aluminium à l'interface diminue lors des premiers instants

du recuit. Toutefois, après le recuit partiel, une portion significative de l'aluminium du revêtement se retrouve à l'interface (tel que révélé par les dissolutions sélectives et les cartes réalisées à la microsonde).

Dans le but de comprendre les mécanismes impliqués lors du recuit dans ces conditions (0,16% Al), l'étude a été poursuivie davantage. Certaines des techniques utilisées sur les revêtements galvanisés ont été appliquées à la caractérisation des revêtements partiellement alliés. Plus particulièrement, la couche d'interface riche en Al a été caractérisée.

La diffraction des rayons-x en illumination parallèle est l'une de ces techniques. Après dissolution sélective de la couche riche en zinc (à l'aide de l'acide nitrique fumant), la couche d'interface a été caractérisée. Les paramètres de diffraction sélectionnés sont identiques à ceux qui ont été utilisés pour la caractérisation à la section 4.2.3.2. La figure suivante illustre les résultats obtenus pour le revêtement produit sur l'acier ULC dans le bain de 0,16% Al après un recuit de 4 secondes à 460°C.

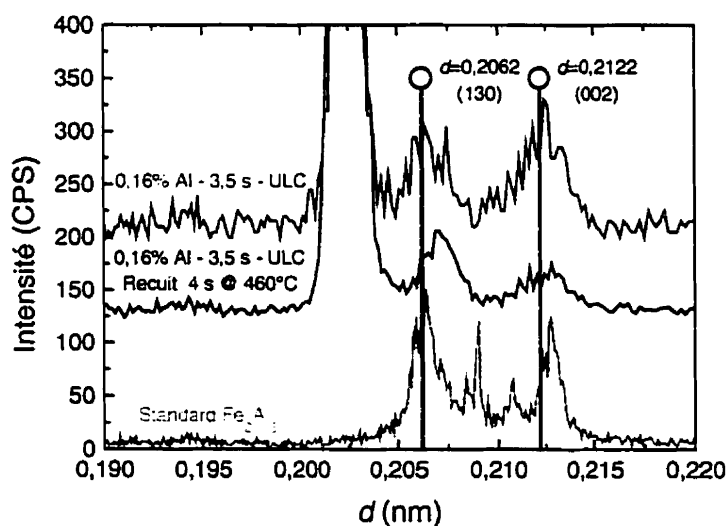


Figure 4.65 : Cliché de diffraction des rayons-x, en illumination parallèle, de la couche d'interface d'un revêtement produit sur l'acier ULC dans le bain de 0,16% Al, en comparaison avec le revêtement non-recuit et un standard de Fe₂Al₅ en poudre.

La figure 4.65 indique clairement la présence de Fe_2Al_5 à l'interface du revêtement partiellement recuit (dans le cas du bain de 0,16%). Dans la condition recuit, la distance interplanaire des plans (130), contrairement à celle des plans (002), a légèrement augmenté. Harvey et Marcer (1973) n'ont pas rapporté une déviation significative de cette réflexion pour la phase Fe_2Al_5 lorsque celle-ci contient une teneur élevée en Zn (voir tableau 4.4). Toutefois, Chen *et al.* (1990) ont montré que les réflexions des plans (311) (0,2068 nm) et (130) (0,2058 nm) peuvent se déplacer significativement lorsqu'il y a du zinc dans la phase Fe_2Al_5 . Les distances interplanaires deviennent alors de 0,2075 nm (311) et 0,2066 nm (130). Ainsi, le pic résultant de la convolution des deux réflexions se déplace vers la droite (distance interplanaire augmente) lorsque la phase Fe_2Al_5 contient du zinc. Toutefois, il n'a pas été possible de comparer la teneur en Zn de la couche d'interface avant et après le recuit.

Contrairement aux revêtements produits dans le bain de 0,16% Al, ceux produits dans le bain de 0,13% Al présentent, après recuit, une très faible quantité d'aluminium à l'interface. La diffraction des rayons-x en illumination parallèle n'a pas été en mesure de détecter et d'identifier la nature de la phase riche en aluminium à l'interface.

Toutefois, la spectrométrie Auger a permis de confirmer la présence d'une phase discontinue riche en Al à la surface du substrat (sur l'échantillon IF-Ti recuit 4 s @ 462°C). La microstructure (figure 4.66) et le spectre Auger d'une région couverte de cette couche (figure 4.67), et un autre provenant d'une discontinuité (figure 4.68) sont très similaires à ceux observés dans les échantillons galvanisés dans un bain de 0,10% Al (voir figures 4.11, 4.39, 4.46 et 4.47). D'ailleurs, la microstructure du revêtement (figure 4.60) est similaire à celle des revêtements galvanisés dans le bain de 0,10% Al où de nombreuses ZAL peuvent être observées (figure 4.10). Il semble donc que les premières réactions à se produire lors du recuit des revêtements produits dans un bain de 0,13% Al conduisent à la formation d'un revêtement très similaire à ceux obtenus après galvanisation dans un bain de 0,10% Al.

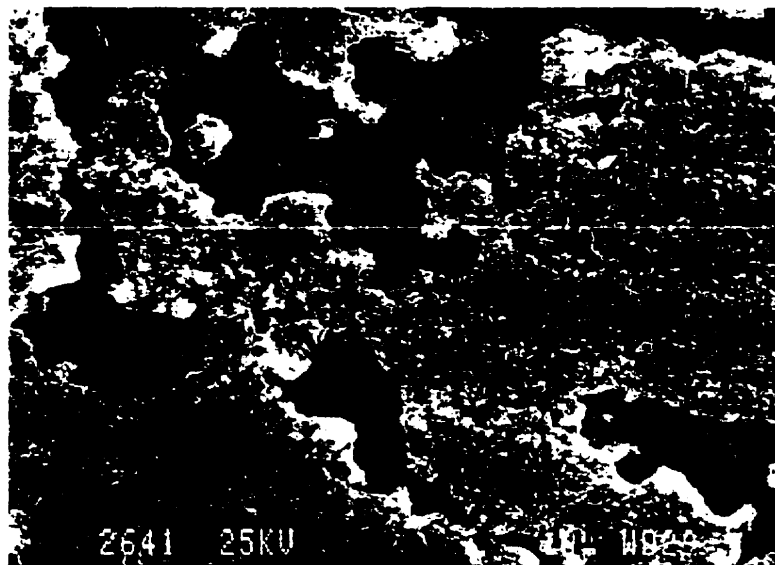


Figure 4.66 : Morphologie de la couche d'interface de l'échantillon partiellement recuit (4 s @ 460°C) produit à partir d'un acier IF-Ti et d'un bain de 0,13% Al.

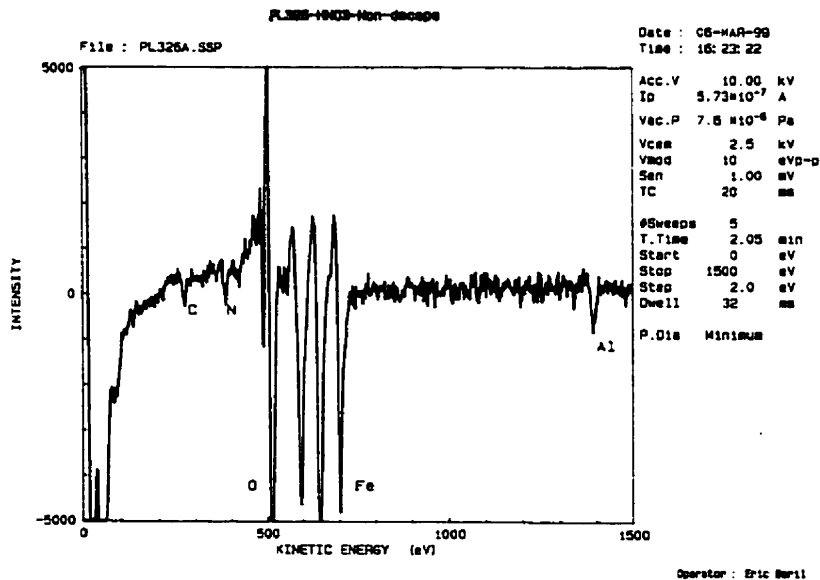


Figure 4.67 : Spectre Auger de la surface, avant décapage, de la couche d'interface d'un revêtement partiellement recuit (zone A) – Bain : 0,13% Al – Substrat : IF-Ti – Recuit 4 s @ 460°C.

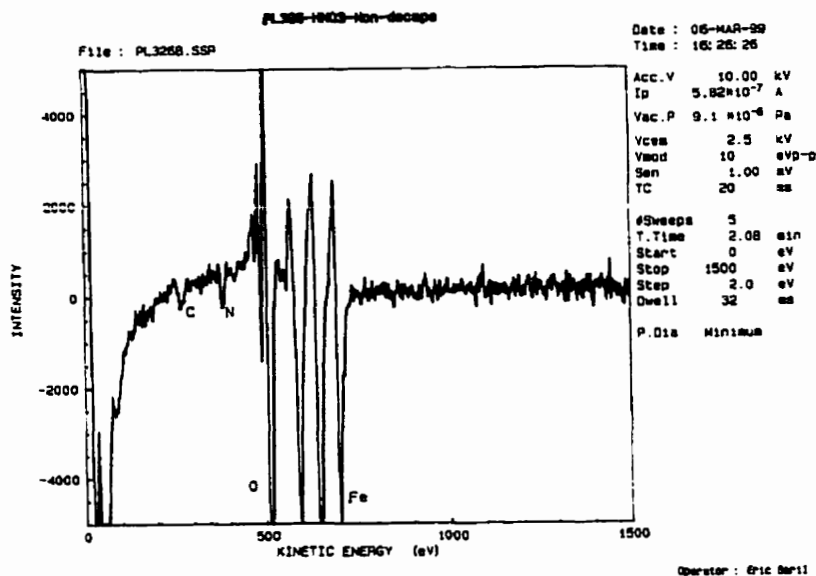


Figure 4.68 : Spectre Auger de la surface, avant décapage, d'une discontinuité (zone B) de la couche d'interface d'un revêtement partiellement recuit – Bain : 0,13% Al – Substrat : IF-Ti – Recuit 4 s @ 460°C.

4.3.5 Morphologie de la couche riche en aluminium des revêtements partiellement recuits

La morphologie de la couche d'interface observée dans les revêtements partiellement recuits, lorsque comparée à celle des revêtements non-recuits, révèle les traces de certains des mécanismes impliqués lors du bris de l'inhibition des réactions Fe/Zn. Les techniques de dissolution sélective couplées à la microscopie électronique à balayage ont permis de réaliser ces comparaisons.

Tel que mentionné précédemment, l'échantillon partiellement recuit provenant d'un bain de 0,13% Al montre une couche d'interface riche en Al similaire à celle observée dans les revêtements galvanisés du bain de 0,10% Al. De manière identique, la morphologie de cette couche, malgré les discontinuités, est semblable à celle des revêtements galvanisés dans le bain de 0,13% Al (voir figure 4.69).

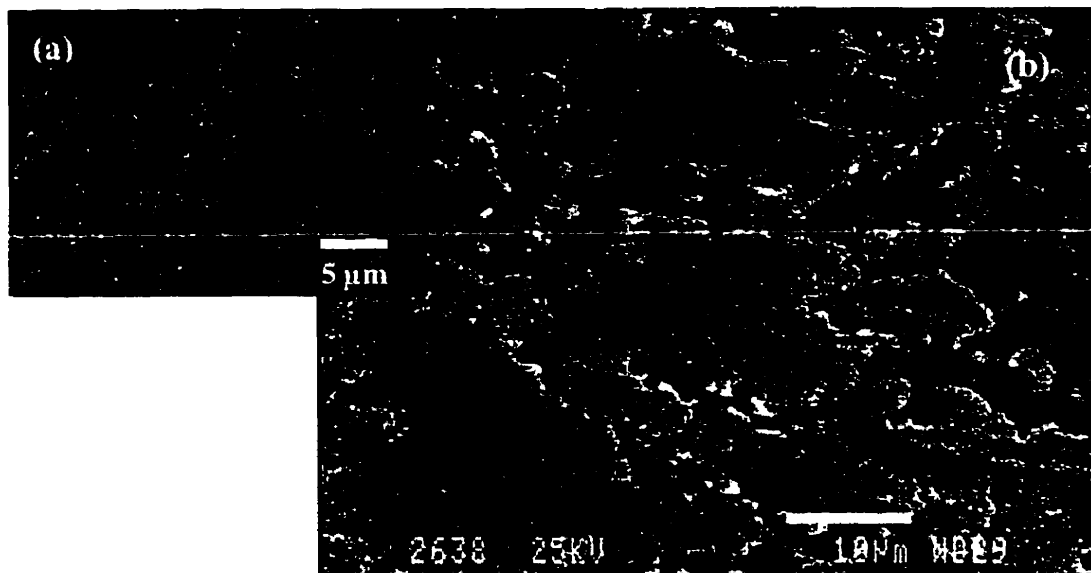


Figure 4.69 : Morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a) non-recuit et (b) partiellement recuit (4 s @ 460°C) – Substrat : IF-Ti – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,13% Al.

Conséquemment, dans les conditions de recuit produites dans le programme expérimental, la morphologie générale de la couche subit des modifications lors des premiers instants du recuit :

- (1) Des discontinuités importantes apparaissent dans la couche d'interface, celles-ci correspondent aux régions alliées qui s'apparentent à des ZAL.
- (2) La morphologie des régions entre ces discontinuités, les zones riches en Al, ne change pas après le recuit (lorsque comparée à celle du revêtement galvanisé dans le bain de 0,13% Al).

Ces observations semblent indiquer que le mécanisme actif dans les premières secondes du recuit d'alliage est la formation de ZAL aux joints de grains du substrat (tel qu'illustré à la figure 4.66). La croissance latérale de ces zones conduit à la formation d'une couche alliée continue. L'aluminium de la couche d'interface se retrouve alors dans la couche riche en

zinc, en solution dans les intermétalliques Fe/Zn qui constituent les ZAL (particulièrement le δ_1).

Dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,16% Al, des différences importantes de morphologie sont aussi observées (voir figures 4.70 et 4.71). Ainsi, la couche d'interface n'a plus les deux types de morphologie caractéristiques des revêtements galvanisés dans les bains de plus de 0,15% Al. Les principales modifications de la couche en contact avec le revêtement de zinc sont : (1) la disparition des grains de taille supérieure à >500 nm, (2) l'apparition de régions planes et (3) l'apparition de petits grains (<100 nm) équiaxes. Ces modifications ne peuvent être reliées qu'à la transformation de la couche d'interface lors des premiers instants du recuit.

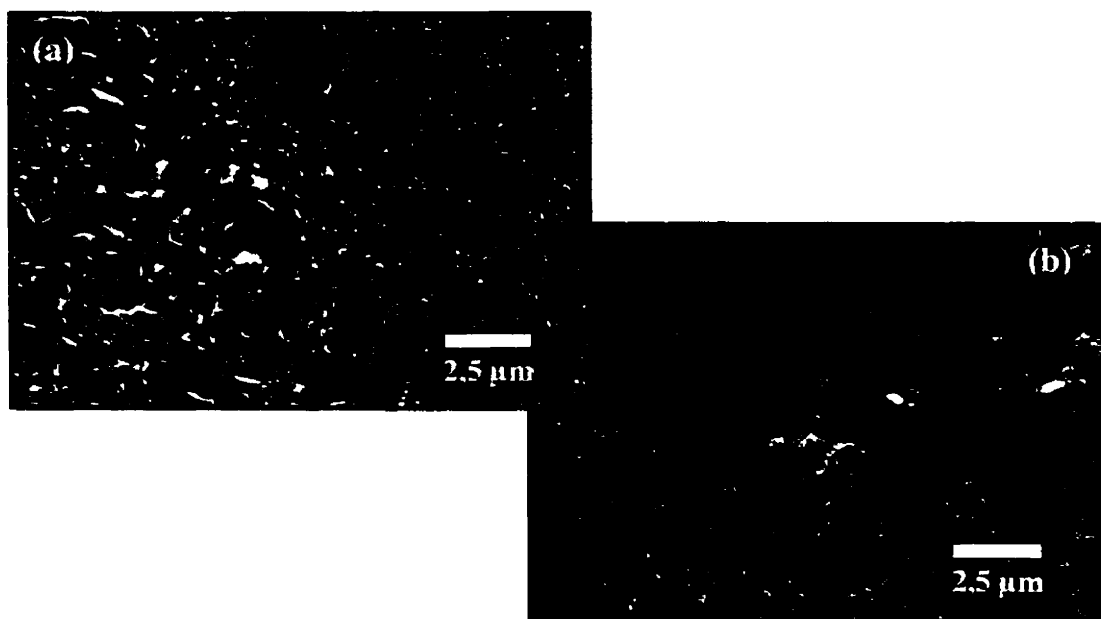


Figure 4.70 : Morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a) non-recuit et (b) partiellement recuit (4,5 s @ 460°C). – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,16% Al.



Figure 4.71 : Détails de la morphologie de la couche d'interface riche en aluminium d'un revêtement (a1 et a2) non-recuit et (b) partiellement recuit (4,5 s @ 460°C). – Substrat : ULC – Immersion : 3,5 secondes - Bain : 0,16% Al.

Tel que révélé par les dissolutions partielles et les analyses à la microsonde (figures 4.59 et 4.62), la couche d'interface riche en Al se dissout lors des premiers instants du recuit d'alliage. La morphologie de la couche témoigne de cette dissolution par la disparition des grains de taille supérieure à 500 nm et l'apparition des zones planes et des petits grains.

Selon les analyses à la microsonde, l'aluminium se redistribue dans les intermétalliques ainsi que dans une zone enrichie située entre 5 et 6 μm de l'interface du revêtement. La localisation de cette zone pourrait être associée au processus de solidification après le recuit partiel. En effet, lors de ces essais, après avoir complété le cycle thermique, les échantillons sont refroidis rapidement ($-22\text{ }^{\circ}\text{C/s}$). Ainsi, la surface du revêtement est initialement solidifiée lors du passage dans les couteaux et le reste du revêtement se solidifie dans la section de refroidissement à l'azote liquide. La zone enrichie correspond

probablement à la position du front de solidification dans le revêtement lors du démarrage du refroidissement.

La figure 4.73 montre les détails de la morphologie des phases à l'interface entre l'acier et le zinc. Dans cette zone partiellement couverte de cristaux Fe/Zn, il est possible de voir la couche d'interface riche en Al. Dans cette région, cette phase est relativement plane. D'autre part, la partie à droite de la figure montre des cristaux qui ont été identifiés à du δ_1 ou du Γ_1 à la section 4.2.1.2. Enfin, la portion de gauche présente des cristaux de ζ . À partir de cette figure, il est possible de proposer les mécanismes qui donnent la structure de la couche d'interface après le recuit partiel.

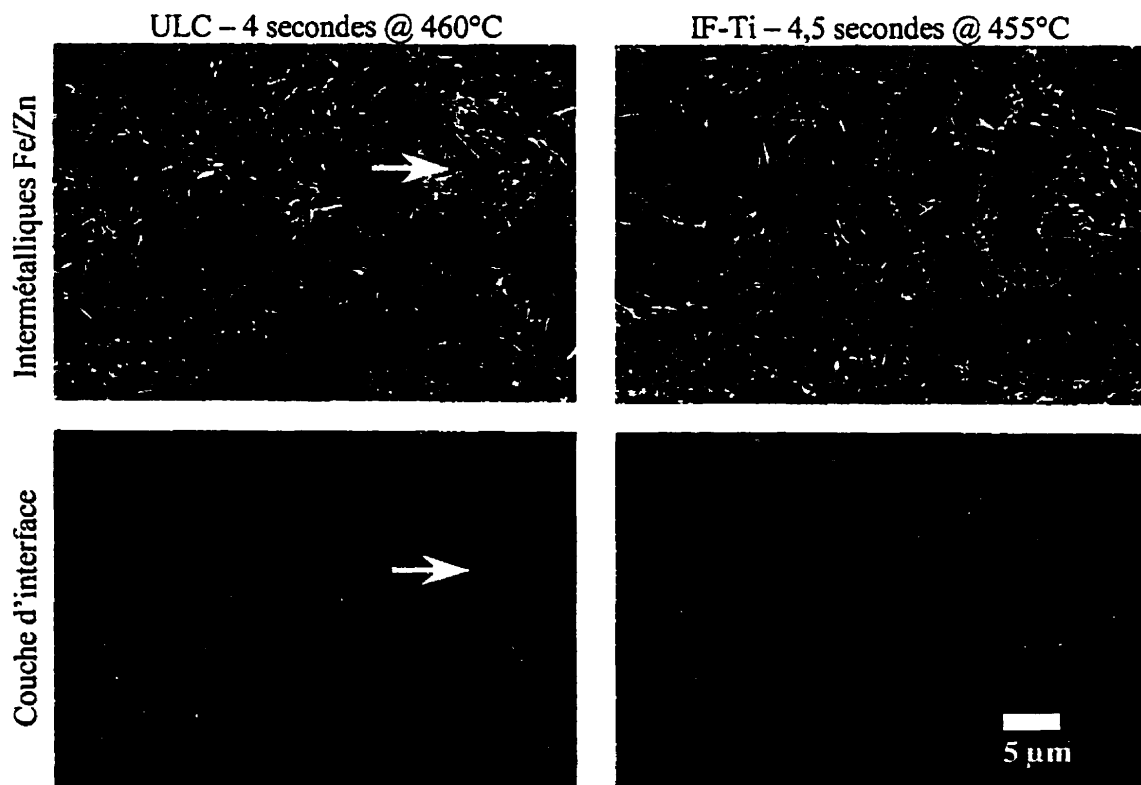


Figure 4.72 : Corrélations entre la distribution des intermétalliques Fe/Zn et la morphologie de la couche d'interface riche en Al – Bain : 0,16% Al.

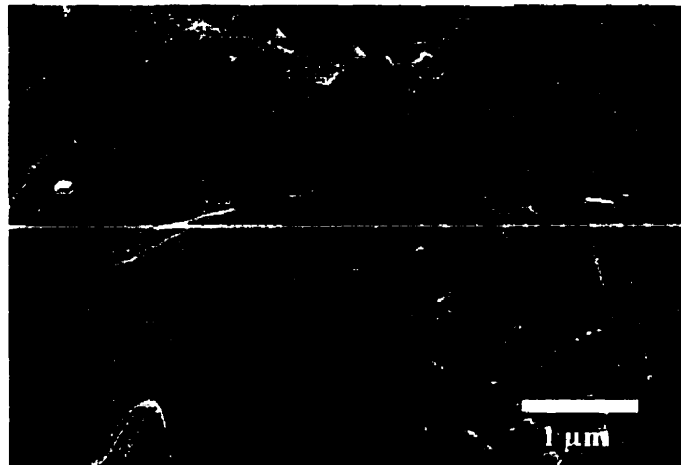


Figure 4.73 : Détails de la morphologie des phases Fe/Zn et Fe/Al à l'interface du revêtement partiellement recuit produit à partir du substrat IF-Ti et du bain de 0,16% Al.

En effet, les zones planes, non recouvertes de cristaux Fe/Zn, correspondent certainement aux zones planes visibles sur la couche d'interface (voir figure 4.70 et 4.72), alors que les zones couvertes de cristaux de δ_1 (ou Γ_1) correspondent, probablement, aux zones les plus rugueuses de la couche riche en Al. Enfin, les cristaux de ζ semblent croître à la surface de la couche riche en Al ou à la surface des grains de δ_1 .

D'autres détails importants sont visibles aux figures 4.72 et 4.74. Dans certaines régions du revêtement, des ZAL sont visibles (voir flèches à la figure 4.72). Ces ZAL se produisent à des joints de grains triples à la surface de l'acier, plus particulièrement dans des zones de défauts de surface). Dans ces zones, la couche d'interface est complètement disparue. De plus, dans certains cas, la couche d'interface peut être détachée du substrat (voir figure 4.74). Dans ces conditions, contrairement aux ZAL générées dans les revêtements partiellement recuits provenant du bain de 0,13% Al, ces ZAL ont probablement soulevé la couche d'interface. Ce qui indique un phénomène local très violent. Dans le cas du bain de 0,13% Al, aucune des régions observées ne présentaient ce

phénomène. La même observation s'applique dans le cas des revêtements galvanisés (non-recuits) dans le bain de 0,10% Al.

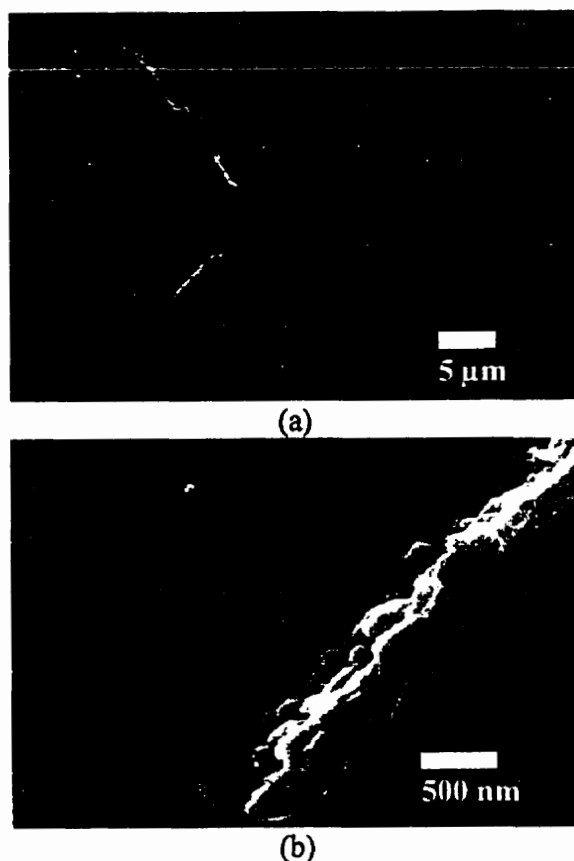


Figure 4.74 : Morphologie de la couche d'interface dans le voisinage d'une ZAL.

Cette observation est très importante puisqu'elle indique un bris mécanique et localisé de la couche d'interface par la formation d'une ZAL. Or, après ce bris, il n'y a aucune propagation des ZAL. De plus, les ZAL sont associée, dans la majorité des cas, à un défaut à la surface de l'acier. Il semble donc que le bris mécanique de la couche d'interface ne soit pas une condition unique à la propagation des ZAL. D'autres mécanismes sont probablement impliqués lors de la croissance des ZAL.

Les observations présentées dans cette section se résument ainsi :

- 1) La réactivité lors du recuit d'alliage est contrôlée par les mêmes variables que le mécanisme de formation des ZAL (la réactivité relative des substrats dans les revêtement recuit est similaire à celle des revêtements galvanisés dans le bain de 0,10% Al).
- 2) Les teneurs en Al supérieures à 0,15% réduisent significativement la réactivité des aciers moins susceptibles à la formation des ZAL. Le rôle des joints de grains du substrat sur les réactions d'alliage serait moins important lorsque la teneur en Al est inférieur au seuil de 0,15% Al.
- 3) Lors du recuit, l'aluminium se redistribue dans le revêtement. Ainsi, la couche d'interface se dissout pour enrichir en Al la couche riche en zinc et les intermétalliques Fe/Zn.
- 4) Dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,16% Al et partiellement recuits, la couche d'interface est constituée de la phase Fe_2Al_5 . Conséquemment, la morphologie de la couche (lorsque comparée à celle des revêtements non-recuits) subit des modifications importantes.
- 5) Dans le cas du bain de 0,13% Al, bien que difficilement identifiable, la couche d'interface est constituée d'une phase riche en Al. Des discontinuités importantes, associées à la formation de ZAL, se forment aux joints de grains du substrat. La morphologie de la couche d'interface, entre ces discontinuités, est similaire à celle de la couche retrouvée dans les revêtements non-recuits.

DISCUSSION ET SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

L'inhibition des réactions Fe/Zn et la rupture de celle-ci

Tel que présenté à la section précédente, l'objectif final de ce projet de recherche est de préciser les mécanismes impliqués dans l'inhibition des réactions Fe/Zn. Les travaux de caractérisation réalisés sur les échantillons produits à l'aide du simulateur de galvanisation ont certainement contribué à identifier plusieurs des caractéristiques morphologiques, cristallographiques et chimiques des phases des revêtements galvanisés et partiellement alliés. De plus, la matrice expérimentale utilisée a permis de démontrer l'effet de certains paramètres du procédé de galvanisation sur ces caractéristiques. La majorité de ces observations sont résumées aux tableaux : 4.2, 4.3 et 4.7, ainsi qu'à la figure 4.37.

Ce dernier chapitre vise à compiler l'ensemble de ces observations ainsi que celles rapportées dans la littérature, et de préciser certains des mécanismes les plus probables qui sont impliqués dans l'inhibition des réactions Fe/Zn lors de la galvanisation et des premiers instants du recuit d'alliage.

5.1 Inhibition des réactions lors de la galvanisation

Dans un premier temps, l'évolution microstructurale en fonction du temps sera présentée sous forme schématique. Tel que présenté à la figure 5.1, le procédé de galvanisation a été divisé en cinq étapes : (1) avant immersion, (2) premier contact avec le zinc liquide, (3) moitié du temps d'immersion, (4) avant sortie du bain et (5) avant l'entrée dans la section de recuit ou après solidification du revêtement. La figure 5.2 illustre le profil thermique de la tôle d'acier en fonction de l'étape du procédé.

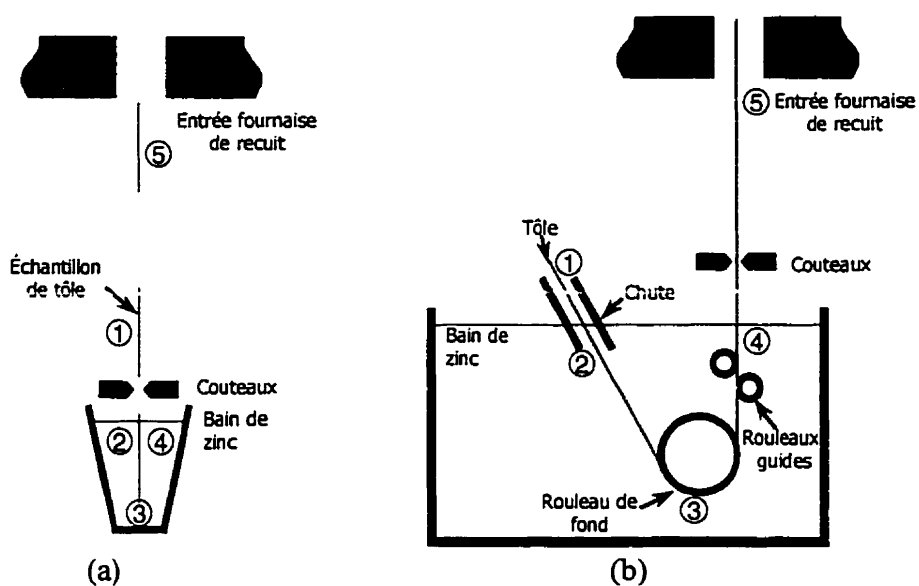


Figure 5.1 : Schéma des étapes importantes du procédé de galvanisation et correspondance entre (a) le simulateur et (b) le procédé réel.

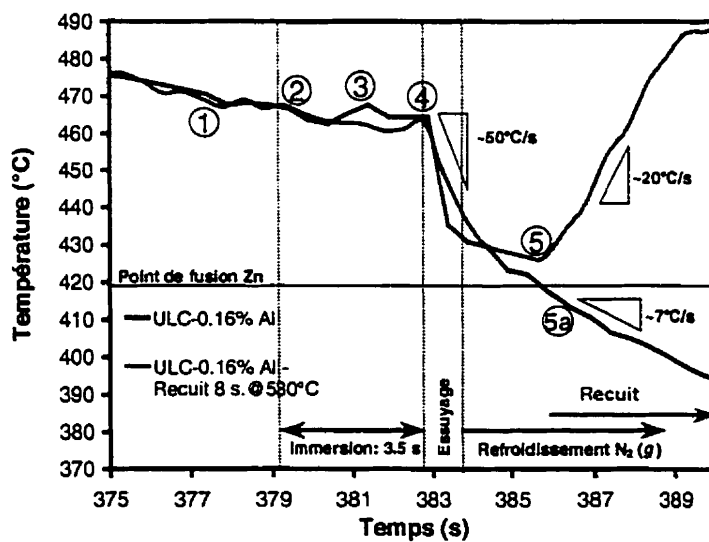


Figure 5.2 : Chemin thermique subi par la tôle lors de la galvanisation (5a) et du recuit subséquent.

Selon les résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent, les mécanismes impliqués lors de la galvanisation semblent très différents entre les bains ayant plus de 0,15% Al et ceux ayant moins de 0,15% Al. Les prochaines pages présentent donc ces différences et proposent un modèle de l'effet de l'aluminium sur l'évolution microstructurale.

5.1.1 Bains de 0,16 et 0,18% Al

Dans ces conditions, l'inhibition des réactions Fe/Zn est complète. Le mécanisme proposé est illustré à la figure 5.3. Les principales étapes sont décrites dans les paragraphes suivants. Les numéros des paragraphes correspondent aux étapes illustrées aux figures 5.1, 5.2 et 5.3.

- 1) Cette étape correspond à l'état initial de la tôle avant l'immersion. Les caractéristiques de l'atmosphère de la fournaise (particulièrement la teneur en hydrogène et le point de rosée) sont sélectionnées de telle sorte que la réduction de l'oxyde de fer et l'oxydation interne des éléments d'alliage soient favorisées. Il en résulte, après le recuit, une surface désoxydée. Il faut mentionner que la nature du nettoyage initial de l'acier (nettoyage électrolytique, nettoyage mécanique, préchauffé oxydant, ...) a un impact sur la quantité de particules libres en surface. Ces particules sont, entre autres, composées d'oxyde de fer. Ainsi, après le recuit, la teneur surfacique de particules de fer peut être relativement importante. D'ailleurs, la présence de ces particules influence certainement la quantité de fer qui contribue à la saturation du zinc liquide et à la formation d'intermétalliques Fe/Zn et Fe/Al. Ces intermétalliques sont les principaux générateurs des mattes du procédé de galvanisation (« bottom dross » et « top dross »). Après le recuit de recristallisation, la surface de l'acier est désoxydée et la surface de fer pratiquement pur est très active et relativement homogène. La surface de la tôle est alors conditionnée pour l'immersion dans le bain de zinc.

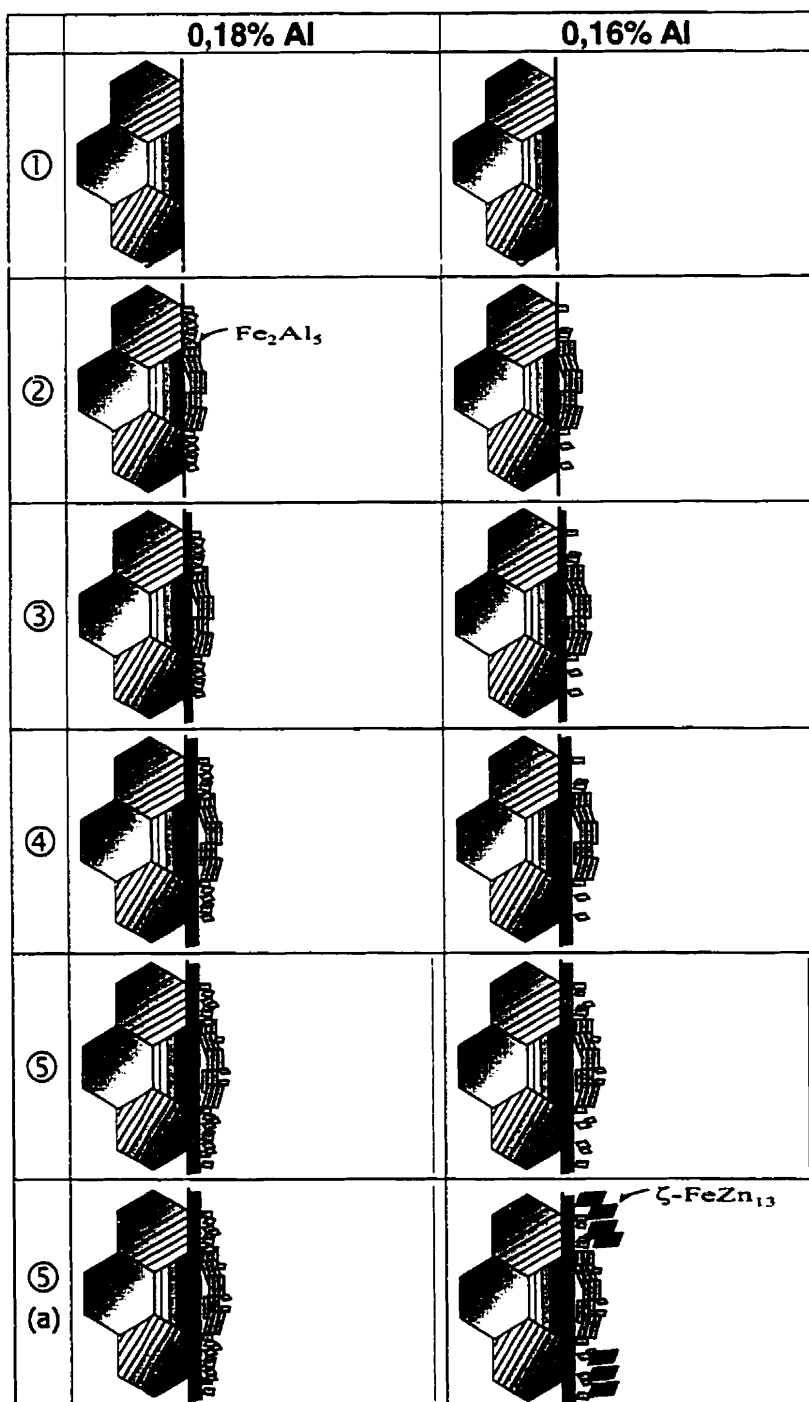


Figure 5.3 : Schéma de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant entre 0,16 et 0,18% Al.

- 2) Cette étape correspond aux premières fractions de seconde de l'immersion dans le bain de zinc.

Lors de l'immersion, il y a une mise en solution rapide du fer libre en surface de l'acier. Ce fer provient de deux sources importantes : (a) les particules fines et (b) la surface très réactive produite lors de la réduction des oxydes de surface dans l'atmosphère réductrice du recuit de l'acier. Le taux de dissolution dépend directement de la probabilité qu'un atome de fer quitte la surface de l'acier. Cette probabilité est, entre autres, grandement liée à l'énergie libre de fusion de l'acier mais aussi à la teneur en aluminium et fer du zinc liquide. De plus, des facteurs géométriques telles la surface spécifique des particules libres et la densité surfacique des atomes du substrat (qui est liée à l'orientation cristallographique) ont un effet sur le taux de dissolution. Ainsi, la disponibilité locale (à l'interface) des atomes de fer dépend de la densité de particules fines en surface, de la rugosité de surface, de l'orientation cristallographique des grains du substrat et de la composition chimique de l'acier.

Bien qu'aucune étude ne soit encore publiée, il est de plus en plus accepté que le taux de production de matte soit directement relié à la propreté de la surface de l'acier avant recuit. Ainsi, l'élimination des huiles de laminage et des particules fines d'oxyde de fer permettrait d'améliorer l'efficacité de la préparation de surface et de réduire la quantité de particules fines de fer à la surface de l'acier avant l'immersion.

Par ailleurs, les résultats de ce projet de doctorat indiquent que la croissance de la couche d'interface soit beaucoup plus prononcée sur des grains du substrat présentant une orientation cristalline particulière.

Enfin, Faderl *et al.* (1995) et Bélisle (1993) ont montré l'effet, sous certaines conditions, de la composition chimique de l'acier sur la prise en aluminium lors de l'immersion.

La mise en solution du fer contribue à augmenter, localement, la teneur en fer du zinc liquide. Alors, le fer contenu dans le liquide sursaturé précipite sous forme de Fe_2Al_5 , par germination hétérogène à la surface de l'acier. Les grains ainsi formés ont alors une orientation préférentielle en relation avec celle du substrat d'acier. Certaines orientations cristallines de l'acier offrent des sites préférentiels de germination. Il en résulte une distribution en colonies de grains de même orientation et de morphologie similaire qui sont associées à la taille et à la forme des grains du substrat. D'autre part, la forme allongée des grains présents dans ces colonies suggère une croissance des cristaux de Fe_2Al_5 selon certaines directions préférentielles.

La germination et la croissance de ces cristaux de Fe_2Al_5 , lors de la première seconde d'immersion, constituent la majorité de la prise en aluminium à l'interface de l'acier. En effet, les résultats obtenus par dissolution partielle des revêtements galvanisés entre 1 et 6 secondes d'immersion (figures 4.23 et 4.24) ont montré que plus de 80% de l'aluminium contenu à l'interface est prise lors de cette période. Cette prise initiale dépend de la teneur en aluminium efficace (ou soluble) dans le zinc liquide. Ainsi, après une seconde d'immersion, un écart de 25% est observé entre les quantités d'aluminium à l'interface des revêtements produits à 0,16% et celles des revêtements produits avec 0,18% d'aluminium. Cette observation explique également la différence de morphologie de la couche d'interface observée dans ces deux conditions. Il semble, en effet, que la germination des grains de Fe_2Al_5 soit moins dense sur certains grains du substrat galvanisé dans un bain de 0,16% Al que dans le cas d'un bain de 0,18% Al. Toutefois, les zones ayant des grains fortement orientés présentent une densité comparable de grains (voir figure 5.3, étapes 2).

Selon la théorie de germination, le taux de germination hétérogène, N_{het} , dépend directement du nombre d'atomes en contact avec le site de germination par unité de volume de liquide (C_1). L'équation qui exprime cette relation est la suivante :

$$N_{her} = f_1 C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{her}^*}{kT}\right)$$

où f_1 est un facteur de fréquence qui dépend de la fréquence de vibration des atomes, l'énergie d'activation de la diffusion dans le liquide et la surface du germe critique. Ainsi, les teneurs en aluminium et en fer du liquide en contact avec le site de germination (C_1) ont un effet sur le taux de germination. D'autre part, la composition chimique du zinc liquide a un effet sur la variation d'énergie libre associée à la germination hétérogène (ΔG_{her}^*), plus particulièrement sur les facteurs géométriques comme l'énergie libre de formation des interfaces entre les phases (Porter et Easterling, 1981).

Cette analyse correspond bien à celle réalisée par Tang (1995). En effet, celui-ci a utilisé les théories de germination afin d'expliquer la prise en aluminium par l'interface des revêtements galvanisés. Il proposa que la diffusion de l'aluminium dans le zinc liquide soit l'étape qui contrôle la germination de la couche d'interface. Cette proposition s'appuie sur la supposition qu'une couche limite visqueuse soit présente entre la surface de la tôle en mouvement et le zinc liquide. Cette couche limite serait associée au zinc qui est entraîné par le mouvement de la surface de la tôle. Les forces visqueuses contrôlent l'épaisseur de cette couche où la vitesse du zinc est égale à celle de la tôle à l'interface des deux milieux et diminue graduellement pour atteindre la vitesse moyenne de zinc dans le bain. Conséquemment, cette couche limite « stagnante » est isolée du reste du bain et peut s'appauvrir lors de la formation de la couche d'interface puisque le taux de consommation de l'aluminium est supérieur à l'apport par diffusion dans le zinc liquide. Ce mécanisme donne lieu à la formation d'une couche limite de diffusion où la concentration en aluminium diminue graduellement de la composition moyenne du zinc bain vers la composition d'équilibre (à l'interface Fe_2Al_3 /zinc liquide) prévue par l'équilibre Fe/Zn/Al. Conséquemment, Tang suppose que la concentration en

aluminium à l'interface est une fonction exponentielle du temps d'immersion. Il en résulte un taux de germination qui varie en fonction du temps d'une manière exponentielle. Il en conclut que la germination et la croissance de la couche riche en aluminium sont donc exclusivement contrôlées par la diffusion.

Toutefois, Tang n'a pas évalué l'épaisseur des couches limites visqueuse et de diffusion. En supposant une tôle infinie en mouvement dans un liquide, il est possible de déterminer, à l'aide de l'équation de Navier-Stokes, l'épaisseur de cette couche limite. L'analyse conduit à l'équation suivante (Poirier et Geiger, 1994) :

$$\frac{\delta}{x} = \frac{5,0}{\sqrt{Re_x}} = 5,0 \left(\frac{\nu}{xV_\infty} \right)^{1/2}$$

où δ est l'épaisseur de la couche limite, Re_x est le nombre de Reynolds « local » associé à la distance x qui correspond à la distance à partir du point d'entrée de la tôle, ν est la viscosité cinématique du zinc liquide ($5,013 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à 465°C selon Toussaint, 1997) et V_∞ est la vitesse de la tôle (80 m/min.). Évidemment, les hypothèses de simplifications (liquide isotherme, concentration uniforme, écoulement non-turbulent, ...) limitent l'exactitude de cette évaluation. Toutefois, il est possible d'évaluer l'ordre de grandeur de cette couche limite visqueuse. Dans la configuration industrielle (où la tôle défile en continu dans le zinc), la couche limite après 0,25 seconde d'immersion est de 1,77 mm.

D'autre part, il a été démontré que le rapport entre la couche limite de concentration et la couche limite visqueuse peut s'exprimer, pour un écoulement laminaire à la surface d'une tôle infinie, de la manière suivante (Poirier et Geiger, 1994):

$$\frac{\delta_c}{\delta} = \frac{1}{1,026\sqrt{Sc}}$$

où Sc est le nombre de Schmidt (ν/D). Le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le zinc à 465°C est de $1,733 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Toussaint, 1997). Ainsi, la couche limite de diffusion de l'aluminium dans le zinc liquide est de 0,26 mm.

Or, un calcul simple montre que la quantité d'aluminium contenu dans la couche d'interface dans les premiers instants de l'immersion dans un bain de 0,18% Al (soit $0,15 \text{ g/m}^2$) proviendrait d'une couche de zinc liquide d'environ $13 \text{ } \mu\text{m}$ ($83,33 \text{ g/m}^2$), alors que dans le cas du bain de 0,16% Al, une couche d'environ $9 \text{ } \mu\text{m}$ ($52,25 \text{ g/m}^2$) serait appauvrie par la formation de Fe_2Al_5 . Ces épaisseurs sont bien inférieures à l'épaisseur des couches limites visqueuse et de diffusion. Conséquemment, la réaction de formation du Fe_2Al_5 contribue à un appauvrissement local à l'interface acier/zinc liquide mais la présence d'une couche limite visqueuse ne devrait pas limiter la disponibilité de l'aluminium lors de la germination de la couche et donc la prise initiale en aluminium par la surface de l'acier.

Toutefois, dans le cas d'un écoulement turbulent, l'épaisseur de ces couches limites est réduite. En effet, les couches limites visqueuse et de diffusion peuvent être brisées par des perturbations reliées à l'écoulement turbulent. Il est alors plus difficile d'obtenir les teneurs d'équilibre en fer et en aluminium à l'interface Fe_2Al_5 et zinc liquide. Effectivement, le fer nouvellement en solution peut être transporté vers la masse du zinc liquide par les mouvements turbulents. Cette situation diminue la quantité d'atomes en contact avec les sites de germination et peut ainsi nuire à la prise initiale en aluminium par l'interface. D'ailleurs, Toussaint (1997) a démontré, expérimentalement, que l'écoulement turbulent réduisait la prise initiale en aluminium (par la formation de Fe_2Al_5) lorsque comparée à un écoulement laminaire.

À la lumière de ces observations, il n'est pas évident que la prise initiale en aluminium par l'interface soit contrôlée par son transport à travers une couche limite de diffusion ou visqueuse. Il semble plus plausible que la germination hétérogène soit

contrôlée par les quantités d'aluminium et de fer initialement disponibles à la proximité des sites de germination. Ainsi, tel que démontré par Faderl *et al.* (1995), la température d'entrée de la tôle peut aussi avoir un effet sur la prise d'aluminium en fournissant une partie de l'énergie nécessaire à la mise en solution du fer dans le zinc par l'énergie thermique fournie par la tôle, augmentant ainsi la disponibilité du fer localement. D'autre part, Toussaint a démontré que le régime d'écoulement avait un effet important sur la prise initiale d'aluminium. L'écoulement turbulent réduit la quantité de fer initialement disponible dans le zinc liquide à l'interface sans pour autant changer la quantité d'aluminium (si le bain est homogène, ce qui est une hypothèse valide lors des premiers instants de l'immersion) et conséquemment, la quantité d'aluminium initialement fixée dans la couche d'interface est moindre.

- 3) Cette étape correspond à la première seconde de l'immersion dans le bain de zinc.

La réaction à l'interface se poursuit et conduit à la couverture complète de la surface de l'acier par une couche dense et continue de Fe_2Al_5 (voir figure 5.3, étape 3). Les cristaux formés sont de petites tailles et cuboïdes. Contrairement à l'étape précédente, cette observation suggère un très grand taux de germination et une faible croissance. L'augmentation du taux de germination est alors associée à l'augmentation de la quantité d'aluminium disponible dans le zinc liquide par la diffusion à l'état liquide. De plus, la faible croissance est associée à l'apport en fer qui ne se fait plus par diffusion dans le zinc liquide (à cause de la dissolution initiale) mais bien par diffusion à l'état solide et par la dissolution de la surface du substrat.

Le passage du régime contrôlé par la germination hétérogène vers celui contrôlé par la diffusion semble lié à la disponibilité du fer lors des premiers instants de la croissance de la couche d'interface. Ainsi, la dissolution des particules fines de fer et de la surface très réactive générée par le recuit de l'acier contribuent à la germination et la croissance des gros cristaux allongés de Fe_2Al_5 . Toutefois, l'appauvrissement en fer,

provoqué par cette croissance « instantanée », nuit à la germination et la croissance de nouveaux grains. L'apport d'aluminium par diffusion devient alors plus grand que l'apport de fer par dissolution et diffusion à l'état liquide. Puisque l'aluminium est disponible en surface, le fer nouvellement disponible (par dissolution de la surface du substrat) participe à la formation de germes. Lorsque la surface est entièrement couverte de germes, la croissance de la couche de Fe_2Al_5 devient contrôlée par la diffusion à l'état solide des atomes de fer et/ou d'aluminium. Les données sur la diffusion du fer et de l'aluminium dans le Fe_2Al_5 sont résumées au tableau 5.1 (selon Richard *et al.*, 1994; valides entre 520°C et 1100°C).

Tableau 5.1 : Coefficient de diffusion à l'état solide du Fe et de Al dans la couche d'interface.

	$D - 465^\circ\text{C}$ (cm^2/s)
$D_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}^{\text{Fe}} = 1,4159 \times 10^{-3} e^{-131400/RT}$	$7,086 \times 10^{-13}$
$D_{\text{Fe}_2\text{Al}_5}^{\text{Al}} = 2,0144 \times 10^{-4} e^{-107000/RT}$	$5,377 \times 10^{-12}$
$D_{\alpha\text{-Fe}}^{\text{Fe}} = 0,5016 e^{-240000/RT}$	$5,163 \times 10^{-18}$

Selon les valeurs des coefficients de diffusion extrapolées à la température de galvanisation, l'aluminium est l'atome qui se déplace le plus rapidement par diffusion à l'état solide dans le Fe_2Al_5 . La diffusion du fer dans la couche d'interface et l'autodiffusion du fer dans le substrat sont limitées en comparaison à l'aluminium. Ces différences de vitesse de diffusion expliquent bien le type de croissance observé (voir figure 5.3). D'autre part, les couloirs de zinc liquide entre les cristaux allongés de Fe_2Al_5 constituent des zones stagnantes où le fer peut passer en solution et contribuer à la formation de la phase Fe_2Al_5 . De plus, ils constituent des courts-circuits de diffusion pour l'aluminium. Ainsi, la phase Fe_2Al_5 peut croître à l'interface entre les cristaux orientés de Fe_2Al_5 et le substrat d'acier.

En effet, la microstructure de la couche après une seconde d'immersion est composée de deux sous-couches. La première est constituée des grains allongés (dont l'orientation cristallographique est fortement liée à celle du substrat) qui ont précipités « instantanément » et la deuxième est constituée de grains de petites tailles et cuboïdes. Cette structure suggère que la couche croisse à l'interface entre la surface de l'acier et la première couche de cristaux de Fe_2Al_5 à s'être formée. Le coefficient de diffusion plus élevé pour l'aluminium dans Fe_2Al_5 permet d'expliquer ce phénomène. D'ailleurs, Dubois (1998) a montré que les revêtements galvanisés ont des teneurs en manganèse non négligeables et que la seule source de manganèse est l'acier. Il a démontré qu'il y avait une excellente corrélation entre la teneur en manganèse du revêtement galvanisé et celle de l'acier. De plus, McDevitt (1997) a détecté la présence de manganèse et de silicium dans la couche de Fe_2Al_5 . Ainsi, ces observations confirment que la croissance de la couche se fait vers le substrat. Cette croissance serait alors contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans la couche et par les contraintes d'une croissance confinée à un interface solide.

- 4) Cette étape correspond à une immersion de plus d'une seconde dans le bain de zinc.

Dans cette portion de l'immersion, la sous-couche en contact avec le substrat d'acier continue de croître à l'interface substrat/ Fe_2Al_5 . Cette croissance serait alors contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans la couche et par les contraintes d'une croissance confinée à un interface solide. Les résultats publiés par Isobe (1992) et Toussaint (1997) confirment que la croissance, après la première seconde d'immersion, est contrôlée par la diffusion. La figure 4.24 illustre, en effet, le taux de croissance parabolique observé après la première seconde d'immersion dans le bain de zinc liquide.

- 5) Cette étape correspond à la sortie de la tôle du bain de galvanisation et à l'essuyage de l'excès de zinc par les couteaux d'azote ou d'air. Cette portion du procédé correspond au passage entre la surface du bain et l'entrée du four de recuit d'alliage (5) ou au passage entre la surface du bain et la zone de refroidissement (5a). Cette section a une durée qui peut varier entre 3 et 6 secondes (selon la vitesse d'opération de la ligne de galvanisation).

Les observations réalisées sur les revêtements galvanisés dans les bains de 0,16 et 0,18% Al ont révélé que les réactions Fe/Al se poursuivent après la sortie du bain. Ainsi, après la sortie du bain, l'apport d'aluminium est interrompu et la formation de Fe_2Al_5 conduit à l'appauvrissement en aluminium de la couche riche en zinc.

À titre d'exemple, en supposant que le taux de croissance (voir les courbes de la quantité d'aluminium à l'interface de revêtements galvanisés en fonction du temps d'immersion – figure 4.24) observé immédiatement avant la sortie du bain est maintenu, le tableau 5.2 illustre le temps requis pour consommer l'aluminium emmagasiné dans un revêtement de 55 g/m^2 . La quantité initiale d'aluminium dans la couche de zinc correspond à l'aluminium entraîné dans le zinc liquide à la sortie du bain et, conséquemment, est égale à la teneur en aluminium du bain multipliée par le poids du revêtement. D'autre part, la quantité finale d'aluminium dans la couche de zinc correspond à la valeur mesurée expérimentalement par dissolution sélective. Les valeurs rapportées au tableau 5.2 sont, pour les teneurs d'aluminium (0,16 et 0,18% poids), la moyenne des échantillons étudiés et présentés en annexe II.

Les valeurs de temps estimées, présentées au tableau 5.2, sont de l'ordre de grandeur de la durée de la solidification finale du revêtement et du temps de transit entre le bain et le four d'alliage. Les calculs du tableau 5.2 supposent que la croissance de la couche Fe_2Al_5 se poursuit à la même vitesse que dans le bain (voir figure 4.24). Bien que la réaction Fe/Al réduise la teneur en aluminium du revêtement de zinc liquide, la

réaction se poursuit à l'interface entre l'acier et la couche de Fe_2Al_5 . D'ailleurs, l'un des points importants de cette portion du procédé est la réduction de la température du zinc liquide, jusqu'à la température de fusion, provoquée par le passage dans les couteaux et au contact avec le gaz à la température ambiante. La conséquence de cette réduction de température est la réduction de la solubilité du fer et de l'aluminium dans le bain (voir figure 5.4). Donc, cette diminution de la solubilité qui augmente la stabilité des phases intermétalliques ajoute à la force motrice de la réaction Fe/Al qui consomme l'aluminium du revêtement.

Tableau 5.2 : Temps requis pour consommer l'aluminium du revêtement galvanisé de 55 g/m^2 lors de sa solidification.

Teneur en Al du bain (% poids)	Quantité initiale de Al dans la couche de zinc (g/m^2)	Quantité finale de Al dans la couche de zinc (g/m^2)	Taux de consommation moyen de Al ($\text{g/m}^2/\text{s}$)	Temps requis (s)
0,16	0,088	0,03	0,0106	5,5
0,18	0,099	0,04	0,0106	5,6

• $P_{Al}^{Initiale} = C_{Al}^{Bain} \cdot P^{Revêtement}$ où C_{Al}^{Bain} est la composition du bain et $P^{Revêtement}$ est le poids du revêtement (épaisseur).

Si la composition initiale du revêtement de zinc liquide est identique à celle du bain, la réduction de la teneur en aluminium par la réaction Fe/Al à l'interface acier/ Fe_2Al_5 conjuguée à la réduction de la température peut conduire à la précipitation de phases Fe/Zn. La figure 5.4 illustre ce phénomène. La réduction de la température augmente la stabilité des phases Fe_2Al_5 , $\delta\text{-FeZn}_{10}$ et possiblement $\zeta\text{-FeZn}_{13}$.

Dans le cas de ce programme de doctorat, les revêtements produits dans le bain de 0,16% Al présentent des cristaux cubiques à l'interface qui ont été identifiés comme du $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ par analyse chimique au microscope électronique à balayage. Toutefois, Lin (1995) a identifié, par diffraction électronique, que cette phase était du $\delta\text{-FeZn}_{10}$. D'autre part, dans une publication récente, Kato *et al.* (1998) ont démontré, pour des

revêtements recuits une seconde à 500°C à partir d'un bain de 0,20% Al, que la phase cuboïde présente à l'interface est bien du ζ . Il ne semble donc pas y avoir un consensus sur la nature de la phase observée à l'interface Zn/Fe₂Al₅. La détermination de la nature de cette phase est importante afin de déterminer le mécanisme possible. Dans les cas des résultats de ce projet, il est possible que la phase soit du δ -FeZn₁₀ ayant une très faible teneur en fer (7,0 % poids). En effet, les écarts de stœchiométrie des phases ζ -FeZn₁₃ et δ -FeZn₁₀ montrent des bornes minimum et maximum très rapprochées (7,0 et 6,1 pour δ et ζ respectivement). D'autre part, les travaux de Perrot *et al.* (1992) ont démontré qu'à l'état métastable le domaine de stabilité de la phase δ -FeZn₁₀ est beaucoup plus grand qu'à l'état stable (voir figure 2.4) et que conséquemment la teneur en fer des phases ζ -FeZn₁₃ et δ -FeZn₁₀ peut être identique. Il est donc possible de confondre ces phases lors de l'analyse au microscope à balayage.

Malgré cette imprécision, il est possible de proposer un mécanisme de formation de l'une ou l'autre de ces phases. La figure 5.4 schématise ce mécanisme. Il a été observé que la teneur en aluminium du zinc solidifié des revêtements galvanisés est relativement basse (0,05 à 0,07 % poids). D'ailleurs ces teneurs en aluminium sont dans la gamme de stabilité de la phase ζ (voir figure 2.6). Ainsi, le mécanisme proposé est le suivant : (1) immédiatement après la sortie du bain, l'aluminium participe à la réaction de formation de Fe₂Al₅, (2) selon la vitesse de refroidissement, la consommation de l'aluminium est plus ou moins avancée et la solubilité de l'aluminium et du fer diminue plus ou moins rapidement, (3) la précipitation des phases est alors déterminée par le degré de surfusion nécessaire à la précipitation de l'une ou l'autre des phases Fe/Zn (qui auront une certaine teneur en aluminium).

Ainsi, selon ce mécanisme, il est possible de démontrer que la teneur initiale en aluminium affectera le type de phase qui se forme lors de la solidification du revêtement. De plus, le taux de refroidissement affectera la précipitation, tel qu'observé expérimentalement. En effet, il a été démontré que la formation de cuboïdes est pratiquement évitée lorsque les revêtements sont refroidis grâce à l'azote liquide.

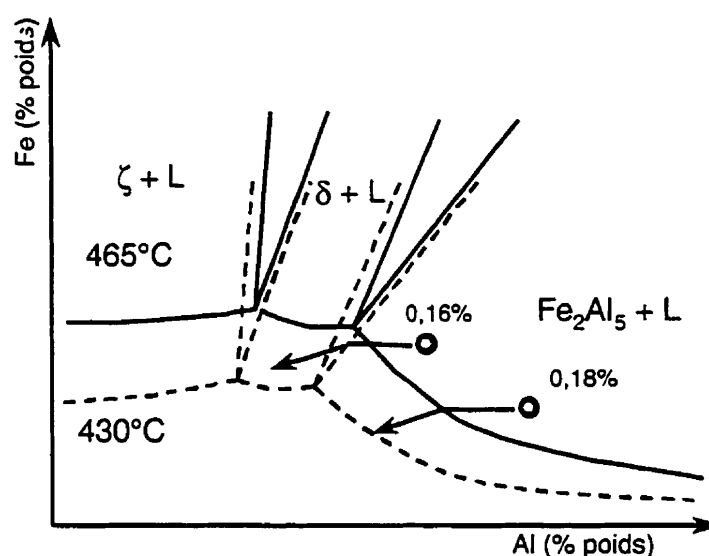


Figure 5.4 : Schéma des mécanismes de précipitation lors de la solidification finale du revêtement.

Donc, lors de l'immersion dans un bain de plus de 0,15% Al, l'inhibition des réactions Fe/Zn est complète. Cette inhibition est favorisée par le taux de germination hétérogène très élevé de la phase Fe_2Al_5 qui consomme tout le fer initialement mis en solution. La grande stabilité chimique de cette phase dans ces conditions explique certainement ce comportement. D'autre part, le faible coefficient de diffusion du fer dans la phase Fe_2Al_5 en comparaison à celui de l'aluminium contribue à limiter le transport du fer vers le zinc liquide.

5.1.2 Bains de 0,12 et 0,13% Al

Dans ces conditions, les résultats présentés au chapitre précédent montrent que l'inhibition des réactions Fe/Zn n'est pas totale. De plus, l'agencement de phases observées est difficilement prévisible à l'aide de données thermodynamiques actuelles. En effet, lorsque la teneur en aluminium dans le bain de zinc est inférieure à 0,14% poids, les phases Fe_2Al_5 et possiblement FeAl sont observées. Or, les diagrammes d'équilibre ternaire Fe/Al/Zn ne peuvent prévoir cette situation où ces phases sont à l'équilibre avec le zinc liquide et l'acier. D'autre part, les phases $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ et $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ sont observées alors que la phase $\delta\text{-FeZn}_{10}$ est absente (exception faite du δ contenu dans les ZAL). Selon les données d'équilibre, ces phases ne sont pas stables au contact de la phase Fe_2Al_5 . Cette situation suggère que les revêtements produits dans ces conditions ont une microstructure fortement instable et relativement hors équilibre en comparaison au système Fe/Zn/Al à l'équilibre (voir figure 2.4). Les phénomènes cinétiques de germination et de croissance jouent certainement un rôle important dans le développement de la microstructure des revêtements produits dans les bains qui contiennent moins de 0,14% Al. Les travaux récents de McDevitt *et al.* (1998) ont conduit à la même conclusion. Il semble donc que les données thermodynamiques pour le système Fe/Zn/Al ne soient pas adéquates pour l'évaluation de la microstructure métastable observée dans les revêtements galvanisés. Cette conclusion va à l'encontre de celle de Leprêtre *et al.* qui expliquent l'évolution microstructurale lors de la galvanisation à l'aide des données thermodynamiques brutes sans impliquer de mécanismes cinétiques. D'ailleurs, ils n'ont pas observé les phases Fe_2Al_5 et $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ dans les revêtements produits dans des bains de moins de 0,14% Al, ce qui n'est pas le cas de la présente étude et de celle de McDevitt *et al.* (1998).

La figure 5.5 illustre le mécanisme proposé pour le développement de la microstructure lors d'immersion dans des bains de moins de 0,14% Al.

- 1) Dans ces conditions, la surface devrait présenter les mêmes caractéristiques que les cas précédents (0.16 et 0.18% poids Al). La surface est désoxydée et des particules fines de fer peuvent la couvrir.
- 2) Lors des premières fractions de seconde de l'immersion dans le bain de zinc, il y a une mise en solution rapide du fer libre en surface de l'acier. Ce fer provient de deux sources importantes : (a) les particules fines et (b) la surface très réactive de l'acier.

La mise en solution du fer contribue à augmenter, localement, la teneur en fer du zinc liquide. Le fer alors en sursaturation dans le liquide précipite à la surface de l'acier sous la forme d'intermétalliques par germination et croissance. Selon l'orientation cristallographique du substrat et la concentration locale en fer et en aluminium à l'interface acier/liquide, la germination de certaines phases sera favorisée. Ainsi, certains grains du substrat se couvriront de Fe_2Al_5 alors que d'autres grains favoriseront la phase $\zeta\text{-FeZn}_{13}$. L'orientation cristallographique des germes ainsi formés dépend de celle du substrat. En effet, il a été observé que la phase Fe_2Al_5 est sous la forme de colonies de grains ayant une orientation cristalline identique dans les revêtements produits dans un bain de 0,13% Al. D'autre part, Nakamori *et al.* (1996) ont observé que les grains de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ ont une orientation cristallographique qui est liée à celle du substrat.

- 3) Cette étape correspond à la première seconde de l'immersion dans le bain de zinc.

Les cristaux de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ et de Fe_2Al_5 agissent comme inhibiteur pour la croissance d'autres phases Fe/Zn. D'autre part, les couloirs de zinc liquide entre les cristaux de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ constituent des zones stagnantes où le fer peut passer en solution et contribuer à la formation de la phase Fe_2Al_5 . De plus, ils constituent des courts-circuits de diffusion pour l'aluminium. Ainsi, la phase Fe_2Al_5 croît à l'interface entre les grains

de ζ -FeZn₁₃ et l'acier. Donc, pendant cette première seconde, la surface de l'acier se couvre d'une couche de Fe₂Al₅ dense et compact.

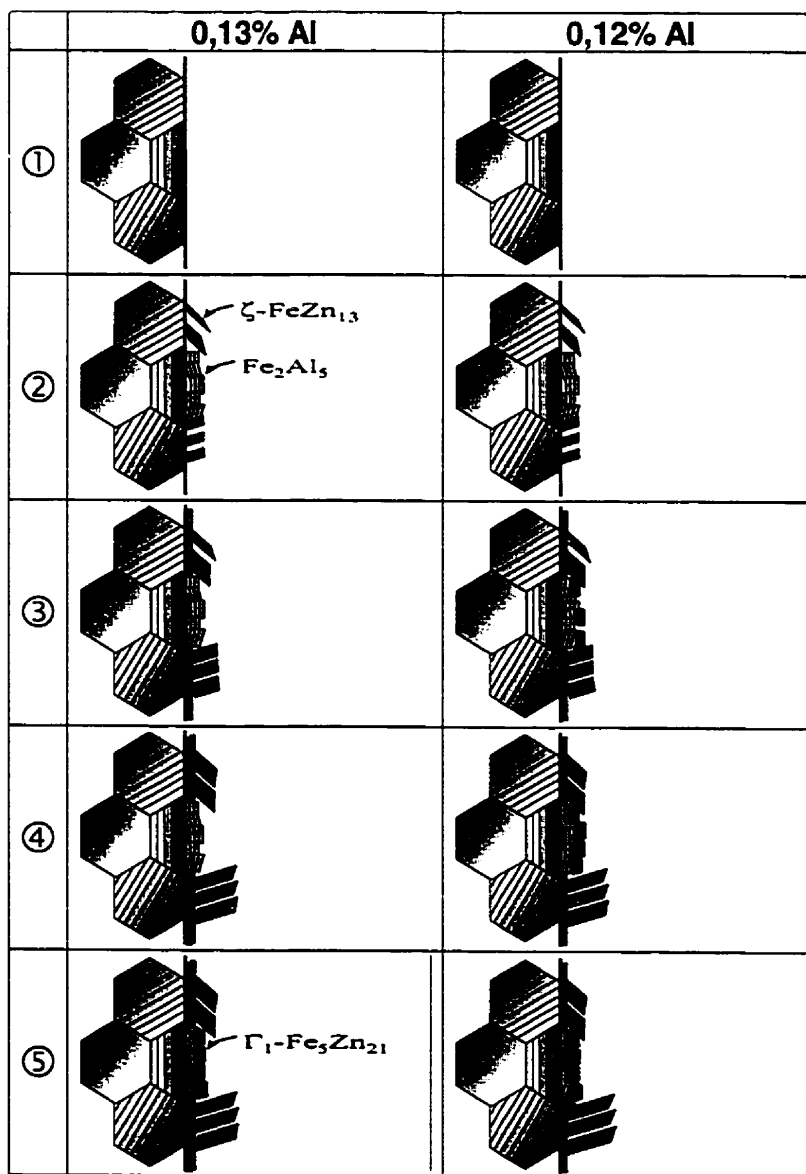


Figure 5.5 : Schémas de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant entre 0,12 et 0,13% Al.

Cependant, deux comportements différents sont observés lorsque les revêtements produits dans les bains de 0,12 et 0,13% Al sont comparés.

Pour les revêtements produits dans le bain de 0,13% Al, la teneur en fer du revêtement complet ne semble pas influencée par le temps d'immersion. D'une manière similaire, la teneur en aluminium de la couche riche en zinc ne varie pas avec le temps d'immersion. D'autre part, la teneur en aluminium du revêtement complet augmente. Conséquemment, le rapport Fe/Al diminue en fonction du temps.

Dans le cas des revêtements produits dans le bain de 0,12% Al, la teneur en fer du revêtement augmente en fonction du temps d'immersion. La teneur en aluminium de la couche riche en zinc augmente aussi avec le temps d'immersion. Toutefois, le rapport Fe/Al est constant malgré que la teneur en aluminium du revêtement complet augmente. Ceci indique que les taux d'enrichissement en fer et en aluminium du revêtement sont identiques.

Enfin, la quantité d'aluminium dans la couche riche en zinc est plus élevée dans les revêtements produits dans le bain de 0,13% Al que ceux produits dans le bain de 0,12% Al.

Cette différence de comportement entre les deux compositions de bain peut s'expliquer par la séquence de germination et croissance des intermétalliques Fe/Zn. Les prochaines étapes du mécanisme donneront les détails de l'évolution de la microstructure. Mais ces différences de croissance pourraient débiter lors de la première seconde d'immersion. Ainsi, dans le cas du bain de 0,12% Al, il est possible que la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ se forme lors de la première seconde d'immersion ce qui contribue à l'augmentation de la teneur en fer du revêtement en fonction du temps d'immersion. D'autre part, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ se forme avec une teneur en

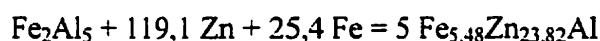
aluminium non négligeable, ce qui explique pourquoi la teneur en aluminium augmente en fonction du temps malgré un rapport Fe/Al constant.

Dans le cas du bain de 0,13% Al, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ne se formerait que lors du refroidissement final du revêtement. Ce qui explique l'absence de l'influence du temps d'immersion sur les quantités de fer dans le revêtement et d'aluminium dans la couche riche en zinc.

4) Cette étape correspond à une immersion de plus d'une seconde dans le bain de zinc

Dans cette portion de l'immersion, la couche de Fe_2Al_3 (du moins pour le bain de 0,13% où la phase a été identifiée) continue de croître ce qui contribue à augmenter la teneur en aluminium de la couche d'interface et du revêtement complet. Toutefois, dans le cas du bain de 0,12% Al, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ continue de croître et contribue à augmenter la teneur en fer du revêtement. De plus, afin d'expliquer l'augmentation de la teneur en aluminium dans la couche riche en zinc en fonction du temps, deux mécanismes peuvent être envisagés. Dans un premier cas, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ peut croître en consommant le fer et l'aluminium de la couche d'interface. Dans ce cas, le taux de croissance de la phase d'interface doit être plus grand que celui de sa destruction afin de permettre l'augmentation de la teneur en aluminium à l'interface. Dans un deuxième cas, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ peut croître, à la surface de la couche d'interface, en consommant le fer disponible par diffusion au travers la couche d'interface ou dissout dans le zinc liquide. Dans ce cas, la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$ se forme avec une teneur non-négligeable en l'aluminium qui provient du zinc liquide. Les deux mécanismes pourraient être actifs simultanément. La solidification ultérieure du revêtement contribue certainement à la précipitation et/ou la croissance des phase Fe/Zn.

La littérature consultée n'a pas permis de déterminer la composition chimique de la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ formée dans les revêtements galvanisés. Toutefois, il est raisonnable de supposer que le rapport Fe/Al de cette phase soit significativement supérieur à celui de la phase Fe₂Al₅ (bien que la présence de cette phase n'ait pas été formellement confirmée lors de la caractérisation de revêtements). Ainsi, afin d'accommoder l'aluminium consommé suite à la formation de Γ_1 -Fe₅Zn₂₁, un apport de fer est nécessaire. L'équation suivante décrit le mécanisme possible (en supposant une teneur en Al de 1,4% poids dans la phase Γ_1) :



Donc, le mécanisme de croissance de la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ ne peut se faire seulement par la destruction de la phase Fe₂Al₅. Un apport supplémentaire de fer (par diffusion à l'état solide dans la couche d'interface) est nécessaire. Conséquemment, les deux mécanismes proposés précédemment doivent être actifs simultanément.

Puisque le rapport Fe/Al du revêtement complet est constant lorsque le temps d'immersion augmente, ceci implique que les teneurs en aluminium et en fer dans le revêtement complet augmentent au même rythme. Donc, lors de l'immersion dans un bain de 0,12% Al, les croissances de la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ et de la couche d'interface (riche en aluminium) se font simultanément.

- 5) Cette étape correspond à la sortie de la tôle du bain de galvanisation et à l'essuyage de l'excès de zinc par les couteaux d'azote ou d'air.

La réduction de température associée au passage dans les couteaux d'air comprimé conduit à la réduction de la solubilité du fer et de l'aluminium dans le zinc liquide. Cette solubilité réduite favorise la précipitation, la germination et/ou la croissance de phases Fe/Zn. Ainsi, selon le diagramme d'équilibre ternaire, les teneurs en fer (0,035% poids) et en aluminium (0,12-0,13% poids) obtenues dans les revêtements

galvanisés immédiatement après la sortie du bain favorisent la formation de ζ -FeZn₁₃ et δ -FeZn₁₀. La phase ζ -FeZn₁₃ est présente dans le revêtement avant la sortie du bain. Il est raisonnable de penser que la croissance de cette phase se poursuivra pendant le refroidissement du revêtement. Bien que la phase δ -FeZn₁₀ n'ait pas été observée par diffraction des rayons-x, il est possible que cette phase se soit formée en petite quantité pendant la solidification du revêtement.

5.1.3 Bain de 0,10% Al

Dans cette condition, l'inhibition des réactions Fe/Zn est très faible ou même inexistante. La teneur en fer des revêtements augmente significativement avec le temps d'immersion. Le rapport Fe/Al suit la même tendance. De plus, la teneur en Al de la couche riche en zinc augmente avec le temps d'immersion. Enfin, il n'est pas possible de confirmer que la quantité d'aluminium présente à l'interface augmente avec le temps d'immersion. La caractérisation microstructurale des revêtements a révélé l'importance des joints de grains du substrat sur la formation de structures d'intermétalliques Fe/Zn (ZAL). Ces observations ont confirmé la présence de zinc à l'intérieur des joints de grains qui ont donné lieu à la formation de ZAL.

Le mécanisme de formation des ZAL a été étudié en détail, entre autres, par Jordan et Marder (1998), Hisamatsu (1989) et Guttmann *et al.* (1995). Ceux-ci ont montré que les joints de grains du substrat et la composition chimique du substrat ont un rôle déterminant dans la formation des ZAL. La présente étude a confirmé que les joints de grains de forte désorientation sont des sites les plus favorables à la formation des ZAL. Toutefois, le mécanisme de formation n'est pas clairement détaillé dans les études précédentes.

La figure 5.6 présente la séquence de formation des ZAL lors de l'immersion dans un bain de 0,10% Al.

- 2) Lors des premières fractions de seconde de l'immersion, les phases ζ -FeZn₁₃, Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ et une phase riche en aluminium et en fer (Fe₂Al₅ ou FeAl, la présence de ces phases n'ayant pu être confirmée expérimentalement) se forment simultanément à la surface de l'acier par la précipitation du zinc sursaturé en fer. Tel que décrit précédemment, on peut supposer que l'orientation cristallographique de ces phases soit déterminée par l'orientation des grains du substrat. Contrairement aux cas précédents, la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ se forme à la surface de l'acier (et non à la surface de la couche riche en aluminium) dès les premiers instants de l'immersion, et ceci a un impact important sur l'évolution subséquente de l'interface du revêtement. En effet, cette phase est stable au contact de l'acier et instable au contact du zinc liquide (voir figure 2.4).

- 3) La première seconde de l'immersion conduit à la formation des premières ZAL. La phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ joue un rôle déterminant sur la localisation des ZAL. Ainsi, lorsqu'un germe de cette phase coïncide avec un joint de grains fortement désorienté qui émerge à la surface de l'acier, l'apport important de cette région du substrat favorisera la formation de la phase δ -FeZn₁₀ à la surface du Γ_1 . Cette réaction a deux effets importants : (a) stabiliser la phase Γ_1 (qui est à l'équilibre avec l'acier et la phase δ) et (b) favoriser la migration d'aluminium vers le revêtement. En effet, la phase δ -FeZn₁₀, en présence de phases Fe/Al, peut avoir des teneurs relativement élevées en aluminium. Ainsi, la formation des ZAL conduit à l'enrichissement en aluminium des revêtements (en comparaison avec des revêtements sans ZAL).

Dans les régions couvertes de ζ -FeZn₁₃ et de la phase riche en aluminium (particulièrement le cœur des grains du substrat), la phase riche en aluminium croît en suivant un mécanisme probablement similaire au cas des bains de 0,12 et 0,13% Al.

- 4) Après la première seconde d'immersion, les ZAL croissent le long des joints de grains du substrat et éventuellement vers le cœur des grains. La croissance de ces ZAL enrichit en aluminium le revêtement. D'autre part, la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁, qui s'est formée à la surface de la couche riche en aluminium, croît, tel que décrit dans le cas précédent, en consommant la phase riche en aluminium. Dans les régions des joints de grains désorientés du substrat, l'apport de fer accentue la consommation de la couche riche en aluminium. Éventuellement, le contact de la phase Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ avec l'acier contribuera à la formation de nouvelles ZAL. Ainsi, la nature chimique du substrat a un impact sur la formation des ZAL. D'ailleurs, dans le cas de cette étude, les revêtements produits dans le bain de 0,12% Al à l'aide de l'acier IF-Ti/Nb contiennent également des ZAL. Dans ce cas, les ZAL se sont formées après 6 secondes d'immersion. L'apport accru de fer par les joints de grains du substrat (à cause de leur faible teneur en carbone libre) favorise la croissance rapide du Γ_1 -Fe₅Zn₂₁ et conduit, conséquemment à une formation des ZAL. Le temps d'incubation plus long dans le bain de 0,12%, en comparaison au bain de 0,10%, pourrait être alors associé à l'épaisseur initiale plus grande de la couche d'interface et à sa croissance pendant l'immersion.
- 5) Enfin, pendant le refroidissement de la tôle à la sortie du bain, les ZAL croissent et coalescent par endroit.

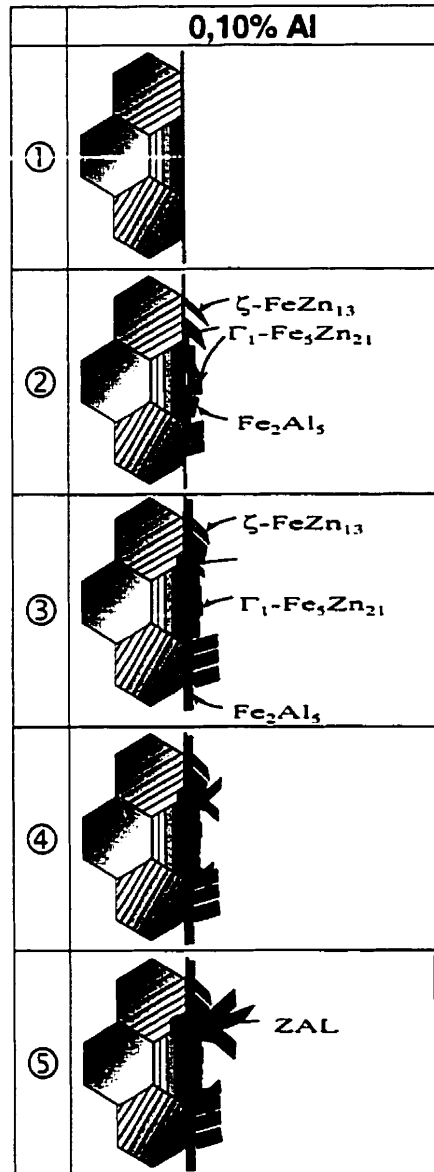


Figure 5.6 : Schémas de l'évolution de la microstructure à la surface de la tôle lors de l'immersion dans un bain contenant 0,10% Al.

5.2 Premiers instants du recuit d'alliage

La caractérisation des revêtements a permis d'étudier seulement deux conditions de recuit d'alliage. Toutefois, les observations réalisées ont révélé plusieurs phénomènes importants qui permettent d'établir la base des mécanismes du bris de l'inhibition.

La figure 5.2 illustre la montée de la température lors des premiers instants du recuit. Les étapes 5, 6, 7, et 8 présentées à la figure 5.7 couvrent cette montée en température.

5.2.1 Recuit d'un revêtement produit dans un bain de 0,13% Al

La figure 5.7 illustre le mécanisme d'évolution de la microstructure lors des premiers instants du recuit d'alliage. Dans ce cas, la microstructure du revêtement à l'entrée de la fournaise de recuit est constituée d'une couche continue de Fe_2Al_5 qui est couverte de cristaux allongés de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ et de plaquettes de $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$.

Lors de la montée en température, puisque l'apport d'aluminium est interrompu et la couche riche en zinc se trouve appauvrie en aluminium, la phase Fe_2Al_5 ne peut plus croître. Conséquemment, le fer qui provient du substrat contribuera à la croissance de la phase $\Gamma_1\text{-Fe}_5\text{Zn}_{21}$. En fait, le mécanisme est identique à celui présenté à la section 5.1.3. La phase Γ_1 croît dans les régions où l'apport de fer est important. Ces régions correspondent aux joints de grains fortement désorientés du substrat. Lorsque la phase entre en contact avec le substrat d'acier, la germination de $\delta\text{-FeZn}_{10}$ est favorisée et, dès lors, une ZAL est formée.

L'évolution subséquente se fait par une croissance des ZAL préférentiellement le long des joint de grains. La coalescence des ZAL conduit à la formation du revêtement continu.

5.2.2 Recuit d'un revêtement produit dans un bain de 0,16% Al

Dans cette condition, la microstructure initiale est constituée de seulement une couche continue de Fe_2Al_5 . Lors de la montée en température, la présence de zinc liquide appauvri en aluminium (à cause de l'interruption de l'apport d'aluminium et la continuation de la réaction Fe/Al) et la diffusion du fer dans la couche d'interface favorisent un écart aux conditions d'équilibre thermodynamique de la phase Fe_2Al_5 . Ceci contribue à la déstabilisation et à la destruction de celle-ci. D'autre part, la faible teneur en aluminium conjuguée à une augmentation de la teneur en fer du zinc liquide favorise la formation de la phase $\zeta\text{-FeZn}_{13}$. Ces deux phénomènes conduisent à la dissolution de Fe_2Al_5 et/ou à la consommation de celle-ci par la phase $\zeta\text{-FeZn}_{13}$.

La consommation de la phase Fe_2Al_5 par la formation de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ est un mécanisme fort possible. Malgré la faible teneur en aluminium de cette phase (0,7% Al), il ne faut qu'une couche continue de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ de 1 μm pour contenir l'aluminium qui fut transféré de la couche de Fe_2Al_5 vers la couche riche en zinc après le recuit partiel. Il a été observé, en effet, que la quantité d'aluminium de la couche d'interface est passée de 0,161 à 0,105 g/m^2 après le recuit partiel. Ainsi, en considérant que la densité de la phase $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ est de 7,18 g/cm^3 et que la limite de solubilité de l'aluminium dans le zinc solide est de 0,05% poids, il faut 1,11 μm de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ pour contenir l'excès en aluminium dans le zinc liquide créé par la destruction partielle de la couche de Fe_2Al_5 . Cependant, il est difficile de déterminer si les grains de ζ se sont effectivement formés lors de la montée en température ou lors du refroidissement final du revêtement.

Selon les observations à la microsonde, les deux mécanismes semblent être actifs. Des grains de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ ayant des teneurs en aluminium significatives sont observés. De plus, le reste du revêtement de zinc a une teneur en aluminium relativement élevée. Il semble donc que la formation de $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ ne consomme pas complètement l'aluminium provenant

de la destruction de la couche d'interface. Il est, toutefois, difficile d'établir le bilan de masse en aluminium à partir des profils de concentration générés à la microsonde.

Ainsi, ces mécanismes contribueraient à l'amincissement graduelle de la couche riche en aluminium. L'apport de fer est d'une très grande importance dans le déroulement de ce mécanisme. Conséquemment, les joints de grains du substrat constituent les zones où la couche riche en aluminium s'amincira le plus rapidement.

D'autre part, l'étude expérimentale réalisée dans ce programme de doctorat a démontré que des ZAL se formaient dans les revêtements produits dans un bain de 0,16% Al. Toutefois, celle-ci se forment préférentiellement sur les défauts de surface de l'acier (particulièrement lorsqu'ils coïncident avec un joint de grains triple).

Afin de comprendre davantage le mécanisme de bris de l'inhibition dans le cas du bain de 0,16% Al, l'observation d'échantillons recuits plus longuement serait nécessaire. Toutefois, cette première étude a identifié deux mécanismes importants pouvant expliquer la disparition de la couche riche en zinc et la formation de revêtements alliés.

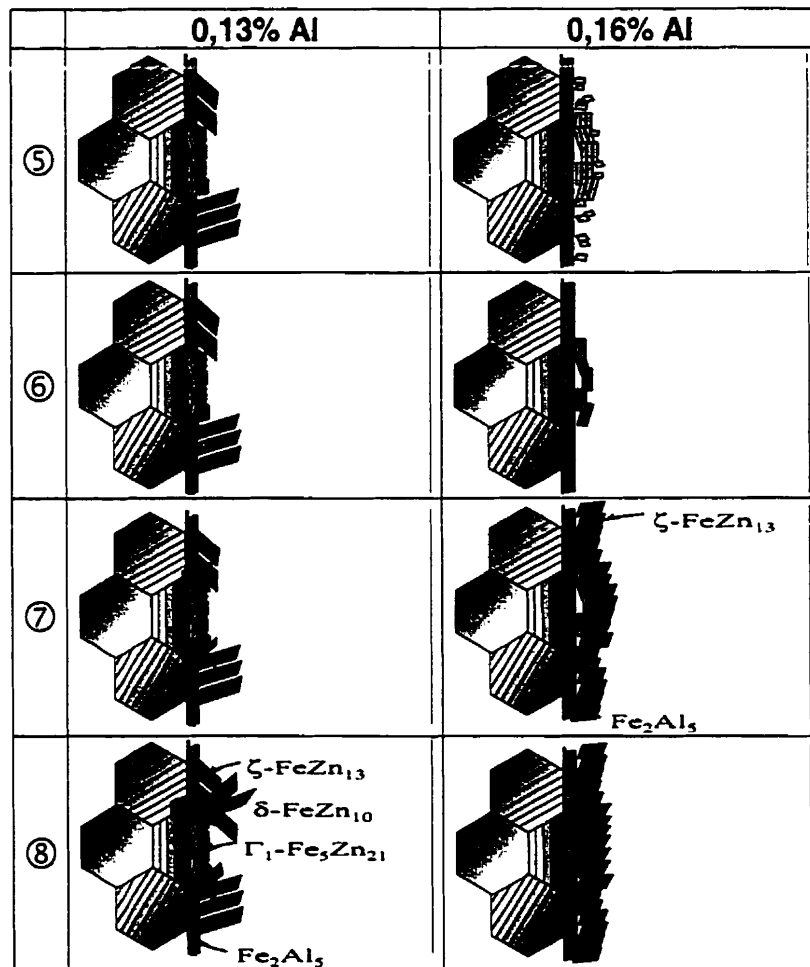


Figure 5.7 : Schémas de l'évolution de la microstructure du revêtement lors des premiers instants du recuit d'alliage des revêtements produits dans des bains de 0,13 et 0,16% Al.

CONCLUSION

L'importance industrielle de la galvanisation à chaud en continu se justifie très bien par la demande accrue de matériaux qui offrent d'excellentes propriétés mécaniques lors de la mise en forme et une bonne résistance à la corrosion. Les efforts en recherche et développement réalisés au cours des quinze dernières années témoignent de cette importance.

Toutefois, les producteurs d'acier sont toujours à la recherche de progrès technologiques qui permettront de diversifier la gamme des produits galvanisés, d'en augmenter la qualité, d'augmenter la productivité et de réduire les coûts de production. Les deux premiers chapitres de ce document ont démontré la très grande nécessité d'accroître la compréhension actuelle du procédé afin d'obtenir un contrôle plus précis des paramètres d'opération qui affectent directement les propriétés des produits galvanisés. Ces paramètres, tels la chimie du bain de zinc, la durée d'immersion, le temps et la température de recuit, sont étroitement liés entre-eux. De plus, le substrat d'acier peut s'avérer souvent la variable dominant sur l'ensemble des paramètres d'opération.

Bien que les recherches soient toujours en cours, une microstructure idéale a été proposée afin d'optimiser les propriétés (mise en forme, soudabilité, résistance à la corrosion, aspect après peinture, etc.) des revêtements galvanisés-alliés. L'étude bibliographique du chapitre 2 a démontré qu'il y a encore certaines lacunes et incohérences de la compréhension actuelle des mécanismes impliqués dans l'évolution de la microstructure lors des étapes d'immersion et de recuit. Ceci a pour effet de réduire grandement les capacités de contrôle des paramètres du procédé et surtout limite les actions à prendre dans le but d'augmenter ce contrôle.

L'une des lacunes importantes dans la compréhension de l'évolution microstructurale des revêtements galvanisés est certainement l'absence d'une définition claire du phénomène de

l'inhibition des réactions Fe/Zn. La définition généralement acceptée pour l'inhibition est : « *Phénomène d'arrêt, de blocage ou de ralentissement d'un processus chimique* ». Ainsi, le phénomène de l'inhibition lors de la galvanisation et du recuit subséquent consiste à l'*arrêt* des réactions Fe/Zn ou le *ralentissement* de celles-ci. Or, malgré que l'*arrêt* des réactions Fe/Zn soit simple à évaluer, le *ralentissement* nécessite une comparaison par rapport à une référence. Conséquemment, le taux d'enrichissement en fer dans le revêtement a été utilisé comme unité de mesure afin d'évaluer le type d'inhibition. La comparaison des revêtements produits dans différentes conditions a permis d'établir que l'inhibition consiste, dans certains cas, en un *arrêt* ou, dans d'autres, en un *ralentissement* des réactions Fe/Zn.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet de doctorat ont indiqué que les réactions Fe/Zn sont *arrêtés* lorsque la teneur en aluminium dans le bain est supérieure à 0,15% poids (pour les temps d'immersion typiquement rencontrés dans le procédé industriel). Le mécanisme d'*arrêt* implique (1) la germination rapide (<1 seconde) de la phase stable Fe_2Al_5 qui est contrôlée par la disponibilité du fer et de l'aluminium à la surface du substrat; (2) la croissance d'une couche dense de Fe_2Al_5 qui *bloque* la diffusion du fer vers le zinc liquide sans limiter dramatiquement la diffusion de l'aluminium vers la surface de l'acier; (3) la croissance contrôlée par la diffusion de l'aluminium dans la couche Fe_2Al_5 . La conséquence de ce mécanisme est la consommation de tout le fer disponible dans le système par la formation de Fe_2Al_5 . L'un des points à explorer dans ces conditions est l'effet de la teneur en fer libre à la surface de l'acier sur la prise en aluminium et l'*arrêt* des réactions Fe/Zn. En effet, le mécanisme proposé implique un contrôle de la réactions Fe/Al par la quantité de fer disponible dans le zinc lors des premiers instants de l'immersion. Les essais réalisés dans les bains saturés, sous-saturés, et sursaturés en fer ont montré qu'une teneur en fer élevée favorise la réaction de formation du Fe_2Al_5 . Toutefois, les résultats (dans ces conditions) n'ont pas révélé d'effet significatif de la chimie du substrat sur la prise en aluminium.

D'autre part, le modèle proposé prévoit la continuation de la réaction Fe_2Al_5 après la sortie du bain lors du refroidissement du revêtement. Cette réaction conduit à l'appauvrissement en aluminium de la couche riche en zinc et à la déstabilisation de la phase Fe_2Al_5 lors du recuit d'alliage. Or, les essais n'ont pas été orientés pour vérifier cette hypothèse. L'étude de l'effet du taux de refroidissement et de l'épaisseur de la couche riche en zinc sur la quantité d'aluminium à l'interface pourrait conduire à la validation de cette hypothèse.

Ces résultats ont aussi indiqué que les réactions Fe/Zn, lorsque la teneur en aluminium dans le bain est située entre à 0,12 et 0,13% poids, sont *ralenties* en comparaison à un bain de 0,10% Al. Dans ces conditions, le *ralentissement* des réactions Fe/Zn est associé à l'*arrêt* de la réaction de formation des « zones alliées localement » (ZAL) lorsque la teneur en aluminium dans le bain est supérieure ou égale à 0,12% poids. Le mécanisme proposé implique : (1) la formation de cristaux de Fe_2Al_5 et de ζ lors des premiers instants de l'immersion; (2) la croissance subséquente de la phase Fe_2Al_5 sous les cristaux initialement formés; (3) la formation d'une couche de cristaux de Γ_1 à la surface de la phase Fe_2Al_5 . La formation des ZAL se produit lorsque la croissance de la phase Γ_1 consomme la phase riche en aluminium et que Γ_1 entre en contact avec la substrat d'acier (la formation d'un ZAL est favorisée dans les régions des joints fortement désorientés du substrat). La croissance des ZAL est alors directement influencée par l'orientation des grains du substrat (plus particulièrement la texture cristallographique), la topographie du substrat et sa nature chimique. En absence de ZAL, l'effet de la nature du substrat sur le taux d'enrichissement en fer du revêtement est relativement faible. Ainsi, la durée d'incubation avant le bris de l'inhibition lors de l'immersion est associée à l'arrêt de la formation des ZAL. L'épaisseur de la phase riche en zinc, le taux de croissance de la phase Γ_1 , la texture du substrat et la séquence de formation des phases Fe/Al et Fe/Zn sont des paramètres importants du mécanisme.

Il a été proposé que la formation de la phase Γ_1 soit, en quelque sorte, retardée lorsque la teneur en aluminium dans le bain est plus élevée. La variation du taux de refroidissement

lors de la préparation des échantillons pourrait aider à valider cette hypothèse. De plus, la localisation exacte de la phase Γ_1 n'a pu être établie précisément. La préparation de lames minces permettrait de confirmer la présence de Γ_1 et de préciser la position de celle-ci dans la microstructure. Outre cela, les essais réalisés dans les bains saturés, sous-saturés, et sursaturés en fer ont montré qu'une teneur importante en fer dans le zinc liquide favorise la formation de ZAL lors de l'immersion. Ce qui constitue une indication importante que la séquence de formation des phases Fe/Al et Fe/Zn joue un rôle important dans la formation des ZAL. Ce rôle semble, d'ailleurs, plus important que la diffusion à l'état solide du zinc dans les couches d'interface. L'effet de la quantité de fer libre à la surface de l'acier pourrait être alors relativement important sur le degré d'inhibition obtenu.

Enfin, lors des premiers instants du recuit des revêtements produits à 0,13% Al dans le bain, les résultats ont montré que le mécanisme d'évolution de la microstructure implique les mêmes étapes qu'énoncées précédemment. Ainsi, la réaction de formation de ZAL contribue à l'enrichissement en fer du revêtement. La localisation des ZAL est similaire (joints de grains du substrat). Toutefois, le faible nombre d'échantillons et l'absence d'observations en microscopie électronique en transmission n'ont permis qu'une caractérisation préliminaire des mécanismes impliqués lors du recuit d'alliage.

Néanmoins, l'étude des revêtements produits dans le bain de 0,16% Al a conduit à l'identification d'un mécanisme important dans le bris éventuel de l'inhibition (*arrêt*) des réactions Fe/Zn. En effet, il a été observé que la phase Fe_2Al_5 se décompose lors des premiers instants du recuit et libère de l'aluminium dans la couche riche en zinc. La déstabilisation de la phase Fe_2Al_5 , par un appauvrissement en aluminium de la couche de zinc après la sortie du bain, pourrait en être la cause. Bien que les revêtements industriels galvanisés-alliés ne soient jamais produits à partir de bains ayant ces teneurs en aluminium, l'observation de ce mécanisme s'avère importante dans la compréhension des fondements de l'inhibition des réactions Fe/Zn et du bris de celle-ci. La réalisation d'essais de recuit partiel dans une gamme d'aluminium proche des conditions industrielles (0,145% Al)

pourrait conduire à l'identification du mécanisme d'inhibition et de bris dans des conditions d'*arrêt* des réactions (et non de *ralentissement*). Ces conditions sont essentielles pour la production de revêtements galvanisés et galvanisés-alliés à partir d'une seule composition de bain. La compréhension de ce mécanisme permettra d'identifier les conditions nécessaires pour l'optimisation du procédé, soit l'obtention de l'*arrêt* complet des réactions lors de l'immersion et le *ralentissement* le plus faible possible lors du recuit.

RÉFÉRENCES

- ALLEGRA, L., HART, R.G. et TOWNSEND, H.E. (1983). Metallurgical Transaction A, vol. 14A, P.401.
- ARAI, M. *et al.* (1990). Proceedings of 107th 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^{ème} Réunion Annuelle, Ed. F.W. Doane, Microscopical Society of Canada/Société de Microscopie du Canada, Hamilton, P.20-21.
- BARIL, E., L'ESPÉRANCE, G. et BOUTIN, E. (1998). Effect of Process Parameters on Inhibition Breakdown Mechanisms during Hot Dip Galvannealing. Proceeding of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), Ed. N. Masuko, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan, P.168-173.
- 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 δ -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 δ (Fe-Zn) Layer Formed During Hot Dip Galvanizing. Z. Metallkde., vol. 67, P.694-698.
- BÉLISLE, S., LEZON, V. et GAGNÉ, M. (1991). The solubility of iron in continuous galvanizing bath, Journal of Phase Equilibria, 12, No. 3, P.257-265.

- BÉLISLE, S. (1993). Effect of Galvanizing Parameters on the Aluminium Content of Galvanized Coatings. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P. 65-77.
- BORZILLON, 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.
- BOUTIN, E. (1996). Mémoire de Maîtrise, En rédaction, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- CAMERON, D.I. et ORMAY, M. K. (1962). The Effect of Agitation, Cooling and Aluminium on the Alloying in Hot Dipping in Zinc. Proceeding 6th 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.
- CHEN, Z.W., SHARP, R.M. et GREGORY, J.T. (1990). Lattice Parameters and Interplanar Spacing of Fe₂Al₅ and Fe₂Al₅-Zn_x. Materials Forum, 14, P.130-136.
- CLAUS, G., DILEWJNS, J., De COOMAN, B.C. et 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.107-113.
- 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.
- COFFIN, C. et THOMPSON, S.W. (1993). Galvannealing of Interstitial-Free Sheet Steels Strengthened by Manganese, Silicon, or Phosphorous : an Initial Study. The Physical

- Metallurgy of Zinc Coated Steel, A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.181-195.
- 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.
- DUBOIS, M. (1993). Al pick up on industrial galvanizing sheets. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P.55-64.
- DUBOIS, M. (1998). Mn in the galvanised coating. Zinc-Based Steel Coating System : Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, P.39-50.
- FADERL, J., PIMMINGER, M. et 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.
- FADERL, J., MASCHKEK, W. et STRUTZENBERGER, J. (1995). Spangle Size and Aluminium Pick Up for Hot Dip Zinc Coatings. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.675-685.
- GAUTHIER, M. (1996). Croissance de la couche inhibitrice FeAlZn lors de la galvanisation en continu. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- 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.
- GIANNUZZI, L.A., *et al.* (1992). The Characterization of Intermediate Phases of Electrogalvanized – Iron Couples by Cross-Section Transmission Electron Microscopy – A Brief Overview. Proceedings of Galvatech '92, Ed. Centre de Recherches Métallurgiques (CRM), Amsterdam, P.461-467.
- 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.
- HANSEN, M. et Anderko, K. (1958). Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York.
- 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.
- HAUGHTON, M.A. (1953). The Effect of Aluminium and Iron on the Structure of Galvanized Coatings. 2nd 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.

- HERTVELDT *et al.* (1998). The Structure of the Inhibition Layer after Hot Dip Galvanising of Ti IF-DDQ, TiNb IF-DDQ and TiNb+P IF-HSS Substrates. Zinc-Based Steel Coating System : Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, P.13-25.
- 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.
- HUA, M. *et al.* (1997) Metallurgical Transaction A, vol. 28A, P. 1769-1780.
- 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. *et al.* (1995). Alloying Reactions in Hot Dip Galvanizing and Galvannealing Processes. ISIJ International, 35, 1388-1393.
- IRIE, T. *et al.* (1982). Development of Deep Drawable and Bake Hardenable High Strength Steel Sheet by Continuous Annealing of Extra Low Carbon Steel with Nb or Ti, and P. Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel, The Metallurgical Society of AIME, P.155-171.
- ISOBE, M. (1992). Initial Alloying Behavior in Galvannealing Process. CAMP-ISIJ, vol. 5. P.1629-1632.
- 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.

- JORDAN, 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.
- JORDAN, C.E. et MARDER, A.R. (1997). Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 28A, P.2683-2694.
- JORDAN, C.E., ZUHR, R. et MARDER, A.R. (1997). Effect of Phosphorous Surface Segregation on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 28A, P.2695-2703.
- JOY, D.C., ROMIG, A. D. et GOLDSTEIN, J.I. (1986). Principles of Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, New York.
- KANAMARU, T. et NAKAYAMA, M. (1995). Alloying Reaction Control in Production of Galvannealed Steel. Materials Science Research International, 1, 150-156.
- KAPELLNER, A. (1995). New Developments in Skin Passing for Hot Dip Galvanizing Lines. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.51-55.
- KILPATRICK, J.R. (1991). A New Etching Technique for Galvanneal and Hot Dip Galvanized Coating. Pract. Met., 28, P.649-658.
- KIRKALDY, J.S. et BROWN, L.S. (1965). Diffusion behavior in ternary systems. Canadian Metallurgical Quarterly, 2, P.47.
- 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 Institute 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.
- LEPRÉTRE, Y. *et al.* (1998). Reactive interdiffusion in the Fe-Al-Zn system : Reaction mechanisms during hot-dip galvanizing. Zinc-Based Steel Coating System : Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, P.95-106
- 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.
- LIN, C.S. et MESHII, 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.
- LIN, C.S., MESHII, M. et CHENG, C.C. (1995). Phase Evolution During Galvanneal Process. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.485-495.
- MACKOWIAK, J. et SHORT, N.R. (1979). Metallurgy of Galvanized Coatings. International Metals Reviews, no. 1., P.1-19.
- MORITA, M. et HOSOYA, Y. (1998). Effect of Morphological change of sulfide on recrystallization texture of Ti-added ultra-low carbon cold-rolled sheet steel. 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Indianapolis, P.185-191.
- MCDEVITT, E., MORIMOTO, Y. et MESHII, M. (1997). Characterization of the Fe-Al Interfacial Layer in a Commercial Hot-dip Galvanized Coating. ISIJ International, 37, 776-782.
- MCDEVITT, E. et MESHII, M. (1998). Electron Microscopy Study of the Microstructural Evolution in the Early Stages of Galvannealing. Zinc-Based Steel Coating System : Production and Performance, Ed. F.E. Goodwin, The Mineral, Metals & Materials Society, 127-136.

- MITCHELL, P. et GLADMAN, T. (1998). Vanadium in Interstitial Free Steels. 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Indianapolis, P.37-48.
- MORIMOTO, Y., MCDEVITT, E. et MESHII, M. (1997). Characterization of the Fe-Al Inhibition Layer Formed in the Initial Stages of Hot-dip Galvannealing. ISIJ International, 37, 906-913.
- 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, 36, 179-186.
- NEWBURY, D. A. *et al.* (1987). Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum, New York.
- NISHIMOTO, A. *et al.* (1982). Influence of Alloying Elements in Hot Dip Galvanizing High Tensile Strength Steels on the Adhesion and Iron-zinc Alloying Rate. Tetsu to Hagane, 68, 1404-1410.
- NISHIMOTO, A. *et al.* (1986). Effects of Surface Microstructure and Chemical Composition of Steels on Formation of Fe-Zn Compounds during Continuous Galvanizing. Transactions ISIJ, 26, 807-813.
- 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.
- PORTER, D.A. et EASTERLING, K.E. (1981). Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold, London, England.
- POURIER, D.R. et GEIGER, G.H. (1994). Transport Phenomena in Material Processing. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania.
- 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.
- RICHARDS, R.W. et CLARKE, H. (1994). Analysis of Galvanized Coatings. Intergalva 94, , GC8/1-GC8/16.

- SAITO, M. *et al.* (1991). Formation Behavior of Alloy Layer in Initial Stages of Galvanizing. Tetsu-a-Hagane, *77*, 947-954.
- 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 33th 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 Proceeding. P. 17-30.
- 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.
- TANG, N. (1995). Modeling Al Enrichment in Galvanized Coatings. Metallurgical and Materials Transactions A, *26A*, P. 1699-1704.
- TANG, N. et ADAMS, G.R. (1995). On Determining Effective Aluminium in Continuous Galvanizing Baths. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, P.777-782.
- TAYLOR, K.A. et SPEER, J.G. (1998). Development of Vanadium-Alloyed, Bake-Hardenable Sheet Steels for Hot-Dip Coated Applications. 39th Mechanical Working and Steel Processing Conference Proceedings, Iron & Steel Society, Indianapolis, P.49-61.
- TOUSSAINT, P. (1997). Contribution à l'étude de la formation de la couche d'inhibition de l'acier galvanisé en continu. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, Belgique.

- TOKI, T. *et al.* (1993). Effect of P content in ultra-low carbon Ti stabilized steel on the rate of Fe-Zn alloy formation through ferrite grain boundary diffusion during hot-dip galvanizing. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, P. 169-180.
- TREMBLAY, S. (1995). Optimisation de paramètres expérimentaux et analytiques en imagerie par spectrométrie des pertes d'énergie des électrons transmis. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- 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.
- 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 KOESVELD, W. *et al.* (1995). Coating Microstructure Assessment and Control for Advanced Product Properties of Galvannealed IF Steels. Proceedings of Galvatech '95, Iron and Steel Society, Chicago, 343-355.
- YAMAGUCHI, H. et HISAMATSU, Y. (1979). Reaction Mechanism of Sheet Galvanizing. Transactions ISIJ, vol. 19. P.649-658.

CARACTÉRISTIQUES DES SUBSTRATS ÉTUDIÉS

Tableau A.1 : Composition chimique et niveau de stabilisation des aciers (%poids).

Substrats	C	Mn	P	Si	S	Al	Ti	Nb	N	C st	Ti st	Nb st
ULC	0,005	0,15	0,003	0,01	0,010	0,06	<0,001	0,016	0,0023	0,003	-0,048	-0,023
IF-Ti	0,004	0,09	0,008	0,01	0,011	0,03	0,050	0,017	0,0023	-0,002	-0,003	0,016
IF-Ti/Nb	0,003	0,15	0,004	0,01	0,009	0,04	0,021	0,028	0,0013	-0,001	-0,016	0,005

Tableau A.2 : Taille et forme des grains.

Conditions ¹	Taille de grains (µm)			Facteur de forme		
	Long ²	Travers Court	Travers Long	Long	Travers Court	Travers Long
TQR-ULC	39,24	7,2	--	0,2904	0,239	--
TQR-IF-Ti	36,96	7,31	--	0,2895	0,2494	--
TQR-IF-Ti/Nb	30,51	6,18	--	0,2925	0,2457	--
R-ULC	12,34	10,78	10,41	0,6265	0,5619	0,5062
R-IF-Ti	13,76	10,9	11,03	0,6069	0,5976	0,4723
R-IF-Ti/Nb	9,47	9,84	10,42	0,6537	0,676	0,4483
RT-ULC	10	9,85	9,87	0,6116	0,5572	--
RT-IF-Ti	13,03	10,1	10,7	0,6237	0,5844	0,5041
RT-IF-Ti/Nb	8,37	8,47	10,42	0,4335	0,5891	--

Notes : 1) Conditions : Tel que reçu (TQR), Recuit (R) et Recuit-Trempé (RT)

2) Sens long correspond à la surface de l'acier

Tableau A.3 : Densité surfacique de joints de grains.

Conditions	Densité ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)*		
	Long	Travers Court	Travers Long
R-ULC	0,188	0,218	0,229
R-IF-Ti	0,169	0,214	0,219
R-IF-Ti/Nb	0,244	0,234	0,234
RT-ULC	0,233	0,239	--
RT-IF-Ti	0,178	0,232	0,223
RT-IF-Ti/Nb	0,294	0,276	--

*En supposant des grains rectangulaires de type « pancake ».

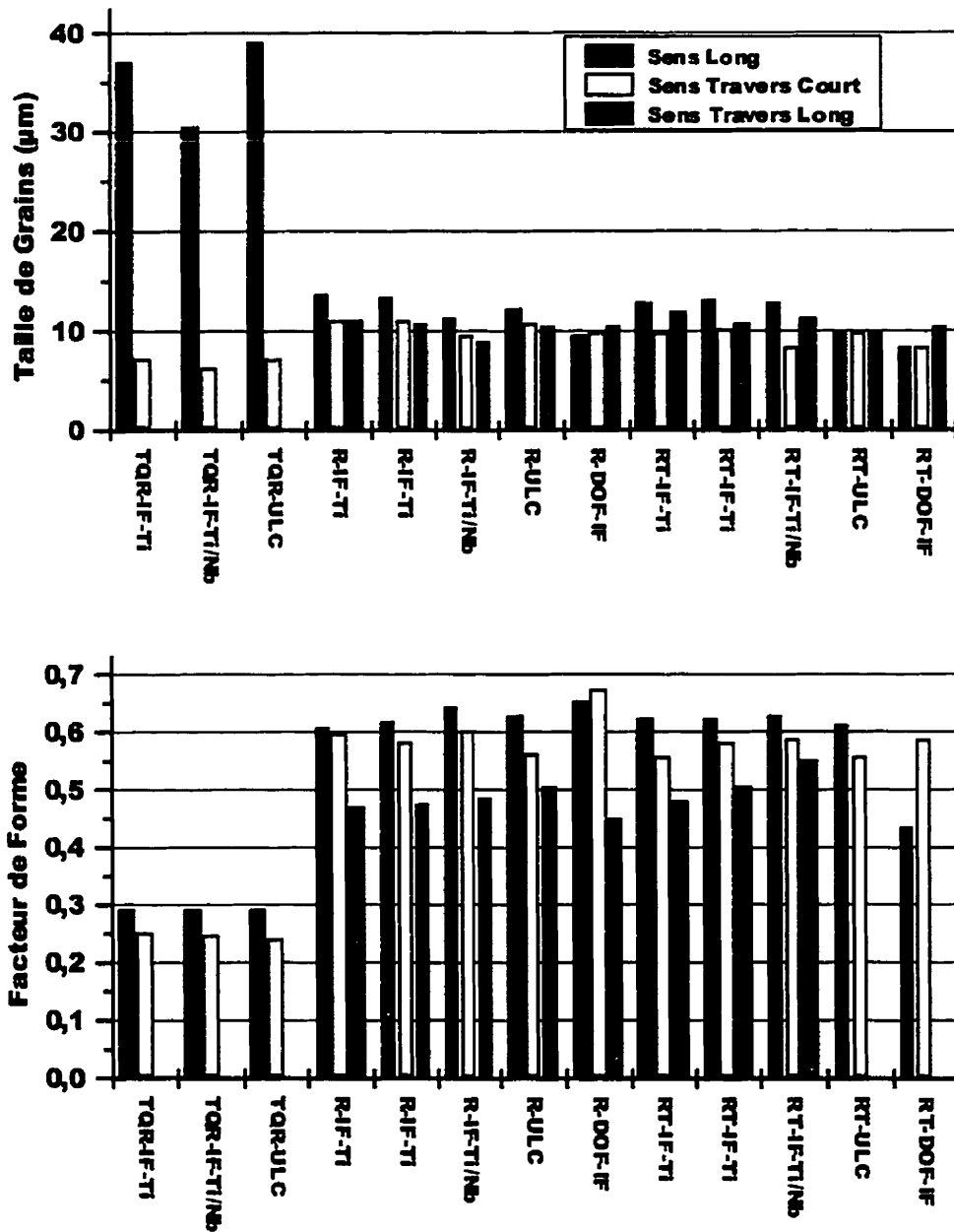


Figure A.1 : Taille et forme des grains des substrats étudiés à l'état (1) tel que reçu (TQR), (2) Recuit (R) et (3) Recuit-Trempé (RT).

Tableau A.4 : Résultats de l'analyse de texture par diffraction des rayons-x sur les aciers recuits et non-trempés.

Plan	Intensité (comptes)				Intensité Relative (%) ²				Probabilité du plan ³		
	ULC	IF-Ti	IF-Ti/Nb	Poudre ¹ (%)	ULC	IF-Ti	IF-Ti/Nb	Poudre	ULC	IF-Ti	IF-Ti/Nb
110	2172	745	1421	100	20,35	6,87	14,30	56,18	0,36	0,12	0,25
200	1376	3069	2391	20	12,89	28,29	24,06	11,24	1,15	2,52	2,14
211	4409	4610	4343	30	41,32	42,49	43,71	16,85	2,45	2,52	2,59
220	299	24	62	10	2,80	0,22	0,62	5,62	0,50	0,04	0,11
310	299	135	182	12	2,80	1,24	1,83	6,74	0,42	0,18	0,27
222	2116	2266	1537	6	19,83	20,89	15,47	3,37	5,88	6,20	4,59

Notes : 1) Intensités relatives (%) du fer en poudre

2) Par rapport à la somme des intensités

3) Probabilité que le plan soit parallèle à la surface de la tôle (écart à la poudre)

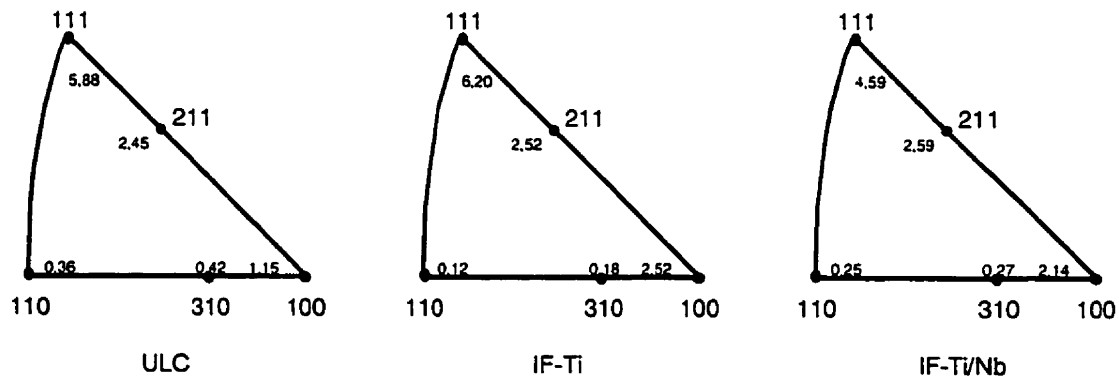


Figure A.2 : Figures de pôles inverses des aciers telles que déterminées par diffraction des rayons-x.

Tableau A.5 : Propriétés mécaniques déterminées par essais de traction.

Conditions	Propriétés mécaniques		
	$R_{e0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)
TQR-ULC	647	702	2,5
TQR-IF-Ti	696	726	1,32
TQR-IF-Ti/Nb	675	723	2,29
R-ULC	257	307	39,2
R-IF-Ti	130	309	44,6
R-IF-Ti/Nb	134	322	39,8
RT-ULC	287	347	40,6
RT-IF-Ti	137	329	40,4
RT-IF-Ti/Nb	136	315	38,7

COMPOSITION CHIMIQUE DES REVÊTEMENTS ÉTUDIÉS

Tableau A.6 : Effet des teneurs en Fe et Al dans le bain de galvanisation sur les teneurs en Al et Fe des revêtements complets.

Tôle ID	Al Total (% p.)	Fe Total (% p.)	Poids du revêtement (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)	Fe (% p.)	Fe (g/m ²)
PL15	0,12	0,00077	68,805	0,280	0,189	0,450	0,297
PL36	0,12	0,0244	68,185	0,241	0,162	0,591	0,399
PL43	0,12	0,0349	80,188	0,222	0,173	1,137	0,850
PL56	0,17	0,00062	56,723	0,464	0,245	0,196	0,103
PL64	0,17	0,0119	52,792	0,537	0,251	0,442	0,172
PL69	0,16	0,0307	53,349	0,458	0,259	0,432	0,245

Tableau A.7 : Effet des teneurs en Fe et Al dans le bain de galvanisation sur la teneur en Al de la couche riche en Zn.

Tôle ID	Al Total (% p.)	Fe Total (% p.)	Poids de la couche riche en Zn (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)
PL15	0,12	0,00077	68,805	0,193	0,123
PL36	0,12	0,02440	68,185	0,170	0,118
PL43	0,12	0,03490	80,188	0,184	0,141
PL56	0,17	0,00062	56,723	0,100	0,055
PL64	0,17	0,01190	52,792	0,106	0,058
PL69	0,16	0,03070	53,349	0,112	0,059

Tableau A.8 : Effet des teneurs en Fe et Al dans le bain de galvanisation sur la teneur en Al de la couche d'interface riche en Al.

Tôle ID	Al Total (% p.)	Fe Total (% p.)	Al (g/m ²)
PL15	0,12	0,00077	0,033
PL36	0,12	0,02440	0,012
PL43	0,12	0,03490	0,012
PL56	0,17	0,00062	0,141
PL64	0,17	0,01190	0,130
PL69	0,16	0,03070	0,144

Tableau A.9 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur les teneurs en Al et Fe des revêtements complets obtenus sur l'acier IF-Ti/Nb.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids du revêtement (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)	Fe (% p.)	Fe (g/m ²)
PL362	IF-Ti/Nb	0,098	1	48,212	0,132	0,063	3,759	1,804
PL341	IF-Ti/Nb	0,120	1	39,231	0,163	0,064	0,825	0,322
PL293	IF-Ti/Nb	0,131	1	80,909	0,151	0,122	0,288	0,230
PL135	IF-Ti/Nb	0,155	1	42,369	0,349	0,148	0,746	0,314
PL57	IF-Ti/Nb	0,180	1	46,428	0,368	0,171	0,314	0,146
PL364	IF-Ti/Nb	0,098	3,5	74,310	0,240	0,179	4,568	3,386
PL343	IF-Ti/Nb	0,120	3,5	48,855	0,192	0,094	0,970	0,474
PL295	IF-Ti/Nb	0,131	3,5	50,990	0,224	0,114	0,619	0,314
PL137	IF-Ti/Nb	0,155	3,5	59,222	0,381	0,225	0,825	0,487
PL58	IF-Ti/Nb	0,180	3,5	47,404	0,415	0,197	0,361	0,171
PL366	IF-Ti/Nb	0,098	6	84,526	0,236	0,200	3,731	3,149
PL345	IF-Ti/Nb	0,120	6	65,167	0,255	0,166	2,803	1,826
PL297	IF-Ti/Nb	0,131	6	60,568	0,254	0,154	0,770	0,468
PL139	IF-Ti/Nb	0,155	6	52,553	0,508	0,267	0,639	0,336
PL60	IF-Ti/Nb	0,180	6	55,828	0,467	0,259	0,406	0,222

Tableau A.10 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche riche en Zn des revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti/Nb.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids de la couche riche en Zn (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)
PL362	IF-Ti/Nb	0,098	1	50,635	0,087	0,044
PL341	IF-Ti/Nb	0,120	1	40,959	0,070	0,029*
PL293	IF-Ti/Nb	0,131	1	88,992	0,090	0,081
PL135	IF-Ti/Nb	0,155	1	47,011	0,056	0,026
PL57	IF-Ti/Nb	0,180	1	49,786	0,049	0,024*
PL364	IF-Ti/Nb	0,098	3,5	96,218	0,206	0,198
PL343	IF-Ti/Nb	0,120	3,5	49,575	0,136	0,068
PL295	IF-Ti/Nb	0,131	3,5	58,985	0,099	0,059
PL137	IF-Ti/Nb	0,155	3,5	59,392	0,085	0,051
PL58	IF-Ti/Nb	0,180	3,5	49,808	0,048	0,024*
PL366	IF-Ti/Nb	0,098	6	85,591	0,254	0,217
PL345	IF-Ti/Nb	0,120	6	66,985	0,273	0,183
PL297	IF-Ti/Nb	0,131	6	66,863	0,114	0,077
PL139	IF-Ti/Nb	0,155	6	49,554	0,066	0,033
PL60	IF-Ti/Nb	0,180	6	49,635	0,073	0,036*

Tableau A.11 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche d'interface, riche en Al, des revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti/Nb.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Al (g/m ²)
PL362	IF-Ti/Nb	0,098	1	0,012
PL341	IF-Ti/Nb	0,120	1	0,017
PL293	IF-Ti/Nb	0,131	1	0,044
PL135	IF-Ti/Nb	0,155	1	0,105
PL57	IF-Ti/Nb	0,180	1	0,137
PL364	IF-Ti/Nb	0,098	3,5	0,012 [*]
PL343	IF-Ti/Nb	0,120	3,5	0,023
PL295	IF-Ti/Nb	0,131	3,5	0,056
PL137	IF-Ti/Nb	0,155	3,5	0,153
PL58	IF-Ti/Nb	0,180	3,5	0,170
PL366	IF-Ti/Nb	0,098	6	0,012 [*]
PL345	IF-Ti/Nb	0,120	6	0,012 [*]
PL297	IF-Ti/Nb	0,131	6	0,077
PL139	IF-Ti/Nb	0,155	6	0,223
PL60	IF-Ti/Nb	0,180	6	0,201

Tableau A.12 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur les teneurs en Al et Fe des revêtements complets obtenus sur l'acier IF-Ti.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids du revêtement (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)	Fe (% p.)	Fe (g/m ²)
PL356	IF-Ti	0,098	1	42,071	0,112	0,047	1,851	0,746
PL332	IF-Ti	0,120	1	36,186	0,154	0,056	0,759	0,274
PL287	IF-Ti	0,131	1	54,209	0,166	0,090	0,416	0,225
PL129	IF-Ti	0,155	1	40,373	0,348	0,140	0,958	0,384
PL40	IF-Ti	0,180	1	51,282	0,337	0,173	0,257	0,131
PL358	IF-Ti	0,098	3,5	59,808	0,171	0,102	3,548	2,089
PL333	IF-Ti	0,120	3,5	42,043	0,173	0,073	0,860	0,356
PL290	IF-Ti	0,131	3,5	57,769	0,210	0,121	0,417	0,241
PL131	IF-Ti	0,155	3,5	40,902	0,450	0,184	0,566	0,231
PL43	IF-Ti	0,180	3,5	53,075	0,365	0,194	0,266	0,141
PL360	IF-Ti	0,098	6	71,143	0,201	0,143	3,268	2,314
PL336	IF-Ti	0,120	6	58,082	0,182	0,106	0,789	0,458
PL291	IF-Ti	0,131	6	76,003	0,258	0,196	1,377	1,053
PL133	IF-Ti	0,155	6	39,419	0,501	0,197	0,530	0,209
PL47	IF-Ti	0,180	6	61,434	0,397	0,244	0,295	0,180

Tableau A.13 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche riche en Zn des revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids de la couche riche en Zn (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)
PL356	IF-Ti	0,098	1	44,703	0,082	0,037
PL332	IF-Ti	0,120	1	36,585	0,069	0,025
PL287	IF-Ti	0,131	1	65,577	0,088	0,058
PL129	IF-Ti	0,155	1	44,303	0,076	0,034
PL40	IF-Ti	0,180	1	53,554	0,050	0,027
PL358	IF-Ti	0,098	3,5	60,091	0,168	0,101
PL333	IF-Ti	0,120	3,5	49,740	0,097	0,048
PL290	IF-Ti	0,131	3,5	63,799	0,094	0,060
PL131	IF-Ti	0,155	3,5	41,647	0,057	0,024*
PL43	IF-Ti	0,180	3,5	54,747	0,062	0,034
PL360	IF-Ti	0,098	6	72,616	0,203	0,147
PL336	IF-Ti	0,120	6	60,092	0,120	0,072
PL291	IF-Ti	0,131	6	81,101	0,203	0,165
PL133	IF-Ti	0,155	6	41,629	0,068	0,028*
PL47	IF-Ti	0,180	6	64,549	0,086	0,055

Tableau A.14 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche d'interface, riche en Al, des revêtements obtenus sur l'acier IF-Ti.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Al (g/m ²)
PL356	IF-Ti	0,098	1	0,012 ^a
PL332	IF-Ti	0,120	1	0,012 ^a
PL287	IF-Ti	0,131	1	0,034
PL129	IF-Ti	0,155	1	0,096
PL40	IF-Ti	0,180	1	0,142
PL358	IF-Ti	0,098	3,5	0,012
PL333	IF-Ti	0,120	3,5	0,016
PL290	IF-Ti	0,131	3,5	0,049
PL131	IF-Ti	0,155	3,5	0,161
PL43	IF-Ti	0,180	3,5	0,152
PL360	IF-Ti	0,098	6	0,012 ^a
PL336	IF-Ti	0,120	6	0,024
PL291	IF-Ti	0,131	6	0,045
PL133	IF-Ti	0,155	6	0,173
PL47	IF-Ti	0,180	6	0,191

Tableau A.15 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur les teneurs en Al et Fe des revêtements complets obtenus sur l'acier ULC.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids du revêtement (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)	Fe (% p.)	Fe (g/m ²)
PL353	ULC	0,098	1	40,731	0,125	0,051	1,220	0,501
PL338	ULC	0,120	1	43,456	0,144	0,062	0,634	0,261
PL281	ULC	0,131	1	53,575	0,163	0,084	1,351	0,694
PL123	ULC	0,155	1	38,046	0,335	0,148	0,822	0,338
PL28	ULC	0,180	1	62,048	0,357	0,200	0,263	0,146
PL354	ULC	0,098	3,5	50,807	0,143	0,073	1,817	0,909
PL339	ULC	0,120	3,5	49,297	0,167	0,082	0,756	0,364
PL283	ULC	0,131	3,5	59,101	0,202	0,109	0,584	0,314
PL125	ULC	0,155	3,5	35,704	0,428	0,151	0,362	0,128
PL34	ULC	0,180	3,5	47,343	0,424	0,201	0,359	0,168
PL355	ULC	0,098	6	65,946	0,247	0,130	3,459	1,813
PL340	ULC	0,120	6	64,148	0,174	0,100	0,746	0,415
PL285	ULC	0,131	6	56,757	0,223	0,126	0,440	0,249
PL127	ULC	0,155	6	36,832	0,473	0,174	0,393	0,144
PL37	ULC	0,180	6	51,858	0,439	0,226	0,347	0,175

Tableau A.16 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche riche en Zn des revêtements obtenus sur l'acier ULC.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Poids de la couche riche en Zn (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)
PL353	ULC	0,098	1	40,186	0,077	0,031
PL338	ULC	0,120	1	43,530	0,092	0,040
PL281	ULC	0,131	1	49,808	0,112	0,056
PL123	ULC	0,155	1	42,171	0,064	0,027
PL28	ULC	0,180	1	66,044	0,087	0,057
PL354	ULC	0,098	3,5	52,437	0,126	0,066
PL339	ULC	0,120	3,5	51,257	0,098	0,050
PL283	ULC	0,131	3,5	60,854	0,088	0,053
PL125	ULC	0,155	3,5	38,297	0,060	0,023*
PL34	ULC	0,180	3,5	51,806	0,063	0,032
PL355	ULC	0,098	6	66,755	0,185	0,124
PL340	ULC	0,120	6	57,211	0,113	0,065
PL285	ULC	0,131	6	62,632	0,092	0,058*
PL127	ULC	0,155	6	38,486	0,062	0,024
PL37	ULC	0,180	6	56,430	0,070	0,040

Tableau A.17 : Effet du niveau d'aluminium dans le bain et du temps d'immersion sur la teneur en Al de la couche d'interface, riche en Al, des revêtements obtenus sur l'acier ULC.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Immersion (s)	Al (g/m ²)
PL353	ULC	0,098	1	0,012 ^a
PL338	ULC	0,120	1	0,012 ^a
PL281	ULC	0,131	1	0,025
PL123	ULC	0,155	1	0,091
PL28	ULC	0,180	1	0,153
PL354	ULC	0,098	3,5	0,012
PL339	ULC	0,120	3,5	0,016
PL283	ULC	0,131	3,5	0,043
PL125	ULC	0,155	3,5	0,118
PL34	ULC	0,180	3,5	0,166
PL355	ULC	0,098	6	0,012 ^a
PL340	ULC	0,120	6	0,021
PL285	ULC	0,131	6	0,056
PL127	ULC	0,155	6	0,144
PL37	ULC	0,180	6	0,184

Tableau A.18 : Effet du des premières de secondes du recuit sur les teneurs en Al et Fe des revêtements complets.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Recuit (s)	Temp. Recuit (°C)	Poids du revêtement (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)	Fe (% p.)	Fe (g/m ²)
POL 242	ULC	0,155	4	460	61,3	0,476	0,292	1,153	0,706
POL 259	IF-Ti	0,155	4,5	455	56,3	0,443	0,249	1,347	0,758
POL 311	ULC	0,131	2,5	459	63,3	0,286	0,181	0,343	0,217
POL 326	IF-Ti	0,131	4	462	65,4	0,294	0,192	4,003	2,612

Tableau A.19 : Effet du des premières de secondes du recuit sur la teneur en Al de la couche riche en Zn des revêtements.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Recuit (s)	Temp. Recuit (°C)	Poids de la couche riche en Zn (g/m ²)	Al (% p.)	Al (g/m ²)
POL 242	ULC	0,155	4	460	53,3	0,217	0,115
POL 259	IF-Ti	0,155	4,5	455	50,1	0,213	0,107
POL 311	ULC	0,131	2,5	459	60,6	0,149	0,090
POL 326	IF-Ti	0,131	4	462	61,7	0,301	0,185

Tableau A.20 : Effet du des premières de secondes du recuit sur la teneur en Al de la couche d'interface, riche en Al, des revêtements.

Tôle ID	Substrat	Al Effectif (% p.)	Temps Recuit (s)	Temp. Recuit (°C)	Al (g/m ²)
POL 242	ULC	0,155	4	460	0,092
POL 259	IF-Ti	0,155	4,5	455	0,080
POL 311	ULC	0,131	2,5	459	0,058
POL 326	IF-Ti	0,131	4	462	0,012

**STUDIES OF THE MORPHOLOGY OF THE INHIBITING LAYER FORMED
DURING THE HOT DIP GALVANIZING OF STEEL SHEET**

Article publié dans Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 30A, P.681-
695

METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS

Carnegie Mellon University
Pittsburgh, Pennsylvania 15213-8890
Editor: David E. Laughlin
Production Editor: Dora Moscatello
(412) 268-2694
Fax: (412) 268-7169
E-mail: mettrans@andrew.cmu.edu

29 September 1999

Dr. Eric Baril
Noranda, Inc.
Centre de Technologie
240, Hymus
Pointe Claire, Quebec, Canada H9R 1G5

Dear Dr. Baril:

In response to your e-mail request for permission to use a copy of your paper entitled "Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 30A, March 1999, permission is hereby granted. Please be sure to give proper credit to the journal.

Sincerely,



Dora Moscatello
Production Editor

Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet

ERIC BARIL and GILLES L'ESPÉRANCE

A small addition of Al in the liquid Zn bath inhibits the Fe/Zn reactions during hot dip galvanizing of steel sheets. Although it is well known that Al and Fe are tied up in a layer located at the interface between Fe and Zn, the effect of the galvanizing parameters on the formation of this Al-rich interfacial layer is not. This study has been carried out to determine the effect of the galvanizing parameters on the formation of this Al-rich layer. Five zinc baths containing 0.10, 0.12, 0.13, 0.16, and 0.18 wt pct Al were used to produce galvanized coatings of commercial ultra-low-carbon (ULC) steel substrate. Full inhibition of the Fe/Zn reactions was achieved in baths with Al content above 0.15 wt pct. The Al-rich layer is isomorphous to Fe_2Al_3 crystals and the Fe/Al ratio is close to Fe_2Al_3 with large amounts of Zn present (22 to 28 wt pct). The morphology of the Al-rich layer is strongly related to the Al content of the bath. Indeed, bath contents above 0.15 wt pct are associated with two sublayers of Fe_2Al_3 crystals, making up colonies of grains of similar crystallographic orientation and directly associated to the crystallographic orientation of the steel grains. In baths with contents below 0.15 wt pct, the Al-rich layer has only one sublayer of crystals and shows colonies of grains with similar orientation. Finally, the Fe_2Al_3 crystals have a strong crystallographic texture. X-ray diffraction (XRD) reveals that the (200) planes are parallel to the surface of the substrate.

I. INTRODUCTION

GALVANNEALED steel sheets are important for automotive and other applications because they offer excellent corrosion resistance, good weldability, and good formability. They are also inexpensive to produce. To reach the desired coating properties, galvanized steel producers must control the microstructure and the iron content of coatings. The phase evolution in the coating is directly related to the Fe/Zn equilibrium and the kinetics of Fe/Zn reactions. Consequently, the final microstructure consists of Fe-Zn intermetallics with various Fe contents. Several production parameters have a strong influence on the Fe/Zn reactions during the galvannealing process: (1) substrate chemistry, (2) steel pretreatments (such as annealing), (3) zinc bath composition, (3) bath temperature, (4) immersion time, (5) coating annealing temperature, and (6) annealing time.

Moreover, it has been known for some time that the alloying reactions between iron and zinc can be influenced by a small amount of aluminum (>0.1 wt pct) in the liquid zinc bath.¹⁻⁴ The aluminum addition in the galvanizing bath significantly reduces the rate of the Fe/Zn reactions during both the bath immersion and the galvannealing process. This phenomenon is called the inhibition and offers a superior way to continuously galvanize steel sheets and produce a single η -Zn phase coating. Furthermore, this improves control over the final alloyed coating during galvannealing. Thus, the reactivity of the substrate in contact with liquid zinc, the desired coating microstructure, and

the desired coating Fe content influence the desired aluminum content of the zinc bath. To perfectly control the final microstructure of the coating and reach the desired level of productivity, galvanized steel producers must adjust the bath aluminum content and the galvannealing time and temperature for every grade of steel. They must also take into account the inhibiting behavior of aluminum in the liquid zinc bath and in the coating.

Although it is generally agreed that the inhibition of Fe-Zn reactions is due to the formation of a thin Fe-Al rich layer at the Fe-Zn interface, initial studies suggested that the Al-rich phase is an Fe-Al-Zn ternary compound. Using X-ray diffraction (XRD), these studies also showed that the aluminum was present as $FeAl_3$.¹¹ Later studies reported that Fe_2Al_3 is the main constituent of the Al-rich layer when high aluminum (>0.13 wt pct) baths are used.¹¹⁻¹² However, more recent studies^{13,14} reported that the Al-rich interfacial layer is composed of two Fe/Al intermetallic phases: Fe_2Al_3 and $FeAl_3$. It was observed that the Fe_2Al_3 layer also contained zinc. However, the exact amount of Zn in the Al-rich layer is still controversial. Recent studies of the Fe-Al-Zn ternary diagram state that the solubility limit of Zn in the Fe_2Al_3 can be more than 18.71 wt pct.^{15,16} This is higher than previously observed.¹³ Moreover, it was reported that the metastable Fe_2Al_3 phase may contain up to 22.87 wt pct of Zn.¹³ More recent work¹⁴ reported a significant Zn enrichment (nearly 24 wt pct) at the grain boundaries of Fe_2Al_3 and variations in Zn content from grain to grain Fe_2Al_3 were observed.

Additionally, it has also been reported that only 0.09 wt pct Al is required to slow down the Fe-Zn reaction.¹³ Yet, there is no clear evidence of the presence of a Zn-containing Fe_2Al_3 layer in coatings for short immersion times (<6 seconds) or low-aluminum baths (<0.14 wt pct) for these conditions (where the Fe_2Al_3 layer appears significantly more metastable¹⁵). Also, the inhibition mechanism in those conditions are still unclear.

ERIC BARIL, Research Scientist, is with the Noranda Technology Centre, Pointe-Claire, PQ, Canada H9R 1G5. GILLES L'ESPÉRANCE, Professor, is with the Department of Metallurgy and Materials Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal, PQ, Canada H3C 3A9.

Manuscript submitted November 18, 1997.

Table I. Chemical Composition of the Commercial Steel—Grade ULC (Weight Percent)

C	Mn	P	S	Si	Al	Ti	Nb	N
0.005	0.15	0.003	0.010	0.01	0.06	0.001	0.016	0.0023

Finally, the morphology of the Al-rich layer^{11,12,13} has seldom been studied. The few works available report that the Al-rich layer consists of sublayers of very small crystals (<200 nm) arranged in colonies of crystals with similar crystallographic orientations.^{11,12} Recent work¹³ reveals that the sublayer in contact with the zinc overlay is mainly FeAl₃, while the sublayer in contact with the substrate is often Fe₂Al₅. The nature of the substrate affects the distribution of the two phases. FeAl₃ is the main phase in the Al-rich layer on phosphorous-added titanium "interstitial-free" steel, while the Al-rich layer on Ti-IF and Ti-Nb IF steels was composed primarily of Fe₂Al₅. A preferred orientation relationship between Fe₂Al₅ and the ferrite grains of the substrate was identified as (011)_{Fe₂Al₅}//(001)_{Fe₂Al₅}, [100]_{Fe₂Al₅}//[310]_{Fe₂Al₅}.^{11,12} However, due to the small number of grains investigated (10 to 15 grains/sample), the relations between the morphology, the crystallography of the Al-rich layer, and the process parameters have yet to be clearly established.

In this article, the relation between galvanizing process parameters and the morphology, chemistry, and crystallography of the Al-rich interfacial layer will be presented. A number of innovative techniques were used to characterize in detail the chemistry and morphology of the layer. Samples were produced with a state-of-the-art galvanizing/galvannealing simulator that replicated typical galvanizing conditions. High spatial resolution chemical characterization techniques such as electron energy loss spectrometry in the transmission electron microscope were used to obtain a more precise chemical composition of the very thin Al-rich layer formed under normal operating conditions. In addition, XRD using a low grazing angle configuration was used to determine the crystal structure of the main constituents of the layer. Detailed information about the Al-rich interfacial layer generated by this work will contribute to a more comprehensive knowledge of the characteristics of the inhibition of Fe/Zn reactions and an improved model for the microstructural evolution of galvanized coatings with a particular emphasis on the sequence of alloying reactions.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The study was carried out using a commercial ultra-low-carbon (ULC) steel. The chemical composition (wt pct) is given in Table I. The experimental galvanized coatings were produced in a galvanizing/galvannealing simulator configured to reproduce typical galvanizing cycles. The cold-rolled steel coupon (100 × 300 mm) was first annealed at 800 °C for 1 minute in an induction furnace in a reducing atmosphere (5 pct H₂, dew point = -64 °C) and then slowly cooled in the furnace to a bath temperature of 465 °C. The annealed steel sheet was immersed in the zinc bath for 1, 3.5, or 6 seconds. Finally, the coating was wiped to the desired thickness (8 to 10 μm or 50 g/m²) and cooled with nitrogen gas (~4.5 °C/s) to room temperature. Five

Table II. Chemical Composition of the Zinc Baths (Weight Percent)

Bath	Al	Fe
A-(0.10)	0.0983	0.0133
B-(0.12)	0.1196	0.0158
C-(0.13)	0.1314	0.0144
D-(0.16)	0.1551	0.0121
E-(0.18)	0.1796	0.0118

zinc baths, slightly undersaturated with iron (based on the iron solubility in Al-containing molten zinc according to McDermid¹⁴) and containing 0.10, 0.12, 0.13, 0.16, and 0.18 wt pct of aluminum, were used. The bath compositions (wt pct), measured by atomic absorption spectroscopy, are given in Table II.

Since the aluminum-rich layers formed in coatings during short immersion times obtained with high galvanizing line speeds are less than 300 nm, cross-sectional samples for optical microscopy or scanning electron microscopy (SEM) are not adequate for obtaining quantitative chemical or morphological information. Accordingly, the samples for the phase characterization were prepared by selective dissolution of the zinc overlay with fuming nitric acid (90 vol pct HNO₃). The nitric acid dissolved Zn and Zn-Fe compounds, leaving the Fe-Al phase untouched at the surface of the steel substrate. Scanning electron microscopy was performed on these samples using a PHILIPS* XL30 field

*PHILIPS is a trademark of Philips Electronic Instruments Corp., Mahwah, NJ.

emission gun microscope equipped with an EDAX ECON X-ray energy dispersive spectrometer. To identify the Fe-Al phase, XRD experiments were performed using a PHILIPS X'Pert diffractometer with a parallel beam optics configuration and using a Cu K_α radiation. Incident angles were very low (grazing), to limit penetration of the beam to very low depths below the surface of the substrate (to illustrate, a 0.5 deg incident angle gives a 3.85 μm depth of X-ray penetration). This configuration kept the incident angle constant, and the detector scanned over the desired range of 2θ angles.

Alternately, the complete coating had been dissolved in 25 vol pct HCl inhibited solution and the resulting solution analyzed by atomic absorption spectroscopy. Then, the coating weight, aluminum, and iron contents can be determined. This allowed the chemical characterization of both the zinc overlay and the Al-rich layer.

Extraction replicas were used to characterize the interfacial layer by transmission electron microscopy (TEM) using bright-field and dark-field imaging and convergent beam electron diffraction. Replicas were prepared by deposition of a carbon film on the Fe-Al phase and then the layer was separated from the steel with a Nital-5 pct solution (5 vol pct HNO₃ in methanol). The samples were examined using a PHILIPS CM30 transmission electron microscope/scanning transmission electron microscope equipped with an Oxford/Link LZ-4 EDS detector and a Gatan 666 parallel electron energy loss spectrometer (PEELS).

In addition, microanalyses of the aluminum-rich layer were carried out using PEELS imaging.^{19,20} This allowed

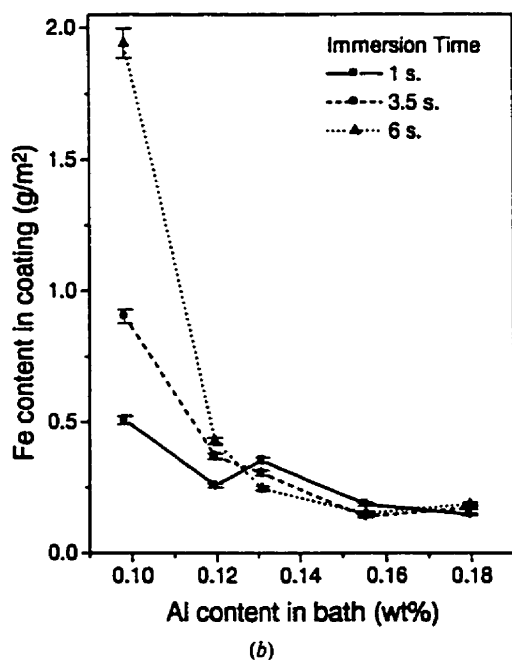
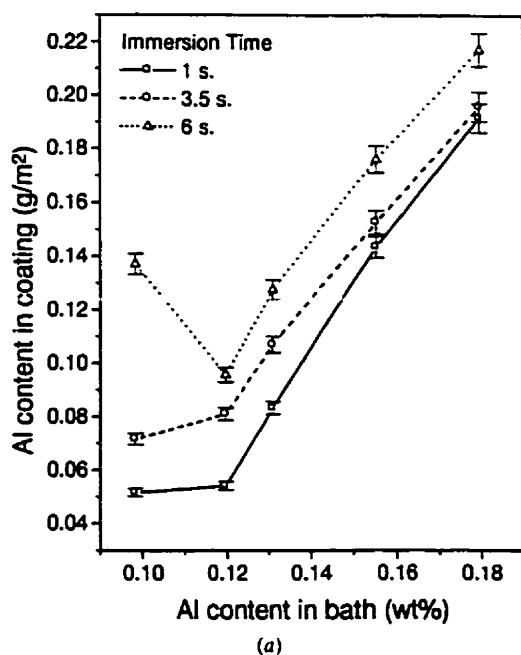


Fig. 1—Effect of the bath Al content and immersion time on (a) Al and (b) Fe contents of galvanized coatings.

the determination of the chemical composition of small areas of the coatings with a very high spatial resolution (≈ 5 nm). Ultramicrotomy was used to produce thin sections for PEELS imaging characterization. Two significant advantages of using ultramicrotomy to prepare samples for microanalysis are the following: (1) sectioning with a diamond

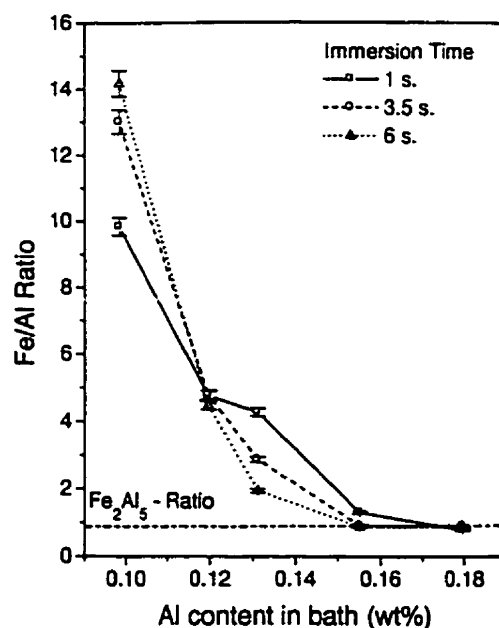


Fig. 2—Effect of the bath Al content and immersion time on the Fe/Al ratio of weight contents in galvanized coatings.

knife does not change the chemistry of the samples, and (2) the very small thickness obtained (25 to 50 nm) significantly improves the spatial resolution of the analysis.^[21]

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Chemical Composition of Galvanized Coatings

The chemical characterization of the entire coating (which includes the pure Zn layer, any Fe/Zn compound, and the Al-rich interfacial layer) reveals, as expected,^[1,4,22] that the Al content generally increases with immersion time and increased Al content in the bath. Indeed, Figure 1(a) shows that the Al content of the coating increases with immersion time for any given bath Al content. In addition, when the Al content in the bath is above 0.12 pct, the coating Al content increases (ranging from 0.08 to 0.22 g/m² or 0.17 to 0.47 wt pct) with Al content of the galvanizing bath. On the other hand, the Al content in the coating is nearly constant (between 0.05 and 0.08 g/m² or 0.12 and 0.16 wt pct) when Al contents in the bath range from 0.10 to 0.12 pct. It should be noticed that the increase of Al in the coating with increased immersion time, in the case of the 0.10 pct Al bath, could indicate the formation and the growth of an Al-containing phase in the coating.

For baths with an Al content of 0.12 or 0.13 wt pct and for which the observation of the morphology of the layer has shown it to be compact, the thickness of the layer can be calculated assuming that the layer is Fe₂Al₅.^[11,4,7,9,19] The thickness ranges from about 25 to 55 nm. For Al contents of 0.10 wt pct or more than 0.13 wt pct, the layer was not compact (as will be shown later), so its thickness cannot be calculated accurately.

Figure 1(b) illustrates the relation between the Fe content

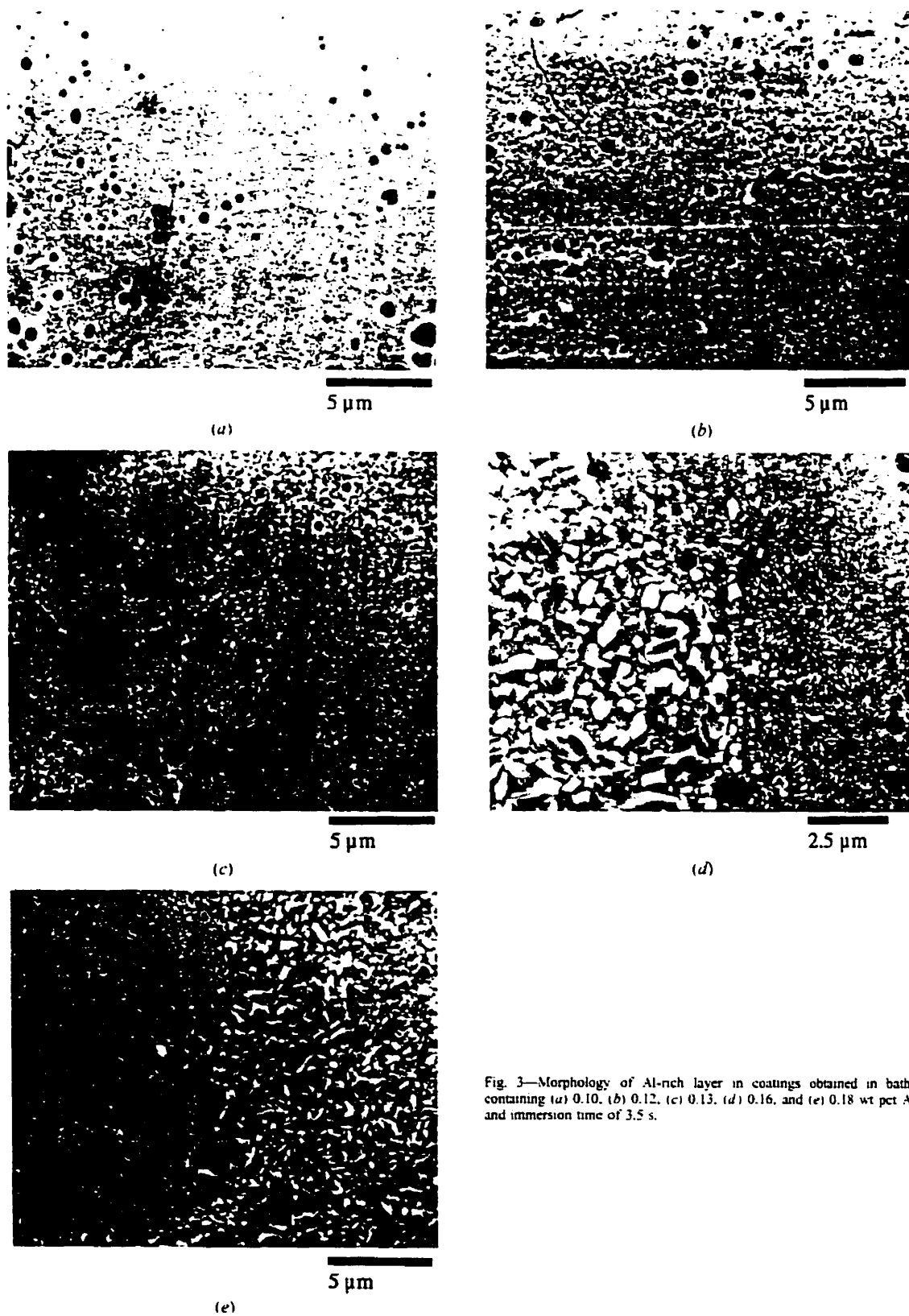
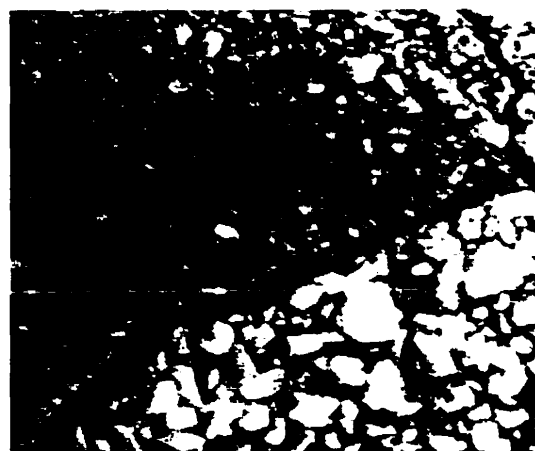


Fig. 3—Morphology of Al-rich layer in coatings obtained in baths containing (a) 0.10, (b) 0.12, (c) 0.13, (d) 0.16, and (e) 0.18 wt pct Al and immersion time of 3.5 s.



500 nm

(a)



1.5 μm

(a)



500 nm

(b)



1.5 μm

(b)

Fig. 4—Enlargement of the two types of morphology of Al-rich layer observed in 0.18 wt pct Al in bath and immersion time of 3.5 s: (a) small equiaxed crystals and (b) coarse elongated crystals.

Fig. 5—Morphology of the Al-rich layer on (a) coating and (b) substrate sides observed from an extraction replica of the layer in coating obtained in 0.18 wt pct Al in bath and 3.5 s immersion time.

in the coating and the Al content in the bath for immersion times ranging from 1 to 6 seconds. As reported,^{15,20} the Fe content in the coating increases with decreased Al content in the bath or with increased immersion time. For low Al bath contents (<0.12 pct), the effect of immersion time is more important. In such low Al content baths, it is largely reported that the growth of Fe-Zn intermetallics is rapid, even during galvanizing. This was confirmed by the observation of large intermetallic crystals in metallographic cross sections of the coatings.

For 0.10 pct Al, the effect of immersion time on the Fe and Al contents in the coating is relatively large. For Fe, the effect can be understood by the occurrence of outbursts observed for all immersion times (as will be illustrated later). In addition, the formation of outbursts is expected to

lead to a significant increase of the local Fe content in surrounding liquid Zn, which will tend to pump Al from the bath to form Al-Fe-rich compounds. This may explain the relatively large Al content in the coating for immersion times of 3.5 and 6 seconds, for an Al bath content of 0.10 pct.

The ratio between the Fe and Al mass contents in the coating can serve to illustrate the evolution of the coating chemistry with increased Al content in the bath. As shown in Figure 2, the ratio between Fe and Al (Fe/Al) increases with decreased Al content in the bath. Furthermore, the Fe/Al mass ratio, which is nearly equal to that of Fe₃Al₂ (0.828), is constant for bath Al contents above 0.16 pct and immersion times ranging from 1 to 6 seconds. This behav-

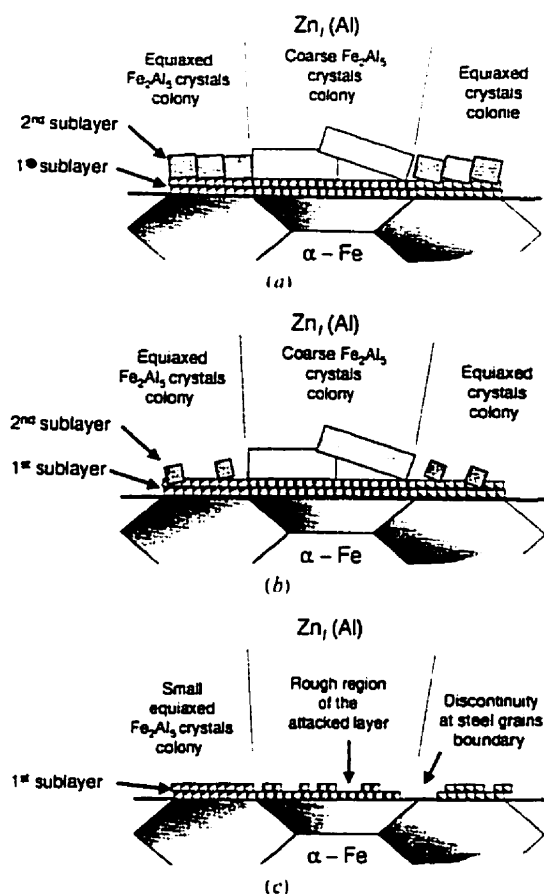


Fig. 6—Schematics of the morphologies of the Al-rich interfacial layer formed in coatings obtained in bath with (a) 0.18, (b) 0.16, and (c) 0.13 to 0.10 wt pct Al.

ior indicates that full inhibition of the Fe/Zn reactions was achieved, as reported by Tang and Adam,^{11,12} at bath Al contents above 0.15 pct. It is then considered that a stable Fe_2Al_5 layer was formed rapidly on the surface of the substrate for these conditions.

Conversely, when the Al in the bath is 0.13 pct, the Fe/Al ratio, which is larger than Fe_2Al_5 , appears to be related to the immersion time. Indeed, the ratio decreases with increasing immersion time. This is related to the increase of Al and a decrease of Fe in the coating with increasing immersion time. This indicates that the Al-rich layer does not cover the entire surface of the steel after the first second of immersion and then, during the cooling (after exiting the bath), the Fe-Zn reactions can take place because of the lack of supply of Al (which stops the Fe-Al reactions). Accordingly, longer immersion times in the Al-containing zinc lead to a more complete Al-rich layer and thereby reduce the amount of Fe in the coating as a result of Fe-Zn reactions during cooling.

On the other hand, when the Al in the bath is 0.12 pct, the Fe/Al ratio, which is again larger than Fe_2Al_5 , appears to be unrelated to the immersion time, whereas the coating

Fe and Al contents increase with increasing immersion time in zinc. This indicates that the Fe-Zn reactions already take place during immersion in zinc and that the Al-rich layer does not completely cover the surface of the steel. Consequently, longer immersion times lead to an increase of the coating Fe, due to Fe-Zn reactions in some areas, while the Al-rich layer grows in other areas. Thus, for this relatively low Al content (0.12 pct), the Fe-Zn reactions and the formation of Al-rich layer take place concurrently.

When the Al level in the bath is below 0.12 pct, the Fe/Al ratio is strongly related to the immersion time, which suggests that the rate of the Fe-Al reaction is lower than that which occurs for the intermetallic formation of Fe-Zn. This behavior should lead to an incomplete Fe_2Al_5 layer. Further discussion will focus on the morphology, crystallography, and chemistry differences between the Al-rich layer in coatings, given the major differences in coating chemistry observed for different Al bath concentrations.

B. Growth Morphology of the Al-Rich Layer

The microstructure of the Al-rich layer was revealed by the dissolution of the pure zinc overlay with fuming nitric acid (90 vol pct HNO_3) and by extraction replicas. Figure 3 shows typical photomicrographs of Al-rich interfacial layers formed in coatings obtained in 0.10, 0.12, 0.13, 0.16, and 0.18 pct Al baths with immersion time of 3.5 seconds. Major morphological differences should be noticed: (1) the uniformity and compactness of the layer and (2) the shape and size of grains forming the layer. More detailed observations are presented in Sections 1 through 4.

1. 0.18 pct Al bath

As will be shown in the next paragraphs, the Al-rich layer was constituted of two sublayers. Figures 3(e) and 4 show the general morphology of the outermost sublayer of the Al-rich layer. They suggest that the sublayer grew outward, toward the melt, as previously reported by Tang and Adams.^{11,12} However, this sublayer has morphologies that make up different colonies. Figure 4 shows the two types of observed morphologies that were the same for all immersion times. One consisted of small and equiaxed crystals (with an average size of 90 nm). The other is a clump of coarse and elongated crystals ranging in size from 100 to more than 1000 nm; the growth of Al-rich layer in this area seems to have been more rapid. The faceted grains appear to have a preferred growth orientation parallel to the surface of the substrate. In addition, several small crystals are embedded between the coarse ones. Faderl *et al.*¹¹ reported a similar microstructure with coarse granular and "amorphous" regions, which seem to be related to the steel grain. Their results show that the amorphous regions consisted of small equiaxed crystals. They observed a strong influence of the strip temperature on the morphology of the $Fe_2Al_5Zn_7$ layer, with high strip temperatures (+50 °C related to the bath temperature) leading to a coarse homogeneous grain microstructure and low temperatures (-50 °C and 0 °C) and a mixture of coarse and fine granular regions. In the present study, the strip temperature was identical to that of the bath.

Conversely, extraction replicas show the presence of a second sublayer in contact with the substrate (Figure 5). The compact layer is constituted of very small equiaxed

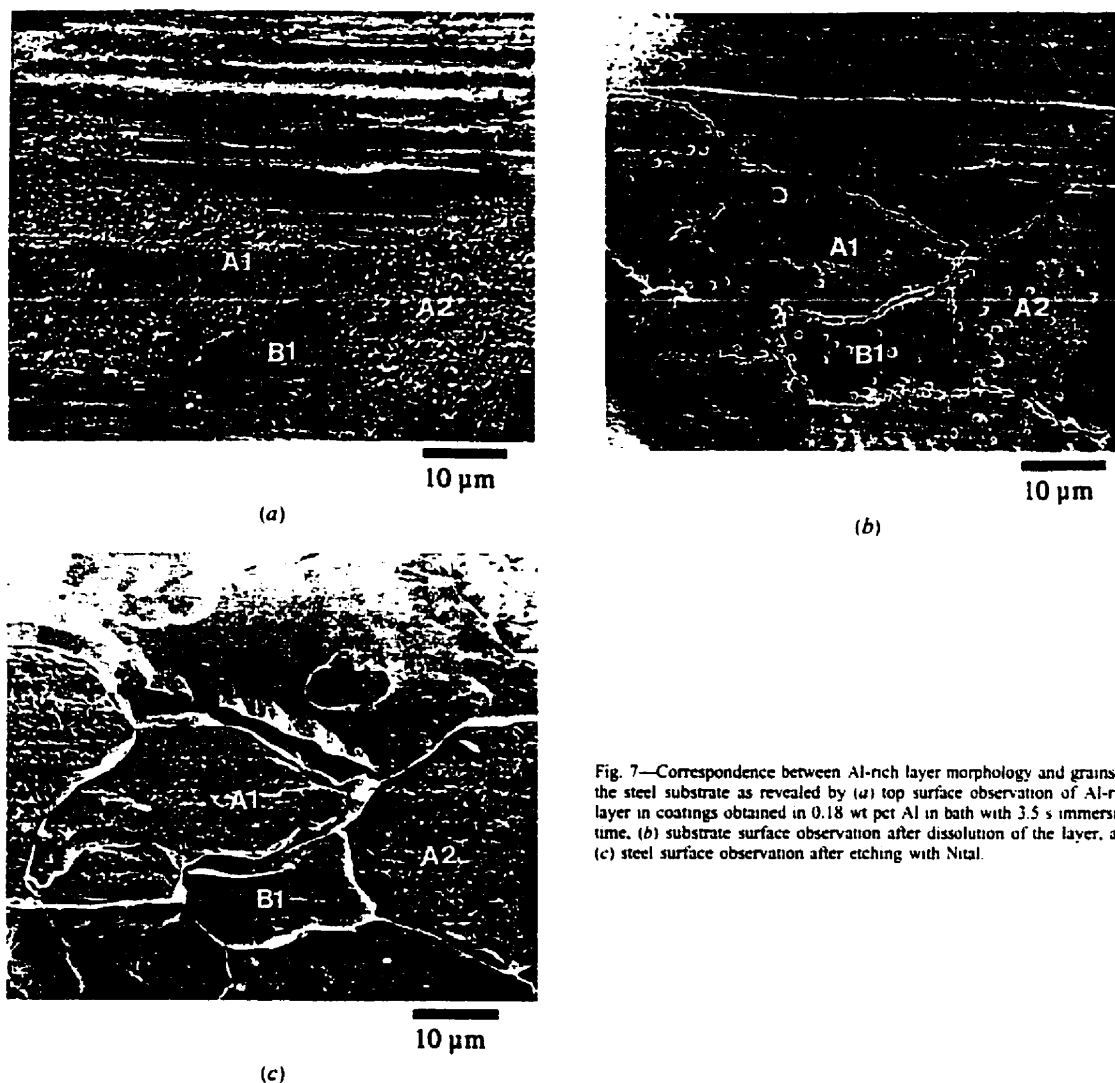


Fig. 7—Correspondence between Al-rich layer morphology and grains of the steel substrate as revealed by (a) top surface observation of Al-rich layer in coatings obtained in 0.18 wt pct Al in bath with 3.5 s immersion time, (b) substrate surface observation after dissolution of the layer, and (c) steel surface observation after etching with Nital.

crystals, which have a diameter of approximately 40 nm. The structure of the interfacial layer is illustrated in Figure 6(a). These observations are consistent with those reported by Guttman *et al.*⁽¹⁷⁾

Figure 7 shows the relation between the two different colonies of crystals and the microstructure of the base steel. The morphology of the Al-rich layer was first observed after dissolution of the Zn overlay in HNO_3 , then the layer was dissolved with an inhibited 5 vol pct H_2SO_4 solution, and finally, the microstructure of the base steel was revealed by etching with Nital 5 pct solution. An obvious correspondence between colonies of grains of the Al-rich layer and αFe grains of the substrate was observed. Indeed, grains A1 and A2 (Figure 7(a)), which show similar sub-layer morphology, can be related to different αFe grains (Figure 7(b)). In addition, the B1 grain, which has a different sublayer morphology, is related to a αFe grain etched differently in Nital compared to grains A1 and A2 and A2

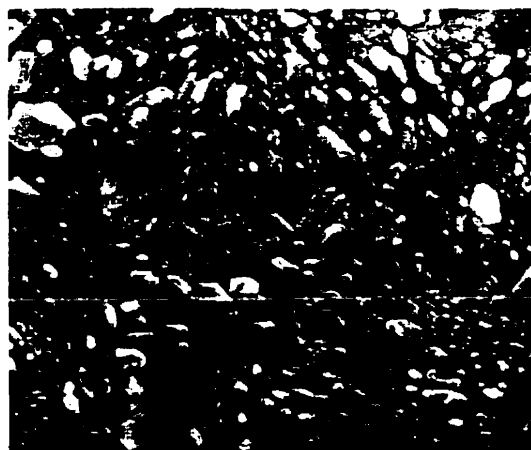
(Figure 7(c)). The Nital solution strongly attacked the αFe grains below the coarse grain colonies (Figure 7(c)), such as those observed for grains A1 and A2. The extent of the attack may be related to the crystallographic orientation of the grains. If this were the case, the rich layer colonies would therefore be related to the crystallographic orientation of the αFe grains. Similar observations have been reported for the Fe-Zn intermetallics. Thus, Nakamori *et al.*⁽²¹⁾ have revealed an increase of Fe-Zn intermetallics growth related to the αFe grain orientation. They concluded that the ζ (FeZn_{13}) are preferentially formed orderly on (111) αFe , whereas the precipitation of Fe-Zn intermetallics is retarded on (001) αFe and (101) αFe .

Furthermore, the TEM dark-field technique, for which images are formed using a specific diffracted beam, can be used to image crystals with a similar orientation. The dark-field image of extraction replicas from the Al-rich layer shows colonies of similar orientation (Figure 8). These ob-



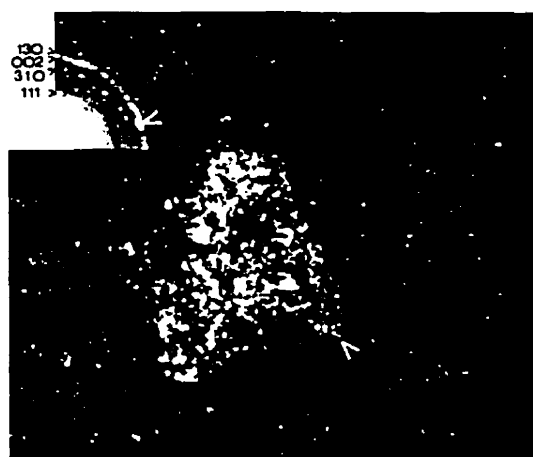
10 μm

(a)



500 nm

(a)



10 μm

(b)



500 nm

(b)

Fig. 8—Transmission electron microscope (a) bright-field and (b) dark-field images of extraction replica of Al-rich layer in coating obtained in 0.18 wt pct Al in bath and 3.5 s immersion time.

servations are consistent with the possible mechanism for outburst nucleation of Fe-Zn intermetallics proposed by Guttman.^[22] Guttman proposes a diffusion-assisted mechanism to explain the inhibition breakdown and the localization of outburst. Indeed, the diffusion of Zn toward the steel substrate through the Fe_2Al_3 layer could be the mechanism that explains the destruction of the diffusion barrier, which is called the inhibition layer. The diffusion short circuits through Fe_2Al_3 may be the grain boundaries of the layer. Moreover, they explained the localization of outbursts, which were more likely formed at the grain boundaries of the substrate. Guttman stated that the much favored Fe_2Al_3 diffusion short circuits would coincide with emerging steel boundaries. In fact, random high angle

Fig. 9—Enlargement of the two types of morphology of Al-rich layer observed in 0.16 wt pct Al in bath and immersion time of 3.5 s: (a) small equiaxed crystals and (b) coarse elongated crystals.

boundaries of Fe_2Al_3 are short circuit diffusion paths for Zn. Due to the orientation relationships between Fe_2Al_3 and steel, random boundaries in Fe_2Al_3 exist at the emergence of random substrate boundaries.

2. 0.16 pct Al bath

The morphology of the outermost sublayer of the Al-rich layer in coatings at 0.16 pct Al content in bath is presented in Figures 3(d) and 9. The morphologies are similar to those of the 0.18 pct Al coatings, consisting of two major types of morphology arranged in colonies related to the crystallographic orientation of the α Fe grains; although the upper layer of small equiaxed grains is somewhat less complete when compared to the 0.18 pct Al coating. Small crystals of the first layer can indeed be observed between the

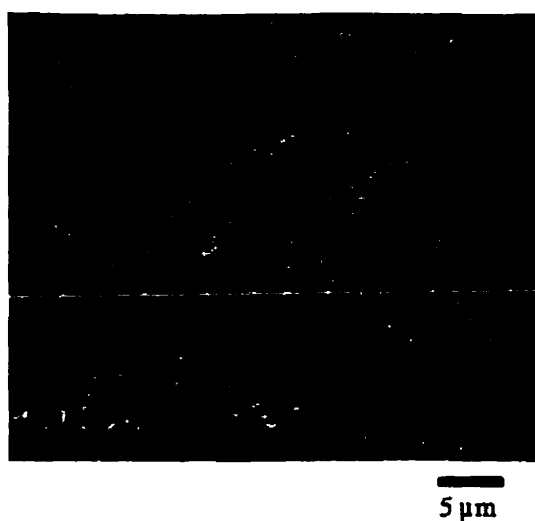


Fig. 10—Enlargement of the morphology of Al-rich layer observed in 0.13 wt pct Al in bath and immersion time of 3.5 s.

strongly oriented grains of the upper layer (Figures 9(b) and 6(b)). However, the morphology of the coarse elongated grains still shows a preferred growth orientation parallel to the surface of the substrate (Figure 9(a)). Again, no effect of the immersion time on the morphology of the Al-rich layer has been observed.

3. 0.13 and 0.12 pct Al bath

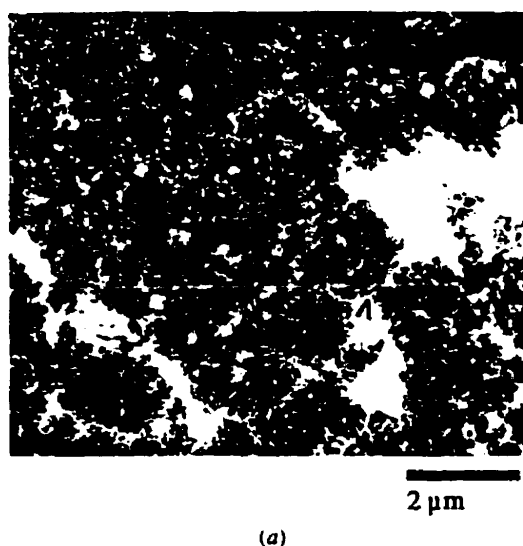
In this case, the surface of the interfacial layer (Figure 10) is constituted of a compact and homogeneous layer of small, equiaxed grains (<50 nm). The morphology of the grains does not suggest that they grew toward the liquid zinc with a preferred orientation. In addition, relatively rough regions can be observed between smooth regions. This suggests that the layer may have been dissolved or attacked by the melt. Such observations have never been reported.

The grains in contact with the substrate show similar characteristics to those observed in 0.18 pct Al coatings (Figure 11). Comparing both sides of the layer suggests that Al-rich layer is mainly constituted of a single compact layer of small equiaxed crystals (Figure 6(c)).

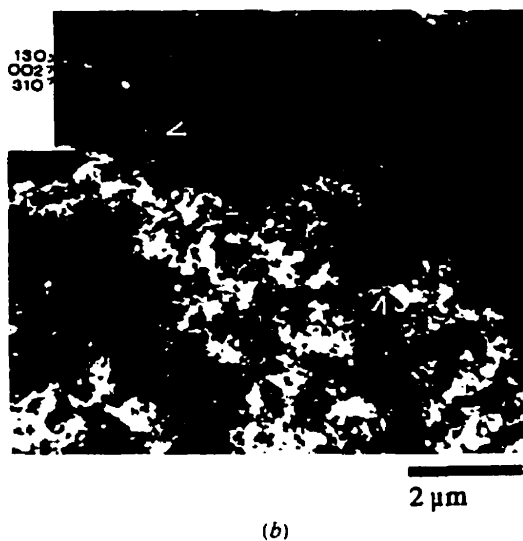
Few grain boundaries of the steel substrate can be observed through the layer (arrows in Figure 10). The growth morphology of the Al-rich layer seems not to be affected by the crystal orientation of the substrate underneath. However, dark-field TEM images reveal that the crystals of the layer are, nonetheless, arranged in colonies having similar crystallographic orientations (Figure 12).

4. 0.10 pct Al bath

Again, the morphology of the Al-rich layer is similar to that of coatings at 0.13 and 0.12 pct Al content in bath (compact and uniform layer of small, equiaxed grains). But, the relatively rough areas are larger than the ones in 0.12 pct Al bath. In addition, some discontinuities can be observed in the layer (arrows in Figure 13). Grain boundaries are visible in those discontinuities. These features are related to the remains of localized nucleation and growth of



(a)



(b)

Fig. 11—Transmission electron microscope (a) bright-field and (b) dark-field images of extraction replica of Al-rich layer in coating obtained in 0.13 wt pct Al in bath and 3.5 s immersion time.

Fe-Zn intermetallic compounds (such as outbursts). Figure 14 shows the correlation between localized Fe-Zn intermetallic outbursts and the grain boundaries of the substrate. The outburst formation has been largely reported to occur at the grain boundaries of the steel substrate.^(17,22,24-26) In addition, relatively more outbursts were observed in coatings made with 0.10 pct baths that in those made with 0.12 pct Al baths (Figure 15). This is consistent with the increase of Fe in the coating for 0.10 pct Al baths observed in Figures 1 and 2.

C. Chemistry and Crystal Structure of the Al-Rich Layer

The XRD data, as well as the electron diffraction data, for samples obtained with Al bath contents of 0.18, 0.16,



1.5 μm

(a)



1.5 μm

(b)

Fig. 12—Morphology of the Al-rich layer on (a) coating and (b) substrate sides observed from an extraction replica of the layer in coating obtained in 0.13 wt pct Al in bath and 3.5 s immersion time.

and 0.13 pct show a good agreement with those of Fe_2Al_3 crystal. However, different peak intensity ratios are observed between the powdered Fe_2Al_3 reference (ICDD database, Reference 27) and the Al-rich layer of the galvanized samples (Table III and Figure 16). Comparing the intensity data of powdered Fe_2Al_3 sample and the galvanized samples allows us to investigate the presence of a crystallographic texture in the Al-rich layer. However, the intensity and the position of the peaks can also be influenced by the presence of Zn in the Fe_2Al_3 , as previously reported by Harvey and Mercer^[10] and Chen *et al.*^[28]

Diffraction from the (200) plane was not observed when the parallel beam optics configuration was used. This suggests a strong texture. By contrast, Isobe^[4] and Tang and



5 μm

Fig. 13—Enlargement of the morphology of Al-rich layer observed in 0.10 wt pct Al in bath and immersion time of 3.5 s.

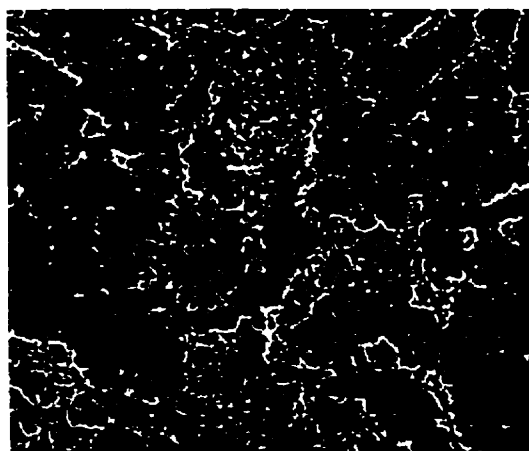
Adams^[12] observed an extremely strong reflection from the (200) plane using a standard 2θ scanning configuration. Strong intensities with the 2θ configuration indicate that there are several crystals with the diffracting plane parallel to the surface of the sample.

In our observations, the reflection of (513) planes increases with decreasing Al content in the bath (Figure 16). The interplanar angle (ϕ) between (200) and (513) is 48.279 deg for the orthorhombic ($a = 7.675$, $b = 6.403$, and $c = 4.203$ nm [ICDD database]) structure of Fe_2Al_3 . In addition, the Bragg angle (θ) for the (513) plane is 49.041 deg (using a $\text{Cu } K_\alpha$ radiation). Thus, using a 0.5 deg grazing angle (γ) and referring to Figure 17, the intensity of reflection (513) should be related to crystals with planes (200) parallel to the surface of the substrate. Accordingly, the increase of the reflection (513) planes indicates that more (200) planes are parallel to the surface of the substrate when the layer is thinner (lower Al content in bath). Consequently, the strong (200) texture is related to the sublayer in contact with the steel substrate. As seen before, these observations may indicate that the lower sublayer is made of colonies of crystals with similar orientation. This is consistent with SEM and TEM observations. Conversely, if the Al level in the bath is high, the Al-rich layer seems to be more randomly distributed when the powdered Fe_2Al_3 is used as a reference.

The ring diffraction patterns obtained by using the selected area electron diffraction (SAED) technique enabled the determination of the crystal structure and the crystallographic texture of the Al-rich layer. Again, the interplanar spacings show excellent agreement with the reported data of Fe_2Al_3 crystal (Figures 8 and 12 and Table III). Contrary to the results reported by McDevitt *et al.*^[14] and Morimoto *et al.*^[13] diffracted rings of FeAl , were not observed. The ring patterns show a strong (002) ring, and the dark-field images generated using that reflection (Figures 8 and 12) reveal, as shown previously, colonies of similar crystallographic orientation. This observation is consistent with the

5 μm

(a)

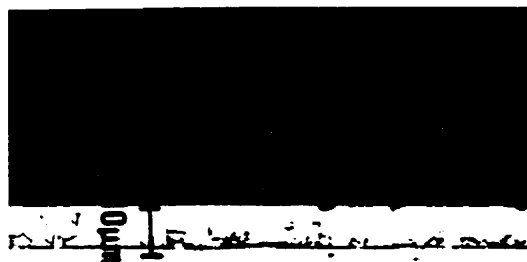
5 μm

(b)

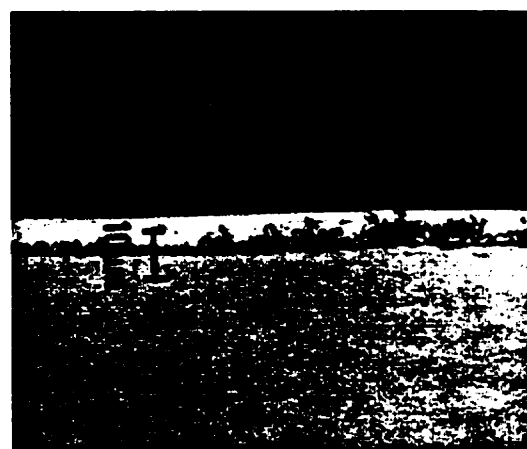
Fig. 14—Correspondence between Fe-Zn outbursts and grains boundaries of the steel substrate as revealed by (a) plane-view of the surface of the Fe-Zn compounds in coatings obtained in 0.10 wt pct Al in bath with 3.5 s immersion time and (b) substrate surface plane-view after dissolution of the Fe-Zn compounds and the Al-rich layer.

XRD results, which indicate that the (200) planes are parallel to the surface of the substrate.

The PEELS images, shown in Figures 18 and 19, illustrate the microstructure of cross sections from galvanized samples from (a) 0.18, (b) 0.16, and (c) 0.13 wt pct bath Al, respectively. Aluminum enrichments were observed at the interface, even at low Al content in the zinc bath. The Al-rich layer also contains a large amount of Fe and Zn (Table IV). The chemistry of the layer, shown by Fe/Al atomic ratio images, is confirmed to be Zn-bearing Fe_2Al , phase for every tested condition. No effect of the immersion time on the chemistry of the layer was detected.



(a)



(b)

Fig. 15—Light optical micrographs of the etched cross sections of coatings obtained in (a) 0.12 wt pct and (b) 0.10 wt pct Al in bath and 3.5 s immersion time.

As seen previously, the thickness of the Al-rich interfacial layer decreases with decreased Al content in the Zn bath (Figure 20). The average thicknesses measured are 150, 80, and 20 nm for galvanized samples from baths 0.18, 0.16, and 0.13, respectively. In fact, only limited results can be obtained from the PEELS images of the galvanized coatings from 0.13 pct Al bath, due to the very small thickness of the Al-rich layer (<20 nm). Indeed, convolution of the signals from Fe substrate and Fe/Zn intermetallics artificially increase the amount of Fe and Zn observed in the layer, which yields a large Fe/Al ratio (Figure 19(c)).

The Zn content of the Al-rich layer is higher than expected and previously reported.^[12,15,16] Tang and Adams^[12] observed very low Zn content (2.1 wt pct) in Fe_2Al , after 3 seconds of immersion in a 0.19 wt pct bath. They also reported an increase of the Zn content with increased immersion time. On the contrary, Perrot *et al.*^[15] reported that Fe_2Al , in metastable equilibrium with liquid zinc (immersion time shorter than 30 minutes) contains 22.87 wt pct of

Table III. Diffraction Data for Al-Rich Layer

ULC—0.18 Pct Al 3.5 s Immersion		ULC—0.16 Pct Al 3.5 s Immersion		ULC—0.13 Pct Al 3.5 s Immersion		Fe ₂ Al ICDD No. 29-0043		Harvey ^{10*}	
<i>d</i> Spacing (nm)	Intensity (Counts)	<i>d</i> Spacing (nm)	Intensity (Counts)	<i>d</i> Spacing (nm)	Intensity (Counts)	<i>d</i> Spacing (nm)	Intensity (Pct)	<i>d</i> Spacing (nm)	<i>d</i> Spacing (nm)
0.3201	169	0.3211	23	0.3202	27	0.3200	40	0.3196	0.3209
0.2358	20	0.2360	10	0.2361	10	0.2360	10	0.2368	0.2364
0.2122	169	0.2124	26	0.2126	27	0.2110	100	0.2123	0.2129
0.2063	164	0.2074	21	0.2062	27	0.2050	100	0.2066	0.2065
0.2025**	801	0.2025**	88	0.2025**	697	—	—	—	—
0.1944	42	0.1942	10	0.1941	18	0.1940	10	0.1939	0.1943
0.1762	28	0.1760	7	0.1764	7	0.1760	2	0.1765	0.1770
0.1481	21	0.1479	4	0.1480	7	0.1480	16	0.1490	0.1491
0.1434**	44	0.1433**	14	0.1434**	50	—	—	—	—
0.1415	17	0.1414	5	—	—	0.1390	10	0.1419	0.1415
0.1243	28	0.1243	6	—	—	0.1240	8	—	—
0.1210	17	—	—	—	—	0.1210	16	—	—
0.1168**	76	0.1170**	17	0.1169**	79	—	—	—	—
0.1109	20	0.1110	6	—	—	0.1070	10	—	—
0.1014	37	0.1013	8	0.1011	19	0.1020	2	—	—

**d* spacings obtained from Debye-Scherrer patterns using Co K α radiation and from diffractometer measurement using Mo K α radiation.

***d* spacings related to α Fe.

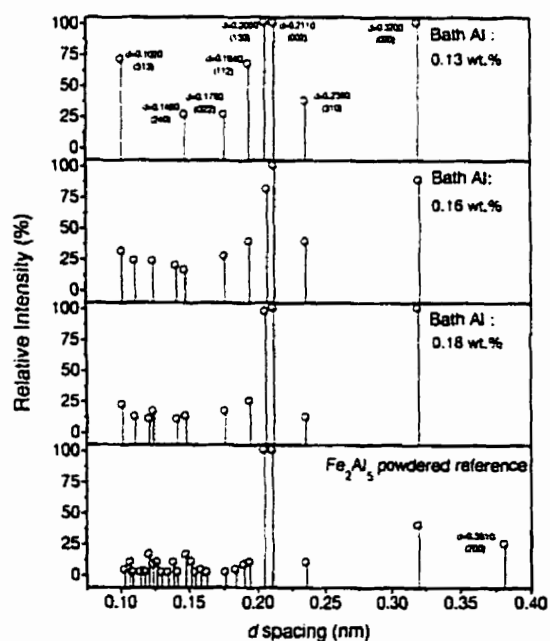


Fig. 16—X-ray diffraction pattern of Al-rich layer in coatings obtained in 0.13, 0.16, and 0.18 wt pct Al in bath and 6 s immersion time compared to the Fe₂Al₃ powdered reference.

Zn. In addition, equilibrium reduces the Zn content to 18.71 wt pct (immersion time longer than 1000 hours). They proposed a diffusion path with a transient ternary phase (ZnFeAl₃) to illustrate a possible mechanism for the formation of the metastable Fe₂Al₃-Zn phase.

The Zn-bearing Fe₂Al₃ observed in our coatings after

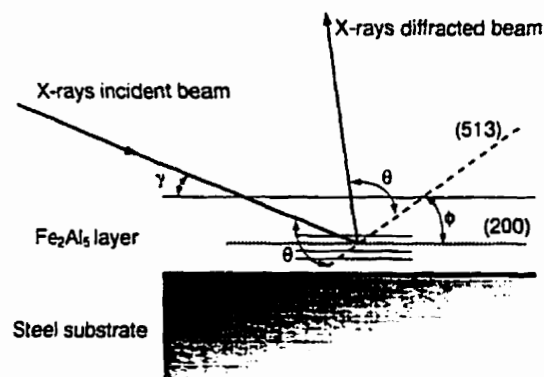


Fig. 17—Grazing configuration layout and angular relationship between incident beam, (200), and (513) planes. γ is the X-ray incident angle, θ is the Bragg angle, and ϕ is the (200) and (513) interplanar angle.

only 6 seconds of immersion therefore should be in a metastable state. Indeed, one major effect of rapid solidification and increased metastability is an extension of solid solubility limits.¹² Consequently, more excess Zn can be present in the Fe₂Al₃, and the Zn content of the Al-rich layer should be between the ZnFeAl₃ phase and the stable Fe₂Al₃ phase.

IV. CONCLUSIONS

The Al-rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheets has been investigated using five zinc bath compositions, three immersion times, and an ULC steel. The following conclusions can be drawn.

1. An Al-rich layer is present for every condition even in

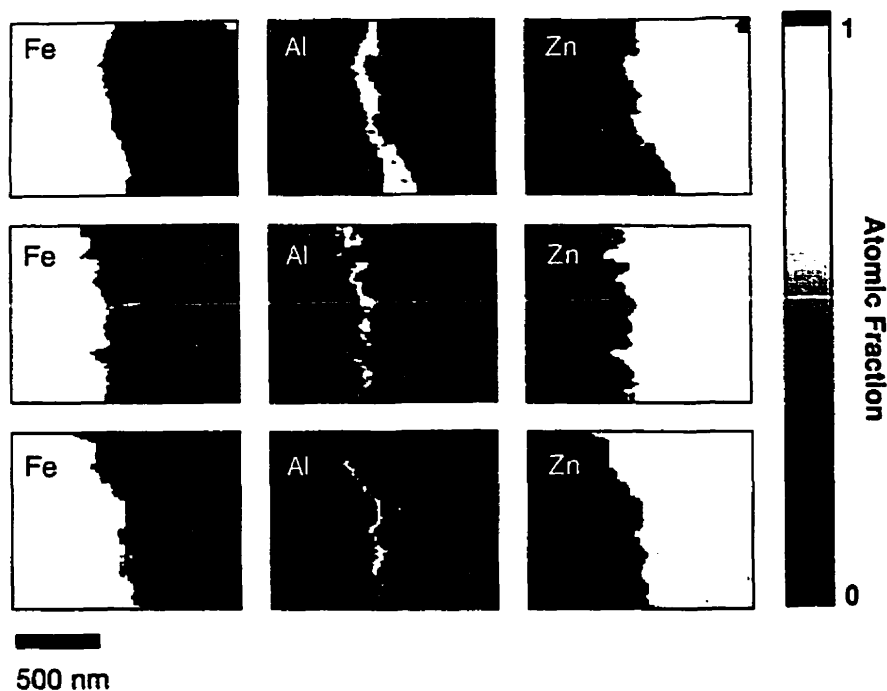


Fig. 18—PEELS images of chemical composition of Al-rich layer formed in coating from baths of (a) 0.18, (b) 0.16, and (c) 0.13 wt pct Al and an immersion time of 6 s.

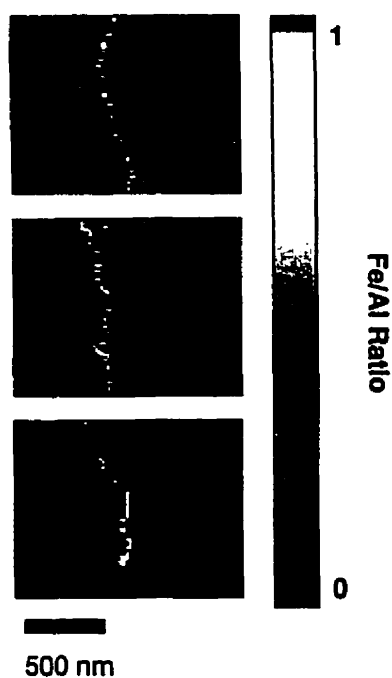


Fig. 19—Fe/Al atomic ratio obtained with PEELS imaging of Al-rich layer in coatings obtained in (a) 0.18, (b) 0.16, and (c) 0.13 wt pct Al baths and an immersion time of 6 s.

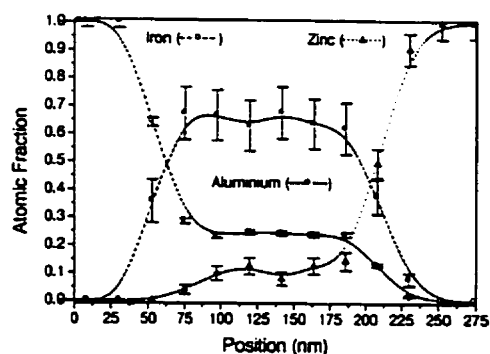
coatings from very low bath aluminum content (0.10 wt pct). In addition, the Al-rich layer is isomorphous to Fe_2Al_3 crystal and the Fe/Al ratio is close to that of Fe_2Al_3 , while having a large amount of Zn (between 22 and 28 wt pct) in it, at least for Al bath contents above 0.12 wt pct. The Zn content of the Al-rich layer is higher than expected, which indicates the metastable state of the Fe_2Al_3 layer in these conditions (particularly for short immersion time). It was not possible to determine the chemistry and crystallography of the Al-rich layer observed in coatings from baths containing 0.12 and 0.10 wt pct Al using PEELS imaging and XRD.

2. A stable Al-rich layer is formed very rapidly when the Al bath is above 0.15 pct and a full inhibition of Fe/Zn reaction is observed. However, Al bath contents of 0.13 pct lead to larger Fe contents in the coatings, and as a result, the Fe/Al ratio is larger than Fe_2Al_3 . This is related to an incomplete coverage of the substrate surface by the Al-rich layer and subsequent Fe-Zn reactions during cooling (after exiting the zinc bath). Finally, in 0.10 and 0.12 pct Al baths, the Fe/Al and Fe/Zn reactions take place concurrently, which leads to a very high Fe content in the coatings and which is related to the immersion time. The layer formed in these conditions shows discontinuities at the grain boundaries of the steel substrate indicating a local breakdown of inhibition.
3. The morphology of the Al-rich layer is strongly related to the Al content of the galvanizing bath. In high Al baths (above 0.15 pct), the microstructure of the Al-rich layer consists of two sublayers. One, in contact with the substrate, has small equiaxed crystals. The other, in contact with the Zn melt, has two morphologies that formed

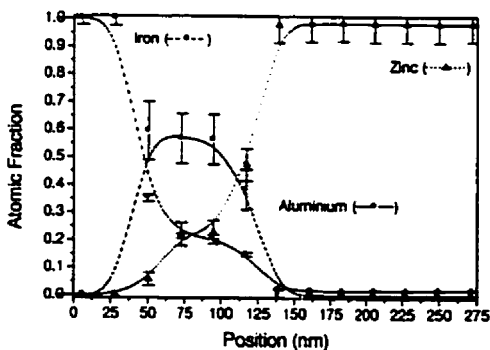
Table IV. Average Composition of Al-Rich Layers (Atomic Percent)

Galvanizing Conditions	Fe	Al	Zn	Fe Al Atomic Ratio
Bath: 0.18 pct Al	22.94 ± 0.15	61.78 ± 0.30	15.28 ± 0.42	0.3713 ± 0.0042
Immersion time: 6 s	(32.46 ± 0.21)*	(42.23 ± 0.21)	(25.31 ± 0.69)	
Bath: 0.16 pct Al	26.77 ± 0.48	55.64 ± 1.58	17.58 ± 1.35	0.4811 ± 0.0223
Immersion time: 6 s	(36.07 ± 0.65)	(36.21 ± 1.03)	(27.72 ± 2.13)	
Bath: 0.13 pct Al	26.90 ± 1.32	59.70 ± 13.44	13.41 ± 4.70	0.4505 ± 0.1235
Immersion time: 6 s	(37.66 ± 1.85)	(40.37 ± 9.09)	(21.97 ± 7.70)	

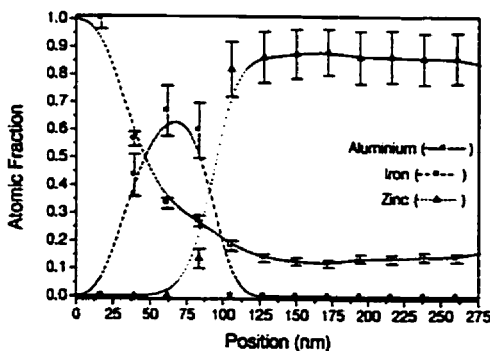
*Weight percent in parentheses.



(a)



(b)



(c)

Fig. 20—Concentration profiles obtained with PEELS imaging of Al-rich layer in coatings obtained in (a) 0.18, (b) 0.16, and (c) 0.13 wt pct Al baths and an immersion time of 6 s.

colonies. The first consists of small equiaxed crystals. The second is formed of coarse elongated crystals with a preferred growth orientation parallel to the substrate surface. The colonies are constituted of grains of similar crystallographic orientations and directly associated to the crystallographic orientation of the steel grains. This observation suggests that the formation of the Fe_2Al layer is controlled by the availability of Fe in the Zn melt, which is directly affected by the crystallographic orientation of the substrate and the diffusion of Fe through the first sublayer. For lower bath Al (below 0.15), the Al-rich layer has only one sublayer (in contact with the Zn melt and the substrate), which also shows colonies of grains with similar orientations.

- The Fe_2Al crystals have a strong crystallographic texture. X-ray diffraction using parallel beam optics shows a strong (513) reflection. This reflection has been related to (200) planes parallel to the surface of the substrate. In addition, this crystallographic texture of the Al-rich layer is related to the Al content of the bath. Similarly, SAED technique confirms that the interfacial layer is mainly constituted by Fe_2Al , with (200) planes parallel to the substrate surface.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Noranda Technology Centre and the National Science and Engineering Research Council of Canada for their financial support under the Collaborative R&D Grant program (661-042/93).

REFERENCES

- A.R. Borzillo and W.C. Hahn: *Trans. ASM*, 1969, vol. 62, pp. 729-39.
- H. Gutman, S. Bêliste, and M. Gagné: *Proc. 3rd Int. Conf. on Zinc Coated Steel Sheet (Intergalva '91)*, Barcelona, Spain, Association Técnica Espanola de Galvanización, 1991, pp. 1-18.
- M.L. Hughes: *Proc. 1st Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing*, Oxford, United Kingdom, Zinc Development Association, 1951, pp. 30-49.
- M. Isobe: *CAMP-ISIJ*, 1992, vol. 5, pp. 1629-32.
- H. Yamaguchi and Y. Hisamatsu: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 1979, vol. 19, pp. 649-58.
- P. Toussaint, L. Segers, R. Winand, and M. Dubois: *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, San Antonio, TX, TMS, Warrendale, PA, 1998, pp. 27-37.
- M.A. Haughton: *Proc. 2nd Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing*, Oxford, United Kingdom, Zinc Development Association, 1953, pp. 58-83.
- M. Uredniecek and J.S. Kirkaldy: *Z. Metallkd.*, 1973, vol. 64, pp. 899-910.
- R. Kiutsalaas, G. Engberg, H. Klang, E. Schedin, and L. Schön: *Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH)*, 1989, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan, 1989, pp. 485-92.

10. G.J. Harvey and P.D. Mercer: *Metall. Trans.*, 1973, vol. 4, pp. 619-20.
11. J. Faderl, W. Maschek, and J. Strutzenberger: *Proc. Galvatech '95*, Chicago, MI, Iron and Steel Society, Warrendale, PA, 1995, pp. 675-85.
12. N. Tang and G.R. Adams: *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, San Francisco, CA, TMS, Warrendale, PA, 1994, pp. 41-54.
13. Y. Morimoto, E. McDevitt, and M. Meshu: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1997, vol. 37, pp. 906-13.
14. E. McDevitt, Y. Morimoto, and M. Meshu: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1997, vol. 37, pp. 776-82.
15. P. Perrot, J.-C. Tissier, and J.-Y. Dauphin: *Z. Metallkd.*, 1992, vol. 83, pp. 786-90.
16. Z.W. Chen, R.M. Sharp, and J.T. Gregory: *Mater. Sci. Technol.*, 1990, vol. 6, pp. 1173-76.
17. M. Guttmann, Y. Leprêtre, A. Aubry, M.-J. Roch, T. Morcau, P. Drillet, J.M. Maigne, and H. Baudin: *Proc. Galvatech '95*, Chicago, MI, Iron and Steel Society, Warrendale, PA, 1995, pp. 295-307.
18. J. McDermid: Noranda Technology Centre, Pointe-Claire, PQ, Canada, unpublished research, 1996.
19. G. Botton and G. L'Esperance: *J. Microsc.*, 1994, vol. 173, pp. 9-25.
20. G. L'Esperance, J.D. L'Ecuyer, A. Simard, M.P. Barreto, and G. Botton: *Proc. 2nd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH)*, Amsterdam, The Netherlands, Centre de Recherches Metallurgiques, Verlag Stahleisen mbH, Dusseldorf, 1992, pp. 442-49.
21. M.P. Barreto, R. Veillette, and G. L'Esperance: *Microsc. Rev. Techn.*, 1995, vol. 31, pp. 293-99.
22. M. Guttmann: *Mater. Sci. Forum*, 1994, vols. 155-156, pp. 527-48.
23. T. Nakamori, Y. Adachi, T. Toki, and A. Shibuya: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1996, vol. 2, pp. 179-86.
24. Y. Hisamatsu: *Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH)*, Tokyo, Japan, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, Japan, 1989, pp. 3-12.
25. C.E. Jordan and A.R. Marder: *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, San Antonio, TX, TMS, Warrendale, PA, 1998, pp. 115-26.
26. Y. Leprêtre, J.M. Maigne, M. Guttmann, and J. Philibert: *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, San Antonio, TX, TMS, Warrendale, PA, 1998, pp. 95-106.
27. M. Ellner and J. Mayer: *Scripta Metall. Mater.*, 1992, vol. 26, pp. 501-04.
28. Z.W. Chen, R.M. Sharp, and J.T. Gregory: *Mater. Forum*, 1990, vol. 14, pp. 130-36.
29. C.C. Koch: *Int. Mater. Rev.*, 1988, vol. 33, pp. 201-19.
30. X. Liao and J. Zou: *Iron Steel Inst. Jpn. Int.*, 1998, vol. 38, pp. 506-7.

**EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON INHIBITION BREAKDOWN
MECHANISMS DURING HOT DIP GALVANNEALING**

Article publié dans Proceedings of 4th International Conference on Zin and Zinc Alloy
Coated Steel Sheet (Galvatech '98), Éditeur Noboru Masuko, ISIJ, Chiba, P.168-173.

学術著作権協会

〒107-0052 東京都港区赤坂 9-6-41 乃木坂ビル 3階
Japan Academic Association for Copyright Clearance
Nogizaka Bldg., 6-41 Akasaka 9-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052, Japan
TEL: 03-3475-5618, FAX: 03-3475-5619

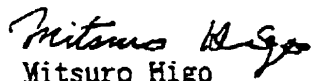
October 8, 1999

Mr. Eric Baril, Eng.
Research Scientist
Materials Engineering-Zinc Technology
Noranda Inc.
Centre de Technologie
240, Boulevard Hymus
Pointe-Claire, Quebec H9R 1G5
Canada
(F 001-1-514-630-9379)

Dear Mr. E. Baril:

It is my pleasure to tell you that your request for permission to use a copy of the paper entitled "Effect of Process Parameters on Inhibition Breakdown Mechanism during Hot Dip Galvannealing" published in the Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98) (Published by The Iron and Steel Institute of Japan) has been welcome by Rightsholder The Iron and Steel Institute of Japan to attach as an annex to your thesis to be presented to the Ecole Polytechnique de Montreal.

Yours sincerely,


Mitsuro Higo
Secretary General
JAACC

EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON INHIBITION BREAKDOWN MECHANISMS DURING HOT DIP GALVANNEALING

Éric Baril[♦], Gilles L'Espérance^{*} and Éric Boutin^{*}

[♦] Noranda Technology Centre, 240 Hymus Blvd, Pointe-Claire, CANADA, H9R 1G5

^{*} Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)²

École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada

Synopsis: Small additions of Al in the liquid Zn bath inhibits the Fe/Zn reactions during hot dip galvanizing of steel sheet. This study has been carried out to determine the effect of the galvanizing parameters on the inhibition mechanism and its breakdown during galvannealing. The effects of substrate chemistry and bath Al content were thoroughly investigated. Galvanized and partially galvannealed coatings were produced using a state-of-the-art galvanizing/galvannealing simulator. An innovative approach, consisting of the correlation between macroscopic and microscopic characteristics, has been used. It is concluded that the formation of the Al-rich, interfacial layer is not controlled by diffusion and that two mechanisms are involved simultaneously to the inhibition breakdown.

Key words: hot dip galvanizing; galvannealing reactions; inhibition mechanisms; microstructural characterization; aluminum distribution.

1. INTRODUCTION

Several production parameters have a strong influence on the Fe/Zn reactions and final microstructure of galvannealed coatings: (1) substrate chemistry, (2) steel pre-treatment, (3) bath effective Al content, (4) bath and strip temperatures, (5) immersion time, (6) coating annealing temperature, and (7) annealing time. It has been known for some time that the alloying reactions between iron and zinc can be controlled by small amounts of aluminum (>0.02 wt. %) in the liquid zinc bath^(1,2). The level of inhibition is directly related the Al content in the galvanizing bath. In typical galvanizing conditions, it was reported that full inhibition can be achieved when the bath Al content is above 0.15 wt. %^(3,4,5). However, the inhibition of Fe/Zn reactions is always transient. The reactions can be started by longer immersion in the bath or the further annealing of the coating, which is the galvannealing process. It is generally agreed that aluminum forms a thin Fe-Al rich layer at the substrate-Zn interface. It was observed that Zn-containing Fe₂Al₃ is the main constituent of the layer. The formation of this layer is still not well understood. However, it is now agreed that several production parameters have an impact on the Al pick-up by the interfacial layer^(6,7,8).

During galvannealing, the inhibition breakdown occurs and an Fe/Zn alloy is formed. This phenomenon has long been studied and critical reviews of the literature have been published⁽⁹⁾. However, the details of the breakdown mechanism are still unclear. Several authors have proposed transformation mechanisms to explain the evolution of the galvannealed coatings. Mainly, two general ideas have been formulated: (1) Local Al depletion, related to the formation of the Al-rich layer, which will destabilize the layer and initiate Fe/Zn reactions^(10,11); (2) Zn diffusion through the Fe₂Al₃ layer into the grain boundaries of the substrate, which leads to the formation of Fe/Zn intermetallics underneath the layer and subsequent breakdown of the inhibition by the mechanical failure of the inhibiting layer^(9,12).

The alloying kinetics during galvannealing of selected commercial steel was investigated in a previous study⁽¹³⁾. Based on the formability results, the optimum coating Fe content should be between 8.5 and 11 wt. %. Figure 1 shows Fe content-time-temperature (Fe-T-T) diagram for the optimal range of Fe; above the curves, the Fe content in the coating is higher than 11 wt.%; and below, the coating Fe content is lower than 8.5 wt.%. These curves provide an effective way to summarize the effects of substrate chemistry and bath Al content on the alloying kinetics during galvannealing.

According to the Fe-T-T diagram, it can be shown that the Al content in the galvanizing bath largely affects the kinetics of the Fe/Zn reactions. Indeed, when the bath Al content is above full inhibition value (0.15 wt.%)¹⁵⁾, the time needed to obtain optimal coating Fe content is significantly increased for any galvannealing temperature or/and grade of steel.

Steel chemistry shows, as well, an influence on the alloying kinetics. Accordingly, the ultra-low-carbon (ULC) steel is less reactive than the interstitial-free (IF) steels, observations that have been largely reported¹⁴⁾. In addition, when the bath Al content is above 0.15 wt.%, the influence of the steel chemistry is larger than for a bath Al of 0.13 %. As a matter of fact, the time needed to galvanneal IF-Ti/Nb increases by only 2X, when 0.16 is used instead of 0.13 wt. % bath Al, compared to more than 3X and 4X for IF-Ti and ULC respectively. This behavior can be related to the lower free C content of the IF-Ti/Nb compared to ULC and IF-Ti and its high susceptibility to outbursting.

So as to identify the inhibition mechanisms involved during galvannealing, the coating Al distribution has been studied in detail for both galvanized and partially annealed coatings. The structure and morphology of the interfacial layer and Fe/Zn intermetallics, including the presence of outbursts and their frequency, have also been observed. The effects of process variables, such as bath aluminum, immersion time, substrate chemistry, and galvannealing temperature, on the inhibition mechanism were investigated. The chemistry and microstructure of the produced coatings have been studied in detail using state-of-the-art characterization techniques. An innovative approach, using the correlation between macroscopic and microscopic characteristics of coatings, has been used.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The study was carried out using sheets of commercial steels: IF-Ti/Nb, IF-Ti and ULC. The chemical compositions (wt. %) are given in Table I. The experimental coatings were produced in a galvanizing/galvannealing simulator configured to reproduce typical process cycles and allow rapid quenching of the samples at different stages of the process. The cold-rolled steel coupon (100X300 mm) was first annealed at 800°C for 1 minute in an induction furnace in a reducing atmosphere (5% H₂, dew point = - 55°C) and then slowly cooled in the furnace (under 5% H₂/N₂) to a bath temperature of 465°C. The annealed steel sheet was immersed in the zinc bath for 1, 3.5 or 6 seconds. Finally, the coating was wiped to the desired thickness (8-10 μm or 50 g/m²) and cooled with nitrogen gas (=4.5°C/s) to room temperature. Alternately, coated coupons were directly sent back, after immersion, in the induction furnace for very short periods of time and rapidly cooled (22°C/s) in order to freeze reactions. Five zinc baths, slightly under-saturated with iron and containing 0.10, 0.12, 0.13, 0.16 and 0.18 wt. % of free aluminum were used. The chemical compositions (wt. %) are given in Table II.

Since the aluminum-rich layers formed in coatings during short immersion times are less than 300 nm thick, cross section samples for optical or scanning electron

microscopy are not adequate. Accordingly, the samples for the phase characterization were prepared by dissolution of the overlay (that is included, for the purpose of this study, the pure Zn layer, Fe-Zn compounds, and outbursts) with fuming nitric acid (90 vol. % HNO₃), which leaves the Fe-Al phase untouched at the surface of the steel substrate. Alternately, the Fe/Zn intermetallics and outbursts structure were revealed by selective dissolution of the pure Zn layer (using a 5 vol.% HCl solution inhibited with 1% hexamethylenetetramine saturated solution). The coatings were characterized with several techniques such as SEM, EPMA, TEM, XRD, and Auger microscopy. Parallel electron energy loss spectrometry imaging (PEELS), a recently developed technique⁽¹⁴⁾, and dry ultramicrotomy were used to obtain a more precise, high spatial resolution, chemical composition of the very thin Al-rich layer formed under normal operating conditions. In addition, x-ray diffraction using low grazing angle was used to determine the crystal structure of the main coating constituents. Alternately, standard characterization techniques, such as total coating dissolution (using inhibited 25 vol.% HCl solution) and wet chemical analysis (ICP, inductively coupled plasma spectroscopy), were used to understand the inhibition behavior on a macroscopic point of view. Among these techniques, the selective chemical analysis of the overlay and the Al-rich interfacial layer (using an inhibited 10 vol.% sulphuric acid solution) was used in order to study in detail the distribution of Al in the galvanized and galvannealed coatings. Further details of the study of the inhibition layer is described elsewhere^(15,16).

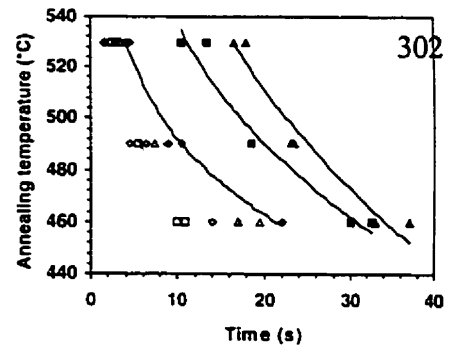


Figure 1: Effect of substrate chemistry on the galvannealing behavior (● IF-Ti/Nb, ■ IF-Ti and ▲ ULC, hollow symbols: 0.13 wt.% eff. Al, filled symbols: 0.16 wt.% eff. Al).

Table I. Chemical composition of the commercial steels (wt. %)

Substrate	C	Mn	P	S	Si	Al	Ti	Nb	N
IF-Ti/Nb	0.0028	0.15	0.004	0.009	0.014	0.039	0.021	0.027	0.0017
IF-Ti	0.004	0.09	0.008	0.011	0.01	0.03	0.05	0.017	0.0023
ULC	0.005	0.15	0.003	0.010	0.01	0.06	<0.001	0.016	0.0023

Table II. Chemical composition of the zinc baths (wt. %)

Bath	Al	Fe
A-(0.10)	0.098	0.013
B-(0.12)	0.120	0.016
C-(0.13)	0.131	0.014
D-(0.16)	0.155	0.012
E-(0.18)	0.180	0.012

The chemical characterization of galvanized coatings, using chemical dissolution, reveals that the total Al content generally increases with increased Al content in the bath (fig. 2). In addition, a significant difference in coating Al is observed between bath Al contents below and above the 0.15 wt.%, the critical point for full inhibition behavior. Indeed, when the Al content in the bath is above 0.15%, high Al content in coatings can be observed (ranging from 0.14 to 0.22 g/m² or 0.39 to 0.47 wt). On the other hand, the Al content in the coatings is low and nearly constant (between 0.05 and 0.08 g/m² or 0.12 and 0.16 wt. %) for bath Al contents ranging from 0.10 to 0.13%. It should be noticed that the total coating Al is significantly higher than the bath effective Al for all test conditions. However, no significant effect of the substrate can be observed on the coating Al, except for 0.10 wt.% Al bath (as it will be discussed later).

Above 0.15 wt.% Al in the bath

As shown in figure 3, the ratio between the Fe and Al mass contents in the coating (Fe/Al) increases with decreasing Al content in the bath. Furthermore, the Fe/Al mass ratio, which is nearly equal to that of Fe₂Al₅ (0.83), is constant for bath Al contents above 0.15%, for ULC steel, the less reactive substrate. This behavior indicates that full inhibition was achieved at bath Al contents above 0.15%. It is then considered that a stable Fe₂Al₅ layer was formed rapidly on the surface of the substrate for these conditions, which has been confirmed by XRD and PEELS techniques.

The microstructural characterization showed that the morphology of the layer is closely related to the crystallographic orientation of α -Fe grains of the substrate (fig. 4)^(15,16). It was also reported that the morphology depends on the strip entry temperature⁽⁶⁾. Furthermore, in figure 5, the Al content of the interfacial layer linearly increases with immersion time, for short times (between 1 and 6 seconds), suggesting that the reaction is not initially controlled by diffusion. Isobe⁽⁸⁾ reported similar reaction rates. So, the diffusion of Fe through the interfacial layer is not the rate limiting step, contrary to the mechanism proposed Toussaint⁽⁷⁾. In addition, the Al content of the interfacial layer is directly related to the reactivity of the steel (fig. 1 and 5, and ref. 6). These observations suggest that the formation of the Al-rich, interfacial layer is controlled by the availability of Fe in the Zn melt, which depends on the steel reactivity (depends on α -Fe crystallographic orientation, chemistry, surface defect, and strip entry temperature). It appears that during the first few seconds of immersion the Fe/Al reaction consumes the Fe, which is initially dissolved in the Zn. This is also consistent with observations reporting Fe/Zn intermetallics in coatings produced with short immersion times, which were not observed after longer times^(4,17). These results suggest that the Fe-supersaturated Zn forms ζ crystals during cooling and that longer immersion times lead to a complete consumption of Fe by the Fe/Al reaction.

In other words, the inhibition of Fe/Zn reactions is not entirely related to the interfacial layer, acting as a diffusion barrier, but also to the Fe/Al reaction itself, which consumes all the Fe available much faster than Fe/Zn reactions do. However, this mechanism is more efficient when large amount of Al and a continuous supply in Al are available (when bath Al content above 0.15 wt.%).

Assuming that the hydrodynamic conditions are turbulent during immersion⁽⁷⁾ and no important Al depletion occurs⁽⁹⁾, the weight of Al in the interfacial layer ($w_{Al-Ternary}$) can be calculated using the total weight of Al in the coating ($w_{Al-Coating}$), the weight of the overlay ($w_{Overlay}$), the effective bath Al content ($C_{Al-Bath}$), and using the following simple mathematical expression:

$w_{Al-Coating} = w_{Al-Ternary} + C_{Al-Bath} \times w_{Overlay}$. The calculated Al content in the interfacial layer is then compared to the measured values (fig. 6), each data point summarizes all the substrates and immersion times for a given bath Al content. It is clearly shown that the calculated value is less than the measured one when the bath Al content is 0.18 wt. %. Even in the case of 0.16 wt.% Al, large fluctuations overlap but the average of the calculated values is less than the measured

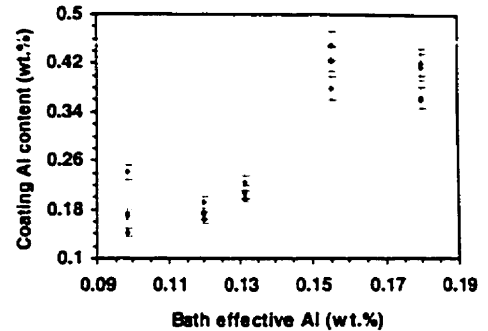


Figure 2: Effect of substrate chemistry on the coating Al content (wt.% total) (3.5 seconds immersion time, ● IF-Ti/Nb, ■ IF-Ti and ▲ ULC).

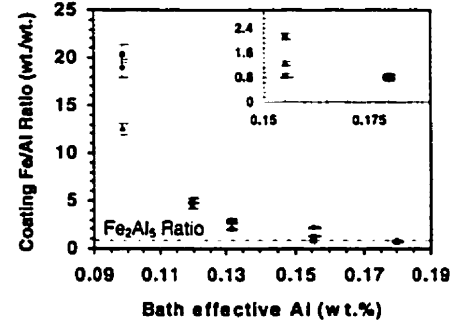


Figure 3: Effect of substrate chemistry on the Fe/Al ratio of the weight contents of the coating (3.5 seconds immersion time, ● IF-Ti/Nb, ■ IF-Ti and ▲ ULC).

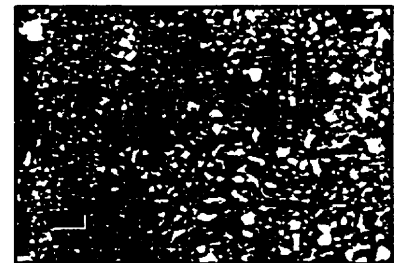


Figure 4: Morphology of the interfacial layer in coatings produced with 0.16 wt.% bath Al and IF-Ti substrate

one. This phenomenon means that the Fe/Al reaction continues and the interfacial layer grows during cooling, after the immersion and wiping. Based on thermal-cycles, coatings stay liquid between 0.5 and 2.5 seconds after exiting the bath (depending on the gas flow and pressure of the wiping knives). So, it should be highlighted that the Al distribution in the coating, the Fe/Al ratio, and the microstructure of the studied coatings are affected by the entire galvanizing process, not only by the immersion.

After exiting the bath, the quantity of Al in the overlay is fixed (which is related to the effective bath Al and the coating weight) while Fe in the overlay is not necessarily entirely consumed and its supply continues. As a result, the Fe/Al reaction, during cooling, leads to a depleted overlay with an Al content lower than the galvanizing bath (fig. 7). In the case of 0.18 wt. % bath Al, the Fe/Al ratio indicates that the Fe supply is compensated by the Fe/Al reaction during immersion and the amount of Al retained in the coating immediately after immersion ($0.18 \times 50 \text{ g/m}^2 = 0.09 \text{ g/m}^2$). On the contrary, when IF steels are galvanized in 0.16 wt.% Al bath, the Fe initially dissolved is not completely consumed by the Fe/Al reaction during the immersion and subsequent cooling (fig. 7).

Below 0.15 wt.% Al in the bath

When the Al content in the bath is between 0.12 and 0.13 wt. %, the Fe/Al ratio increases with decreasing bath Al, which indicates an increase of the Fe content in the coating. SEM observation reveals discrete Fe/Zn intermetallics in plane-view in the coatings after selective dissolution (fig. 8). These phases were identified as ζ and δ_1 . Selective dissolution, Auger, and PEELS techniques reveal that Fe/Zn phases (ζ and δ_1) partially cover the interfacial layer. In addition, the Al-rich layer nearly covers the complete surface of the steel for 0.12 and 0.13 wt. % Al bath, and even for 0.10 wt. % bath. The morphology of the Al-rich interfacial layer indicates that the ζ and/or δ_1 crystals consume the layer (significant Al content was observed in these phases). However, as seen before, the interfacial layer still grows during immersion (fig. 5) confirming that the Fe/Zn intermetallics do not cover completely the layer and suggesting their formation after exiting the bath.

In addition, for bath contents of 0.12 and 0.13 wt.%, the calculated and measured Al contents in the interfacial layer are the same (fig. 6). This can possibly be explained by two mechanisms: (1) the Al-rich layer did not continue to grow during cooling, and/or (2) the Al-rich layer growth is compensated by the formation of Al-containing Fe/Zn intermetallics (ζ and δ_1) that consume it. For instance, assuming a density of 7.0 g/cm^3 for δ_1 and an Al content of 1.84 wt. %⁽¹⁸⁾, it should only take 388 nm of δ_1 to consume the entire Al-rich, interfacial layer (0.05 g/m^2). Similarly, assuming 7.18 g/cm^3 for ζ , containing 0.7 wt.% Al, more than 995 nm of this phase would be needed to completely transform the Al-rich layer. These values are close to the actual size and composition of the crystals observed in galvanized coatings.

0.10 wt.% Al in the bath

As shown in figure 2, for 0.10% Al bath, the steel chemistry appears to have an effect on coating Al. Indeed, significant differences in coating Al are observed; IF-Ti/Nb shows higher Al pick-up than IF-Ti and ULC. Accordingly, the Al content in the overlay (including Fe/Zn intermetallics) increases, following exactly the same trend (fig. 7). This behavior is related directly to the reactivity of the steel (fig. 1). Also, the ratio between the Fe and Al (fig. 3) is strongly related to the steel chemistry^(15,16). The microstructural characterization of galvanized coatings reveals that the quantity of outbursts is significantly higher for IF-Ti/Nb than IF-Ti or ULC. These observations indicate that the outbursts (mainly composed of δ_1) pump Al into the galvanized coating.

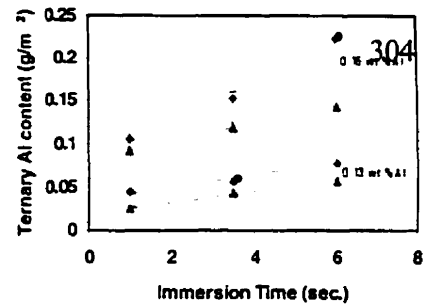


Figure 5: Effect of immersion time and substrate chemistry on the Al content of the interfacial layer (g/m^2) (3.5 seconds immersion time, ● IF-Ti/Nb, and ▲ ULC).

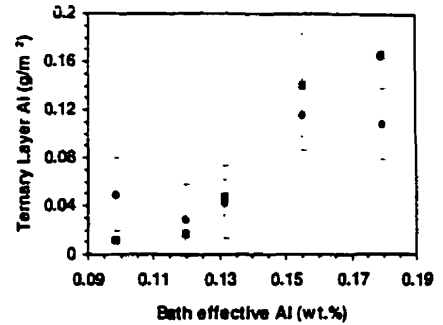


Figure 6: Comparison between the Al content in the interfacial layer: ● calculated and ■ measured.

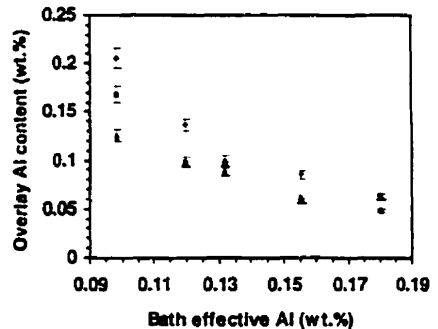


Figure 7: Effect of substrate chemistry on the Al content of the overlay (wt.%) (3.5 seconds immersion time, ● IF-Ti/Nb, ■ IF-Ti and ▲ ULC).

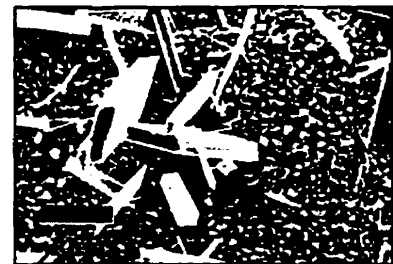


Figure 8: Plane-view of the Fe/Zn intermetallics after selective dissolution (IF-Ti, 0.13 wt.% Al, 3 seconds immersion time).

As a matter of fact, Al content of stable δ_1 phase (1.84 wt. %) is much higher than that of the surrounding liquid Zn (0.12 wt.%), when it is in equilibrium with α -Fe and Fe_2Al_5 ⁽¹⁸⁾. In comparison, the Al content in the bath is 0.10 wt.%. Consequently, the formation of δ_1 increases the coating Al content by increasing Al in the surrounding liquid Zn and by the Al in the compound itself. This indicates that the supply of Al through long range diffusion in the melt is not the rate limiting step for the formation of the Al-rich layer, as previously proposed^(4,19).

PARTIALLY ANNEALED COATINGS

A typical galvannealing thermal-cycle was closely reproduced, and the cycle was interrupted at different times and the samples rapidly cooled to room temperature (22°C/sec). For instance, the coatings were heated up at 8°C/s from 420°C (after wiping) to 455°C and then rapidly cooled. As a result, the coating stays liquid nearly 6 seconds during all the process.

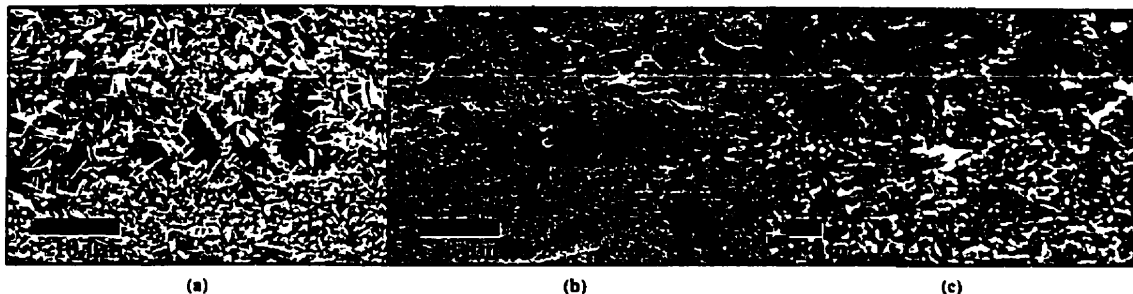


Figure 9: Planar view of coating produced with 0.16 wt. % bath Al and IF-Ti substrate : (a) after the dissolution of the pure Zn layer, (b) after the dissolution of Fe/Zn intermetallics and, (c) enlargement of the interfacial layer remains

The microstructure of the slightly annealed coatings was revealed using the selective stripping procedure. The first stage of the procedure reveals the Fe/Zn intermetallics after the dissolution of the Zn layer. As shown in figure 9a, the surface of the substrate is nearly entirely covered with ζ crystals (containing 0.7-0.8 wt.% Al). Only a few δ_1 crystals were observed. In addition, small outbursts were only observed in coatings of IF-Ti steel but most of them were related to triple joint grains boundaries located at surface defects of the substrate.

The Fe/Zn intermetallics on the same sample was then dissolved using the fuming nitric acid solution and the Al-rich interfacial layer was observed. Figure 9b shows the morphology of the interfacial layer from the same region as 9a. XRD, Auger microscopy and TEM confirm that Fe_2Al_5 is the main constituent of the layer. However, when the morphology of the interfacial layer is compared before and after annealing (fig. 4 and 9c), significant differences are observed: (1) large grains (>500 nm) disappeared, (2) flat regions appeared, and (3) small grains (<100 nm) were revealed. Obviously, these morphology changes can be related to the transformation of the interfacial layer in the early stages of galvannealing. The coating chemistry characterization, using selective dissolution, confirms the dissolution of the Al-rich, interfacial layer. Indeed, it has been observed that the overlay of annealed coatings contains significantly more Al than the galvanized one (0.06 and 0.14 wt. % Al for galvanized and galvannealed coatings respectively). Conversely, the Al weight in the interfacial layer is reduced after annealing (0.161 g/m² before and 0.105 g/m² for after galvannealing). The dissolution of the Al-rich layer leads to a largely Al-supersaturated Zn layer (Al solubility limit at room temperature is 0.05 wt.%⁽²⁰⁾). The excess Al can be entirely contained by a ζ layer of 1.11 μm , which is very close to the size of the crystals observed in figure 9a.

INHIBITION AND BREAKDOWN MECHANISMS

Based on the results, it appears that the inhibition mechanism is directly related to the rate of consumption of Fe by the Fe/Al reaction, which depends on (1) the supply in Fe and Al, and (2) the Fe/Al reaction rate. It has been shown that the rate of supply in Al is not limited by the diffusion in the Zn melt. The Al content in the interfacial layer is related to the steel reactivity and bath Al content. As a matter of fact, the rate of supply in Fe depends on the steel reactivity that is related to the α -Fe crystals orientation, the chemistry (free C), surface defects, strip temperature, etc..

Accordingly, the inhibition mechanism can be separated in two stages: (1) The dissolution of Fe in the Zn, which is substrate dependent; and (2) the subsequent consumption of Fe by the Fe/Al reaction, that depends on the stability of the Fe_2Al_5 phase and the effective Al content in the bath. Above 0.15 wt.% Al in the bath, full inhibition occurs when Fe/Al reaction consumes all the Fe dissolved in the Zn during immersion and the cooling period before the complete coating solidification, after exiting the bath. Below 0.15 wt.%, the Al-rich layer forms and grows during the immersion. However, the dissolved Fe is not completely consumed by the Fe/Al reaction and δ_1 crystals could be formed. After exiting the bath, the Fe/Al reaction continues and depletes Al in the overlay. However, this depletion is counterbalanced by the consumption of the Al-rich layer by δ_1 formation that increases the Al content of the overlay (as measured by selective dissolution).

It has been seen that: (1) the galvannealing rate depends on the substrate chemistry (fig. 1); (2) the Al-rich layer does not control the galvannealing rate, for a given bath effective Al content (fig. 1 and 5); (3) the bath Al level has 306 effect on the galvannealing rate for steels which are sensitive to outbursting; (fig. 1); (4) Fe:Al reaction continues after exiting the bath and the Al-rich layer transforms during the first stages of the galvannealing.

Consequently, two breakdown mechanisms are proposed: (1) the formation of outbursts, and (2) the transformation of the Al-rich layer due to an Al depletion in the coating after exiting the bath. These mechanisms act simultaneously in the early stages of galvannealing. The outburst mechanism, as previously proposed^(14,12), is substrate dependent and nearly independent of the Al content in the bath. As a matter of fact, the Al-rich interfacial layer is not an efficient diffusion barrier (Fe and Zn can travel through the layer quite easily⁽²¹⁾), and the only region where critical Zn supersaturation can be achieved over a critical volume is the emerging α -Fe grain boundaries (especially triple joint grain boundaries). The transformation of the Al-rich layer, after exiting the bath, depends on the time needed to reach the critical minimum limit of Al that destabilizes the Al-rich layer, which is related to (a) the bath Al content, (b) the initial Al content of the Zn layer, and (c) the Fe dissolution. Accordingly, this mechanism is more uniform and less dependent on the substrate chemistry than the outburst mechanism (at least for the studied substrates). For instance, when the substrate is less sensitive to outbursting (ULC), the effect of bath effective Al content on the galvannealing rate is greater than for outburst sensitive steels (IF). The first mechanism is less active and the second one is dominating. On the contrary, when the substrate is sensitive to outbursting, the first mechanism is dominating and the galvannealing rate is higher than for low sensitivity steels (less reactive steels). In addition, the bath Al content is less effective on reaction rate.

4. CONCLUSIONS

The inhibition of Fe/Zn reactions and its breakdown during the hot dip galvanizing and galvannealing of steel sheet have been investigated, using 5 zinc bath compositions, 3 commercial steels, and partial annealing. The following conclusions can be drawn:

- The formation of the Al-rich interfacial layer is neither controlled by the long range diffusion of Al in the melt, nor by the Fe diffusion in the layer.
- The inhibition of Fe/Zn reactions is not related to the interfacial layer acting as a diffusion barrier but to the Fe/Al reaction itself, which will consume all the Fe available much faster than Fe/Zn reactions do.
- Two inhibition breakdown mechanisms act simultaneously: (1) the formation of outbursts, which is substrate dependent; and (2) the transformation Al-rich layer, which is bath Al content dependent. The former will be dominating when the bath Al content is above 0.15 wt.% (for outburst sensitive substrates) and the latter when the Al content is below the full inhibition critical point.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank B. Henshaw, R. Dufresne, and R. Veillette for their technical expertise. This work was supported, jointly, by Noranda Inc. and the National Science and Engineering Research Council of Canada under the Collaborative R&D Grant program (661-042/93).

REFERENCES

- ⁽¹⁾ A.R. Borzillo, W.C. Hahn, *Transaction of the ASM*, 62, (1969) p. 729.
- ⁽²⁾ M.L. Hughes, *Proc. First International Conference on Hot Dip Galvanizing*, Oxford, (1951) p. 30.
- ⁽³⁾ S. Belisle, *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, TMS Annual Meeting, San Francisco, (1994) p. 65.
- ⁽⁴⁾ N.Y. Tang, G.R. Adams, *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, TMS Meeting, San Francisco, (1994) p. 41.
- ⁽⁵⁾ D. Horstmann, *Zinc Development Association*, London, (1978) p. 3.
- ⁽⁶⁾ J. Faderl, W. Maschek, J. Strutzenberger, *Galvatech '95*, Chicago, (1995) p. 675.
- ⁽⁷⁾ P. Toussaint, *et al.*, *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, TMS Meeting, San Antonio, (1998) p.27.
- ⁽⁸⁾ M. Isobe, *CAMP-ISIJ*, 5, (1992) p.1629.
- ⁽⁹⁾ M. Guttman *et al.*, *Galvatech '95*, Chicago, (1995) p. 295.
- ⁽¹⁰⁾ M. Uredniecek, J.S. Kirkaldy, *Z. Metallkde.*, 64 (1973) p. 419.
- ⁽¹¹⁾ H. Yamaguchi, Y. Hisamatsu, *Transactions ISIJ*, 19 (1979) p. 649.
- ⁽¹²⁾ Y. Leprêtre *et al.*, *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, TMS Meeting, San Antonio, (1998) p. 95.
- ⁽¹³⁾ E. Boutin, M. Sc. Thesis, *École Polytechnique de Montréal*, (1997).
- ⁽¹⁴⁾ G. Botton, G. L'Espérance, *Journal of Microscopy*, 173 (1994) p. 9.
- ⁽¹⁵⁾ E. Baril, *Doctoral Thesis*, (1998).
- ⁽¹⁶⁾ E. Baril, G. L'Espérance, *Submitted to Metallurgical and Materials Transactions*.
- ⁽¹⁷⁾ R. Kiusalaas, *et al.* *Galvatech '89*, Tokyo, (1989) p.485.
- ⁽¹⁸⁾ P. Perrot, J.-C. Tissier and J.Y. Dauphin, *Z. Metallkde.*, 83, (1992) p.786.
- ⁽¹⁹⁾ N.-Y. Tang, *Metallurgical and Materials Transactions*, 26A, (1995) p. 1699.
- ⁽²⁰⁾ M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).
- ⁽²¹⁾ E.T. McDevitt and M. Meshii, *Zinc-Based Steel Coating Systems: Production and Performance*, TMS Meeting, San Antonio, (1998) p.127