Le diagramme Al-Cr-Zn à 460°C

R. Fourmentin¹, G. Reumont¹, P. Perrot¹, B. Gay² et S. Claessens³

¹ LMPGM, UMR 8517, Université de Lille I, Villeneuve d'Ascq, France

² UMICORE Research, Kasteelstraat 7, 2250 Olen, Belgique

³ OCAS n.v., Arcelor J. Kennedylaan 3, 9060 Zelzate, Belgique

Résumé : Today the baths of galvanisation contain different chemical elements : zinc, but also aluminium, iron and chromium. To understand the formation of solid phases and the reactions that take place in the molten zinc bath, the zinc rich corner of the quaternary diagram Fe-Zn-Al-Cr has to be investigated. The base of this quaternary diagram is composed by three ternary diagrams : Fe-Al-Zn, Fe-Cr-Zn and Al-Cr-Zn, the two first were already known, but not the last one. The main purpose of this study is the exploration of the ternary diagram Al-Cr-Zn with different experiences : immersion of chromium in aluminium added zinc bath, PVD of zinc on a Al-Cr alloy, galvanizing procedure, mechanical alloying, evaporation of zinc. Each new ternary phase is characterized by EDS and XRD. This experimental results allows the optimization of this ternary diagram by the modelisation software Thermo-Calc.

1. INTRODUCTION

La galvanisation représente aujourd'hui l'une des meilleures techniques pour protéger l'acier contre la corrosion. Le procédé de galvanisation en continu consiste à immerger des tôles en acier dans un bain de zinc allié à 460°C pendant quelques secondes. Outre le zinc, le bain contient également du fer, provenant de la diffusion des tôles en acier, de l'aluminium, ajouté pour améliorer les propriétés mécaniques de la couche de galvanisation en évitant la formation des composés intermétalliques Fe-Zn fragiles, et du chrome. Ce dernier élément, présent en quantité non négligeable, provient de la dissolution de pièces de roulement en acier inoxydable immergées dans le bain de zinc.

Il est donc primordial pour les galvanisateurs d'avoir à disposition le coin riche en zinc du diagramme quaternaire Fe-Zn-Al-Cr à 460°C. Ce diagramme permettra de maîtriser au mieux la formation des phases solides en équilibre avec le liquide, de connaître les chemins de diffusion des différentes phases et d'approfondir les connaissances sur la corrosion des équipements en acier inoxydable dans les bains de zinc. La construction d'un tel diagramme nécessite la connaissance des 3 diagrammes ternaires qui le composent : Fe-Al-Zn, Fe-Cr-Zn et Al-Cr-Zn à 460°C. Alors que les 2 premiers ont déjà été "explorés" respectivement par Perrot [1] et Reumont [2], le dernier reste inconnu. Le but de nos travaux est l'élaboration du coin riche en zinc du diagramme ternaire Al-Cr-Zn à 460°C.

2. METHODE D'INVESTIGATION

Pour étudier ce diagramme, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées afin de former l'ensemble des phases ternaires présents dans ce diagramme Al-Cr-Zn.

2.1 Immersion de Cr dans un bain Al suivi d'un dépôt de zinc en phase vapeur

La première d'entre elles est l'immersion d'une barre de chrome pur (99.7 %) dans un bain d'aluminium à 780 °C pendant 1 semaine afin d'obtenir par diffusion de l'aluminium et du chrome, les différents composés intermétalliques Al-Cr proposés par Koster [3] dans son

diagramme binaire. Le zinc est ensuite ajouté par la technique du dépôt de zinc en phase vapeur [4]. Cette technique consiste à placer le zinc solidifié dans des conditions de pression ($6.5 \cdot 10^{-4}$ bar) et de température (460°C) telles, que le zinc passe directement de l'état solide à l'état gazeux. La figure 1 décrit cette expérience ; le chrome pur recouvert d'une couche de Al-Cr et un morceau de zinc solide sont placés dans une ampoule à 2 compartiments sous vide et à 460°C . En s'évaporant le zinc se dépose sur l'alliage Al-Cr et permet la formation d'une couche fine et uniforme de composés intermétalliques du système Al-Cr-Zn. Ainsi l'ajout de zinc sur les composés intermétalliques Al-Cr permet l'apparition de nouvelles phases ternaires, de connaître, par analyses chimiques, la solubilité en zinc de ces composés Al-Cr dans le diagramme Al-Cr-Zn et d'obtenir les équilibres existant entre les différents composés intermétalliques Al-Cr riches en zinc

2.2 Immersion de Cr dans un bain Al-Zn

La deuxième expérience a consisté à immerger une barre de chrome pur (99.7 %) dans trois bains Al-Zn, comprenant différentes teneurs en zinc (13, 39 et 90 % massique). La barre de chrome pur est alors recouverte de différentes couches de composés intermétalliques Al-Cr-Zn, plus ou moins riches en zinc suivant la composition initiale du bain. L'analyse chimique par EDS de ces couches permet d'identifier par leurs compositions ces composés intermétalliques ainsi que les différents équilibres entre phases formées.

2.3 Galvanisation

Plusieurs séries de galvanisation ont également été réalisées dans des bains Al-Cr-Zn à 460°C pour lesquels les teneurs en aluminium et en chrome sont contrôlées. L'analyse chimique par EDS de ces bains de galvanisation solidifiés rapidement, nous a permis de mettre en évidence des équilibres entre des phases solides à 460°C et la phase zinc liquide η .

Figure 2 : Image MEB du bain de galvanisation 0.2 % mass. Al - 0.3 % mass. Cr

Figure 3 : Technique d'évaporation d'un fond de bain de galvanisation

Afin d'étudier par diffraction des rayons X (XRD) les phases solides (mattes) "noyées" dans une matrice de zinc, une technique de séparation des précipités de leur gangue de zinc a été utilisée [3]. Un fond de bain de galvanisation riche en précipités a été découpé puis évaporé (figure 3). L'évaporation du zinc s'effectue sous vide à 420°C, mais avec des temps d'évaporation différents : 2, 4, 8, 12 et 16 heures, afin d'obtenir une élimination graduelle du zinc et de suivre ainsi la cinétique d'évaporation du zinc. Cette technique d'évaporation n'est utilisable que pour les bains de galvanisation.

L'élaboration d'alliages Al-Cr-Zn par mécano-synthèse a également été réalisée. Après broyage sous Ar de poudres d'aluminium, de chrome et de zinc, les alliages ainsi obtenus ont été recuits ensuite à 760°C pour l'homogénéisation des phases, suivi d'un recuit à 460°C, pour obtenir les équilibres des phases à la température de galvanisation.

3. RESULTATS OBTENUS

La première expérience (2.1) a mis en évidence d'une part la solubilité du zinc dans Al_7Cr (0.70 % massique en zinc maximum), et d'autre part un équilibre entre cette phase et un nouveau composé intermétallique τ_2 . Ces deux phases se distinguent par leur différence de composition en zinc et leur contraste micrographique (figure 4).

Figure 4 : Photo MEB des phases τ_2 et Al_7Cr

Figure 5 : Mécano-synthèse d'un alliage 5 % Al, 5 %Cr, 90 %Zn

La deuxième expérience (2.2) a confirmé la présence de τ_2 , mais a également révélé la formation de deux nouvelles phases τ_3 et τ_4 .

Enfin les analyses EDS effectuées sur les bains de galvanisation (2.3) signalent la présence de précipités τ_1 , majoritaires, en équilibre avec la phase zinc liquide η et Al_2Cr_3 , minoritaires. Il est à noter que ce composé Al_2Cr_3 , souvent rencontré en galvanisation, ne figure pas sur le diagramme Al-Cr généralement accepté. De plus on considère que le zinc stabilise la phase Al_2Cr_3 .

Quant aux deux dernières expériences, l'évaporation du zinc et la mécano-synthèse, seule la première donne des résultats concluants. Ainsi l'évaporation du zinc permet, pour des temps courts de l'ordre de 2 heures, l'évaporation exclusive du zinc de la gangue, et aux précipités τ_1 de conserver leur composition en zinc et leur structure cristallographique. Grâce à cette technique la phase τ_1 peut être isolée de sa matrice de zinc, et être ainsi caractérisée par son cliché de diffraction RX. La mécano-synthèse n'est pour l'instant pas une technique fiable, car elle conduit à des phases métastables. Les compositions finales obtenues présentent une variation notable avec les compositions escomptées au départ. Toutefois nous avons quand même réussi à former la phase τ_1 en équilibre avec la phase liquide η (voir figure 5).

Figure 6 : Diagramme expérimental Al-Cr-Zn à 460°C (pourcentage massique)

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Grâce à nos expériences et aux analyses chimiques, un diagramme ternaire Al-Cr-Zn (figure 6) a pu être tracé à 460°C. Ce diagramme comporte, outre les composés intermétalliques présents dans les diagrammes binaires, de nouvelles phases ternaires : τ_1 , τ_2 , τ_3 et τ_4 ainsi que le composé intermétallique Al_2Cr_3 enrichi et stabilisé par le zinc (12.5 % mass. en zinc maximum). Les analyses chimiques par EDS nous ont également permis de déterminer la solubilité du zinc dans Al_7Cr (3.53 % mass. en zinc).

Toutefois "l'exploration" approfondie du coin riche du diagramme ternaire Al-Cr-Zn à 460°C reste l'objectif principal de cette étude. Ainsi la phase τ_1 est en équilibre avec Al_2Cr_3 , η , CrZn_{17} , CrZn_{13} , le chrome et τ_4 . De plus son domaine s'étend de 80 % mass. à 94 % mass. en zinc, pour une composition en chrome allant de 4 à 8 % mass., et une composition en aluminium variant de 2 % mass. à 15 % mass. Quant au liquidus il se retrouve en équilibre avec les phases suivantes : Al, τ_3 , τ_4 , τ_1 , et CrZn_{17} .

Les caractérisations par diffraction RX pour les phases τ_2 , τ_3 et τ_4 , doivent encore être réalisées, ces trois composés intermétalliques seront formés en quantité suffisante par mécano-synthèse.

A terme ces résultats, les compositions et la cristallographie des phases composant le diagramme ternaire Al-Cr-Zn, devraient nous permettre de constituer une base de données suffisante pour modéliser ce diagramme grâce au module Parrot du logiciel Thermo-Calc.

Références

1. P. Perrot, J.C. Tissier, J.Y. Dauphin, Z. Metallkd., 83, 785-790, (1992)
2. G. Reumont, S. Maniez, B. Gay, P. Perrot, J. Mat. Sc. Letters, 19, 23, 2081-2084, (2000)
3. G. Reumont et P. Perrot, paper 4, Intergalva 97, EGGA (1997)
4. G. Reumont, T. Gloriant, P. Perrot et J. Foct, C.R Acad Sci. Paris, 319, Série II, 1299-1305, (1994)