



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

V8 77733

Sollac - Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES TEXTURES DES DEPOTS
ELECTROLYTIQUES DE ZINC ET DE LEUR INFLUENCE
SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE**

par
Denis CAILLET
Ingénieur ENIM

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1992 059 5
Cote	S/M ₃ 92/18
Loc	Magasin

THESE

Soutenue le 6 mai 1992 à l'U.F.R. M.I.M. de l'Université de Metz

en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE : mention SCIENCES DE L'INGENIEUR

JURY

M. F. WAGNER	Professeur à l'Université de Metz	
Mme. A.M. CHAZE	Docteur ès Sciences, CEMEF, Sophia-Antipolis	Rapporteur
MM. D. DEPARYS	Docteur de 3 ^{ème} cycle, Ingénieur Divisionnaire, Sollac-Ledepp	
A. EBERHARDT	Professeur à l'Université de Metz	
C. ESLING	Professeur à l'Université de Metz	
M. FRIEDRICH	Docteur de 3 ^{ème} cycle, Ingénieur Divisionnaire, Sollac-Ledepp	
M. GUTMANN	Docteur ès Sciences, IRSID, St. Germain-en-Laye	Rapporteur
Mme. M.J. PHILIPPE	Professeur à l'Université de Metz	

TABLE DES MATIERES.

I - Présentation de l'étude.	1
I - 1 Présentation des tôles revêtues.	2
I - 1 - a Généralités.	2
I - 1 - a - 1 Les galvanisés.	4
I - 1 - a - 2 Les électrodéposés.	5
I - 1 - b Ligne ELSA.	5
I - 1 - c Ligne CCE.	7
I - 2 Comportement à la mise en oeuvre des produits plats revêtus.	8
I - 2 - a Protection anti-corrosion.	8
I - 2 - b Limites liées à la mise en forme.	10
I - 3 But de l'étude.	10
I - 3 - a Texture des dépôts, Influence des paramètres de dépôt.	10
I - 3 - b Evolution des textures dans les revêtements lors de la déformation.	12
II - Formation des textures cristallographiques dans les électrodéposés.	14
II - 1 Méthodologie.	14
II - 1 - a Théorie de l'analyse de la texture et méthodes de calculs.	14
II - 1 - b Détermination des figures de pôles.	18
II - 1 - b - 1 Le fond continu.	19
II - 1 - b - 2 La défocalisation.	20
II - 1 - b - 3 Le volume diffractant.	22
II - 1 - b - 4 Le recouvrement de pics.	24
II - 1 - c Conditions de calcul.	26
II - 2 Résultats.	28
II - 2 - a Mesures sur les substrats.	28
II - 2 - b Mesures sur les revêtements.	40
II - 2 - b - 1 Variations de texture avec l'épaisseur.	57
II - 2 - b - 2 Variations de texture en fonction de l'affineur de grains.	57
II - 2 - b - 3 Variation de texture avec la rugosité.	59
II - 2 - b - 4 Textures de revêtements de diverses provenances.	65
II - 3 Relations de textures substrat / revêtement.	81
II - 3 - a Nature de la relation épitaxiale et développement des textures.	81
II - 3 - b Textures du zinc revêtu.	83
II - 3 - c Prédiction de la texture du revêtement.	85
II - 3 - c - 1 Calcul théorique.	85
II - 3 - c - 2 Corrélation de textures des échantillons revêtus.	95
II - 3 - c - 3 Comparaison textures prédites - textures réelles.	99
II - 3 - c - 4 Sélection de variantes.	100
II - 3 - d Morphologie des dépôts de zinc.	103
II - 3 - d - 1 Observations en surface.	103
II - 3 - d - 2 Observations en coupe.	104
II - 4 Conclusions.	108
II - 4 - a Mesures sur l'acier.	109
II - 4 - b Formation de la texture des revêtements.	109
II - 5 Planches micrographiques.	111

III - Le frottement et la mise en forme.	121
III - 1 Généralités.	121
III - 2 Frottement.	123
III - 2 - a Contact outil/pièce - Essais de frottement.	123
III - 2 - b Traitements de surface.	137
III - 2 - c Essai de tribologie.	140
III - 2 - c - 1 Nature de l'essai.	140
III - 2 - c - 2 Comportement des revêtements.	144
III - 2 - c - 3 Observation de la zone frottée.	156
III - 2 - c - 4 Textures après frottement.	157
III - 2 - d Conclusions.	164
III - 3 Poudrage.	166
III - 3 - a Comportement des revêtements et orientations cristallographiques.	167
III - 3 - b Essai d'emboutissage : le cup-test.	168
III - 3 - c Essais de poudrage.	172
III - 3 - d Conclusions.	175
III - 4 Conclusion.	176
Annexes.	i
I Théorie des textures cristallographiques.	ii
I - A Définition de la Fonction de Densité des Orientations.	ii
I - B Méthodes de mesure.	v
I - B - 1 Par mesures d'orientations individuelles.	v
I - B - 2 Par mesures de figures de pôles.	vi
I - B - 2 - A Goniomètre de texture.	vii
I - B - 2 - B Figures de pôles.	viii
I - C Méthodes de calcul.	ix
I - C - 1 Développement en séries de la fonction de densité de pôles.	ix
I - C - 2 Développement de la fonction de densité des orientations sur la base des harmoniques sphériques généralisées.	xi
I - C - 3 Critères d'analyse.	xiv
I - C - 4 Méthode de positivité.	xvi
I - C - 4 - A Positivité dans les figures de pôles.	xvi
I - C - 4 - B Positivité dans le calcul de la fonction de densité de orientations.	xvii
III Calcul des angles de la corrélation.	xx
III Théorie des dépôts.	xxi
III - A Germination des dépôts.	xxii
III - B Croissance des dépôts.	xxv
III - B - 1 Théorie de PANGAROV.	xxv
III - B - 2 Théorie de la sélection géométrique.	xxix
III - C Orientations dans les dépôts, épitaxie.	xxxii

1 – Présentation de l'étude.

Les travaux de thèse se sont déroulés en partie au LM2P, le Laboratoire de Métallurgie des Matériaux Polycristallins situé à la Faculté des Sciences de Metz et en partie au LEDEPP, Laboratoire d'Etudes et Développement des Produits Plats, sur le site des Grands Bureaux de Sollac à Florange. L'objectif de ce mémoire étant de servir de document de travail pour le LEDEPP, on trouvera dans ces pages un certain nombre de détails qui peuvent paraître surabondant dans le cadre d'une thèse.

Sollac est la branche Produits Plats du groupe Usinor-Sacilor et, à ce titre, elle produit essentiellement des bobines ou coils et des plaques d'acier, de fer noir, de fer blanc et réalise différents traitements de surface adaptés à chaque application : laquage, vernissage, dépôts galvanisés, dépôts électrolytiques purs ou alliés.

En ce qui concerne les aciers, il existe plusieurs types de nuances : aciers pour emboutissage, aciers à haute résistance, aciers à haute limite élastique, sans interstitiels. Le recuit final de recristallisation peut être soit de type base, c'est-à-dire que les coils sont placés sous cloche pour subir le traitement thermique, soit de type continu, sur une ligne particulière permettant un traitement plus rapide, mieux contrôlé et donc plus homogène.

En théorie, toutes les nuances d'acier peuvent être utilisées en tant que substrat pour le dépôt de zinc, puisque toutes les nuances d'acier sont soumises à la corrosion et ont donc besoin d'être protégées.

Le LEDEPP axe son travail suivant plusieurs domaines d'étude dont les principaux sont : la mise en forme des matériaux, l'assemblage et les propriétés mécaniques en service, les surfaces et leurs comportements, la mise au point de nouvelles nuances métallurgiques.

L'étude du comportement du matériau pendant la mise en forme implique de disposer de machines d'essais et de lignes pilotes destinées à simuler les différents processus. C'est pourquoi, se trouvent au Ledep, outre les moyens d'investigations classiques destinés à l'observation des matériaux tels que des microscopes électroniques à balayage et à transmission, des diffractomètres à rayons X, des machines de traction entièrement instrumentées, des machines de fatigue uni-axiale ou tri-axiale, un tribomètre ; sont également présents des outils de simulation industrielle comme des fours instrumentés pour l'étude du recuit (base ou continu), des laminoirs à chaud et à froid, skin-pass, une ligne de calandrage pour tôles sandwichs, des presses de mise en forme, une machine à repasser, des soudeuses : par point, à l'arc, à la molette et laser ; et enfin des lignes destinées aux tests de corrosion naturelle ou

électrochimique, de phosphatation, de peinture et d'émaillage. L'effectif actuel est de 220 personnes.

Le LM2P est, quant à lui, composé de 16 personnes dont 6 permanents. Son activité est basée essentiellement sur l'enseignement universitaire et la recherche. Son domaine privilégié étant l'analyse des textures pour laquelle le LM2P contribue aux développements théoriques et expérimentaux ainsi qu'aux liaisons avec les caractéristiques et le comportement des matériaux.

I - 1 Présentation des tôles revêtues.

I - 1 - a Généralités.

Nous nous attacherons surtout à décrire les procédés couramment employés pour la protection contre la corrosion des tôles utilisées dans l'industrie automobile, le bâtiment ou l'électro-ménager.

L'utilisateur potentiel d'une protection particulière va être confronté à une série de critères qui lui permettront de se guider parmi les multiples possibilités de revêtement qui lui sont offertes. Son choix final devra être le meilleur compromis entre diverses fonctions que le revêtement est à même de garantir. Il est également possible d'énumérer un certain nombre de qualités des revêtements qui peuvent cependant sembler antagonistes :

- 1 - Résistance à la corrosion : corrosion cosmétique et perforante, sèche, humide ou cataplasme, eau de mer, brouillard salin, vieillissement, stabilité chimique.
- 2 - Résistance aux chocs : gravillonnage, test de rayure, dureté.
- 3 - Aspect de surface : brillant ou mat, craquelé, lisse ou rugueux. Peignabilité : accroche de la peinture, porosité, aptitude à subir un traitement de passivation.
- 4 - Comportement à la mise en œuvre, mise en forme et soudage, collage.
- 5 - Prix...

En regard de ces différentes qualités, il existe des procédés de dépôt et des natures de matériaux déposés plus ou moins adaptés aux besoins et aux exigences de service /1 - 3/.

Il est possible de classer les dépôts en plusieurs familles en fonction de la nature du matériau déposé, du nombre de ces matériaux et de la façon dont ils sont déposés. Il est alors possible de faire la distinction entre les revêtements de zinc, d'aluminium, de cadmium, de nickel, de cuivre ou d'alliages de ces différents métaux à l'image des zinc - nickel ou des zinc - cobalt, hauts de gamme des revêtements modernes dont

l'utilisation tend à se généraliser /4 - 6/. Citons également les emballages "acier" disposant d'une protection à la corrosion à base de dépôt électrolytique d'étain.

Les revêtements métalliques peuvent être réalisés à chaud ou électrolytiquement. Les revêtements à chaud consistent à porter le matériau constitutif de la protection à une température supérieure à son point de fusion et à tremper la pièce à revêtir dans le bain : c'est la galvanisation. Il est évident que le type de revêtement réalisé sera du "double face", c'est-à-dire que les deux côtés de la tôle ou de la pièce seront revêtus. Cependant, il est possible de réaliser des dépôts simple face soit en utilisant un rouleau de transfert pour enduire la surface désirée, soit en protégeant la surface que l'on désire laisser libre, soit en enlevant tout ou partie du revêtement par l'intervention de brosses mécaniques. L'épaisseur est contrôlée par l'action de déflecteurs régulant l'écoulement d'un gaz (air ou azote) pour éliminer les sur-épaisseurs de liquide /1, 7/.

Les méthodes électrolytiques permettent la production de dépôts simples ou doubles faces simplement en retournant ou non la bande en défilement dans l'installation de revêtement. Les dépôts peuvent être réalisés en une seule passe ou, au contraire, être le résultat du passage successif dans plusieurs cellules électrolytiques. La température des bains est généralement faiblement supérieure à l'ambiante, ce qui inhibe tout phénomène de diffusion spontanée entre le substrat et le dépôt. L'épaisseur est réglée par le nombre de cellules, la densité de courant et / ou la vitesse de défilement. Il existe plusieurs variantes des dépôts électrolytiques différenciés par le fait que le substrat peut être anode ou cathode, le bain acide ou "basique", le matériau à déposer en solution dans le bain ou extrait par dissolution de l'anode ; autant de différences que de caractéristiques des dépôts électrolytiques /8, 16, 17/.

Plutôt que des revêtements simples, il est possible de réaliser des couches d'alliages. Pour ce faire, le dépôt peut être conduit soit à partir d'un bain contenant les matériaux à déposer, soit en réalisant un traitement thermique consécutif à la phase de revêtement destiné à assurer l'inter-diffusion des constituants dans le cas des galvanisés ; soit une co-déposition avec un des composants contenus dans le bain et l'autre déposé à partir d'électrodes (ou bien des deux matériaux contenus dans le bain, ou bien de deux jeux d'électrodes...) dans le cas des dépôts électrolytiques /9 - 11/.

Parmi la multitude de dépôts réalisables, /12, 13/ nous nous intéresserons principalement aux plus répandus d'entre eux, les dépôts de zinc, pour lesquels nous allons voir les deux grandes familles existantes qui sont définies par le mode d'obtention du dépôt.

1 - Les galvanisés.

En ce qui concerne les procédés à chaud, le dépôt peut comporter plusieurs phases d'alliage fer - zinc. La présence de ces alliages peut provoquer l'apparition de problèmes de mise en forme due à la dureté plus importante d'une phase /6, 14/. Le tableau ci-dessous indique les alliages fer / zinc les plus couramment rencontrés dans les dépôts galvanisés.

Phase	Composé	% Fe	Système cristallin	Densité	Dureté (MPa)
η	Zn	$\leq 0,03$	Hexagonal $a = 2,66 \text{ \AA}$ $c = 4,95 \text{ \AA}$	7,14	300 - 500
ξ	FeZn_{13}	5 à 6	Monoclinique $a = 13,65 \text{ \AA}$ $b = 7,61 \text{ \AA}$ $c = 4,95 \text{ \AA}$ $\beta = 128^{\circ}44$	7,18	1800 - 2700
δ	FeZn_7 FeZn_{10}	7 à 12	Hexagonal $a = 12,8 \text{ \AA}$ $c = 57,6 \text{ \AA}$	7,25	2500 - 4500
γ	FeZn_3 FeZn_{10} FeZn_{21}	21 à 28	Cubique $a = 9 \text{ \AA}$	7,36	4500 - 5500

Tableau 1 : Alliages fer - zinc.

L'avantage des dépôts galvanisés est leur coût relativement modeste, même lorsque l'on réalise un alliage à l'aide d'un four. Par contre, l'aspect de surface est peu compatible avec la mise en peinture pour des pièces d'aspect. C'est pourquoi, les galvanisés sont actuellement surtout utilisés pour toutes les pièces cachées bien que des produits comme le Galvalla donnent de bons résultats en peinture. Ils sont progressivement employés en pièces d'aspects. Citons encore le problème du fleurage, qui est un aspect de surface en forme de fleur se formant spontanément dans les galvanisés et dû à une croissance exagérée des grains de zinc. Ces motifs étant visibles sous la couche de peinture, il est nécessaire de les supprimer et pour cela de la poudre de zinc ultra-fine est pulvérisée à la surface de la tôle, ce qui aura pour effet de multiplier les sites de germination (fleurage minimisé).

2 - Les électrodéposés.

Les procédés de revêtement par électrodéposition en applications industrielles se font depuis une époque plus récente que les dépôts au trempé. La technologie employée donne des revêtements plus onéreux du fait de la grande consommation de courant utilisé. Par contre, les réactions étant de nature électrochimique, elles produisent des revêtements beaucoup plus constants à la fois en termes de chimie puisque l'anode est elle même très pure, et en épaisseur déposée. En effet, la masse de métal déposée est directement proportionnelle à la densité de courant qui traverse la ou les cellules de déposition et de la vitesse de défilement de la bande. Par contre, les corps creux posent plus de problèmes bien qu'il n'y

ait pas accumulation locale de bain comme dans le cas des galvanisés /17/.

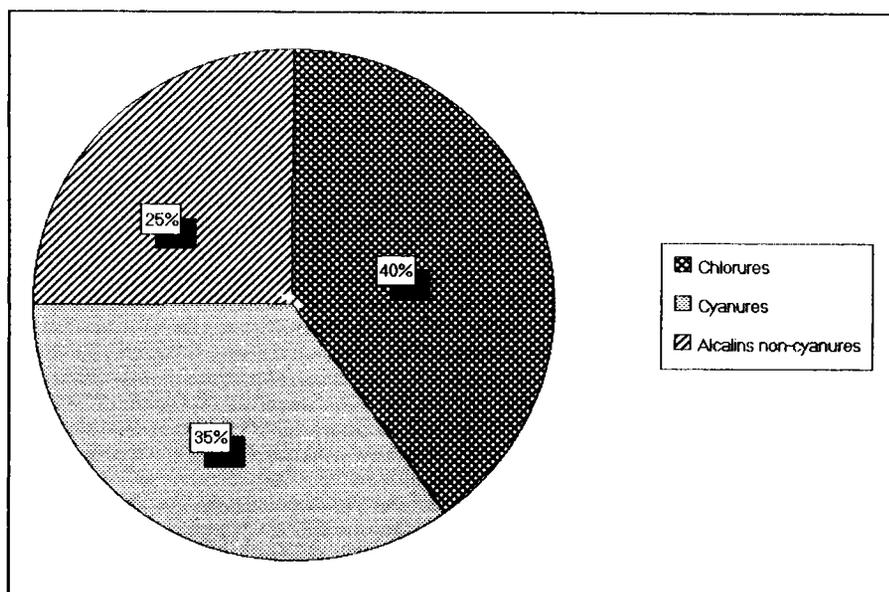


Figure 1 : Répartition des procédés électrolytiques en 1985. (d'après /10/)

L'électrodéposition de zinc repose principalement sur trois technologies prédominantes classifiées suivant la nature de l'électrolyte. Il s'agit des bains :

- 1 - cyanures qui sont en recul à cause de la toxicité et du traitement obligatoire des effluents,
- 2 - alcalins sans cyanure, qui sont simples et peu coûteux mais dont le rendement cathodique est faible et qui confèrent une bonne répartition. Les bains chlorures sont plus efficaces mais plus chers; de plus, ils sont à l'origine d'une corrosion du milieu ambiant et provoquent l'apparition de vapeurs de chlore,
- 3 - et enfin, acides à base de sulfates, qui sont en progression. Ils produisent des dépôts mats ce qui nécessite l'emploi de brillanteurs tels la dextrine ou l'hydrochlorure de thiamine.

1 - 1 - b Ligne ELSA.

Sollac produit des revêtements de zinc purs ou alliés suivant les deux méthodes les plus répandues : la galvanisation, au trempé dans du zinc en fusion, et l'électrodéposition, à froid par un procédé électrolytique où l'acier joue le rôle de cathode et le zinc celui d'anode.

En ce qui concerne les lignes d'électrozingage, la plus importante en tonnage produit dans le groupe est celle de Sainte-Agathe près de Thionville (ELSA étant l'acronyme de **E**lectrodéposition de **S**ainte-**A**gathe) créée en 1983. Une nouvelle ligne est entrée en service récemment sur le site de Mardick, près de Dunkerque, et porte le nom d'ELMA.

La ligne ELSA adopta le procédé breveté CAROSEL d'U.S. STEEL, qui consiste en un procédé à anodes solubles baignant dans un électrolyte chloruré. Son architecture en cellules comportant un seul gros rouleau conducteur permet la réalisation de dépôts mono-faces ou bifaces en modifiant le cheminement de la bande au travers de l'installation, ainsi que des dépôts d'alliages Zn-Fe ou Zn-Ni. Il est possible de réaliser chacune des deux faces avec des épaisseurs et des nuances différentes.

A l'époque de sa création, la ligne était constituée de 6 rouleaux conducteurs (ou cellules) puis fut étendue à 8 en octobre 1985 pour une capacité en largeur de 825 mm à 1850 mm. Huit nouvelles cellules furent alors ajoutées en juin 1986 pour accroître encore la capacité de la ligne qui dispose ainsi de seize rouleaux conducteurs pouvant débiter une intensité totale de 928 000 A.

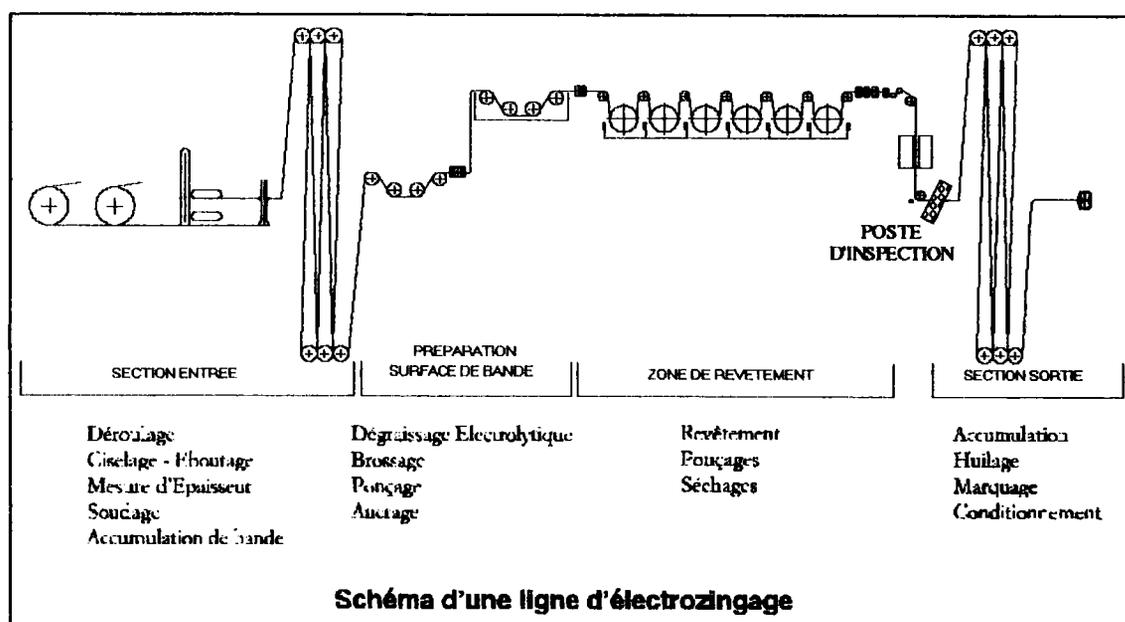


Figure 2 : Schéma d'une ligne d'électrozingage (d'après /18/)

La ligne évolua non seulement en capacité mais aussi en adoptant des modifications technologiques destinées à augmenter la vitesse relative bande/électrolyte, telles que des injecteurs d'électrolyte à contre courant permettant ainsi de réaliser des dépôts à haute densité de courant. La nature même du revêtement présent sur les rouleaux fut modifiée pour éviter les marques et les taches sur la bande. Le programme de renouvellement des anodes fut repensé afin de minimiser les amorçages d'arcs électriques, générateurs de défauts dans le dépôt (brûlages) /19/.

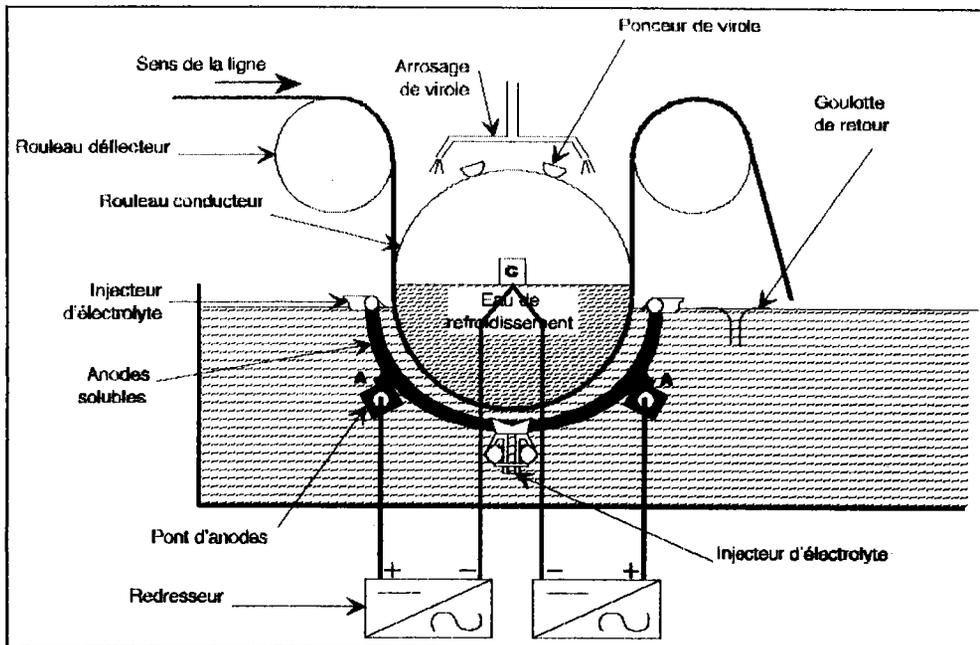


Figure 3 : Schéma d'une cellule ELSA. (d'après /19/)

En amont de la phase de déposition, une section de déroulage/soudage permet de relier les bandes entre elles tandis qu'un accumulateur se charge de la régulation du flux de métal évitant ainsi de stopper la bande lors de la phase de revêtement. Un dégraissage électrolytique permet d'éliminer les huiles et les produits carbonés éventuellement présents sur la tôle, puis un avivage par un bain acide améliorera la réactivité de la surface de la tôle.

En sortie, une cabine d'inspection permet un contrôle visuel du revêtement, puis un accumulateur, une cisaille et une section de rembobinage permettent le conditionnement final du produit avant expédition.

1 - 1 - c Ligne CCE.

Le besoin d'étudier en laboratoire les différents paramètres de revêtement a poussé le Ledep à réaliser une Cellule à Circulation d'Electrolyte (ou CCE) permettant d'élaborer des dépôts sur des plaques de 200 par 200 mm dans des conditions les plus proches possibles de celles de la ligne, que ce soit pour la densité de courant (exprimée en A/dm^2), la vitesse du fluide par rapport au substrat, la composition du bain, son pH ainsi que sa température.

Cette ligne comporte en fait deux cellules dans lesquelles sont simulées les différentes étapes du procédé de déposition. Dans un premier temps, la plaque à revêtir est dégraissée électrolytiquement, puis rincée et enfin décapée à l'acide chlorhydrique. Ces opérations ont pour effet de supprimer les impuretés oxydées et la plupart des éléments ségrégués en surface lors du recuit de recristallisation /20/.

La deuxième phase consiste en l'électrozingage proprement dit. Il se déroule sous circulation d'électrolyte à vitesse constante. L'épaisseur visée est obtenue en faisant varier la durée de déposition. Après dépôt, l'échantillon est rincé par aspersion d'eau bipermutée à température ambiante et au trempé dans de l'eau bipermutée à 70°C. Il est ensuite essoré entre deux rouleaux de caoutchouc avant d'être séché à l'air chaud.

Nous indiquons ci-dessous des valeurs de paramètres de dépôts utilisés ordinairement :

- vitesse du fluide : 100 m/mn
- densité de courant : 100 A/dm²
- température de l'électrolyte : 57°C
- concentration du bain : Zn⁺⁺ = 105 g/l
Cl⁻ = 300 g/l
- acidité du bain : pH = 5

La réalisation d'un dépôt de 10 µm d'épaisseur ne nécessite que quelques dizaines de secondes avec de tels réglages et ceci avec une constance remarquable vis-à-vis de l'épaisseur de métal déposé.

1 - 2 Comportement à la mise en oeuvre des produits plats revêtus.

La démarche de qualité que les différents constructeurs automobiles ont engagée vis-à-vis de leur clientèle, a stimulé les fabricants de tôles à poursuivre un effort amorcé depuis plusieurs années dans la fabrication de produits protégés contre la corrosion directement sur les chaînes de fabrication à grande échelle. A ces fins, le métal de prédilection pour les dépôts anti-corrosion demeure le zinc dont la protection anodique par rapport à l'acier, la facilité de mise en oeuvre liée à un prix attractif, le placent en position de leader pour la protection de l'acier /21/.

1 - 2 - a Protection anti-corrosion.

Le zinc est utilisé pour des revêtements de technologies et d'emplois différents. Galvanisé, il forme des revêtements plutôt rugueux et dont la chimie de surface complexe est source d'irrégularités de comportement de la couche. Electrozingué, il est plus onéreux mais plus régulier en épaisseur et possède des taux d'impuretés 1000 fois plus faibles que les galvanisés /7/.

La position anodique du zinc (potentiel d'électronégativité = -0,76) par rapport au fer (potentiel d'électronégativité = -0,44) est très intéressante pour ce dernier mais se révèle fort regrettable pour l'élément protecteur lui-même, puisqu'il a tendance, sans protection, à se consommer rapidement en présence d'humidité. Force est donc de protéger le zinc au moment de son dépôt jusqu'à l'utilisation de la tôle par l'emboutisseur. Les fabricants font donc subir à leur tôle un traitement de phosphatation qui sert de première barrière anti-corrosion, mais aussi, de protection contre les blessures de la couche de zinc en créant une couche

de conversion. Celle-ci doit être compatible avec les huiles pour emboutissage et avec les traitements de phosphatation et de cataphorèse appliqués après la mise en forme /8, 22/.

Des mécanismes de corrosion dans les aciers revêtus ont été proposés par différentes équipes de recherche. VAN OOIJ a trouvé que des échantillons revêtus ayant subi tous les traitements habituels de mise en peinture, puis rayés et soumis à 15 mois d'atmosphère agressive, développent une zone de délamination due à une trop faible adhérence de la couche de phosphates. Le zinc ainsi exposé à la vapeur d'eau environnante se corrode et contribue à l'augmentation de la zone délaminée par le jeu de contraintes latérales induites par l'expansion du zinc qui se corrode normalement à sa surface. Les différentes étapes du processus sont illustrées sur la figure 4 /23/.

Si la largeur de la zone contenant les produits de corrosion est à peu près équivalente pour les galvanisés que pour les électrodéposés (environ 300 μm), la largeur délaminée mais non corrodée est de 1500 μm pour les premiers et de 200 μm pour les seconds /23/.

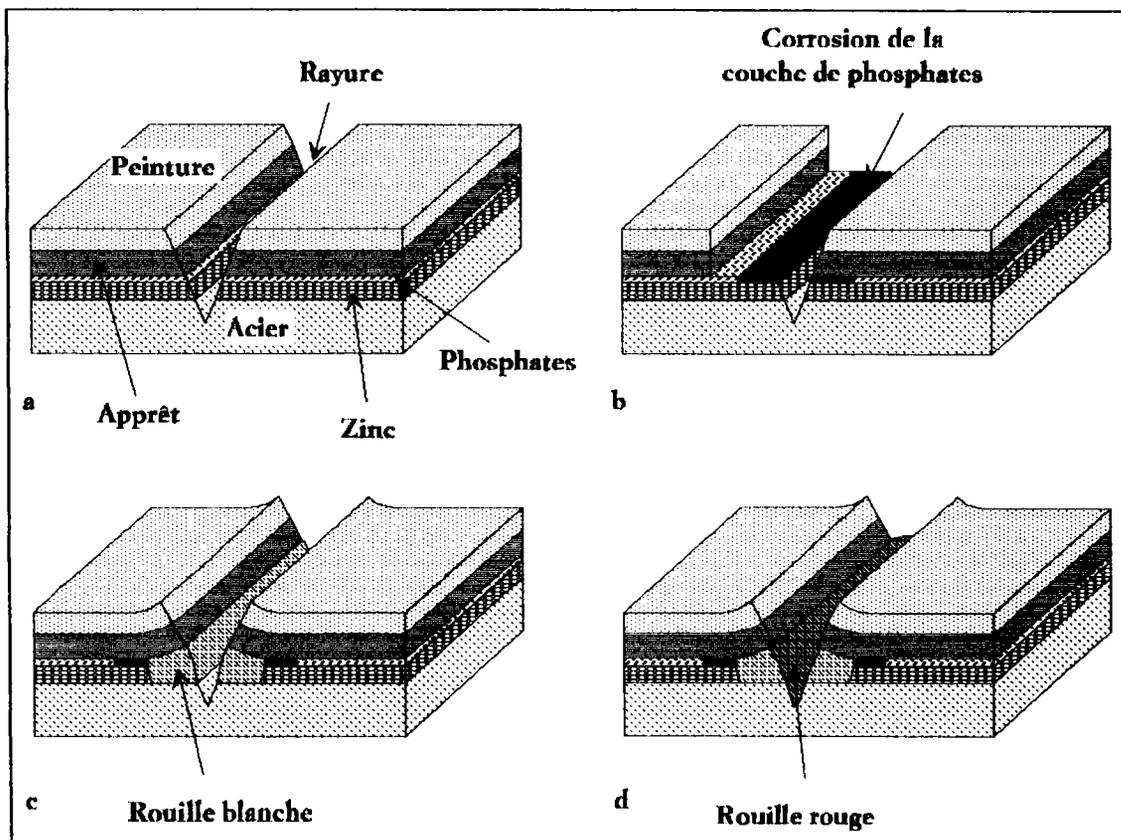


Figure 4 : Mécanisme de corrosion cosmétique par délamination.

Des améliorations du traitement de phosphatation sont apportées en utilisant la phosphatation tri-cations (Zinc, Manganèse, Nickel) en association avec des peintures cataphorétiques de 30 à 35 μm au lieu de 15 à 20 μm , puis application d'un sealer de 50 μm , qui a pour but d'atténuer la rugosité due à la cataphorèse et enfin des laques et vernis de finition /5/.

Une partie du problème de résistance à la corrosion réside dans l'amélioration de l'adhérence des traitements de protection à la couche de zinc. D'après KAWASAKI et TAMURA, les revêtements présentant des plans (0002) parallèles à la surface de la tôle causent beaucoup de micro-craquelures dans le zinc durant la déformation, ce qui augmente les contraintes résiduelles entre le zinc et la peinture, améliorant la propriété d'adhérence de la peinture sur le zinc /24/.

1 - 2 - b Limites liées à la mise en forme.

La présence du zinc sur l'acier a modifié le contact outil / tôle et a contribué à rendre encore plus complexe le problème de l'emboutissage. Le coefficient de frottement augmente radicalement lorsque du zinc se trouve sur la tôle ce qui conduit à des latitudes de réglage plus faibles. La dureté superficielle nécessite de revoir les matériaux des outils /25, 26/, la rugosité modifiée par la présence du dépôt modifie le comportement de la tôle et nécessite l'emploi de lubrifiants spécifiques. La fragilité même du zinc est source de désagréments puisque celui-ci s'abîme, s'écaille, provoque des dépôts de matière qui tendent à rayer les pièces et à provoquer des arrêts pour nettoyage des outils, rompant les cadences de production, ce qui est néfaste à la rentabilité de l'outil de production /27-29/.

Même si les performances anti-corrosion ne semblent pas être influencées par la mise en forme de la tôle et à la déformation du revêtement /30/, que les problèmes de pollution de la surface peuvent être résolus par l'emploi de lubrifiants adaptés /31/, il n'en reste pas moins que la déformation du revêtement, donc son éventuel endommagement, est gouvernée par les modes de déformations (glissement, maillage, plasticité) et donc par ses orientations cristallines préférentielles /24, 29, 32/.

1 - 3 But de l'étude.

La motivation d'entreprendre des recherches sur les revêtements de zinc pur vient de la nécessité de mieux déterminer leur texture ainsi que leur origine et d'évaluer son influence sur le comportement de la tôle lors de l'emboutissage.

1 - 3 - a Texture des dépôts. Influence des paramètres de dépôt.

Pour caractériser la texture, il faut déterminer la fonction de densité des orientations (ou fonction de texture) et ceci impose de rechercher les conditions optimales de mesure des figures de pôles, de s'intéresser à leur correction et de calculer de manière satisfaisante la fonction de densité des orientations à partir des figures de pôles.

Beaucoup de paramètres sont, a priori, susceptibles d'influencer les textures finales des dépôts de zinc.

La croissance des grains de zinc lors du dépôt est grandement influencée par la surface du substrat /34/. Si nous considérons que, pour des raisons de cadence de fabrication et de rendement cathodique, la vitesse de défilement de la bande, la densité de courant qui traverse chaque cellule, la température et le pH du bain doivent rester constants, des changements dans la physionomie du substrat, du point de vue rugosité, ainsi que la présence d'affineur de grains dans l'électrolyte peuvent jouer un rôle dans la texture du revêtement /18, 35/.

La texture finale du revêtement peut être perçue comme la résultante d'une composante issue de la zone interfaciale où se manifestent les phénomènes de sites de germination, d'énergie de liaison, d'épitaxie et d'une autre qui tient des conditions de dépôt propres à la ligne et au mode de croissance préférentielle du matériau déposé. C'est pourquoi, l'étude des variations de textures suivant l'épaisseur du revêtement présente un intérêt certain.

La nécessité de disposer d'un échantillonnage présentant le moins de dispersions possible au niveau des conditions de dépôt, d'une rugosité allant du fini lisse à un fini rugueux parfaitement maîtrisée et d'une latitude d'épaisseurs déposées importantes, nous ont imposé d'effectuer nos études sur un échantillonnage passé sur la ligne pilote.

Le procédé industriel avec ces multiples cellules ne permet pas de prélever de manière aisée des échantillons présentant une uniformité de conditions de dépôt satisfaisantes. De plus, on ne réalise pas industriellement les revêtements de 2 μm d'épaisseur dont nous souhaitons disposer.

Il nous a semblé intéressant de tenter de cerner le phénomène d'épitaxie qui se manifeste dans les dépôts de zinc sur acier en mesurant un revêtement réalisé sur un substrat de texture notablement différente /33, 34/. Nous avons donc revêtu un échantillon destiné à la fabrication de tôles électriques en espérant que la texture réalisée sera suffisamment différente pour séparer la contribution de l'épitaxie de celle du procédé.

Echantillon	Fini	Epaisseur du dépôt (μm)	Affineur
C	Fini lisse	2	oui
C	Fini lisse	10	oui
C	Fini lisse	2	non
C	Fini lisse	10	non
E	Fini 5b	2	oui
E	Fini 5b	10	oui
E	Fini 5b	2	non
E	Fini 5b	10	non
F	Fini 7	2	oui
F	Fini 7	10	oui
B Usinelec		2	oui
B Usinelec		10	oui

Tableau 2 : Echantillonnage pour étude de l'influence des paramètres.

L'affineur de grain était dosé à un millilitre par litre d'électrolyte.

Cependant, il faut noter que, si proche que soit la cellule à circulation d'électrolyte du procédé industriel, elle en diffère cependant et ce décalage avec la ligne industrielle devra rester présent à l'esprit et les conclusions devront en tenir compte...

Les résultats obtenus sur ces sujets sont présentés dans le chapitre II.

1-3-b Evolution des textures dans les revêtements lors de la déformation.

L'emboutissage de la tôle électrozinguée pose de manière aiguë le problème du contact outil / tôle. Nous avons brièvement évoqué le rôle important du frottement lors de l'emboutissage. La fragilité du zinc pose le problème de son acclimatation lors du passage de l'outil. Il est intéressant de se focaliser sur le caractère du frottement au travers de la valeur du coefficient de Coulomb et de l'évolution de ce coefficient en fonction de la pression pour des orientations cristallographiques variées du zinc.

Eclaircir le rôle de la texture lors du frottement nécessite de disposer d'échantillons exhibant une plage d'orientations cristallographiques la plus étendue possible. Nous le verrons par la suite, le procédé de déposition a une influence considérable sur les orientations cristallographiques du revêtement, aussi, pour pouvoir associer une texture à un type de frottement et pas seulement approcher de faibles variations du paramètre texture à de faibles variations du paramètre frottement ; nous avons inclus l'étude d'échantillons de toutes provenance : production Sollac, ligne pilote, production concurrente.

Le frottement étant lié par nature à la micro-topographie de surface des corps en présence et à la chimie des surfaces d'une part, et les échantillons venant de milieux industriels étant susceptibles d'avoir subi des traitements de surface, d'autre part, imposent de contrôler cette chimie et, si possible, d'appliquer un traitement visant à l'homogénéiser. /28, 31, 36, 37/

L'essai que nous emploierons pour étudier le frottement et l'endommagement sera un essai de frottement double face à pression croissante et vitesse constante, appelé dans la littérature anglo-saxonne drawing ou strip-drawing.

Nous observerons les zones frottées et tenterons de quantifier la sévérité du frottement et de qualifier le type d'endommagement de la couche de zinc.

Le second volet de cette phase sera l'étude de la déformation de la couche de zinc pendant un essai d'emboutissage appelé cup-test. Un flan de tôle revêtue sera embouti par un poinçon plat dans une matrice ne contenant pas de jonc de retenue. Le substrat subira donc une déformation plastique, particulièrement dans la zone en rétreint que la couche de zinc devra accompagner et cette dernière subira également du frottement le long de la matrice.

Ce test normalisé permet d'évaluer un critère de l'emboutissabilité qui est le poudrage, c'est-à-dire la perte de matière revêtue due au frottement durant l'emboutissage /27/.

Les résultats concernant cette partie sont exposés dans le chapitre III.

II - Formation des textures cristallographiques dans les électrodéposés.

II - 1 Méthodologie.

Le formalisme que nous emploierons pour l'analyse de la texture est celui défini par BUNGE et ROE. Nous indiquerons donc, dans les grandes lignes, la théorie utilisée ainsi que les méthodes de mesure et nous soulignerons les particularismes des matériaux que nous avons étudiés.

II - 1 - a Théorie de l'analyse de la texture et méthodes de calculs.

La Fonction de Densité des Orientations (ou F.D.O.) est une fonction statistique qui décrit l'orientation des grains ou cristallites dans le matériau indépendamment de leur emplacement dans celui-ci. La définition retenue est celle de la texture par volume qui définit pour chaque orientation g le volume V des cristallites possédant l'orientation g à dg près.

$$\frac{dV(g)}{V} = f(g) dg \quad (1)$$

La F.D.O. étant une fonction statistique, celle-ci est normée à l'unité sur l'ensemble du domaine des orientations.

$$\int f(g) dg = 1 \quad (2)$$

avec

$$dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\Phi d\varphi_1 d\Phi d\varphi_2 \quad (3)$$

La définition de l'espace des orientations est celle décrite par BUNGE /38, 39/ qui repère l'orientation du système cristallin par un triplet de trois angles, appelés angles d'Euler. Ces trois angles φ_1 , Φ et φ_2 , définissent l'orientation g et sont les paramètres qui lient le repère d'échantillon K_a au repère K_b du volume d'orientation considéré.

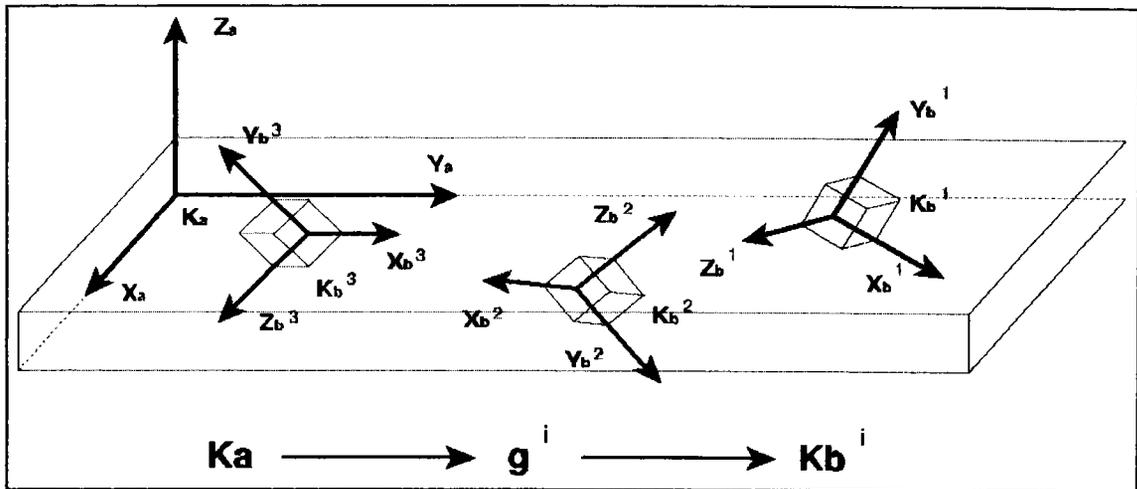
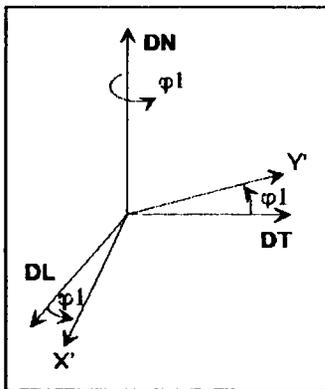


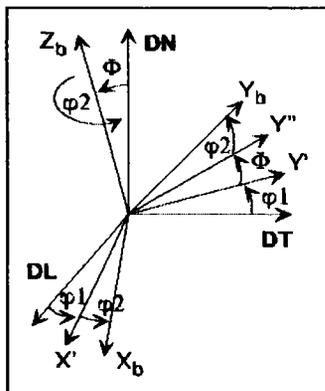
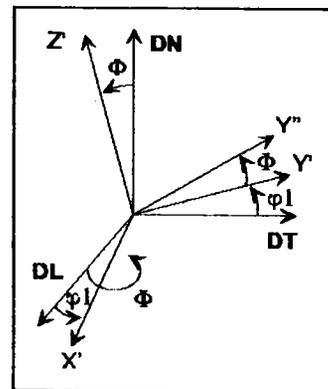
Figure 5 : Correspondance entre le repère de l'échantillon K_a et le repère de la cristallite K_b .

Le passage du repère de l'échantillon à celui de la cristallite s'effectue à l'aide des trois rotations suivantes :



- une rotation φ_1 autour de l'axe DN, définissant les axes X' et Y' .

- une rotation Φ autour de l'axe X' , donnant les axes Y'' et Z' .



- et enfin, une dernière rotation φ_2 , qui donne l'orientation de la cristallite et définit ainsi le repère final X_b, Y_b, Z_b affecté au grain.

La détermination de la fonction de texture nécessite la mesure de figures de pôles à l'aide d'un goniomètre de texture. Une figure de pôles indique la densité de plans (hkl) de l'échantillon dont la normale repérée \vec{h} est parallèle à un vecteur \vec{y} , fixé dans le repère d'échantillon. Le vecteur \vec{y} est défini par deux angles β et ϕ appelés respectivement angles d'azimut et de déclinaison et qui correspondent aux différents mouvements du goniomètre. Le plan (hkl) , quant à lui, diffracte conformément à la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \quad (4)$$

qui relie la longueur d'onde de l'anticathode du tube à rayons X utilisé et la distance interréticulaire de la famille de plans (hkl) sélectionnée, pour fournir un angle θ , appelé angle de diffraction ou angle de Bragg, que la source de rayons X et le compteur vont définir sur l'installation.

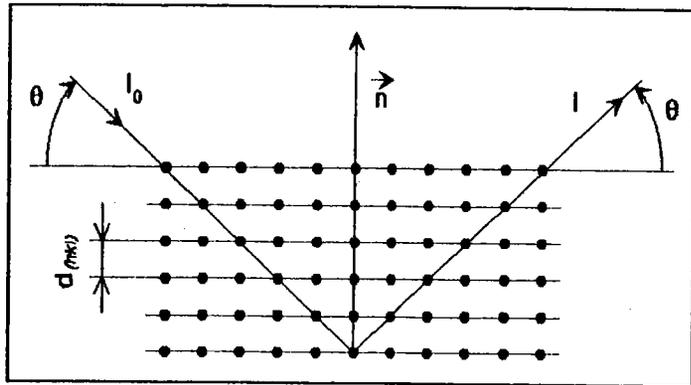


Figure 6 : Loi de Bragg.

La mesure d'une figure de pôles va nous fournir pour tous les couples β et ϕ , la grandeur $I_{hi}(\gamma)$, figure de pôles expérimentale, à partir de laquelle nous calculerons, après corrections, la densité de pôles $P_{hi}(\gamma)$ après normalisation par un coefficient N_i permettant de satisfaire l'équation (6).

$$P_{hi}(\gamma) = N_i I_{hi}(\gamma) \quad (5)$$

$$\oint P_{hi}(\gamma) d\gamma = 4\pi \quad (6)$$

$$\text{avec : } d\gamma = \sin \phi d\phi d\beta \quad (7)$$

L'indice i représente le numéro de figure de pôles, étant entendu que le calcul de la fonction de densité des orientations nécessite la mesure d'un jeu de figures de pôles.

La figure 7 représente le repère utilisé dans une figure de pôles et montre une case de la figure de pôles correspondant à une mesure. Il s'agit d'une discrétisation de la figure de pôles dont nous expliciterons par la suite le choix des bornes .

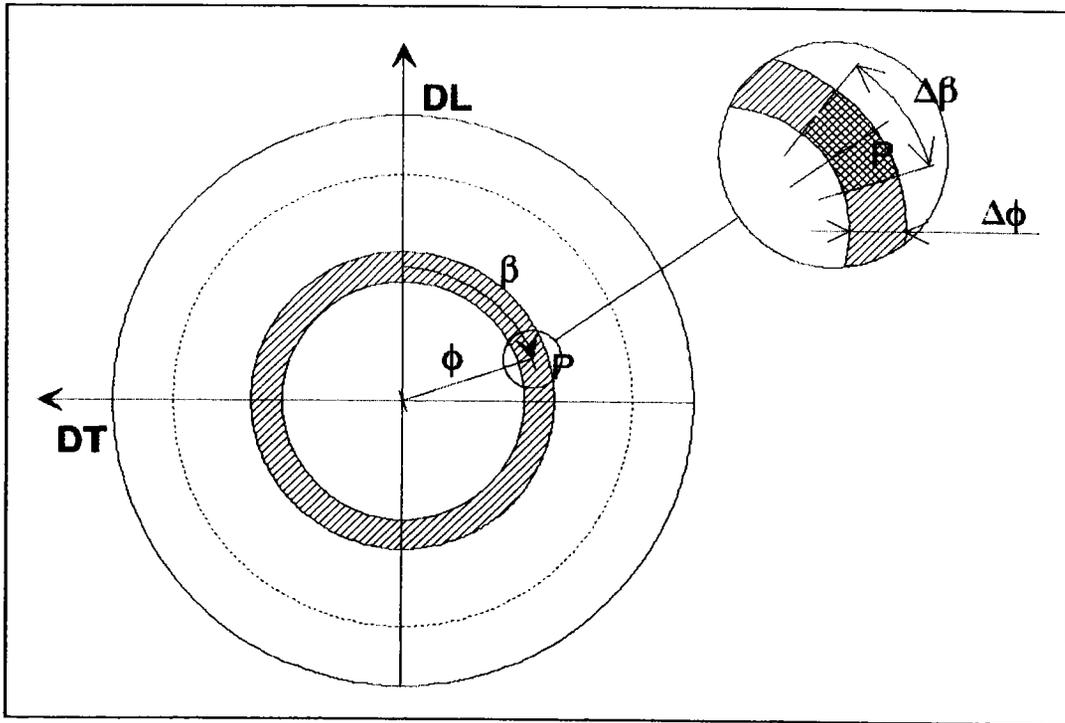


Figure 7 : Repère utilisé dans les figures de pôles.

Il existe une relation fondamentale qui relie les fonctions de densité de pôles $P_{hi}(y)$ à la fonction de densité des orientations $f(g)$:

$$P_{hi}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{hi // y} f(g) dg \quad (8)$$

où la notation $hi // y$ indique que la sommation doit se faire sur toutes les orientations g telles que la direction hi soit parallèle à la direction d'échantillon y .

Le calcul de $f(g)$ par la méthode harmonique est rendu possible grâce au développement de la fonction de densité de pôles en une sommation finie sur la base d'harmoniques sphériques \hat{k}_l^n :

$$P_{hi}(y) = \sum_{l=0}^{l=l_{max}} \sum_{n=1}^{n=N(l)} F_l^n(hi) \hat{k}_l^n(y) \quad (9)$$

qui nous permet de calculer les coefficients $F_l^n(hi)$.

La fonction de texture, pour sa part, se développe sur la base des harmoniques sphériques généralisées symétrisées $\hat{T}_l^{\mu n}(g)$:

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l=l_{\max}} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} C_l^{\mu n} T_l^{\mu n}(g) \quad (10)$$

où les coefficients $C_l^{\mu n}$, également dénommés coefficients de textures, représentent le but de l'analyse de texture. A partir de leur détermination, il sera possible de recalculer n'importe quelle figure de pôles complète ou inverse, la fonction de texture elle-même et sa représentation graphique, sans parler de certaines grandeurs physiques que l'on sait exprimer à partir des coefficients de texture.

Le système final à résoudre s'obtient à partir de l'équation fondamentale (6) et des développements (7) et (8) :

$$F_l^{\nu}(h_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} C_l^{\mu n} k_l^{\mu n}(h_i) \quad (11)$$

pour lequel il faudra fournir $M(l)$ figures de pôles, fonction du rang de développement que l'on souhaite atteindre et des symétries du matériau.

Les détails sur les calculs sont donnés en annexe 1 alors que les conditions pratiques de calcul seront énoncées plus loin dans ce chapitre, page 32.

II - 1 - b Détermination des figures de pôles.

En partant du principe qu'il n'est possible de réaliser une bonne analyse qu'à partir de bonnes mesures, l'obtention de figures de pôles mesurées avec précision est un gage de qualité en regard de la justesse de l'analyse.

De plus, lors de la mesure, le signal est altéré par différents phénomènes et il devient nécessaire d'apporter des corrections aux intensités, et plus particulièrement lors de la mesure sur des dépôts de faible épaisseur d'un matériau sur un substrat de nature différente.

La discrétisation de la figure de pôles en secteurs limités par un intervalle sur la déclinaison et l'azimut (figure 7) impose de ne mesurer que l'intensité qui se rapporte à cet élément de surface. La matérialisation de la surface est réalisée par l'emploi de fentes métalliques devant le système de comptage limitant la surface utile, d'une part, et un balayage continu en azimut d'autre part.

Un calibrage précis du faisceau diffractant évite une distorsion trop importante sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, nous utilisons des collimateurs de faible diamètre par rapport à leur longueur pour obtenir

une divergence du faisceau la plus faible possible : placés entre le tube à rayons X et l'échantillon, ils sont le garant de la précision de la mesure.

Nous allons décrire maintenant les différentes altérations du signal qui peuvent se manifester lors de la mesure, et les méthodes pour les corriger.

// - 1 - b - 1 Le fond continu.

Lors de la mesure par rayons X, le signal enregistré lors de la détermination des mesures de figures de pôles est composé du signal provenant du matériau lui-même et d'un signal parasite, le fond continu, qui provient de l'environnement de la mesure : réflexions parasites, fluorescence du matériau, source naturelle de rayonnement X.

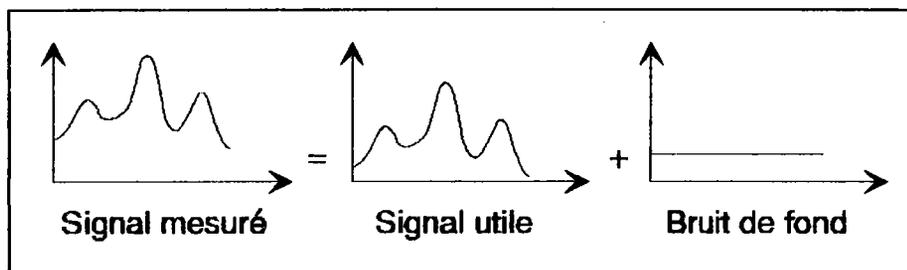


Figure 8 : Superposition du signal avec le fond continu.

La détermination du fond continu est réalisée pour chaque figure de pôles en effectuant une mesure dans les mêmes conditions opératoires de tension, d'intensité et de collimation de part et d'autre du pic considéré. La valeur déterminée n'est pas affectée par la fonction de densité de pôles puisqu'il ne s'agit pas de la mesure d'intensité d'un plan, mais de la détermination des incertitudes liées à l'électronique de comptage et à l'environnement de la mesure.

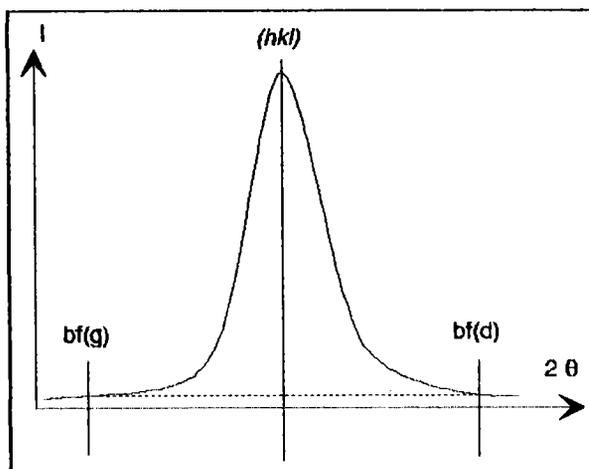
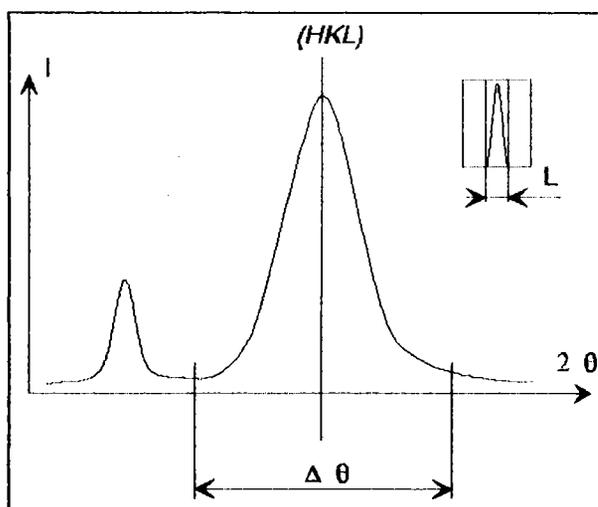


Figure 9 : Mesure du fond continu.

Deux stratégies sont alors possibles ; ne retenir qu'une seule valeur pour toute la figure de pôles, ou bien retenir une valeur différente pour chaque couronne. C'est cette deuxième solution, plus précise, que nous avons retenue lors des mesures. Cette mesure de bruit de fond est réalisée soit en fin d'acquisition de la figure de pôles, soit de façon totalement autonome en vue d'une utilisation spécifique des valeurs correctives.

II- 1- b - 2 La défocalisation.

Deux jeux de fentes métalliques perpendiculaires sont placés devant le compteur, qui ont pour rôle de calibrer le faisceau en délimitant une surface de hauteur H et de largeur L.



La fente verticale est réglée de façon à ne sélectionner que le pic de diffraction correspondant au plan (hkl) visé, en éliminant les éventuels pics parasites qui pourraient l'entourer. Il existe donc une relation géométrique entre la résolution angulaire $\Delta\theta$, la distance de l'échantillon au compteur D et la largeur de fente à régler L :

Figure 10 : Rôle de la largeur de fente.

$$L = 2 D \tan \frac{\theta}{2} \quad (12)$$

Dans le cas de matériaux de basse symétrie, les raies caractéristiques étant très proches, ceci nécessite un $\Delta\theta$ faible, donc une petite largeur de fente et par conséquent des valeurs d'intensités mesurées relativement modestes.

Les fentes horizontales, elles, permettent de limiter l'information en provenance de la figure de pôles en accord avec le pas de déclinaison choisi. En effet, il convient de ne prendre en compte que l'intensité provenant de la case en cours de mesure en évitant le chevauchement avec les couronnes environnantes. Ici aussi, une relation géométrique nous permet de relier la hauteur de fente H, à l'angle de diffraction θ , au pas de déclinaison $\Delta\phi$ et à la distance échantillon - compteur D.

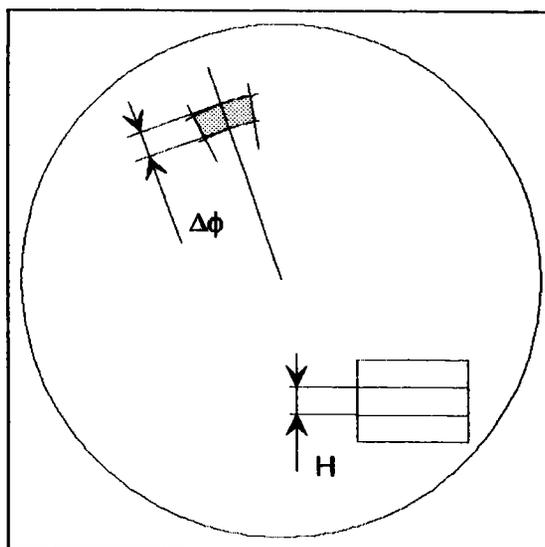


Figure 11 : Rôle de la hauteur de fente.

$$H = 2 D \sin \theta \Delta\phi \quad (13)$$

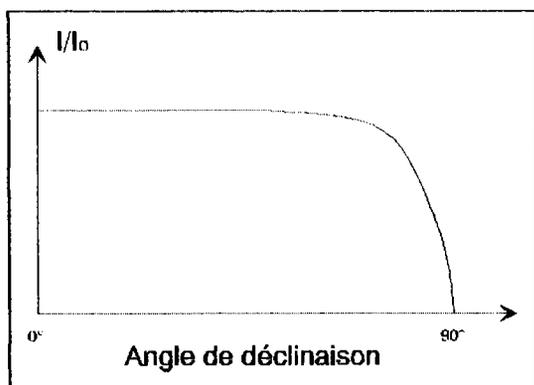


Figure 12: Effet de la défocalisation sur l'intensité relative.

La défocalisation est une atténuation du signal atteignant le compteur, due aux dépassements des limites géométriques de la surface de comptage par la tache diffractée, ce qui se traduit par une chute de l'intensité recueillie lorsque l'échantillon décline.

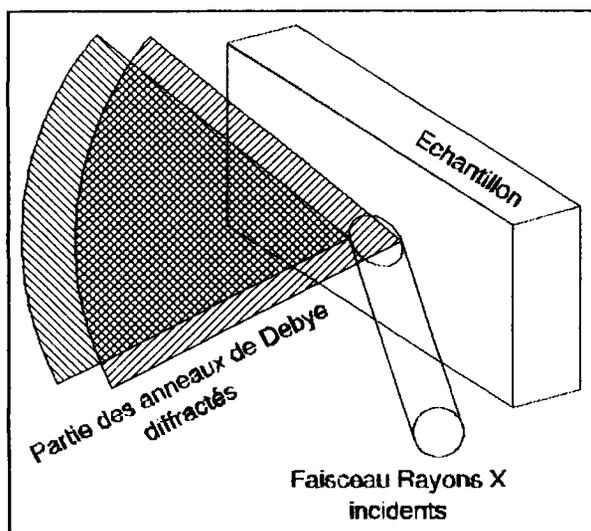


Figure 13 : Faisceau sur l'échantillon et anneaux de Debye diffractés.

En théorie, le faisceau calibré par le collimateur présente une géométrie parfaite circulaire ou rectangulaire dont l'intersection avec le compteur peut se calculer /40/. Dans le cas d'un faisceau de section circulaire, la tache affecte une forme elliptique. Il existe une inclinaison à partir de laquelle le faisceau diffracté s'élargissant, il n'est plus contenu entre les fentes verticales placées devant le compteur et par conséquent l'intensité mesurée n'est plus qu'une partie de l'intensité réelle diffractée. Il faut ajouter, pour être complet, que le faisceau présente une divergence amplifiant encore le phénomène, que la répartition de l'intensité n'est pas régulière sur la tache et qu'il faut veiller à ce que la géométrie de l'échantillon soit la plus plane possible.

être complet, que le faisceau présente une divergence amplifiant encore le phénomène, que la répartition de l'intensité n'est pas régulière sur la tache et qu'il faut veiller à ce que la géométrie de l'échantillon soit la plus plane possible.

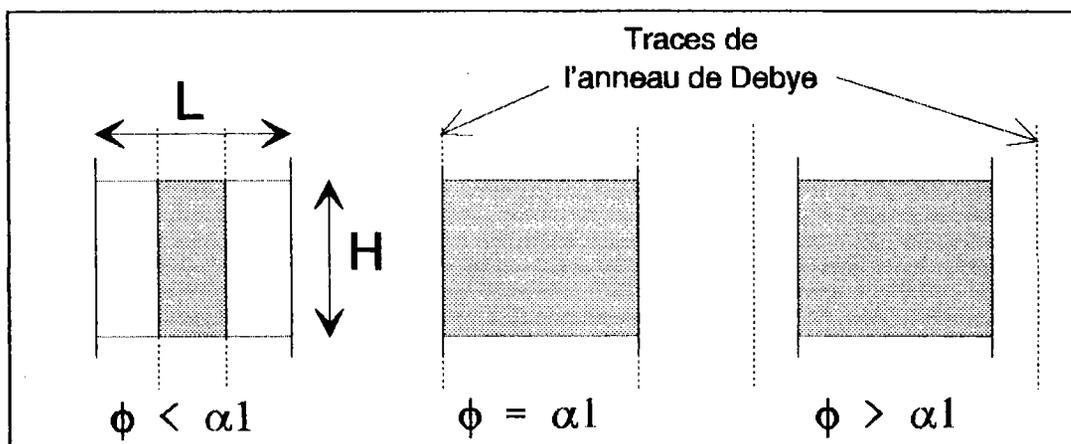


Figure 14 : Déformation de la tache au niveau du compteur.

L'angle de déclinaison α_1 à partir duquel la défocalisation se manifeste est celui où la largeur des anneaux de DEBYE est supérieure à la largeur L de la fente. L'atténuation se calcule comme le rapport de la surface totale du faisceau sur la surface non occultée par la fente.

L'angle de début de défocalisation α_1 se calcule suivant la formule :

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{1}{2 \cos \theta} \sqrt{\frac{L^2}{d^2} - 1} \quad (14)$$

où θ est l'angle de diffraction, L , la largeur de fente verticale et d le diamètre du collimateur.

L'atténuation se calcule de la manière suivante :

$$\left(\frac{I(\theta)}{I(\theta)_{(\text{déf})}} \right)_{\text{calculé}} = 1 - 2 \frac{\Psi}{\pi} + \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{x^2}{r^2} - \frac{x^4}{r^4}} \quad (15)$$

où $\Psi = \arccos \left(\frac{x}{r} \right)$ et $x = \frac{L}{2\sqrt{1+(2 \cos \theta \operatorname{tg} \phi)^2}}$

et ϕ est l'angle de déclinaison et r le rayon du faisceau $\left(\frac{d}{2} \right)$.

// - 1- b - 3 Le volume diffractant.

La correction du volume diffractant s'applique lorsque la couche est si mince que le faisceau n'est pas complètement absorbé par le matériau et que le substrat sous-jacent représente une partie de l'intensité. Pendant la mesure de la figure de pôles, l'échantillon subissant la déclinaison, la zone irradiée va devenir de plus en plus importante et, à densité de pôles équivalente, l'intensité recueillie sera plus élevée. Nous voyons là que nous avons à faire à deux effets distincts :

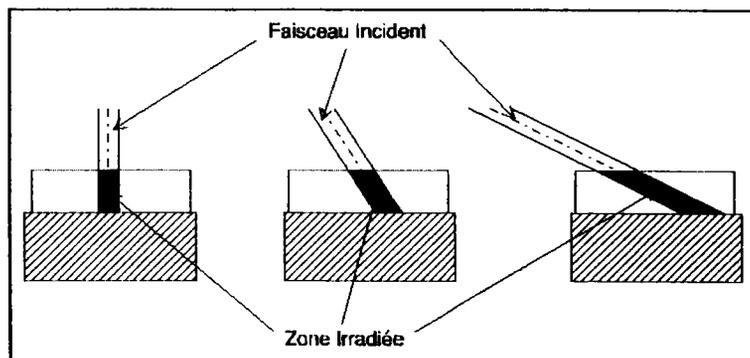


Figure 15 : Effet de la déclinaison sur le volume irradié.

- une variation de la section balayée par le faisceau.
- une limitation de la profondeur de pénétration du faisceau due à l'absorption des rayons X par le matériau.

Une correction analytique suppose la connaissance du coefficient d'absorption linéaire μ du matériau mesuré pour la longueur d'onde du tube utilisé. Nous pouvons établir une relation entre T , l'épaisseur du

matériau, μ , son coefficient d'absorption linéaire, ϕ , l'angle de déclinaison, θ , l'angle de diffraction du plan considéré et le rapport $\frac{I(0)}{I(\phi)_{(vol)}}$, $I(0)$ étant la valeur diffractée au centre de la figure de pôles, lorsque $\phi = 0$ et qui est considéré comme la référence ; et $I(\phi)_{(vol)}$, l'intensité diffractée lorsque l'échantillon est décliné de ϕ degrés :

$$\left[\frac{I(0)}{I(\phi)_{(vol)}} \right]_{\text{calculé}} = \frac{1 - \exp(-2\mu T/\sin(\theta))}{1 - \exp(-2\mu T/(\sin(\theta) \cos(\phi)))} \quad (16)$$

Cette formule est applicable aux figures mesurées en réflexion avec un faisceau collimaté de forme circulaire. /41/

Le coefficient d'absorption massique $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ est de 88,5 cm²/g pour la raie K α du Co ($\lambda = 1,790 \text{ \AA}$) et de 59,0 cm²/g pour K α du Cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) /42, 43/. La masse volumique du zinc (ρ) est de 7,13 g/cm³, ce qui donne un coefficient (μ) d'absorption linéaire de 631 cm⁻¹ et 420,67 cm⁻¹ pour le cobalt et le cuivre respectivement, qui sont les deux tubes dont nous disposons pour les mesures. Le calcul des angles θ correspondant aux différents plans (hkl) se fait à partir de la loi de Bragg (4) énoncée précédemment et des paramètres de maille du zinc tabulés dans les bibliothèques de diffraction éditées par l'American Standard Tests Method.

d _(hkl) Å	Intensité relative %	(hkl)	2 θ Degrés	
			Co $\lambda = 1,790 \text{ \AA}$	Cu $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$
2,473	53	(0002)	42,43	36,33
2,308	40	(10 $\bar{1}$ 0)	45,63	39,03
2,091	100	(10 $\bar{1}$ 1)	50,68	43,27
1,687	28	(10 $\bar{1}$ 2)	64,08	54,39
1,342	25	(10 $\bar{1}$ 3)	83,66	70,13
1,332	21	(11 $\bar{2}$ 0)	84,43	70,74
1,237	2	(0004)	92,69	77,11
1,173	23	(11 $\bar{2}$ 2)	99,47	82,20

Tableau 3 : Principaux plans de diffraction du zinc.

Les épaisseurs courantes de dépôts sont de l'ordre de 7,5 à 10 μm . Pour les besoins de l'étude, nous avons réalisé, dans certains cas, des mesures sur des dépôts de 2 μm .

L'application de cette formule avec les paramètres de zinc montre l'influence de l'épaisseur de la couche et aussi de l'angle 2θ .

Nous avons tracé les faisceaux de courbes représentant la correction à apporter du fait de la variation de l'intensité diffractée, en

fonction de l'inclinaison de l'échantillon ; pour les quatre premiers plans (hkl) et pour les deux épaisseurs de zinc extrêmes de 2 et 10 μm .

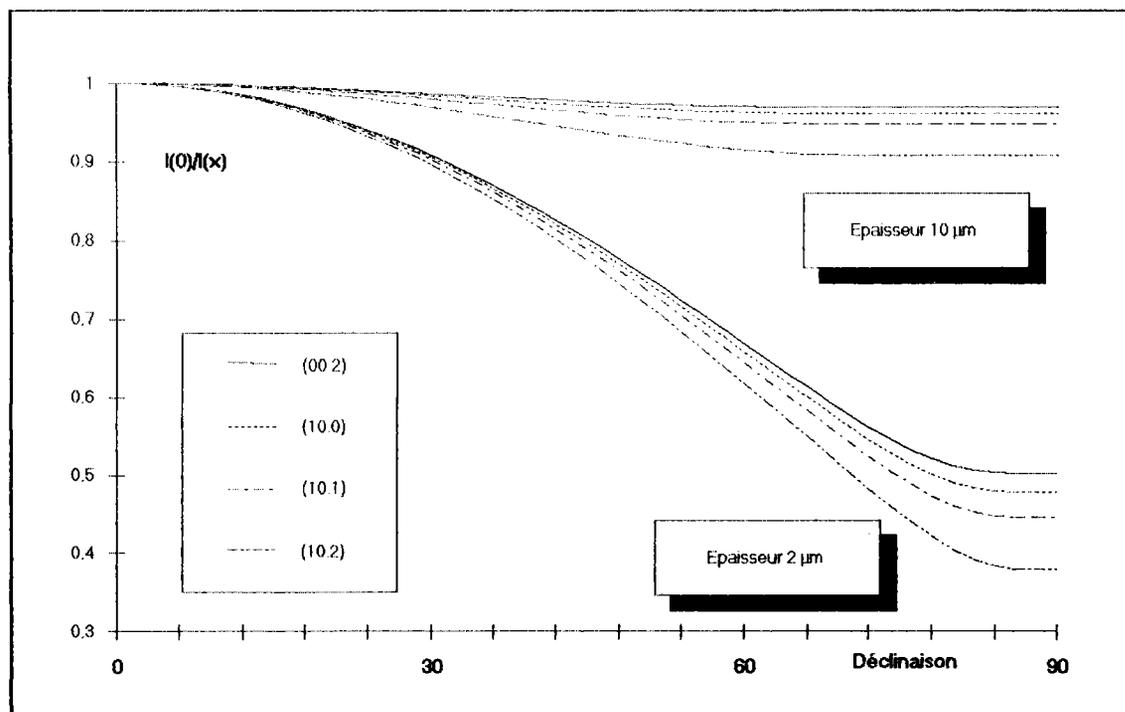


Figure 16 : Correction analytique du volume diffractant pour des revêtements de zinc mesurés au cobalt.

Pour l'épaisseur de 10 μm , l'augmentation d'intensité pour une déclinaison supérieure à 70 degrés est de $\frac{1}{0,95} \approx 1,05$ pour le plan (10 $\bar{1}$ 2), cas le plus défavorable, ce qui reste une valeur acceptable, c'est-à-dire que l'altération du signal est minime.

Par contre, pour 2 μm d'épaisseur et vers 75 degrés d'inclinaison, l'augmentation du signal est de $\frac{1}{0,38} \approx 2,63$, ce qui n'est plus une valeur négligeable. La longueur d'onde utilisée n'a, par contre, que peu d'influence sur l'intensité du phénomène.

La correction des figures de pôles devient alors nécessaire. Nous emploierons donc la formule (15).

// - 1- b - 4 Le recouvrement de pics.

L'acier présente des pics de diffraction voisins de ceux du dépôt et la pénétration des rayons X est suffisante pour que le substrat diffracte. Il faut donc veiller à ce que l'information qui atteint le compteur, ne contienne que le signal en provenance du revêtement lorsque l'on effectue les mesures sur celui-ci.

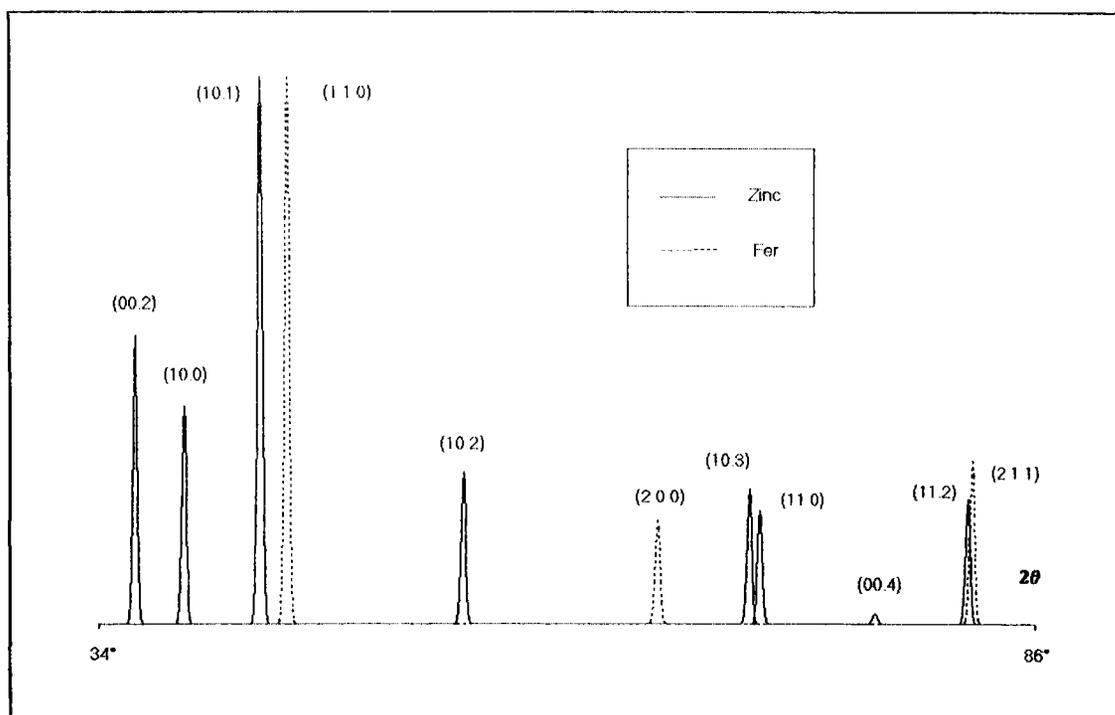


Figure 17 : Positions relatives des pics de diffraction du zinc et du fer pour un tube au cuivre.

Nous voyons sur la figure (17) que les plans $(10\bar{1}1)$ du zinc et (110) du fer sont voisins, leur distance interréticulaire respective étant de 2,091 Å et 2,0268 Å.

Plan (<i>hkl</i>)	Intensité %	d (<i>hkl</i>) Å	2θ Cu Degrés	2θ Co Degrés
(110)	100	2,0268	44,71	52,40
(200)	19	1,4332	64,10	76,04
(211)	30	1,1702	22,44	99,81

Tableau 4 : Plans de diffractions du substrat.

En tenant compte de la longueur d'onde des deux anti-cathodes dont nous disposons, nous obtenons un écart de 1,44° pour le tube au cuivre et 1,73° pour le tube au cobalt. Le tube au cobalt donne une meilleure séparation des pics et nous l'emploierons donc pour effectuer les mesures.

La largeur de fente est calculée, rappelons le, à partir de la formule (17). Nous recourons à une valeur de résolution angulaire faible pour éviter, autant que faire se peut, toute interférence avec le pic du substrat. En choisissant une amplitude de 0,4°, c'est-à-dire $\pm 0,2^\circ$ autour de la position théorique du pic et une distance échantillon - compteur de 250 mm, la largeur de fente à respecter sera de $2 \times 250 \times \tan(0,4^\circ) = 3,5$ mm.

Des mesures de diffractogrammes en balayage $\theta / 2\theta$ sur plusieurs échantillons revêtus montrent que le pic (110) du fer n'apparaît que d'une manière relativement faible par rapport aux pics issus du zinc. Les

mesures ont été effectuées avec un balayage de plusieurs dizaines de degrés sur la déclinaison pour limiter l'effet de texture. Nous pouvons raisonnablement penser qu'avec une telle largeur de fente et une intensité du substrat aussi peu marquée, les mesures sur les revêtements seront fiables.

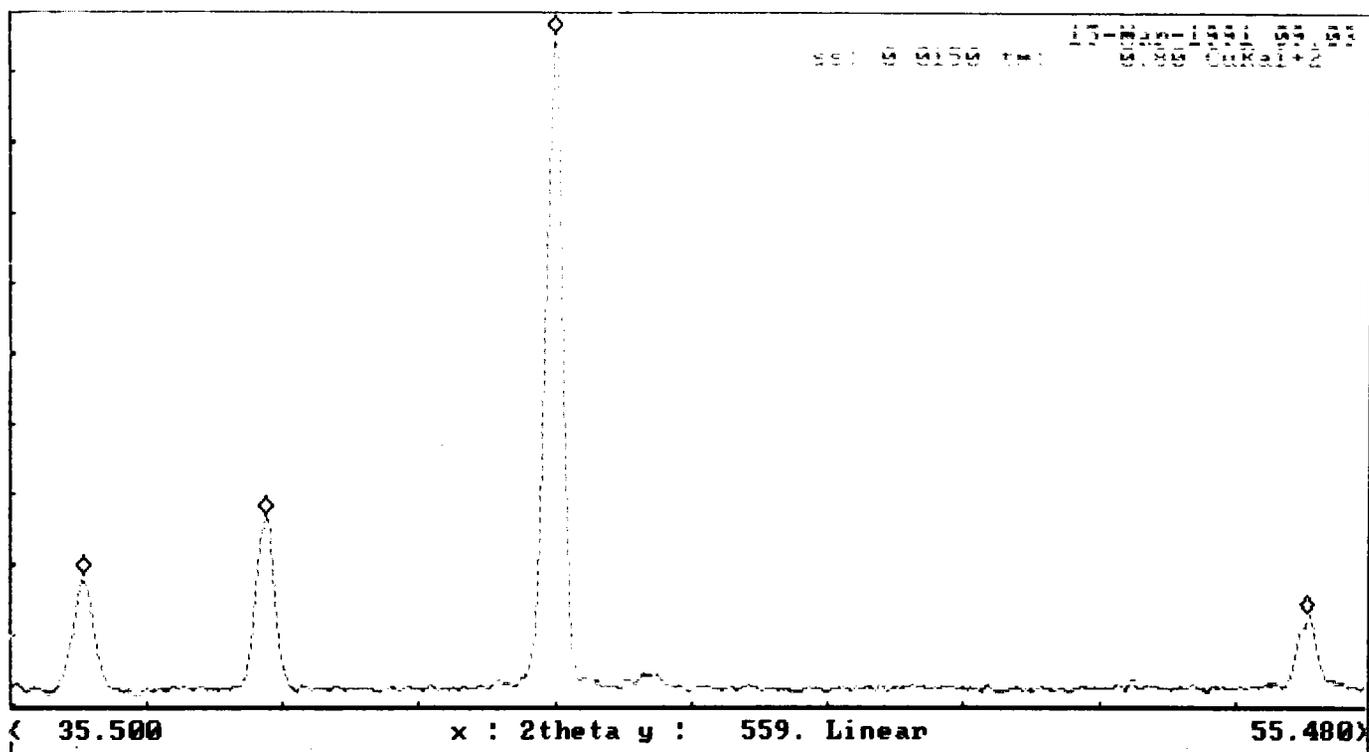


Figure 18 : Diffractogramme d'un revêtement de zinc.¹

II - 1- c Conditions de calcul.

L'enchaînement des programmes menant de la correction des figures de pôles jusqu'au tracé de la fonction de densité des orientations se compose de plusieurs étapes.

Tout d'abord, nous effectuons la correction des figures de pôles dans le but de tenir compte des problèmes précédemment évoqués. A ce niveau, entrent en jeu les valeurs de bruit de fond, la correction du volume diffractant, celle de la défocalisation. Il est également possible de tourner les figures de pôles dans le plan de mesure pour rattraper un éventuel décalage dû à une mauvaise mise en place de l'échantillon. Enfin, nous avons la faculté de regrouper les couronnes pour limiter les calculs, sans altérer le résultat.

En effet, nous avons vu, que le pas de déclinaison était limité par la hauteur de la fente horizontale placée devant le compteur. Dans le cas de l'acier, par exemple, la hauteur physique limite de fente de 8 mm impose

¹ Mesure effectuée sur un revêtement de 10 μm d'épaisseur sur un diffractomètre de marque Siemens, type D5000. On voit que la contribution du pic (110) du fer se réduit à la petite bosse au pied du pic (10 $\bar{1}$ 1) du zinc.

que les figures de pôles (110) et (211) soient mesurées à 1,25 degrés. Or, l'analyse est limitée par le nombre de figures de pôles introduites dans la machine, ce qui se traduit par une valeur limite sur l'indice l et également par une restriction sur l'acuité de l'analyse. En l'occurrence, les calculs sont développés au rang $l = 22$, pour trois figures de pôles ce qui conduit à une résolution de l'ordre de 5 degrés sur les figures de pôles. Par conséquent, nous regroupons les couronnes 2 à 2, ce qui nous donne une résolution tout à fait satisfaisante.

La seconde phase des calculs est l'analyse qui permet de calculer les coefficients $C_l^{\mu n}$ à partir des données expérimentales. Nous recalculons alors les figures de pôles mesurées complétées et nous comparons les deux séries de figures de pôles ce qui nous renseigne sur la qualité de l'analyse. Tout d'abord, d'une manière qualitative, en comparant les positions des maxima et des minima des figures de pôles puis, d'une manière quantitative, basée sur le calcul de coefficients d'erreurs, comparant les intensités relatives de tous les points de mesure des figures de pôles normalisées et recalculées. Ces informations chiffrées donnent le "pourcentage" d'accord entre la mesure et le recalcul.

Parmi ces coefficients, nous pouvons citer RP_{hi} qui calcule la moyenne des erreurs relatives entre $P_{hi}^{exp}(j)$, une figure de pôles mesurée normée et $P_{hi}^{rec}(j)$, la même figure de pôles recalculée par le programme :

$$RP_{hi} = \frac{100}{N_{RP}} \sum_{j=1}^{j=J} \frac{|P_{hi}^{rec}(j) - P_{hi}^{exp}(j)|}{P_{hi}^{exp}(j)} \quad (18)$$

où $P_{hi}^{exp}(j) = N_i I_{hi}(j)$

$$P_{hi}^{rec}(j) = \sum_{l=0(2)}^{l=lmax} \sum_{n=1}^{n=N(l)} F_l^n(hi) k_l^n(j)$$

et N_{RP} est le nombre de points de valeurs de $P_{hi}^{exp}(j) \geq +\varepsilon$.

Il existe deux coefficients RP_{hi} , l'un pour les valeurs de $P_{hi}^{exp}(j)$ supérieures ou égales à ε (en pratique 0,01), l'autre pour les valeurs supérieures ou égales à 1.

Au cours des développements des programmes, nous avons inclus la méthode de positivité pour améliorer la qualité du résultat en recherchant l'accord le plus proche entre les figures de pôles mesurées,

qui est notre base expérimentale, et celles recalculées, qui sont le résultat du calcul. Une description plus détaillée de cette méthode ainsi que du calcul des différents coefficients d'erreur est donnée en annexe.

Le calcul de la fonction de densité des orientations est l'étape suivante où nous nous servons des coefficients $C_l^{\mu n}$ pairs pour le calcul des intensités dans le domaine fondamental de l'espace d'Euler adapté à la symétrie du matériau. La solution obtenue est la partie paire de la fonction $f(g)$ notée $\tilde{f}(g)$.

La fonction de texture $f(g)$ se compose en réalité de deux fonctions : l'une, paire, directement déterminable à partir de la mesure et l'autre, impaire, non directement déterminable. Par définition, $f(g)$ doit satisfaire l'inégalité :

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \geq 0 \quad (19)$$

A partir d'une première solution de la partie paire, nous utilisons la méthode de positivité pour déterminer la partie impaire. En partant du principe que là où la fonction paire présente des valeurs négatives, alors la fonction impaire possède une valeur telle que la somme des deux fonctions en ces points vaut 0 :

$$\tilde{\tilde{f}}(g_0) = -\tilde{f}(g_0) \quad g_0 \in \mathbf{Z}_0 \quad (20)$$

Connaissant la fonction impaire en ces points, le programme complète la fonction et propose une nouvelle solution constituée par la somme des deux parties. Si cette fonction totale comprend encore des parties négatives, alors une nouvelle fonction impaire est recalculée de la même façon que précédemment et le processus se poursuit itérativement jusqu'à obtenir une solution satisfaisante.

II - 2 Résultats.

II - 2 - a Mesures sur les substrats.

Les mesures sur les substrats furent réalisées sur la première installation goniométrique du LM2P avec un tube au cobalt. En effet, le phénomène de la fluorescence X apparaît lorsqu'une anticathode de cuivre est utilisée pour effectuer les mesures sur l'acier.

Les figures de pôles mesurées sont les trois qui ont les intensités relatives les plus élevées, conformément au tableau 4. Les trois plans sont (110), (200) et (211). Les figures sont mesurées jusqu'à un angle de 80°, mais, en général, on n'utilise les données que jusqu'à 75°, ce qui permet de limiter les corrections. Nous utilisons les figures de pôles recalculées pour juger de l'acuité avec laquelle l'analyse a respecté les maxima des

figures de pôles, mais l'outil qui nous permet de comparer les textures est le tracé de la fonction de densité des orientations.

Le calcul des coefficients $C_l^{\mu n}$ peut se faire soit en faisant l'hypothèse que la symétrie d'échantillon orthorhombique est respectée, ce qui est généralement le cas pour les aciers laminés à froid comme ceux qui servent précisément de substrat pour les revêtus ; soit en considérant que cette symétrie n'existe pas, et, dans ce cas, nous réalisons les calculs dans le système cubique triclinique.

Etant donné que par la suite, nous serons amenés à considérer les fonctions de densités des orientations du zinc dans le repère hexagonal triclinique, nous réaliserons tous nos calculs en écartant la symétrie orthorhombique. Dans ces conditions, le domaine de calcul pour la fonction de densité des orientations dans le système cubique sera le suivant :

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi \\ 0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 \leq \varphi_2 \leq \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} \quad (21)$$

La correspondance entre le repère cristallin et le repère d'échantillon dans le système cubique, lorsque les angles d'Euler sont tous les trois nuls, est donnée par la figure 19.

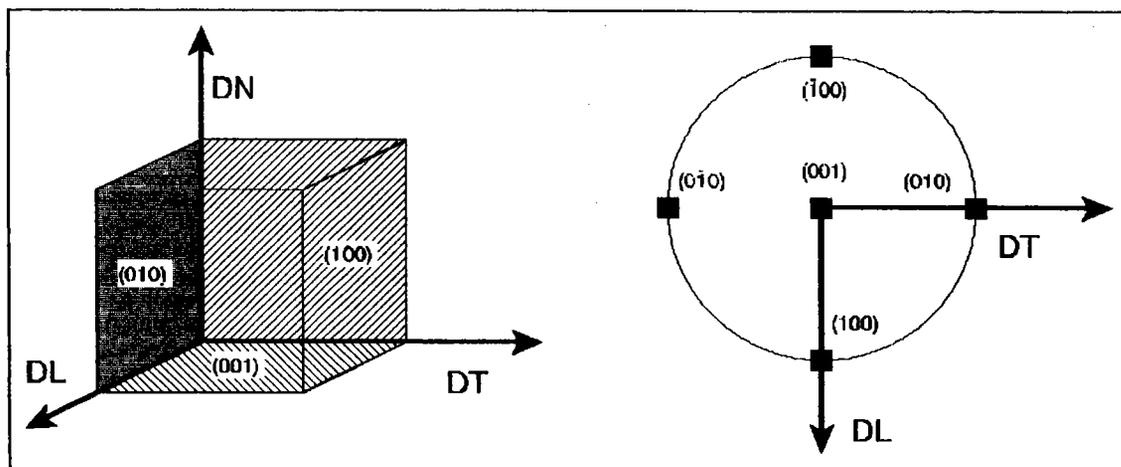


Figure 19 : Correspondance entre la maille cristalline cubique et le repère d'échantillon.

L'observation des différentes fonctions de densité des orientations des substrats montre que nous avons à faire à des textures similaires. Il s'agit en fait d'une texture dite de fibre qui exhibe des orientations $\Phi = 54,74^\circ$ et $\varphi_2 = 45^\circ$, alors que φ_1 prend toutes les valeurs de 0 à 2π . Ces textures correspondent à des plans (111) parallèles à la surface de la tôle : c'est une texture de "cube sur pointe".

$\varphi_1=0$	$\varphi_1=15$	$\varphi_1=30$	$\varphi_1=45$	$\varphi_1=60$
α ○ γ_1	○ γ_2	○ γ_3	○ γ_4	○ γ_5
$\varphi_1=75$	$\varphi_1=90$	$\varphi_1=105$	$\varphi_1=120$	$\varphi_1=135$
○ γ_6	ε ○ γ_7	○ γ_8	○ γ_9	○ γ_{10}
$\varphi_1=150$	$\varphi_1=165$	$\varphi_1=180$	$\varphi_1=195$	$\varphi_1=210$
○ γ_{11}	○ γ_{12}	○ γ_{13}	○ γ_{14}	○ γ_{15}
$\varphi_1=225$	$\varphi_1=240$	$\varphi_1=255$	$\varphi_1=270$	$\varphi_1=285$
○ γ_{16}	○ γ_{17}	○ γ_{18}	○ γ_{19}	○ γ_{20}
$\varphi_1=300$	$\varphi_1=315$	$\varphi_1=330$	$\varphi_1=345$	$\varphi_1=360$
○ γ_{21}	○ γ_{22}	○ γ_{23}	○ γ_{24}	○ γ_{25}

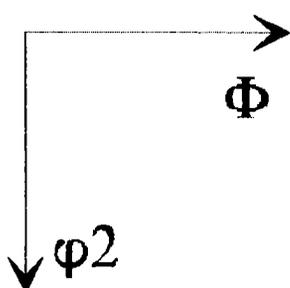


Figure 20 : Représentation de la F.D.O. cubique et position des fibres α , γ et ε .

Nous pouvons classer les textures des substrats en regard de l'intensité relative de la fibre principale ainsi que de sa continuité à travers l'espace d'Euler. De fait, les zones de la fonction de densité des orientations intéressantes dans les textures des aciers laminés sont

relativement restreintes, ce qui nous a amené à tracer des lignes squelettes représentatives de ces textures. Les paramètres de ces lignes sont les suivants :

$$\text{Ligne } \alpha : \quad \varphi_1 = 0 \quad \Phi = 0 \text{ à } \frac{\pi}{2} \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{4}$$

$$\text{Ligne } \gamma : \quad \varphi_1 = 0 \text{ à } 2\pi \quad \Phi = 54^\circ 44' \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{4}$$

$$\text{Ligne } \varepsilon : \quad \varphi_1 = \frac{\pi}{2} \quad \Phi = 0 \text{ à } \frac{\pi}{2} \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{4}$$

Ainsi, pourra-t-on aisément représenter sur un même document les intensités relatives des différents échantillons dans un but de comparaison.

L'un des objectifs, dans cette première partie, est de déterminer le rôle de la rugosité du substrat dans la création et le développement des textures des revêtements. L'isolement du paramètre rugosité nous a amené à réaliser des dépôts sur la ligne pilote sur des substrats présentant une plage de rugosité relativement importante et en particulier sur un substrat de référence dont la rugosité imprimée est nulle (ou rugosité zéro) puisque cet échantillon est réalisé en employant des cylindres de travail lisses. Il ne possède donc que la rugosité obtenue naturellement lors du procédé de laminage.

Dans la pratique industrielle, il n'existe aucune tôle fabriquée qui n'ait subi l'impression d'une rugosité au skin-pass, responsable par ailleurs des caractéristiques mécaniques du substrat et de la planéité. Par conséquent, il n'est pas possible de trouver un échantillon de référence, de rugosité nulle, revêtu suivant une voie industrielle. L'emploi de la ligne pilote s'impose donc pour permettre un contrôle précis de tous les paramètres de dépôt.

Nous présentons ci-dessous le tableau récapitulatif des substrats mesurés en surface dans la première partie de l'étude, suivi par la représentation des différentes textures des substrats et des lignes squelettes.

Echantillon	Caractéristiques du substrat	Maxi	Mini	Remarques
C 1 10	Fini lisse	9,74	-0,67	Fibre {111}, Maxi à $\varphi_1 = 300^\circ$, $\Phi = 53,5^\circ$, $\varphi_2 = 45^\circ$, assez aiguë.
C 1 2	Fini lisse	9,28	-0,99	Fibre {111}, Maxi à $\varphi_1 = 210^\circ$, $\Phi = 52,3^\circ$, $\varphi_2 = 53,5^\circ$
E 1 10	Fini moyen 5b	8,70	-0,60	Fibre {111}, Maxi à $\varphi_1 = 300^\circ$, $\Phi = 53,5^\circ$, $\varphi_2 = 47,44^\circ$, assez aiguë
E 1 2	Fini moyen 5b	7,39	-0,85	Fibre {111}, Maxi à $\varphi_1 = 345^\circ$, $\Phi = 51,4^\circ$, $\varphi_2 = 42,6^\circ$
F 1 2	Fini rugueux 7	8,50	-0,31	Fibre {111}, Maxi à $\varphi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 68^\circ$, $\varphi_2 = 46,2^\circ$
B 1 2	Usinelec	8,93	-0,65	Plans (110) // à la surface, maxi à $\varphi_1 = 180^\circ$, $\Phi = 9,7^\circ$, $\varphi_2 = 42,56^\circ$ + composante fibre {111}.

Tableau 5 : Valeurs de $f(g)$ pour les substrats.

Les différentes analyses ont été réalisées avec 3 figures de pôles mesurées jusqu'à 75° , développées jusqu'au rang $l = 22$, avec application de la méthode de positivité sur les figures de pôles et sur le calcul de la fonction de densité des orientations avec, pour ce dernier, un développement jusqu'au rang l impair de 21.

La codification des échantillons réalisés sur le pilote du LEDEPP est la suivante :

- La lettre représente le type de substrat :
 - C : substrat "lisse" (cylindres de travail lisses)
 - E : fini F5
 - F : fini F7
 - B : Usinelec 4.
- Le reste de la codification se rapporte à la nature du revêtement :
 - ◆ Le premier chiffre indique la présence ou non d'affineur de grains dans le bain :
 - 0 : pas d'affineur,
 - 1 : présence d'affineur à raison de 1 ml/litre d'électrolyte.
 - ◆ Le ou les chiffres suivants donnent l'épaisseur de zinc déposée en microns.

Ainsi, l'échantillon F 1 2 est un substrat de fini 7, recouvert d'un dépôt de $2 \mu\text{m}$ de zinc réalisé en présence d'affineur de grains.

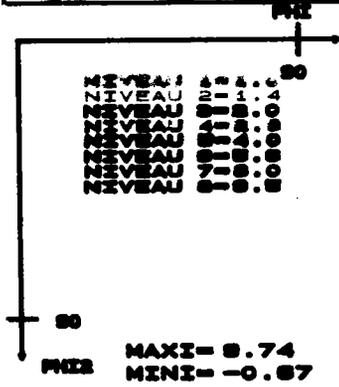
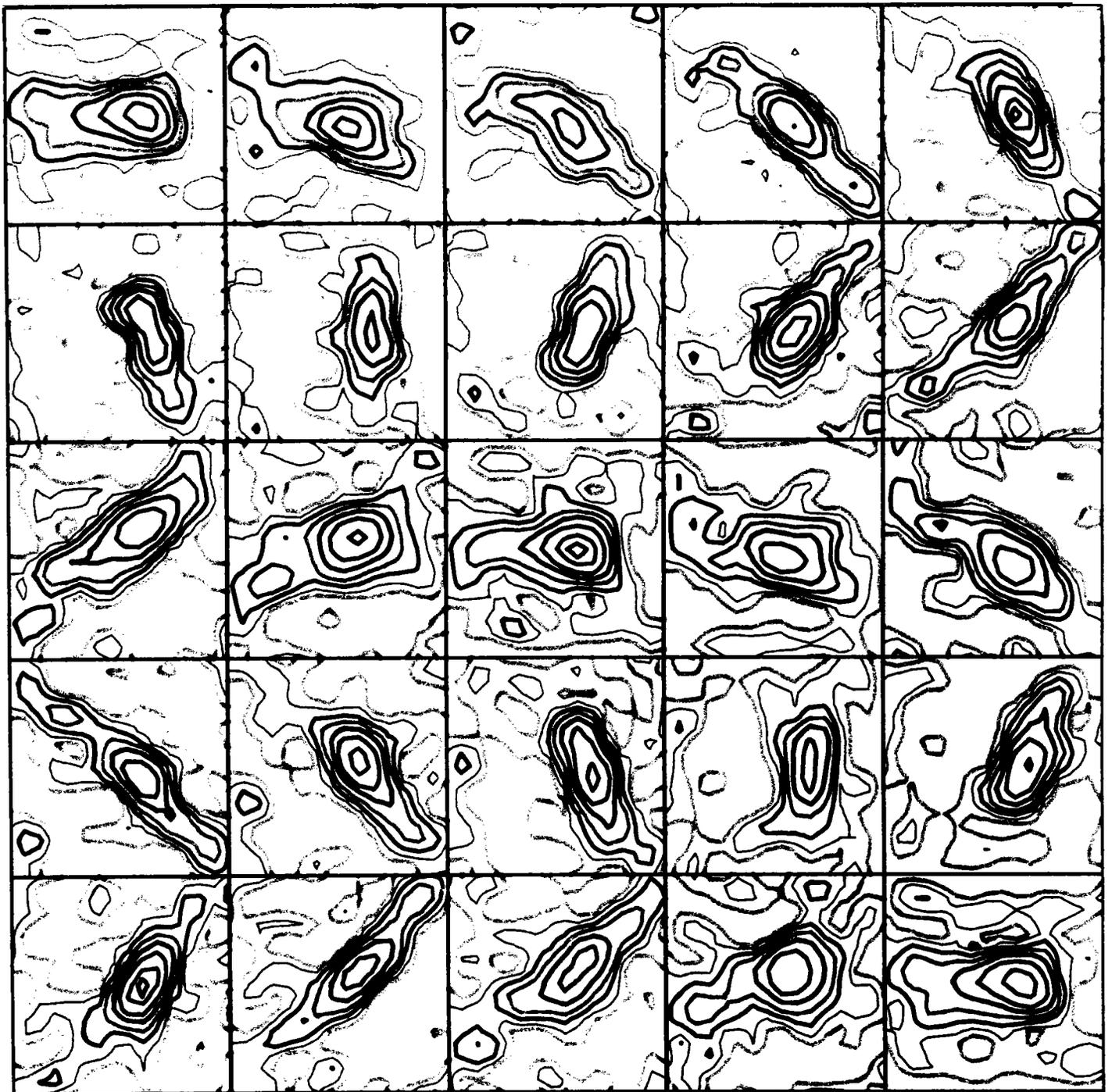


Figure 21 : Fonction de densité des orientations de C 1 10.

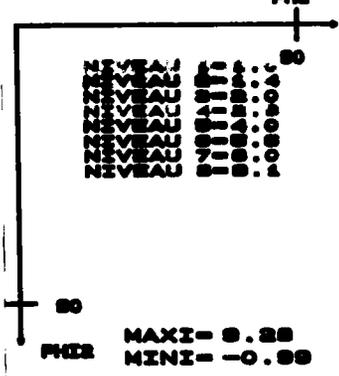
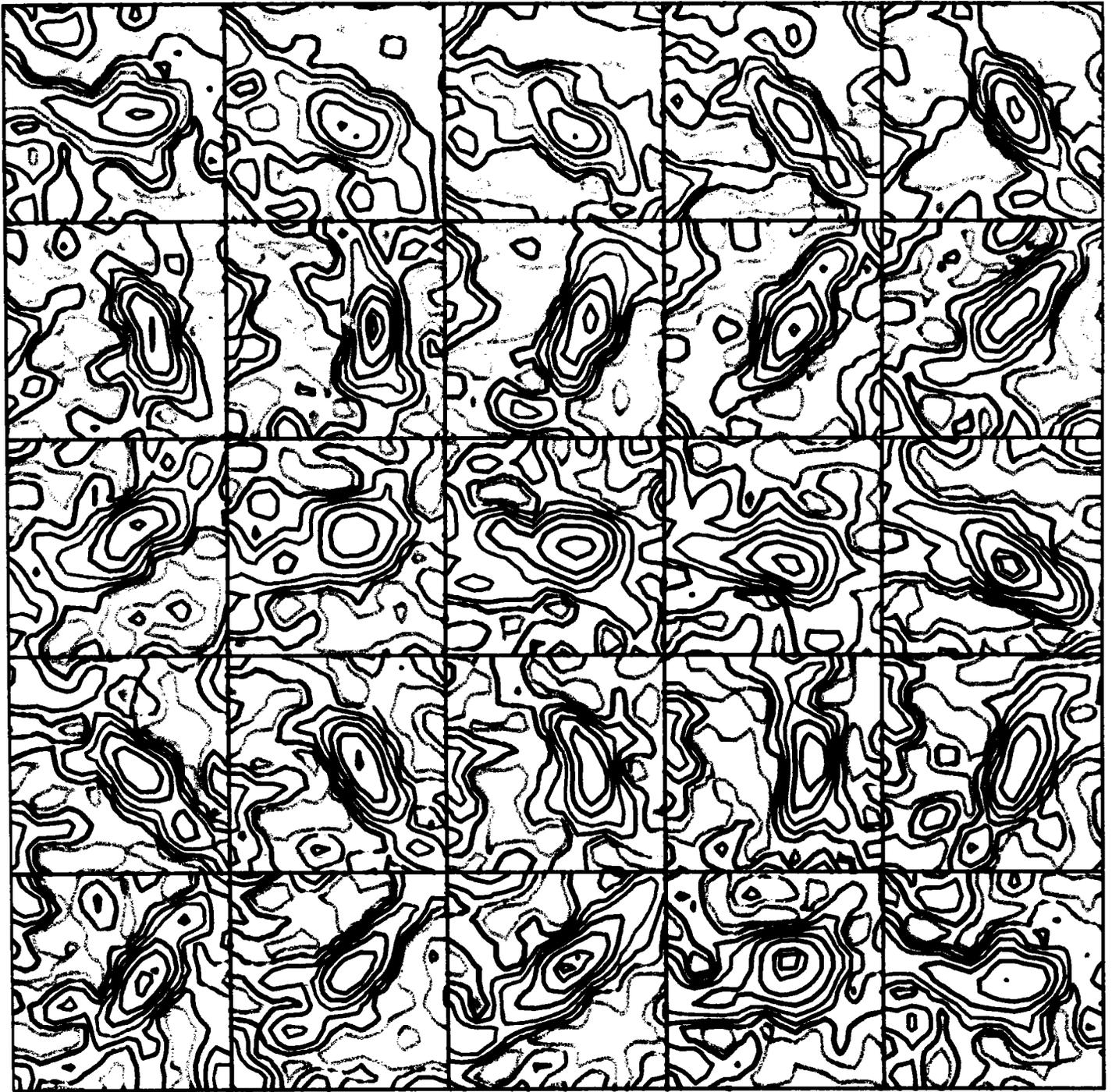


Figure 22 : Fonction de densité des orientations de C 1.2.

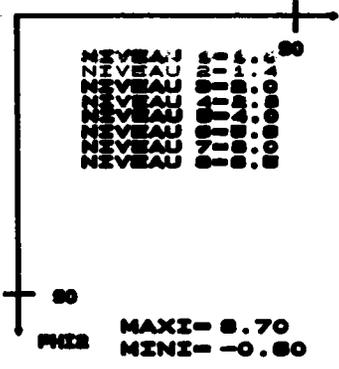
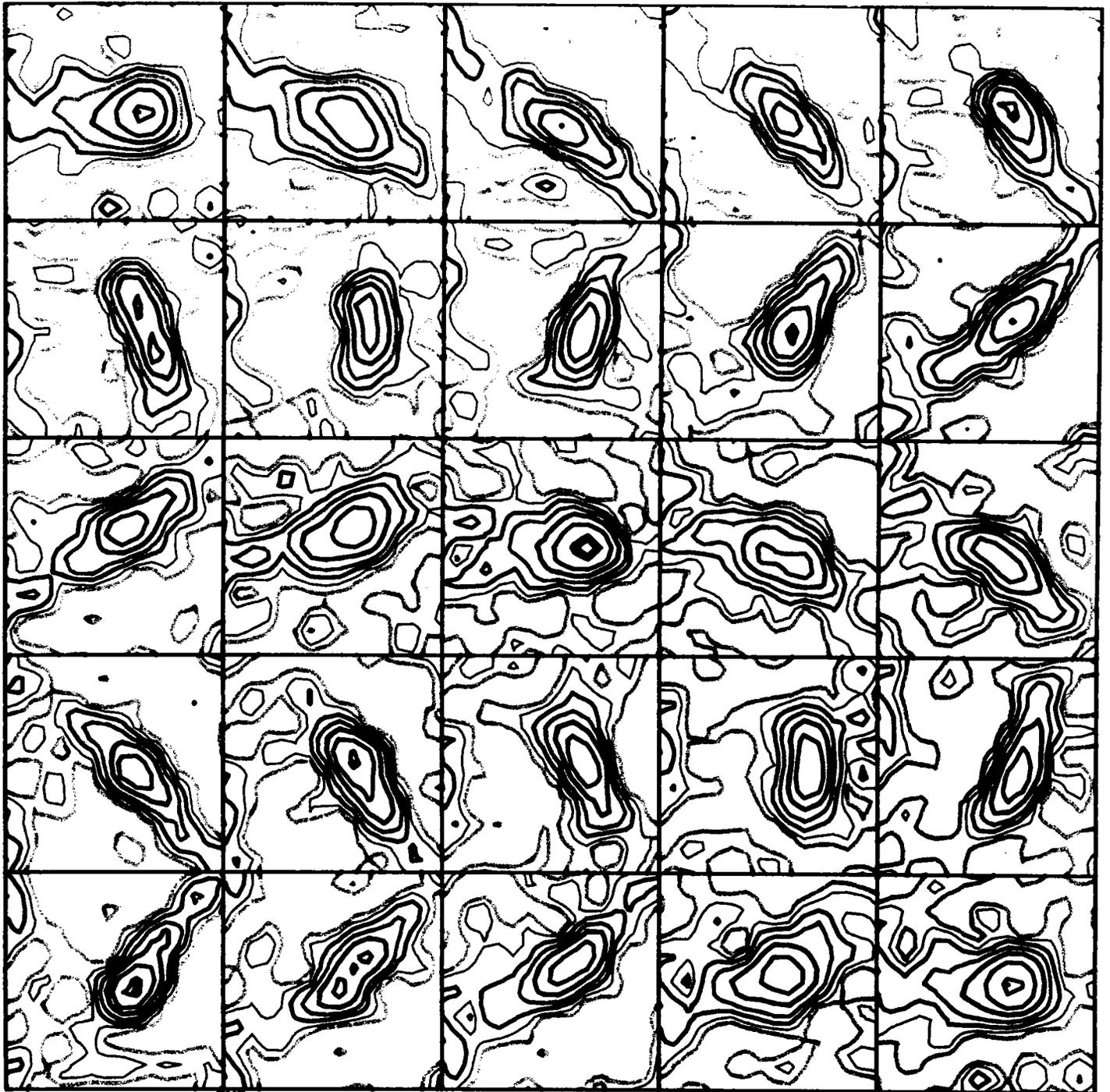


Figure 23 : Fonction de densité des orientations de E 1.10.

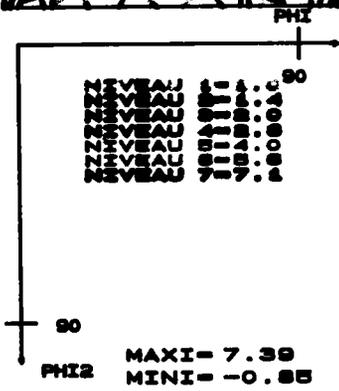
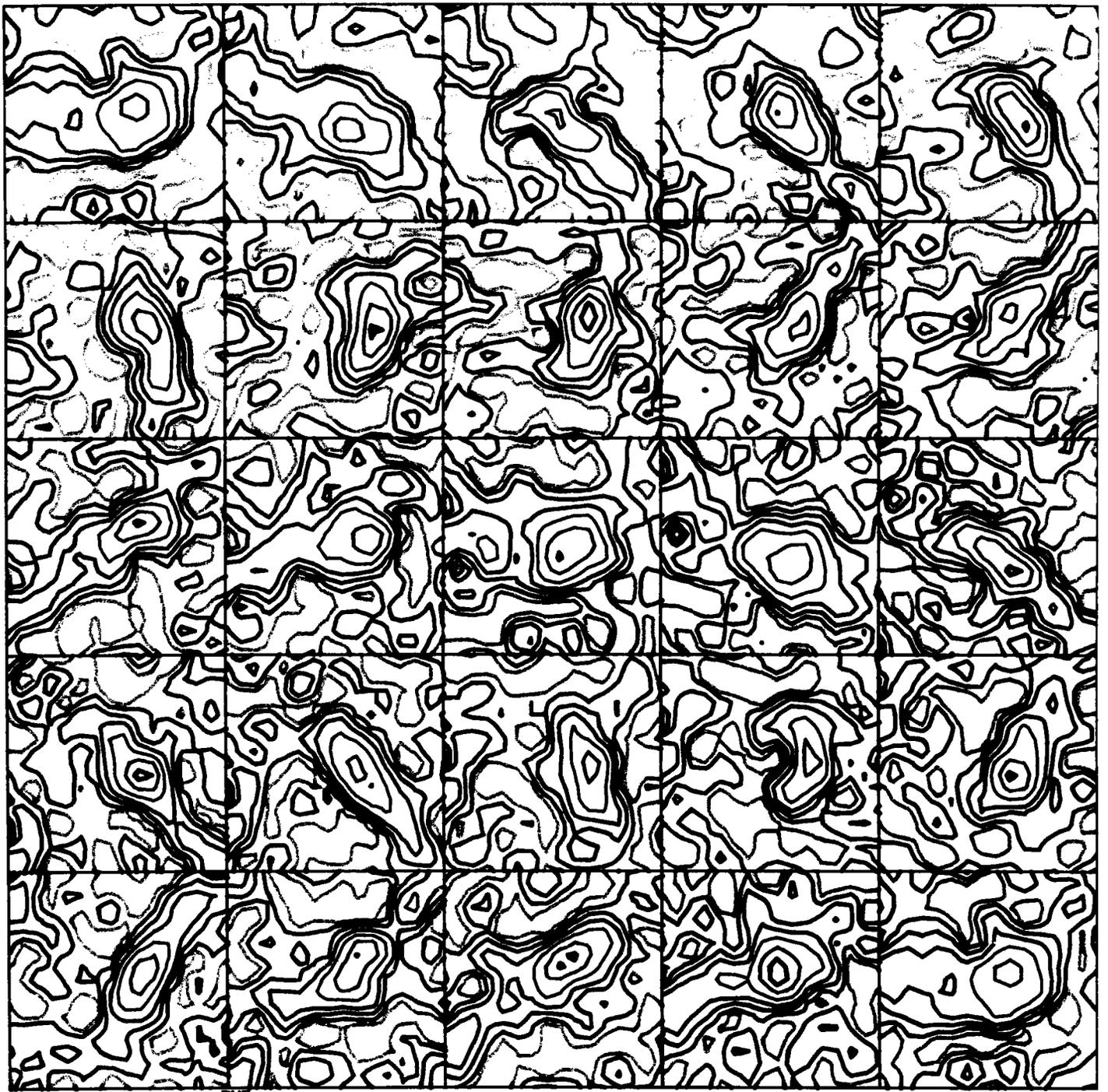


Figure 24 : Fonction de densité des orientations de E 1.2.

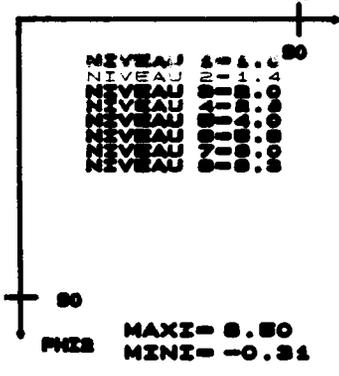
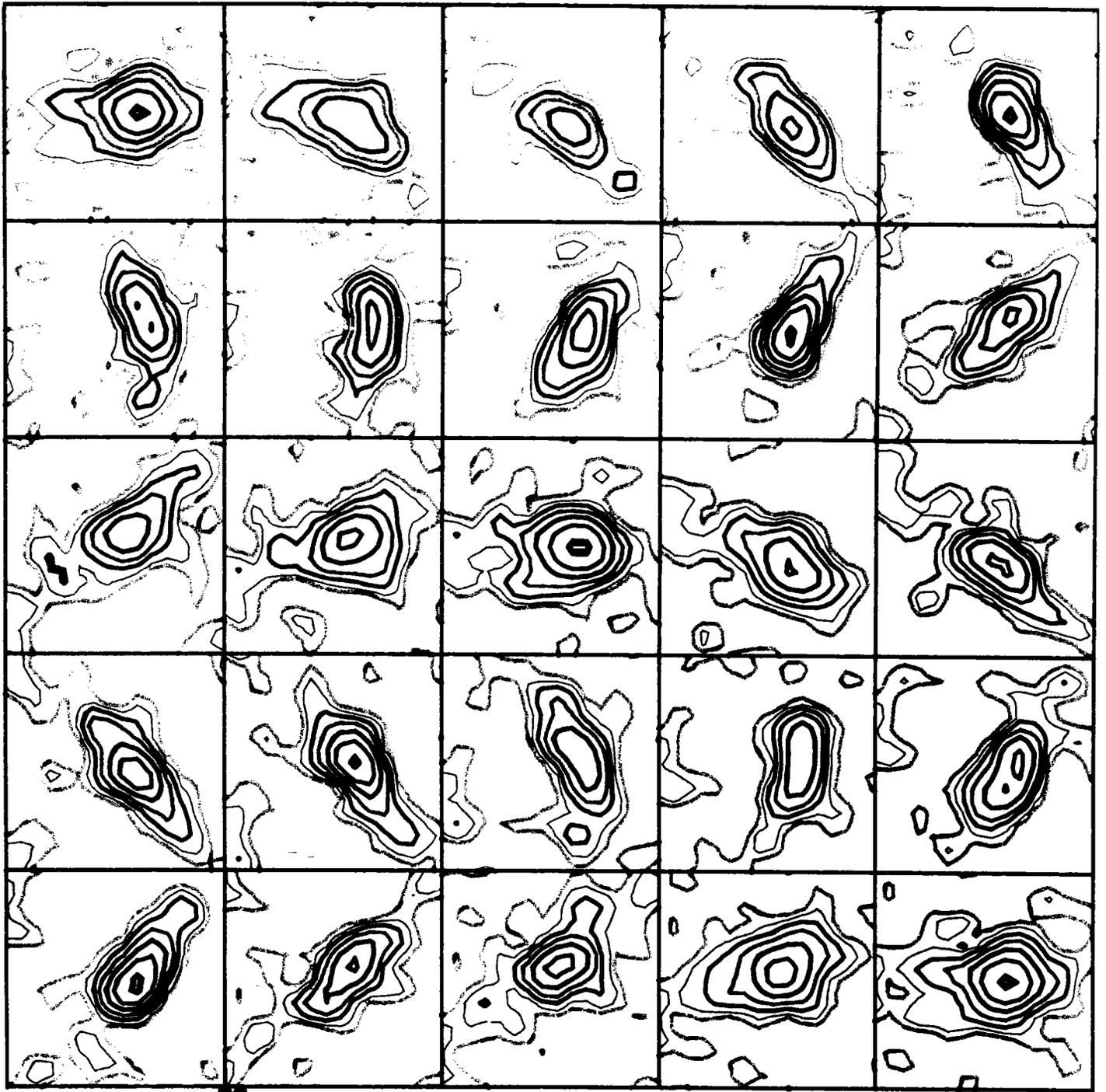


Figure 25 : Fonction de densité de orientations de F 12.

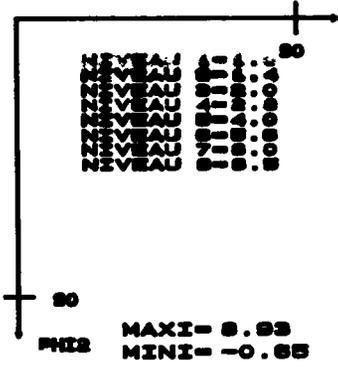
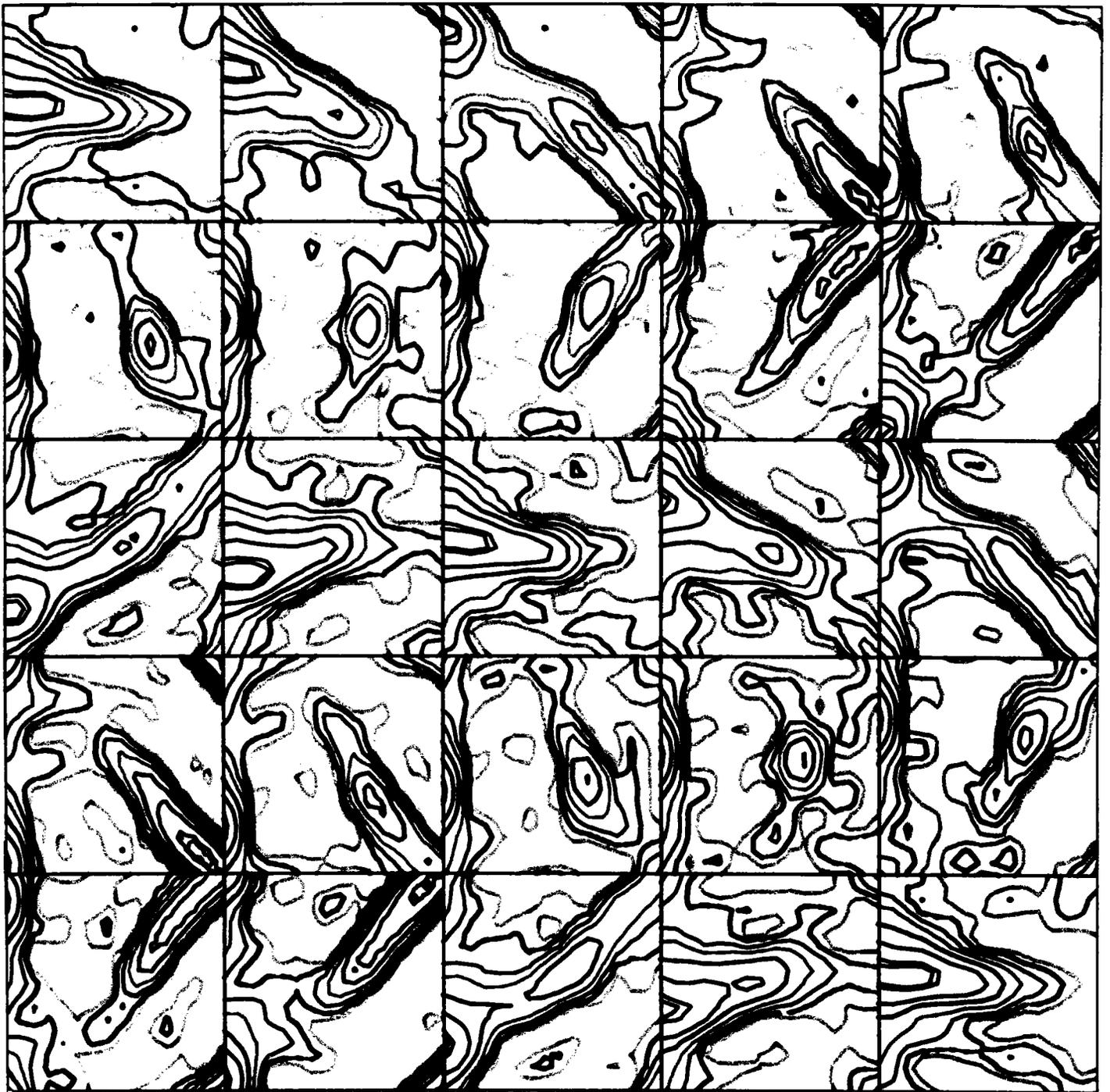


Figure 26 : Fonction de densité des orientations de B 1 2.

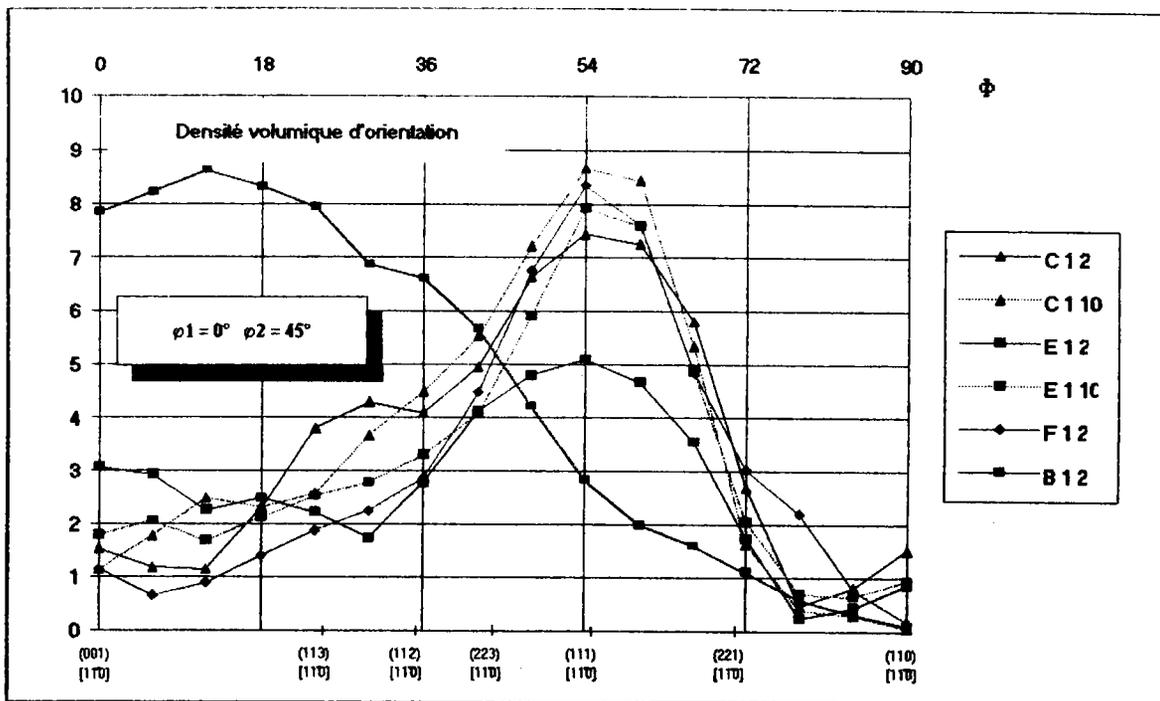


Figure 27 : Représentation de la fibre α .

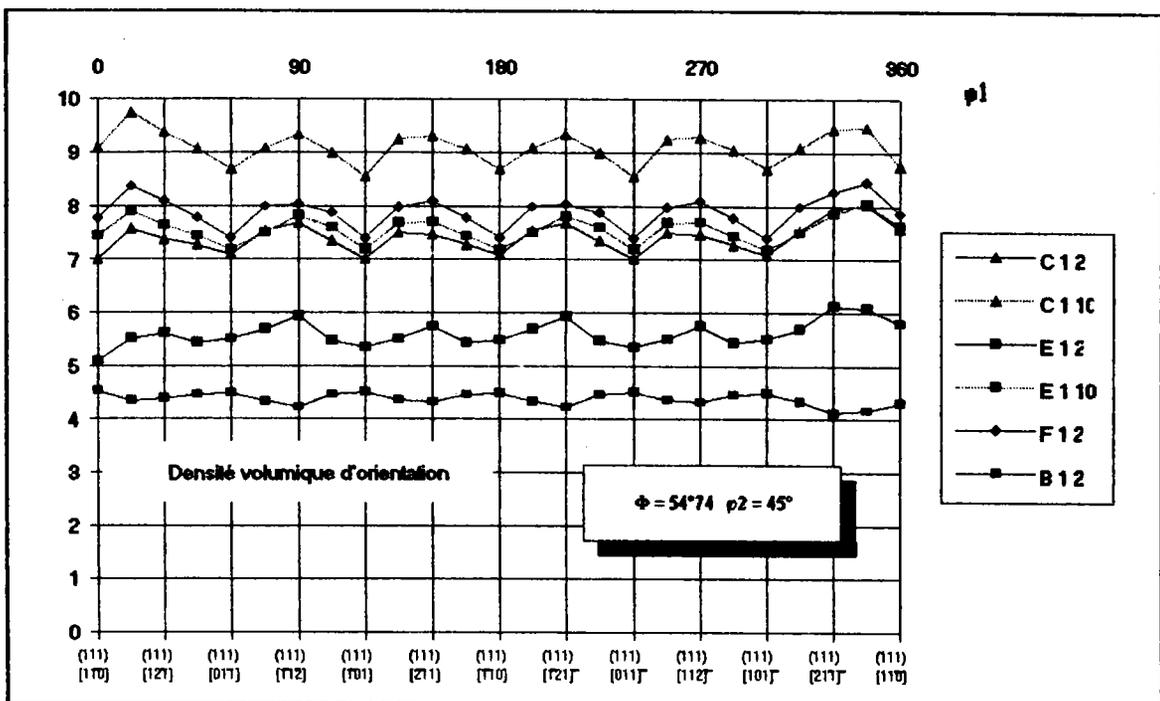


Figure 28 : Représentation de la fibre γ .

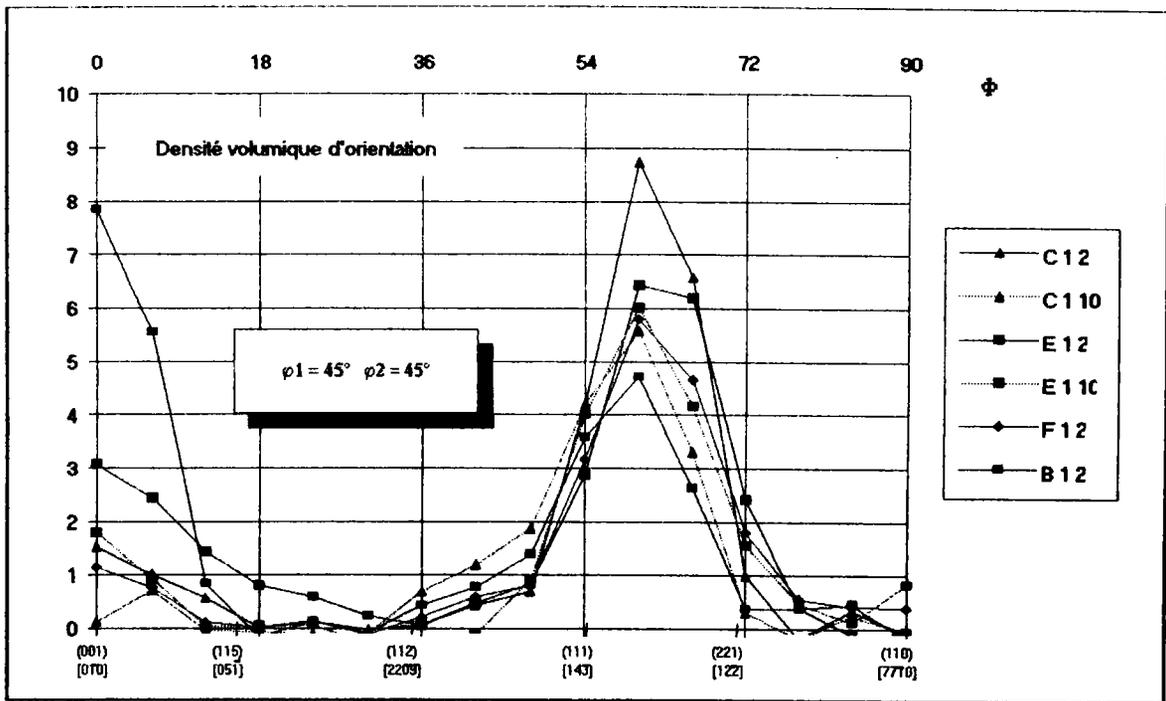


Figure 29 : Représentation de la fibre ϵ .

Dans l'ensemble, les échantillons présentent des textures similaires dans le cas des aciers laminés à froid et recuits, en l'occurrence la fibre {111} ; les niveaux maxima sont très proche les uns des autres s'échelonnant entre 7,39 pour l'échantillon E 1 2 et 9,74 pour C 1 10. La dénomination X 1 2 ou X 1 10 indique simplement la correspondance avec les épaisseurs de revêtement. Il s'agit en fait du même substrat C ou E mesuré deux fois ! Dans le cas des échantillons C, la différence entre les maxima est de l'ordre de 5%, alors que pour E, elle atteint 15%.

Le spécimen B est une tôle électrique dont le cycle de fabrication différent est optimisé pour obtenir ce type particulier de texture en opposition par rapport aux autres échantillons ; et c'est à partir de ces orientations différentes que nous espérons produire, sur la ligne pilote, des orientations dans le revêtement de zinc qui soient distinctes.

II - 2 - b Mesures sur les revêtements.

Le but de cette campagne de mesures sur des échantillons issus de la ligne pilote est de discuter l'influence sur les orientations cristallographiques des revêtements, des trois paramètres que sont la rugosité du substrat, l'épaisseur déposée et la présence d'affineur de grains dans l'électrolyte.

A cette fin, nous comparerons les textures entre elles (§ II - 2 - b - 1 et suivants) en fixant deux paramètres et en faisant varier le troisième.

Les paramètres de la ligne pilote qui ont été utilisés sont ceux décrits dans le premier chapitre ; nous les rappelons ici pour mémoire :

- vitesse du fluide	:	100 m/mn
- densité de courant	:	100 A/dm ²
- température de l'électrolyte	:	57°C
- concentration du bain	:	Zn ⁺⁺ = 105 g/l
		Cl ⁻ = 300 g/l
- acidité du bain	:	Ph = 5

Les revêtements sont mesurés suivant les quatre figures de pôles les plus intenses du zinc. Les paramètres de mesures sont les suivants :

- Angle de déclinaison maximum	:	75°
- Pas de déclinaison	:	2,5°
- Pas d'azimut	:	5°
- Tube	:	Cobalt

Les hauteurs et largeurs de fentes sont réglées conformément aux formules citées plus haut, en tenant compte de la proximité des pics (110)_{Fe} et (10 $\bar{1}$ 0)_{Zn}. Deux bruits de fond de part et d'autre de chaque pic de diffraction ont été mesurés et les corrections analytiques de défocalisation et de volume absorbant ont été appliquées.

Dans le cas des échantillons à 2 μ m d'épaisseur, le niveau des intensités mesurées est toujours inférieur à celui des échantillons de 10 μ m, ceci est dû au volume du matériau moins important. Les coefficients d'erreur de norme pour les analyses de matériaux à 2 μ m sont compris dans la fourchette de 20 à 30% alors que pour les revêtements de 10 μ m, ces mêmes coefficients oscillent entre 6 et 15% (Valeurs pour les échantillons C 0 2 et C 0 10). L'erreur de mesure étant liée au comptage /40/, il n'est donc pas surprenant que les coefficients d'erreur, donc la qualité de l'analyse, soient moins bons dans le cas des dépôts les plus minces, le rapport signal utile sur bruit étant moins favorable.

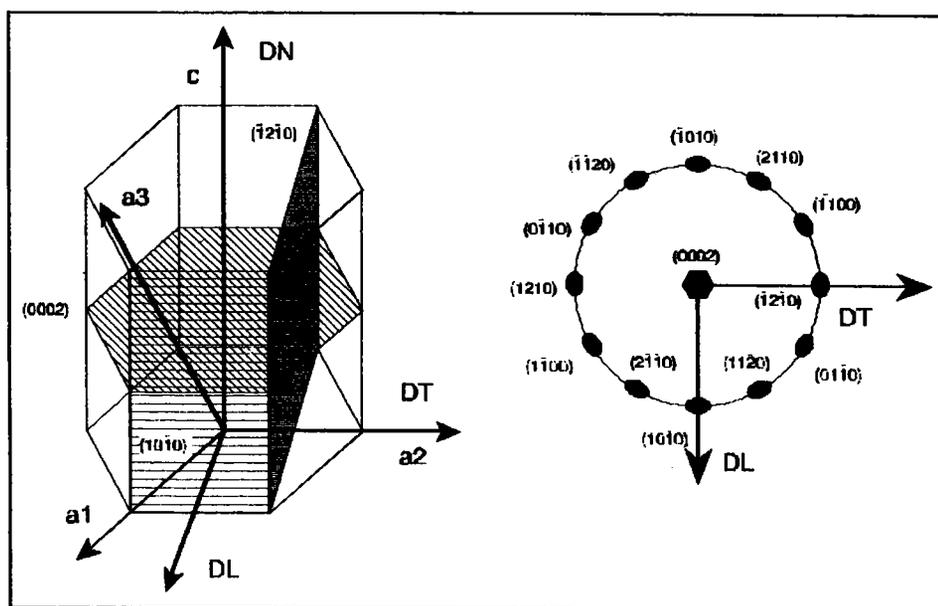


Figure 30 : Correspondance entre la maille cristalline hexagonale et le repère d'échantillon.

Pour le calcul de la fonction de densité des orientations, nous avons retenu l'hypothèse de la symétrie hexagonale triclinique, le domaine fondamental se ramenant alors à :

$$\left. \begin{array}{l} 0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi \\ 0 \leq \Phi \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 \leq \varphi_2 \leq \frac{\pi}{3} \end{array} \right\} \quad (22)$$

Nous donnons ci-dessous le tableau des échantillons mesurés avec les niveaux extrêmes de $f(g)$.

Echantillon	Type de dépôt	Maxi	Mini	Texture
C 1 2	Fini lisse 2 μm avec affineur	4,17	- 0,06	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: régulière Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 25^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$
C 1 10	Fini lisse 10 μm avec affineur	4,85	- 0,03	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
C 0 2	Fini lisse 2 μm sans affineur	10,15	- 1,71	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: avec fluctuations, Fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$: irrégulière
C 0 10	Fini lisse 10 μm sans affineur	9,11	- 0,63	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ Fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$
E 1 2	Fini 5b, 2 μm avec affineur	2,76	- 0,61	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ (de 2 à 3,76)
E 1 10	Fini 5b, 10 μm avec affineur	3,83	- 0,02	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
E 0 2	Fini 5b, 2 μm sans affineur	7,05	- 1,60	Fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$: irrégulière Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: irrégulière Qques orientations à $\Phi = 90^\circ$
E 0 10	Fini 5b, 10 μm sans affineur	6,76	- 0,68	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ Fibre $\varphi_1 = 270^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$
F 1 2	Fini 7, 2 μm avec affineur	3,73	- 0,12	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: irrégulière Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ (2 à 3,73)
F 1 10	Fini 7, 10 μm avec affineur	5,24	- 0,17	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: un peu irrégulière + un peu d'intensités isolées
B 1 2	Usinelec, 2 μm avec affineur	3,45	- 0,24	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ (de 2 à 3,4) + des intensités réparties dans les cases
B 1 10	Usinelec, 10 μm sans affineur	4,83	- 0,07	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$: régulière

Tableau 6 : Textures dans les revêtements.

La représentation des fonctions de densité des orientations nous permet de constater que les échantillons revêtus à 2 μm présentent pour la plupart beaucoup d'orientations possédant des intensités supérieures au niveau aléatoire, réparties sur l'ensemble des cases, causant des

difficultés à la lecture des tracés. Il est néanmoins possible d'extraire des orientations majeures.

En analysant le tableau ci-dessus, il apparaît que les orientations se répartissent en fibres bien particulières ; nous en avons recensé trois principales et nous les avons référencées comme suit :

- | | | | |
|----|---|---------------------|---|
| f1 | $\varphi_1 = qcq$, | $\Phi = 90^\circ$, | $\varphi_2 = 0^\circ$ (ou 60° - Symétrie de l'axe C) |
| f2 | $\varphi_1 = qcq$, | $\Phi = 35^\circ$, | $\varphi_2 = 0^\circ$ (ou 60°) |
| f3 | $\varphi_1 = 90^\circ$ (ou 270°), | $\Phi = 35^\circ$, | $\varphi_2 = qcq^2$ |

Par la suite, pour des raisons de clarté, nous ferons souvent référence à ces numéros d'orientations. Dans le même esprit, la description d'une fonction de densité des orientations s'appuiera sur l'emploi de cette notation, en laissant de côté les orientations mineures qui émaillent la représentation.

² Dans le cas de la fibre 3, l'intensité n'est jamais rigoureusement constante le long des 60° de φ_2 . C'est plus une tache très allongée dont les maxima peuvent se situer à 0° ou 60° ou même parfois à 30° ! En fait, il s'agit d'une orientation dont le niveau est élevé tout le long de la fibre avec des endroits plus intenses que d'autres.

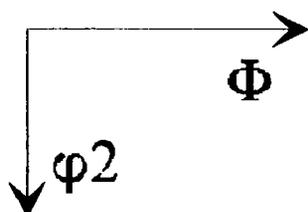
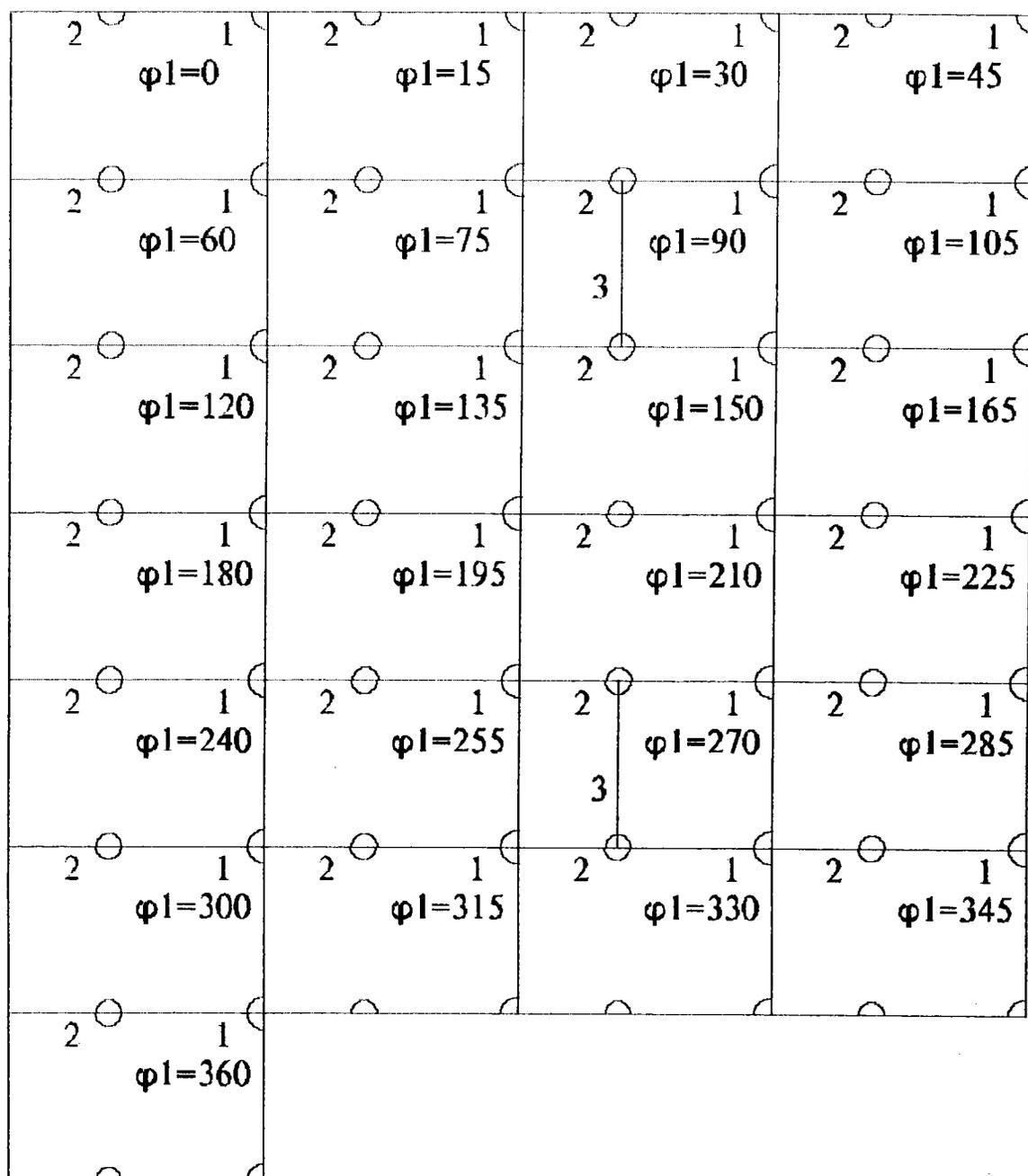


Figure 31 : Position des fibres f1, f2 et f3 dans les sections à $\varphi_1 = \text{cste}$, pour la symétrie hexagonale.

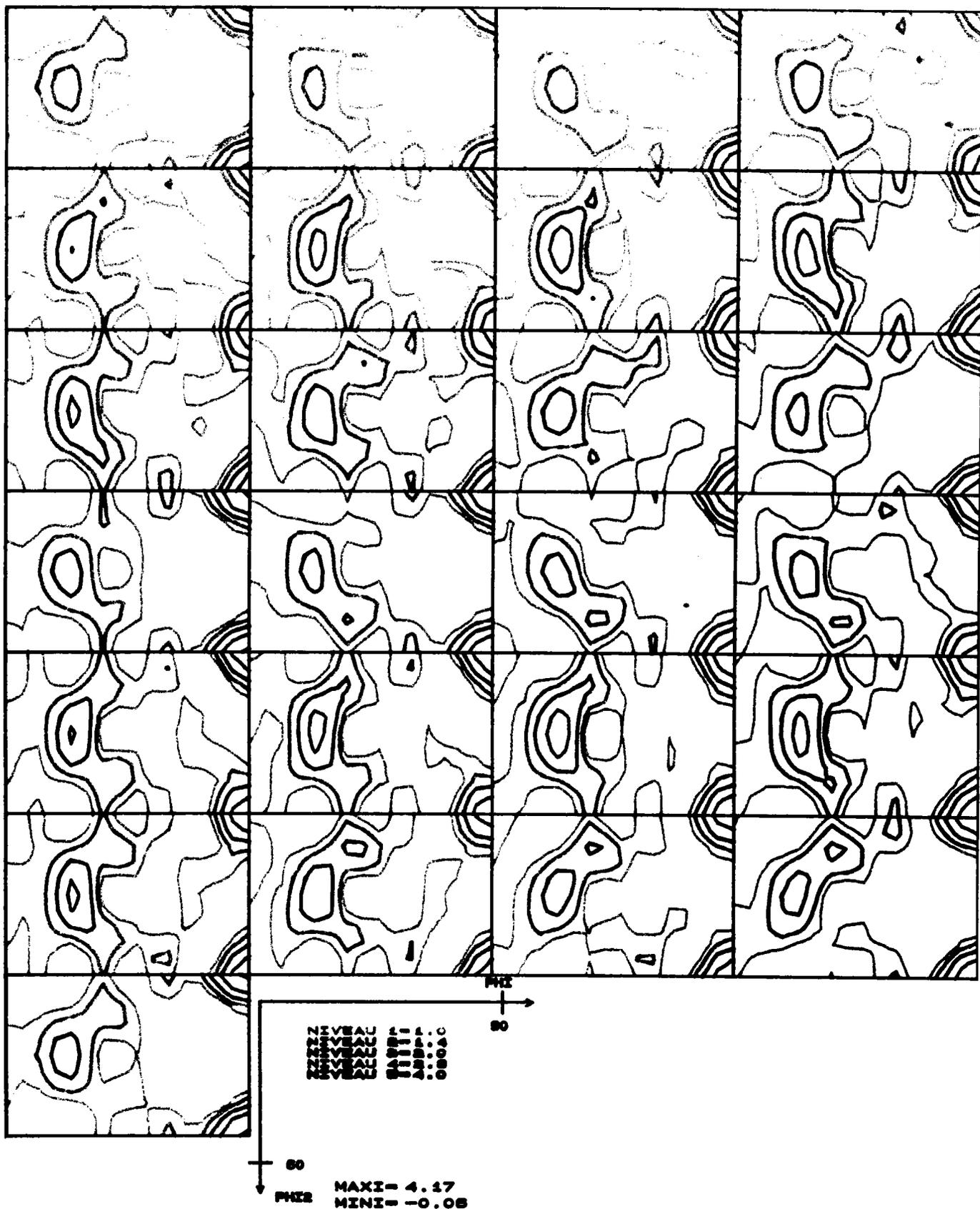


Figure 32 : Fonction de densité des orientations de C 1 2.

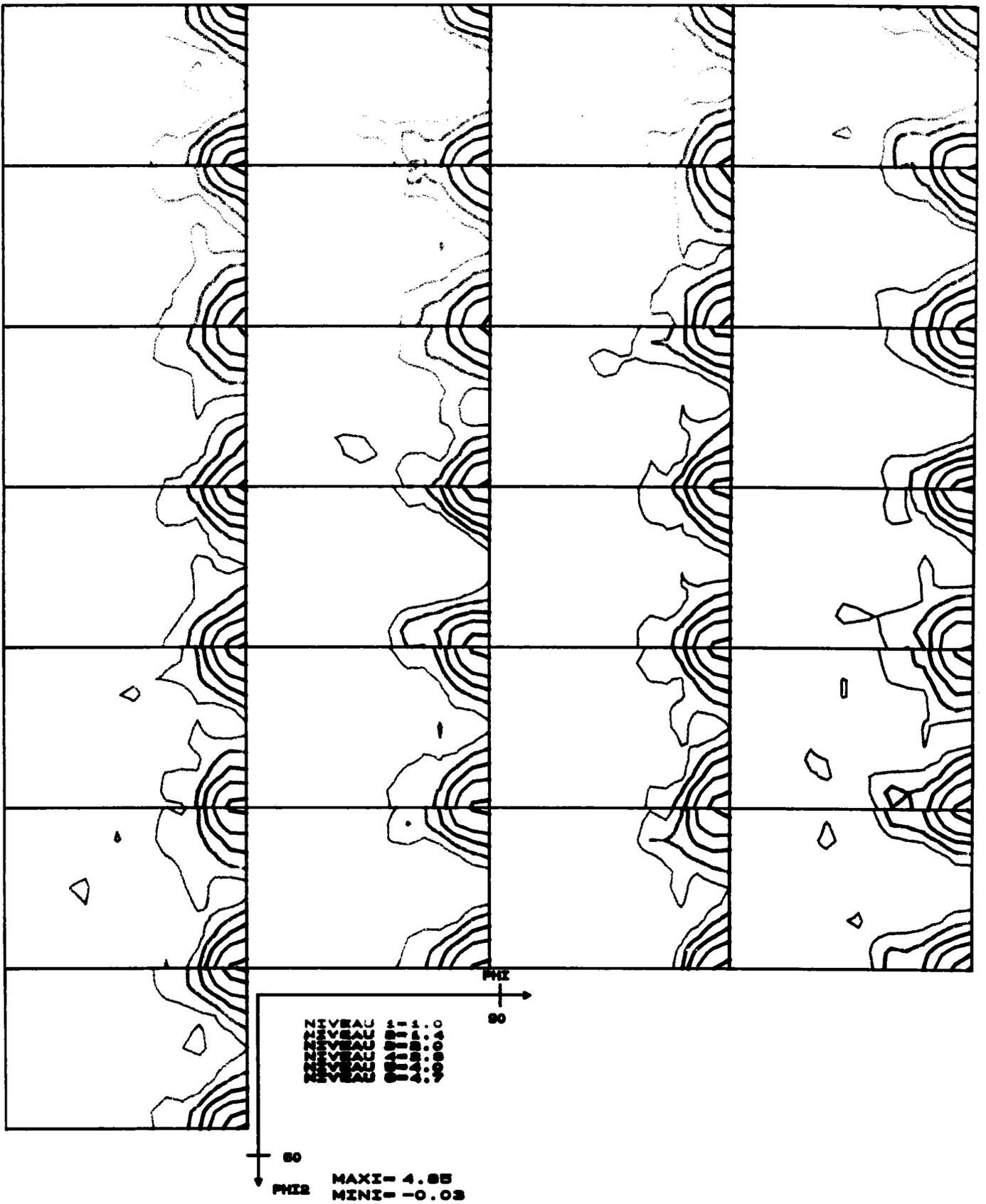


Figure 33 : Fonction de densité des orientations de C 1 10.

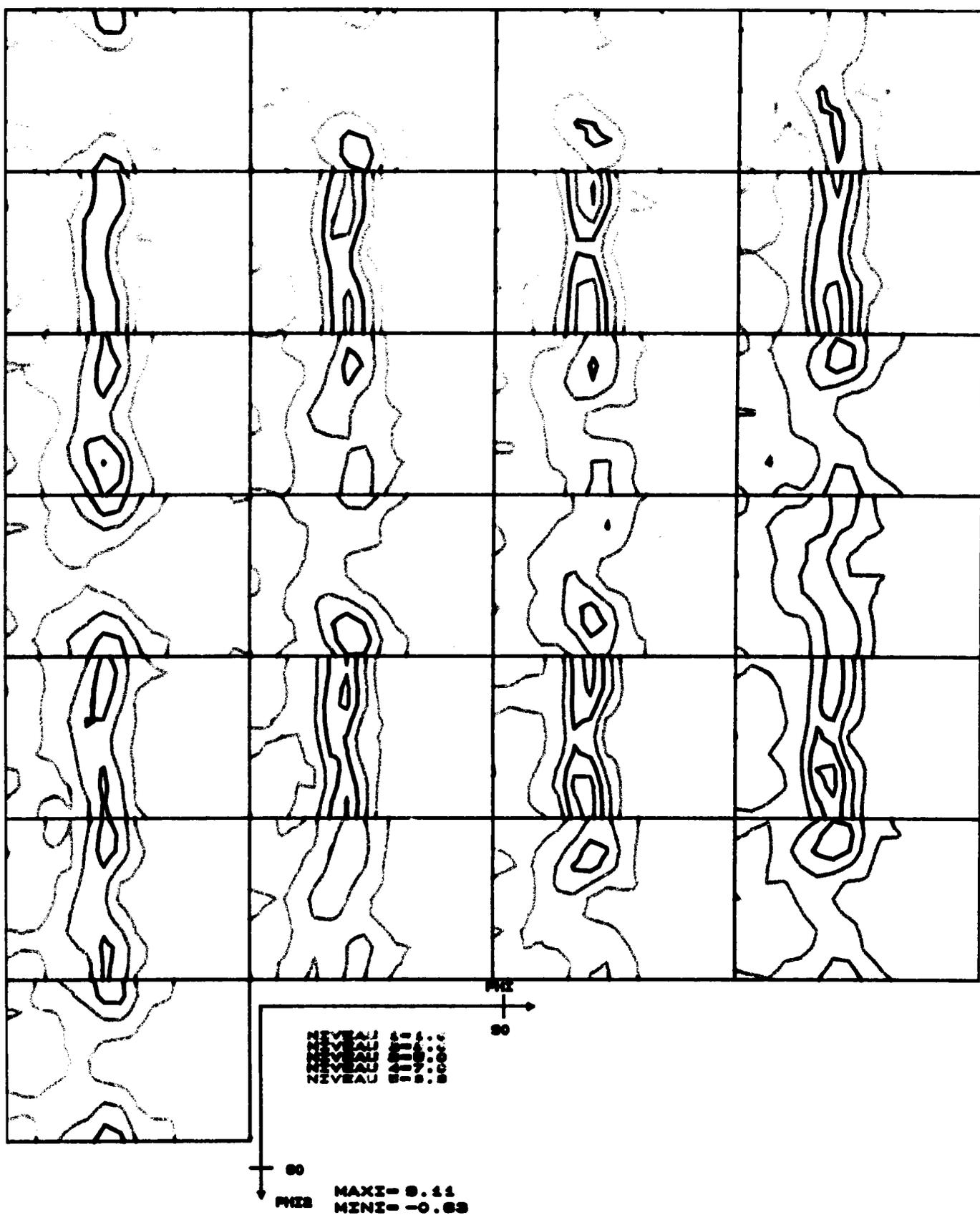


Figure 35 : Fonction de densité des orientations de C 0 10.

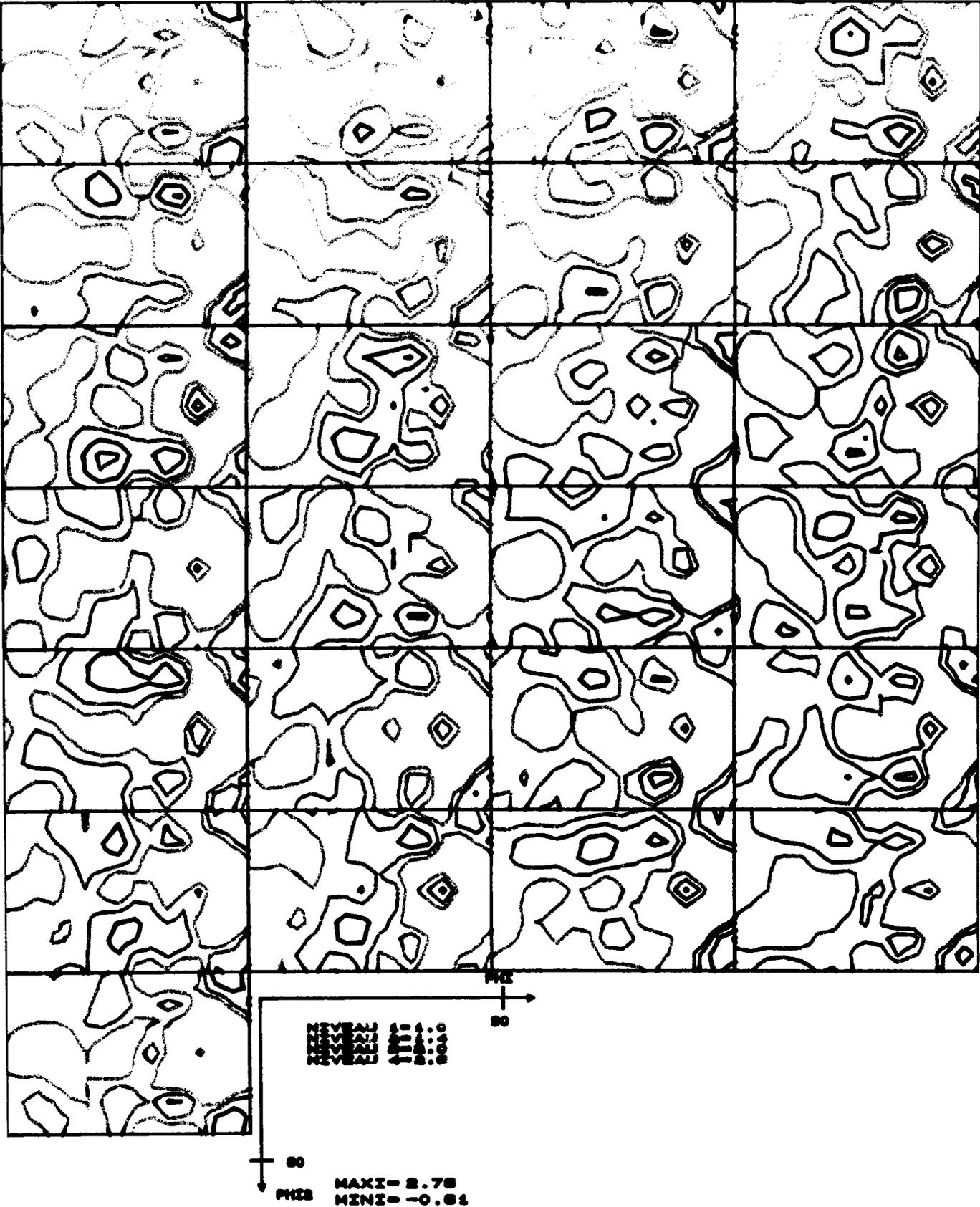


Figure 36 : Fonction de densité des orientations de E 1 2.

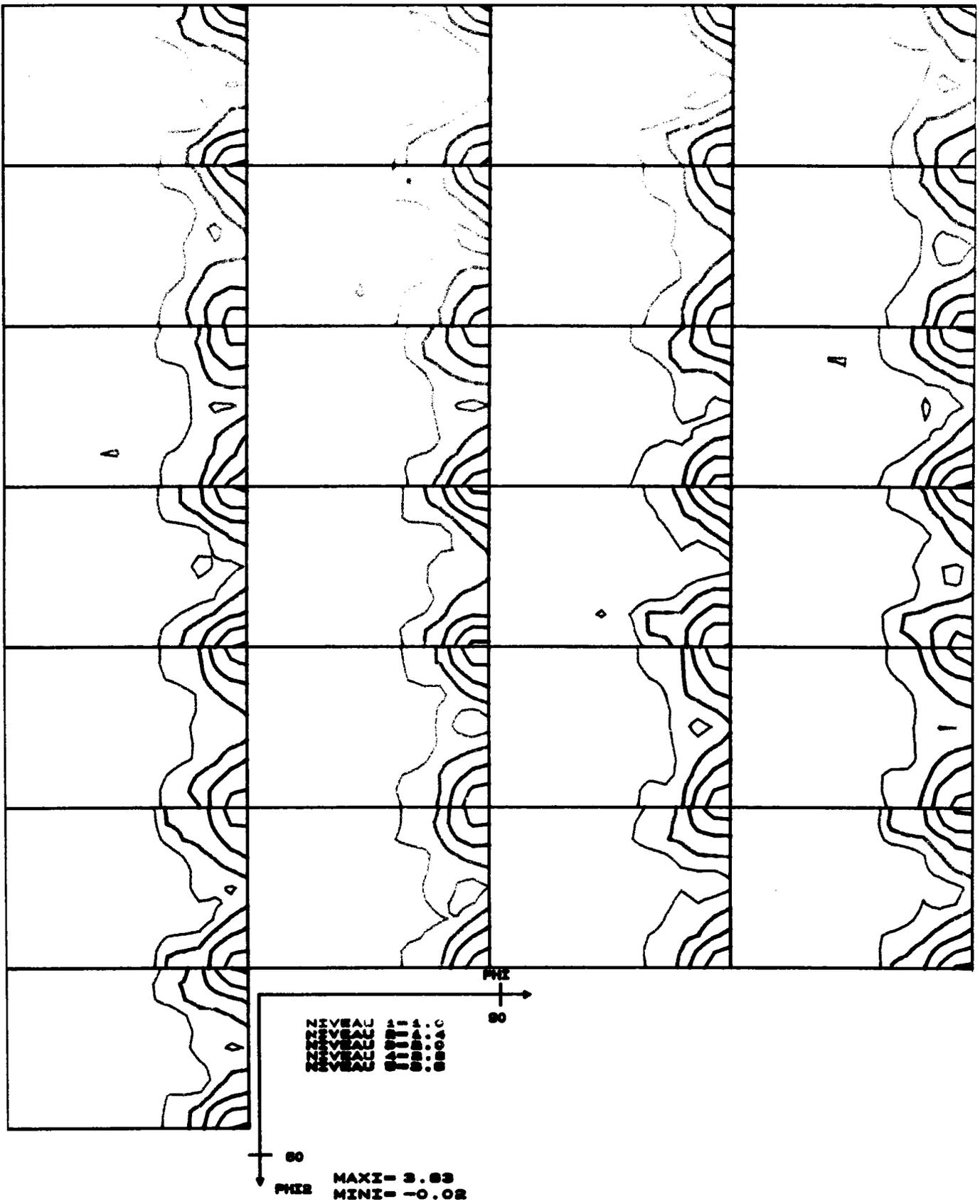


Figure 37 : Fonction de densité des orientations de E 1 10.

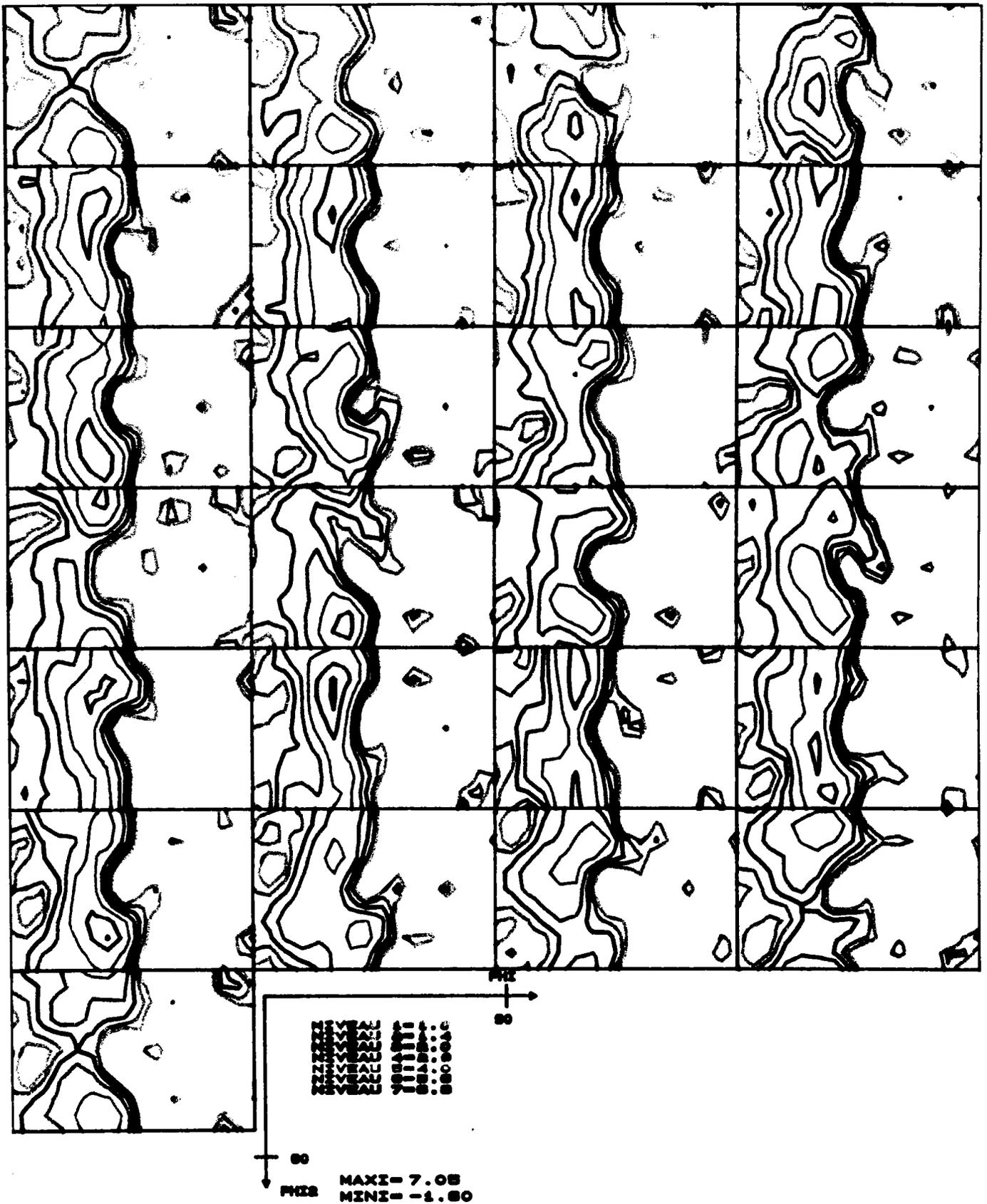


Figure 38 : Fonction de densité des orientations de E 0 2.

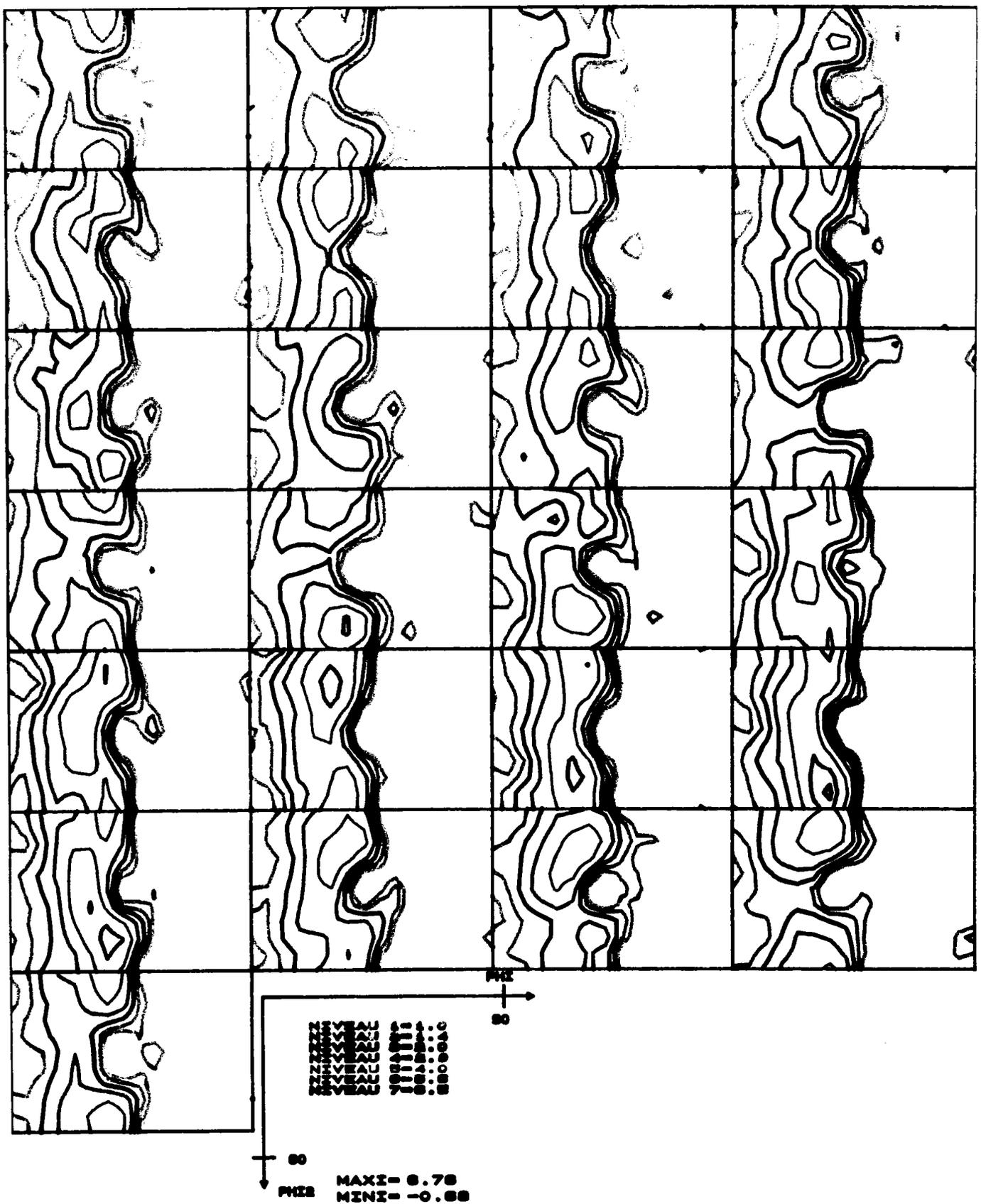


Figure 39 : Fonction de densité des orientations de E 0 10.

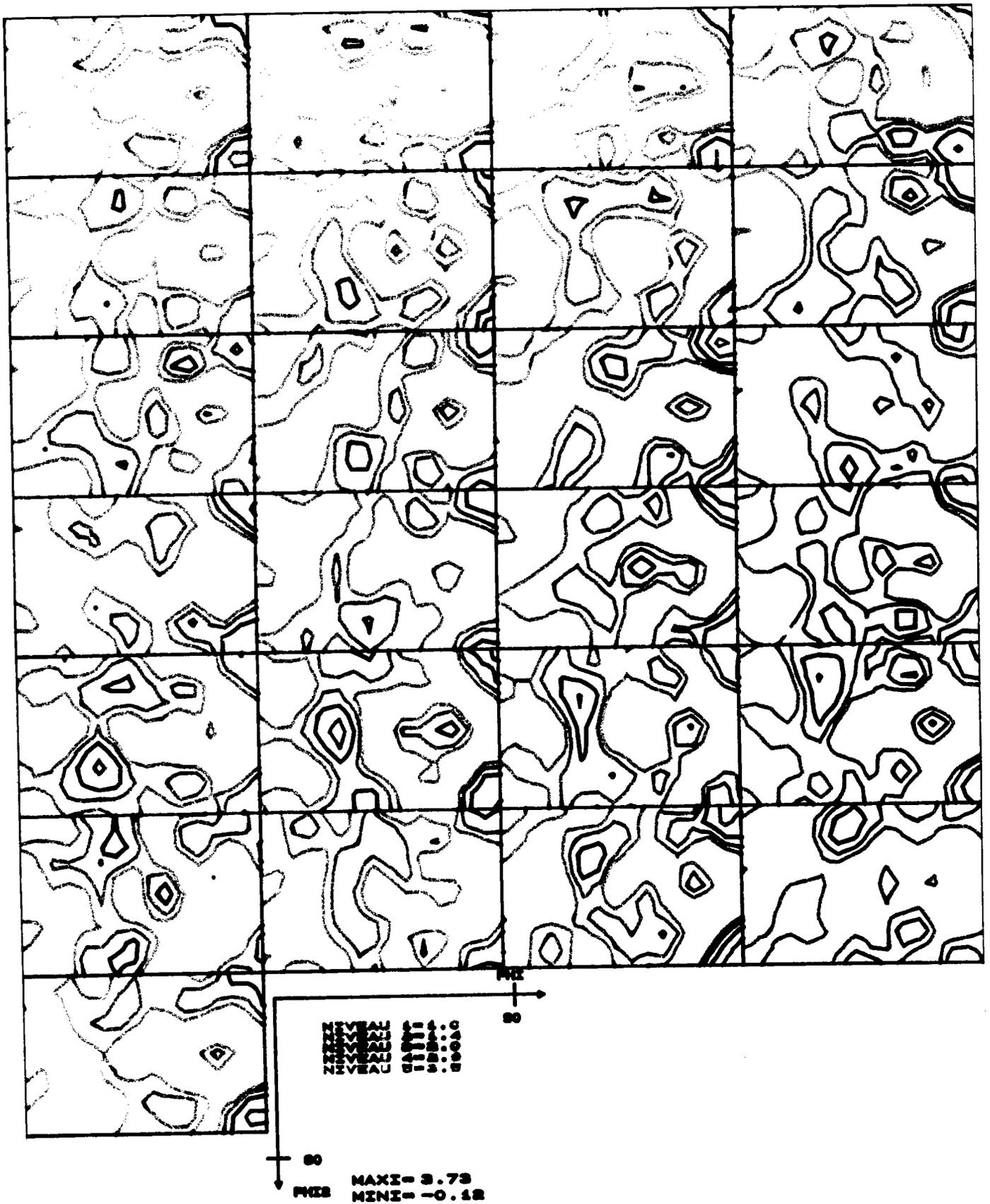


Figure 40 : Fonction de densité des orientations de F 1 2.

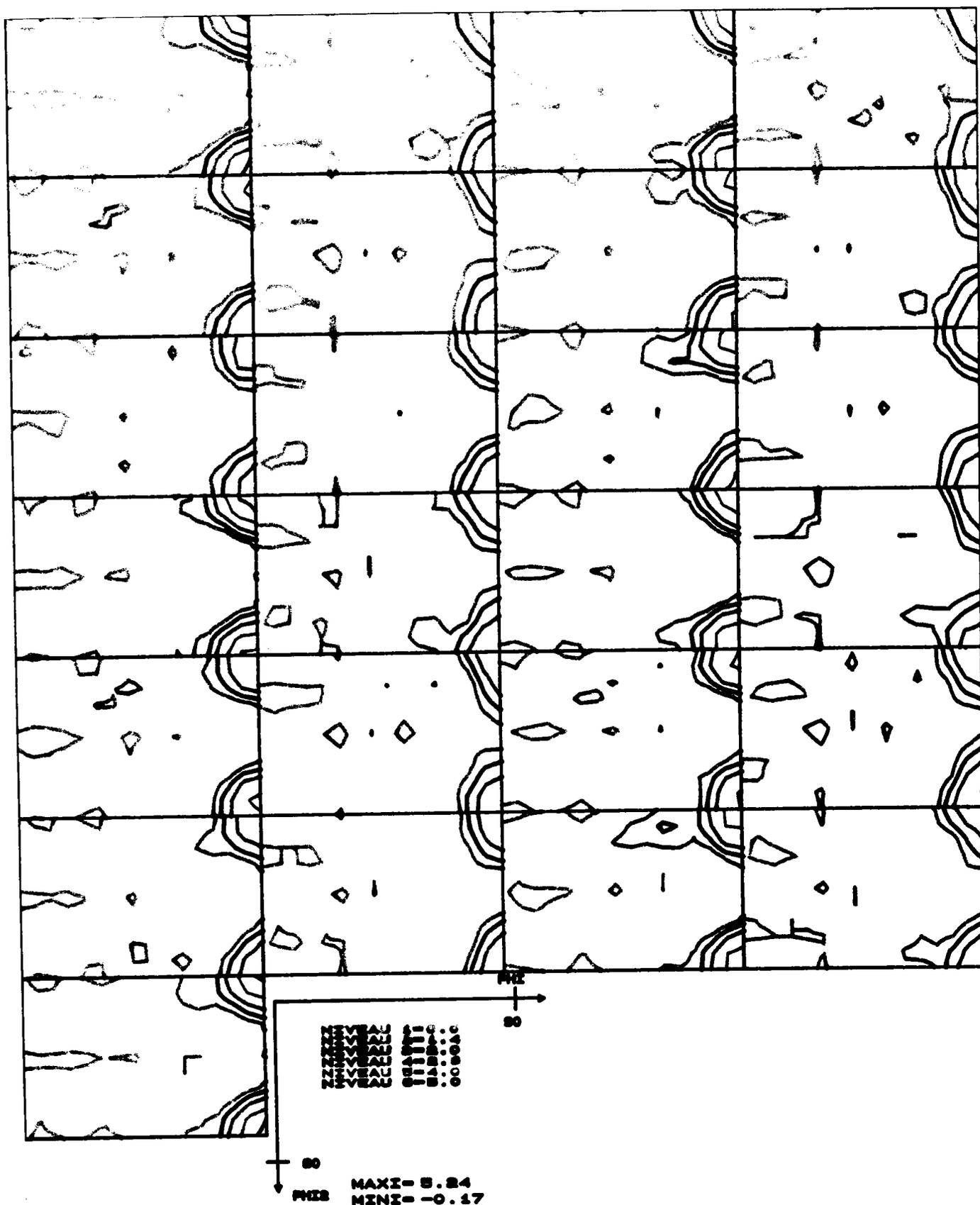


Figure 41 : Fonction de densité des orientations de F 1 10.

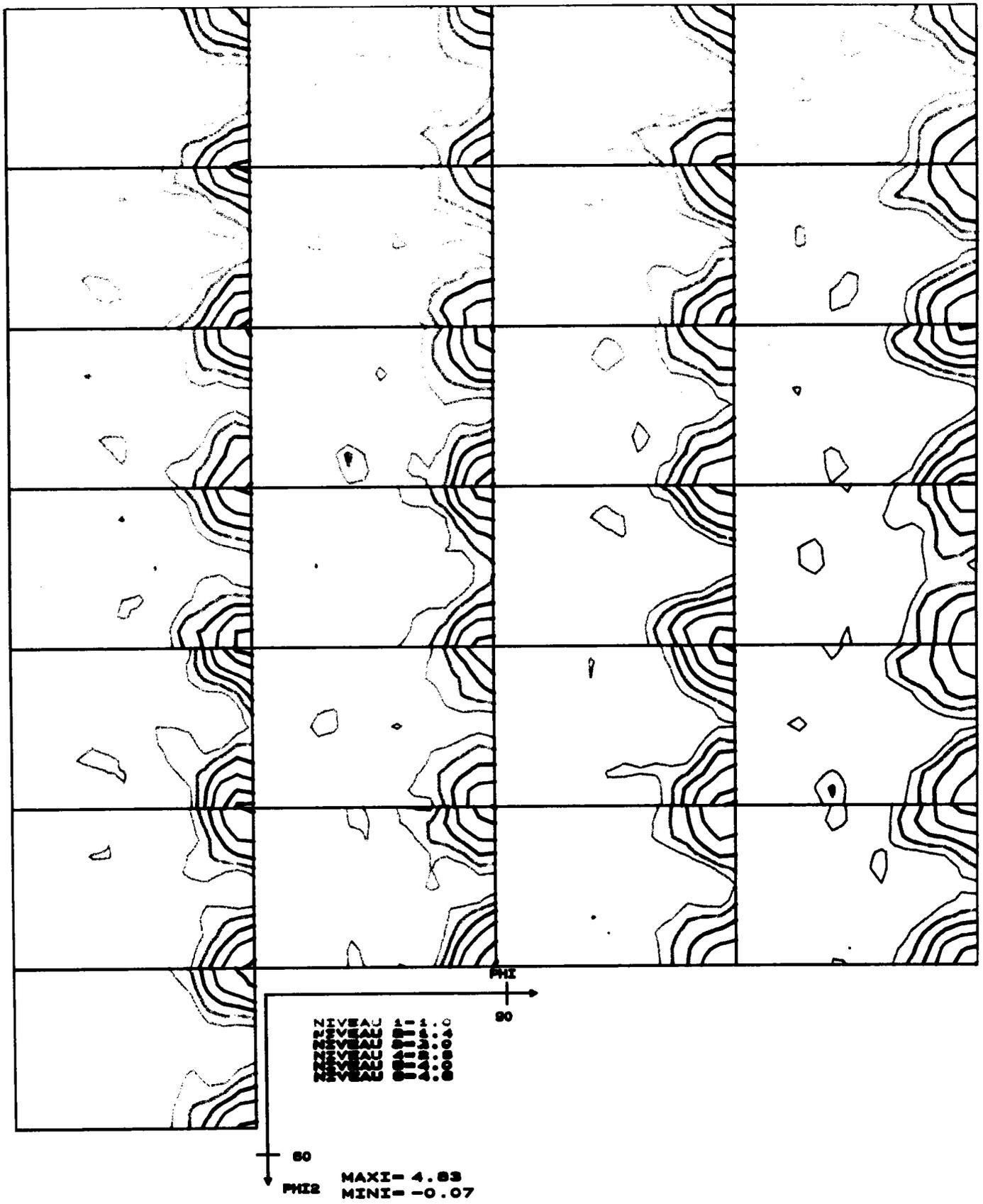


Figure 43 : Fonction de densité des orientations de B 1 10.

Nous pouvons déjà indiquer que nous recourrons plus tard à une représentation similaire à celle employée pour les substrats mais adaptée à nos fibres.

II - 2 - b - 1 Variations de la texture avec l'épaisseur.

Nous avons résumé les différents échantillons dans le dessin d'appréhender l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les orientations de celui-ci :

Epaisseur	B avec affineur	C avec affineur	C sans affineur	E avec affineur	E sans affineur	F avec affineur
2 µm	f1	f1 + f2 → f3	f2 f3	f1	f2 f3	f2 f1
10 µm	f1	f1	f2 f3	f1	f2 f3	f1

Tableau 7 : Orientations en fonction de l'épaisseur du revêtement.

Les notations f1, f2 et f3 indiquent les fibres présentes dans la texture du revêtement.

Avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement, certaines orientations du zinc semblent prendre le pas sur d'autres. Dans l'ensemble, les orientations des revêtements à 10 µm sont déjà présentes à 2 µm et au cours de la croissance de la couche, il se produit une sélection d'orientations prépondérantes par rapport à d'autres. Il n'y a pas de "création" d'orientations nouvelles lors de l'augmentation d'épaisseur du dépôt.

L'aspect dispersé des orientations pour les revêtements de 2 µm peut être dû conjointement à un effet de croissance épitaxique lors des premiers microns de métal et également, à la faible épaisseur qui induit beaucoup d'imprécisions dans les calculs. Avec les épaisseurs de 10 µm, le revêtement s'est développé suivant des modes préférentiels, simplifiant la texture par des mécanismes de sélection de variantes.

II - 2 - b - 2 Variations de texture en fonction de l'affineur de grains.

Affineur de grains	C 2 µm	C 10 µm	E 2 µm	E 10 µm	F 2 µm	F 10 µm	B 2 µm	B 10 µm
Sans	f2 f3	f2 f3	f2 f3	f2 f3				
Avec	f1 + f2 → f3	f1	f1	f1	f1 f2	f1	f1	f1

Tableau 8 : Orientation en fonction de la présence de l'affineur.

Le dosage de l'affineur était de 1 millilitre d'affineur pour 1 litre d'électrolyte. L'influence de l'affineur de grains ne se limite pas à bloquer la croissance de ceux-ci mais joue également un rôle primordial dans le choix

des orientations du revêtement. Sans affineur de grains, les orientations prépondérantes sont les fibres f2 et f3, qui ont les paramètres suivants :

$$\text{Fibre f2 : } \varphi_1 = \text{qcq} \quad \Phi = 35^\circ \quad \varphi_2 = 0^\circ$$

$$\text{Fibre f3 : } \varphi_1 = 90^\circ \quad \Phi = 35^\circ \quad \varphi_2 = \text{qcq}$$

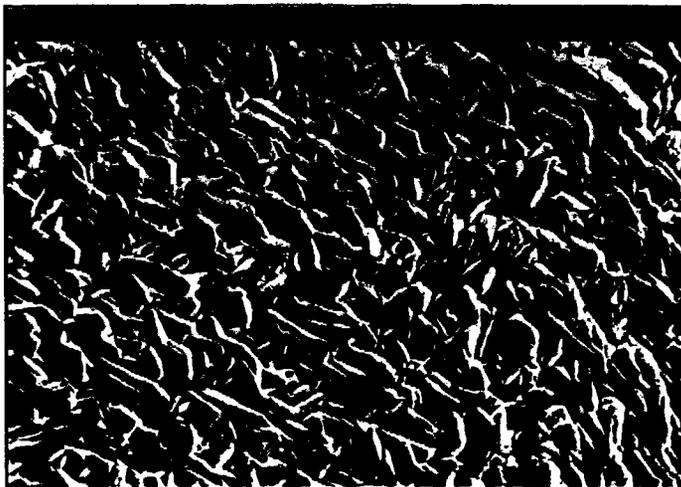
et les niveaux d'intensité sont généralement plus élevés puisqu'ils sont compris entre 6 et 10.

Dans le cas où, l'affineur est ajouté à l'électrolyte, c'est la fibre f1 qui se développe préférentiellement et plus nettement aux fortes épaisseurs.

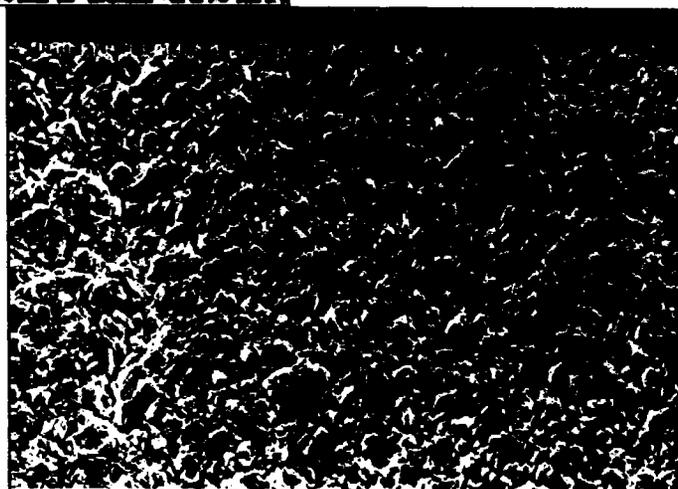
$$\text{Fibre f1 : } \varphi_1 = \text{qcq} \quad \Phi = 90^\circ \quad \varphi_2 = 0^\circ \text{ ou } 60^\circ$$

où les niveaux s'échelonnent de 3,4 à 5,5.

Nous avons réalisé des micrographies électroniques sur la face revêtue des échantillons afin de mettre en évidence la taille des cristaux du dépôt. En comparant le même substrat revêtu à $2 \mu\text{m}$ avec et sans affineur, la taille des cristaux de zinc déposés varie considérablement.



a) sans affineur



b) avec affineur

Figure 44 : Micrographies d'un échantillon revêtu de $2 \mu\text{m}$ (X 1000).

A grossissement 1000 sur l'échantillon non affiné, les dendrites sont en forme de paillettes allongées, alors que pour l'échantillon avec affineur, les cristaux sont plus compacts et de formes équi-axées.



a) sans affineur

b) avec affineur

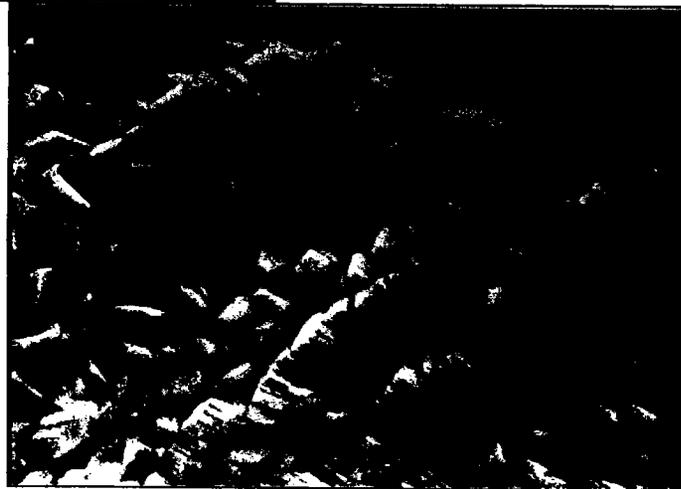


Figure 45 : Micrographies d'un échantillon revêtu de 10 μm (X 5000).

A grossissement 5000 sans affineur, les cristaux ont une forme enchevêtrée et font plus de 5 μm de longueur. Avec affineur, les cristaux semblent avoir une taille de 1 ou 2 μm , mais, là aussi, il est assez difficile d'en déterminer le contour.

La présence de l'affineur de grains joue donc un double rôle sur la croissance des dépôts électrolytiques : il limite la taille des cristaux de zinc déposés et il en détermine les orientations cristallographiques durant la croissance. Nous verrons par la suite que les textures produites sont en accord avec la relation d'épitaxie, mais que parmi les différentes orientations possibles pour le dépôt, seules certaines sont produites, en fonction de la présence d'affineur de grains.

II - 2 - b - 3 Variations de texture avec la rugosité.

Nous disposons de trois classes de rugosité sur les substrats : lisse, 5b et 7. La rugosité du substrat se transmet au revêtement car le dépôt couvre les pics et les vallées d'une manière uniforme, ce qui se trouve

d'ailleurs être une des particularités avantageuses des dépôts électrolytiques, en plus de l'épaisseur constante qu'ils confèrent aux dépôts et du bon aspect de surface /1/.

La codification de la rugosité imprimée par le train au cours du skin-pass est la suivante : (d'après /18/)

Finis	Rugosité Ra en μm	
	Valeurs minimales	Valeurs maximales
Fini F3	0,62	1,25
Fini F5	0,92	1,82
Fini LA6	1,00	1,75
Fini F7	2,50	3,50

Tableau 9 : Ecart de rugosité en fonction de la classe de finition.

La rugosité des revêtements est généralement plus élevée que celle des substrats. L'augmentation de l'épaisseur du dépôt cause également une hausse de la rugosité pour tous les types de dépôts /45 - 46, 18/, la densité de courant joue également un rôle sur la rugosité du revêtement, car, avec l'accroissement de la densité de courant, les valeurs de Ra s'accroissent /44/.

MARTIN /18/ a déterminé les paramètres de rugosité Ra et Rz pour des revêtements électrolytiques de la ligne pilote du Ledep, sur des substrats de rugosité différente. Celle-ci augmente avec l'épaisseur déposée de même que le nombre de pics par centimètre, dans des proportions relativement importantes (tableau ci-dessous).

Mesures de rugosité			
Finis	Ra	Rz	Nb. pics / cm
Finis 5			
Substrat	1,57	7,50	78
2 μm	1,64	8,55	77
5 μm	1,92	10,2	106
10 μm	2,01	11,47	125
20 μm	2,34	13,44	171
Finis 7			
Substrat	1,74	9,76	95
2 μm	1,94	10,49	101
5 μm	1,80	10,48	145
10 μm	2,43	13,99	147
20 μm	2,89	16,77	146

Tableau 10 : Mesures de rugosité sur des revêtements pilote du Ledep.

Rappels :

Ra suivant la norme DIN 4768, est la moyenne arithmétique de toutes les valeurs du profil de rugosité R sur la longueur L_m :

$$Ra = \frac{1}{L_m} \int_{x=0}^{x=L_m} |y| dx$$

Rz suivant la norme DIN 4768 est la moyenne des profondeurs de rugosité de 5 zones d'évaluation successives de longueur L_e :

$$Rz = \frac{1}{5} (R_{T1} + R_{T2} + R_{T3} + R_{T4} + R_{T5})$$

Nous avons effectué des mesures de rugosité sur nos échantillons à la fois sur le substrat et sur les revêtements. Les mesures, effectuées sur un micro-rugosimètre Hommel Tester type T 1000, sont rapportées dans le tableau ci-dessous ainsi que la différence entre les rugosités Ra du revêtement et du substrat. Les écarts entre échantillons de même épaisseur ont été moyennés et rapportés sous le tableau des mesures.

La rugosité des substrats revêtus sur la ligne pilote va en augmentant à partir du fini lisse C, jusqu'au fini 7 des échantillons F, ce dernier possédant une valeur légèrement inférieure à la limite basse de la rugosité visée. L'échantillon de tôle électrique B, possède un excellent état de surface, confirmé par les examens microscopiques (présentés au § II - 3 - d).

Les échantillons Solcar de production industrielle possèdent des rugosités similaires dont les valeurs sont au voisinage de la qualité F5. L'échantillon Hoesch possède une rugosité légèrement inférieure, alors que celui de Beautor se rapproche plus d'une finition F3.

	Substrats				Dépôts				d Ra
	Ra	Rz	Rm	Rp	Ra	Rz	Rm	Rp	
H 1418	1,94	11,22	15,74	6,08	2,30	12,88	16,66	8,24	0,36
H 1545	1,75	9,49	11,50	4,78	1,74	9,78	10,90	4,70	-0,01
H 799	1,41	7,28	9,44	5,26	1,48	7,21	8,28	4,06	0,07
H 2404	1,42	7,67	9,34	4,40	1,91	11,41	13,16	6,76	0,49
5994 A	1,51	7,29	8,86	5,24	2,18	12,20	13,84	7,58	0,67
Hoesch	1,32	7,32	9,84	4,08	1,46	8,26	10,40	5,94	0,14
Beautor	1,12	6,28	6,52	3,24	1,42	8,11	10,32	4,52	0,30
B 0 2	0,37	3,35	4,60	1,54	0,37	3,20	3,66	1,28	0,00
B 1 2	0,37	3,35	4,60	1,54	0,40	3,68	5,14	2,20	0,03
B 0 10	0,37	3,35	4,60	1,54	0,57	4,44	5,38	2,58	0,20
B 1 10	0,37	3,35	4,60	1,54	0,57	4,03	7,46	4,56	0,20
C 0 2	0,65	4,16	5,02	1,98	1,02	6,90	7,40	3,38	0,37
C 1 2	0,65	4,16	5,02	1,98	1,04	6,33	7,10	3,74	0,39
C 0 5	0,65	4,16	5,02	1,98	1,19	7,62	9,20	3,60	0,54
C 0 10	0,65	4,16	5,02	1,98	0,86	6,92	7,98	4,54	0,21
C 1 10	0,65	4,16	5,02	1,98	0,86	5,98	8,26	3,64	0,21
E 0 2	0,97	5,62	6,70	4,04	1,18	6,70	8,82	3,24	0,21
E 1 2	0,97	5,62	6,70	4,04	1,27	6,66	9,16	3,98	0,30
E 0 5	0,97	5,62	6,70	4,04	1,14	6,31	7,28	3,92	0,17
E 1 5	0,97	5,62	6,70	4,04	1,07	6,40	8,08	4,88	0,10
E 0 10	0,97	5,62	6,70	4,04	1,46	8,39	10,34	6,32	0,49
E 1 10	0,97	5,62	6,70	4,04	1,22	7,46	8,64	5,52	0,25
F 0 2	1,90	10,54	12,32	5,54	2,04	10,66	13,36	6,56	0,14
F 1 2	1,90	10,54	12,32	5,54	2,06	11,92	16,30	7,52	0,16
F 0 10	1,90	10,54	12,32	5,54	2,77	16,18	17,64	7,86	0,87
F 1 10	1,90	10,54	12,32	5,54	2,48	13,97	14,96	7,12	0,58
Thyssen					1,09	6,13	6,78	3,56	
Voest-Alpine					1,02	6,48	9,42	5,42	
			Lt	4,8	Lc	0,8			
			Ecart	2μ	0,20	5μ	0,27	10μ	0,36

Tableau 11 : Ecart de rugosité entre substrats et revêtements.

Les échantillons Thyssen et Voest-Alpine étant des revêtements double face, nous n'avons pas pu mesurer les rugosités des substrats.

Nous avons intégré aux mesures de rugosité des échantillons revêtus de 5 μm de zinc réalisés sur la ligne pilote dont nous disposons. On note bien une progression de l'écart de rugosité entre substrat et revêtement lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, ceci étant illustré par la courbe ci-dessous.

La présence ou non d'affineur de grains ne semble pas jouer un rôle sur les différentes valeurs mesurées.

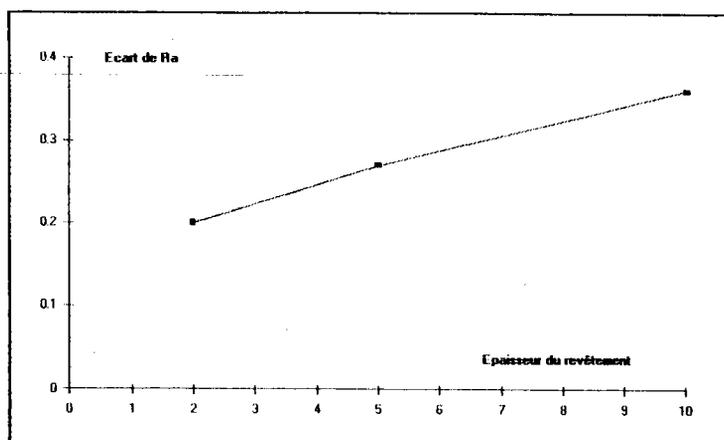


Figure 46 : Augmentation de la rugosité en fonction de l'épaisseur déposée.

La rugosité joue un rôle majeur sur la qualité de la surface revêtue et sur la brillance de la tôle après application de la gamme de peinture.

En effet, une bonne brillance nécessite un Ra faible ainsi qu'un nombre de pics élevé produisant des motifs peu profonds et petits, qui seront facilement masqués par la peinture : lorsque Ra augmente, la brillance diminue ///. Deux critères permettent de juger de la qualité de réflexion d'une surface :

- la profondeur (D.O.I.), qui se caractérise par la restitution plus ou moins nette d'une image extérieure. A cet effet, on dispose une mire comportant des motifs à plusieurs échelles, des octogones rayés ou des C suivant le test, éclairée par une source lumineuse. L'indice de profondeur correspond à la taille minimale des motifs encore discernables dans leur intégralité. La profondeur est liée essentiellement aux micro-déformations de la surface, donc à la rugosité. Un indice D.O.I. de 100 correspond à l'indice du verre noir, 90 aux gammes 4 couches, 80 aux hauts de gamme, 75 aux bas de gamme.

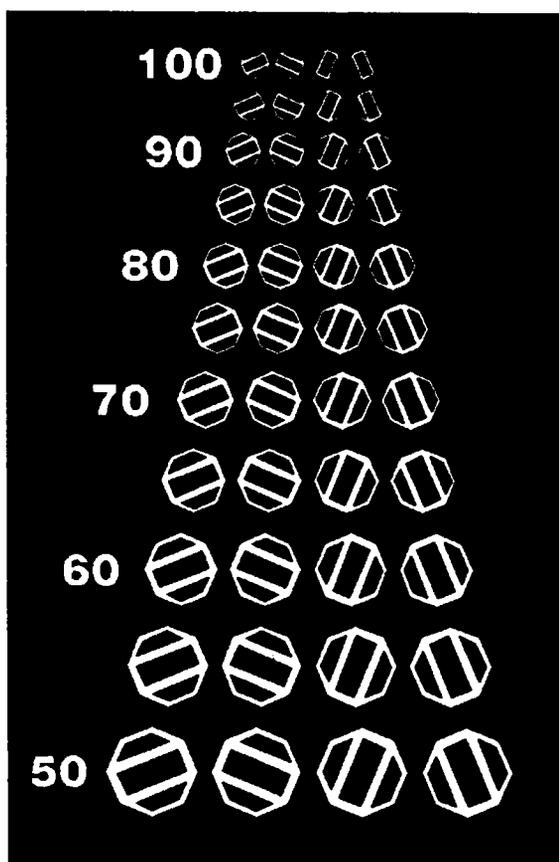


Figure 47 : Mire D.O.I.

- La tension qui caractérise la planéité de la surface : une bonne tension correspond à une surface plane, une mauvaise à une "peau d'orange". Ce sont des déformations de macro-rugosité ondulatoire dont la périodicité varie de 500 μm à 2 mm. Une surface plane correspond à un indice de 20, une gamme 4 couches avec une rugosité inférieure à 1,2 μm à un indice de 19, un haut de gamme 18, un bas de gamme 16.

A l'inverse du peintre, l'emboutisseur préfère une rugosité plus importante avec des pics espacés permettant l'écoulement du lubrifiant et le passage des particules de métal durant l'emboutissage. La rugosité joue un rôle important et la texture cristallographique est reliée à certains des paramètres qui ont une influence sur la rugosité comme la densité de courant /44/.

Finis	2 μm avec affineur	2 μm sans affineur	10 μm avec affineur	10 μm sans affineur
Lisse C	f1 (4,17) + f2 \rightarrow f3	f2 (10,5) f3	f1 (4,85)	f2 (9,17) f3
5b E	f1 (3,39)	f2 f3 (7,61)	f1 (3,83)	f2 (6,91) f3
7 F	f2 f1 (3,71)		f1 (5,66)	

Tableau 12: Orientations en fonction de la rugosité.

L'augmentation de la rugosité ne modifie pas les orientations du revêtement et ne semble avoir d'effet que sur les maxima des intensités ; en effet, plus la rugosité est élevée, moins le maximum des intensités du zinc est élevé. Cependant, pour se livrer à une comparaison sur les valeurs numériques des F.D.O., il faut prendre en compte l'intensité du substrat. C'est pourquoi, nous avons effectué un rapport entre les intensités de la fibre principale du substrat et les intensités des fibres principales des revêtements.

Pour les substrats, la fibre principale est toujours la fibre {111} ; par contre, pour les revêtements, nous avons choisi la fibre la plus représentative de l'échantillon, c'est-à-dire, la fibre f1 pour les échantillons avec affineur, la fibre f2 pour ceux sans adjonction d'affineur.

Le tableau suivant donne la valeur moyenne des fibres pour les substrats et les revêtements ainsi que les rapports d'intensités :

Substrats					Revêtements									
C12	C110	E12	E110	F12	C02	E02	C010	E010	C12	E12	F12	C110	E110	F110
6,32	6,38	4,40	5,95	5,44	9,07	6,79	5,84	5,10	3,51	2,73	2,86	4,32	3,47	4,63
Rapports fer / zinc					0,70	0,65	1,08	0,86	1,80	1,61	1,90	1,46	1,27	1,17

Tableau 13 : Valeurs moyennes des fibres.

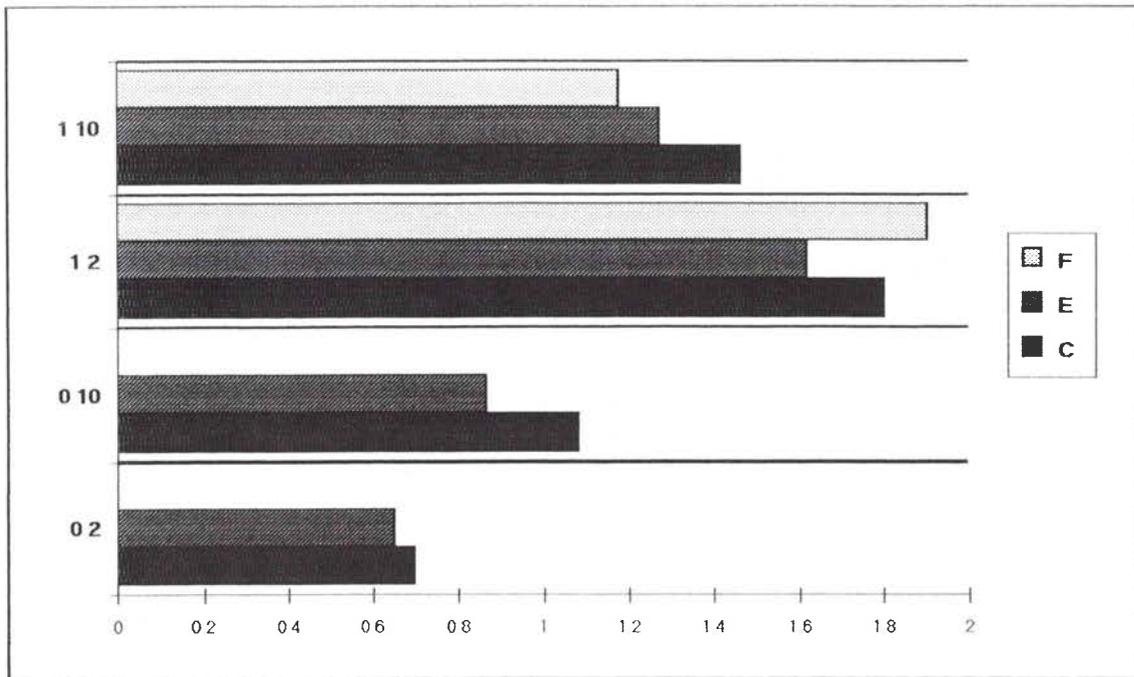


Figure 48 : Variations des rapports d'intensités zinc/fer en fonction de la rugosité du substrat.

Nous avons utilisé les valeurs des intensités correspondant aux substrats C 1 2 et E 1 2 pour calculer le tableau et tracer la figure ci-dessus.

Il apparaît que la rugosité du substrat n'a pratiquement aucune influence sur les orientations des revêtements en comparaison du rôle joué par d'autres paramètres sur les orientations tels que l'affineur de grains.

II - 2 - b - 4 Textures de revêtements de diverses provenances.

Plusieurs interrogations se sont faites jour au sujet des textures dans les revêtements électrolytiques de zinc pur, tout d'abord en termes de représentativité de la ligne pilote par rapport à la ligne d'électrozingage Elsa. Nous avons vu que l'orientation du zinc est soumise au mode opératoire et aux conditions de dépôt. Ces dernières années furent fertiles en études portant sur la compréhension des phénomènes mis en jeu par les dépôts électrolytiques de zinc et sur l'influence des paramètres de fabrication sur les orientations cristallographiques des revêtements. Le corollaire à ces études étant l'analyse du comportement du revêtement vis-à-vis de sa texture, ceci amène tout naturellement à se poser la question du positionnement des produits Sollac par rapport à la concurrence.

VLAD rapporte que des aciers revêtus de zinc par voie électrolytique possèdent des orientations $\langle 1120 \rangle$ et $\langle 11\bar{2}2 \rangle$, d'autres des orientations, où les plans sont inclinés à 75° , d'autres, enfin, des orientations $(10\bar{1}2)$ et (0001) sans toutefois que soient précisées les conditions opératoires, ni la nature de l'électrolyte /33/. TAKECHI /24/ rapporte ces mêmes conclusions et fait mention de la relation d'épitaxie existant entre l'acier et le zinc sur laquelle nous reviendrons en détails par la suite.

Beaucoup de paramètres d'élaboration des dépôts sont susceptibles d'influencer les textures cristallographiques et la microstructure. Ainsi, ROBERTS, GUZZETTA et LIN /47/, au cours d'une étude sur les cellules électrolytiques, ont produit des revêtements faiblement rugueux en utilisant une circulation d'électrolyte à haute vitesse et à température élevée (60 à 70°C) mais à densité de courant faible (50 à 100 A/dm²). SAGYAMA, KAWALE et WATANABE ont montré que pour des revêtements réalisés en milieu chlorure, lorsque le coefficient de transfert de masse, k_d , diminue, les orientations varient de (0002) vers (10 $\bar{1}$ 1). De plus, sous faible densité de courant, les cristaux ont tendance à grossir /44/. La pureté du bain et sa teneur en certains éléments peut conduire, sous certaines conditions, à des changements de texture. AULT et FRAZIER ont mené une étude sur des revêtements de laboratoire en milieu sulfate et sous très faible densité de courant (400 A/m²) /48/. Ainsi, une solution très pure, ne contenant pas de plomb, produit des orientations de zinc du type aléatoire. L'ajout de plomb dans la teneur de 1 milligramme par litre d'électrolyte suffit à créer des orientations du type (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3) et (10 $\bar{1}$ 4). Des ajouts plus importants de plomb causent l'apparition de plans (0002) parallèles à la surface. Le cuivre est responsable de la création de dépôts exhibant des plans (11 $\bar{2}$ 4), tout comme le nickel qui, à plus forte dose, conduit à des plans (21 $\bar{3}$ 1), (10 $\bar{1}$ 5) et (10 $\bar{1}$ 2). Le cobalt joue également un rôle ainsi que l'antimoine, qui a de plus un effet désastreux sur le rendement cathodique.

La forme du courant influence la microstructure des revêtements et peut même causer la suppression des dendrites et une atténuation de la rugosité /49, 50/.

Pour nous permettre de positionner les revêtements issus de la ligne pilote avec ceux produits sur différentes lignes industrielles, nous avons mesuré plusieurs échantillons de provenances diverses.

Parmi ceux-ci, nous avons des échantillons de Solcar de production, prélevés en 1987 et 1988. L'un de ceux-ci fût réalisé sans adjonction d'affineur de grains et tous sont des revêtements simples faces. Nous disposons également d'un certain nombre d'échantillons de la concurrence. Tous ces échantillons sont indiqués dans le tableau suivant avec leurs particularités :

Echantillon	Provenance	Remarques
H 799	Solcar	Avec affineur, 10 μm .
H 1418	Solcar	Avec affineur, 10 μm .
H 1545	Solcar	Avec affineur, 5,9 μm .
H 2404	Solcar	Substrat Solder avec Niobium, 10 μm .
5994 A	Solcar	Réalisé sans affineur, 10 μm .
C 3767	Beator	Ligne bain chlorure similaire à Elsa, 10 μm .
Voest-Alpine	Voest-Alpine	Double face, 10 μm .
Hoesch	Hoesch	Double face, 10 μm .
Thyssen	Thyssen	Ligne bain sulfate, électrodes non consommables, double face, 10 μm .

Tableau 14 : Echantillons de provenances diverses.

En ce qui concerne les textures des substrats, aucune surprise puisque ce sont toujours des plans (111) orientés parallèlement à la surface de la tôle. Les niveaux maxima de la F.D.O. varient de 5,1 à 6,8 suivant les provenances. Du point de vue orientations, il s'agit donc d'échantillons similaires à ceux déjà observés et nous ne nous étendrons pas plus sur les différences minimales qui peuvent exister.

En ce qui concerne les revêtements, nous retrouvons les orientations déjà rencontrées sur les échantillons revêtus sur la ligne pilote. Il s'agit des textures de fibre que nous avons identifiées alors. S'ajoutent néanmoins pour quelques échantillons des orientations spécifiques.

Concernant les revêtements du type Solcar avec adjonction d'affineur, nous obtenons les résultats suivants :

- H 799 : principalement une fibre à $\Phi = 56^\circ$ à laquelle s'ajoute la fibre f1 à $\Phi = 90^\circ$. L'intensité maximale se situe à 4,22.
- H 1418 : texture composée d'une fibre à $\Phi = 90^\circ$ et $\varphi_2 = 0^\circ$, le long de φ_1 , avec un maximum relatif de 3,93, qui n'est pas sans rappeler le type de textures obtenues sur la ligne pilote pour des revêtements de 10 μm avec affineur de grain.
- H 1545 : c'est un revêtement de 5,9 μm seulement dont la texture est complexe puisque nous y trouvons à la fois les orientations de la fibre à $\Phi = 90^\circ$ (f1), celles à 35° (f2) et la fibre f3 qui traverse la case $\varphi_1 = 90^\circ$ à $\Phi = 32^\circ$.
- H 2404 : nous retrouvons principalement la fibre f1 à $\Phi = 90^\circ$ avec un maximum de 4,20, mais également une autre fibre possédant un angle Φ de 60° proche de celle signalée sur l'échantillon H 799.

Un seul revêtement industriel sans affineur nous est parvenu, le 5994 A, et il est frappant de constater à quel point la texture de ce revêtement est proche de celles des échantillons sans affineur issus de la ligne pilote, aussi bien pour la position des maxima que pour l'intensité se situant aux alentours de 10.

La firme Beautor produit des revêtements proches de ceux de Sollac au sens de l'identité des deux processus de fabrication. La texture produite est une fibre à $\Phi = 54^\circ$ sur φ_1 , avec un maximum de 5,0 semblable à celle observée sur l'échantillon Sollac H 2404.

Voest-Alpine est un producteur de tôles électrozinguées autrichien, la texture de son revêtement ne diffère un peu de celle du Solcar car outre la fibre f1 à $\Phi = 90^\circ$, on y trouve une fibre à $\Phi = 25^\circ$ et $\varphi_1 = 30^\circ$ avec un renforcement aux alentours de la position de la fibre f3.

Hoesch produit également des revêtements électrozingués, celui que nous avons mesuré possède une texture qui ressemble à celle de Voest-Alpine, à savoir une fibre $\Phi = 90^\circ$. Nous avons ici également l'apparition de la fibre à $\Phi = 25^\circ$ et $\varphi_2 = 30^\circ$.

Pour finir, nous avons mesuré un échantillon Thyssen, issu d'une autre technologie, puisque utilisant un bain sulfate avec des électrodes non consommables en plomb. La texture diffère totalement de celles précédemment rencontrées car il s'agit de plans (0002) parallèles à la surface de la tôle ($\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$, $\Phi = 0^\circ$). Ce type d'orientations a déjà été observé dans des dépôts électrolytiques commerciaux de zinc pur réalisés à un pH de 1.5 en bains sulfates contenant 150 g/l de zinc /15, 71/.

La comparaison des différentes textures de revêtement revient en définitive à comparer les intensités relatives suivant des points particuliers des fonctions de densité des orientations, à l'image de ce que nous avons indiqué pour comparer les textures des substrats. Nous avons choisi de représenter les textures en suivant les profils des fibres rencontrées dans les revêtements, à savoir :

1	$\varphi_1 = 0 \text{ à } 360^\circ$	$\Phi = 90^\circ$	$\varphi_2 = 0^\circ$
2	$\varphi_1 = 0 \text{ à } 360^\circ$	$\Phi = 35^\circ$	$\varphi_2 = 0^\circ$
3	$\varphi_1 = 90^\circ$	$\Phi = 35^\circ$	$\varphi_2 = 0 \text{ à } 60^\circ$ ³
4	$\varphi_1 = 90^\circ$	$\Phi = 0 \text{ à } 90^\circ$	$\varphi_2 = 0^\circ$ ⁴

Cette représentation pour les différents échantillons suit un tableau récapitulatif des textures et les tracés des fonctions de densité des orientations.

La comparaison entre les échantillons issus de la ligne pilote et ceux revêtus dans les mêmes conditions opératoires de conditions de courant, de vitesse et d'électrolyte sur Elsa, montre une différence entre les orientations obtenues. Sur la ligne pilote, les orientations sont toujours à $\Phi = 90$ degrés, correspondant à des plans (11 $\bar{2}$ 0) parallèles à la surface

³ Sur quelques échantillons, cette fibre se retrouve décalée de 180° sur φ_1 , soit à $\varphi_1 = 270^\circ$. Nous avons alors utilisé les valeurs suivant cet axe.

⁴ Cette case à $\varphi_1 = 90^\circ$ permet de rendre compte de la position exacte de la fibre 3, lorsqu'elle existe, car celle ci peut se situer sur quelques degrés suivant Φ . Cette coupe permet également de visualiser la contribution des plans (0002) puisqu'à $\Phi = 0^\circ$, la somme de φ_1 et φ_2 est constante.

alors que sur Elsa, les orientations sont constituées de cette fibre augmentée d'autres orientations où le plan basal (0002) est incliné d'un angle allant de 35 à 60 degrés. En revanche, les échantillons réalisés sans affineur de grains sur la ligne pilote et sur Elsa montrent exactement les mêmes orientations. Les différences observées pour les échantillons réalisés avec affineur de grains proviennent vraisemblablement de fluctuations dans la concentration en affineur de grains.

Les échantillons de provenance industrielle peuvent être divisés en deux familles, l'une ne comptant qu'un seul représentant, l'échantillon Thyssen qui possède des orientations basales ; l'autre à laquelle appartiennent tous les autres échantillons, et qui se caractérise par des orientations correspondant, comme nous le verrons par la suite, à la relation d'épitaxie entre l'acier et le zinc.

Echantillon	Maxi	Mini	Remarques
H 799	4,22	-0,88	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 56^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + intensification au niveau de la case $\varphi_1 = 90^\circ$ + fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
H 1418	3,93	-0,32	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
H 1545	4,80	-0,63	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 40^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + intensification à $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
H 2404	4,20	-0,37	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 58^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
5994 A	10,06	-1,03	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 30^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$
C 3767	5,00	-1,00	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 54^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$
Voest-Alpine	4,19	-0,57	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 24^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$ + fibre $\varphi_1 = 270^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$
Hoesch	4,04	-0,66	Fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$ + fibre $\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 24^\circ$, $\varphi_2 = 30^\circ$ + fibre $\varphi_1 = 270^\circ$, $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$
Thyssen	19,59	-1,44	$\varphi_1 = \text{qcq.}$, $\Phi = 0^\circ$, $\varphi_2 = \text{qcq.}$, plans (0002) // à la surface.

Tableau 15 : Textures des revêtements commerciaux de diverses provenances.

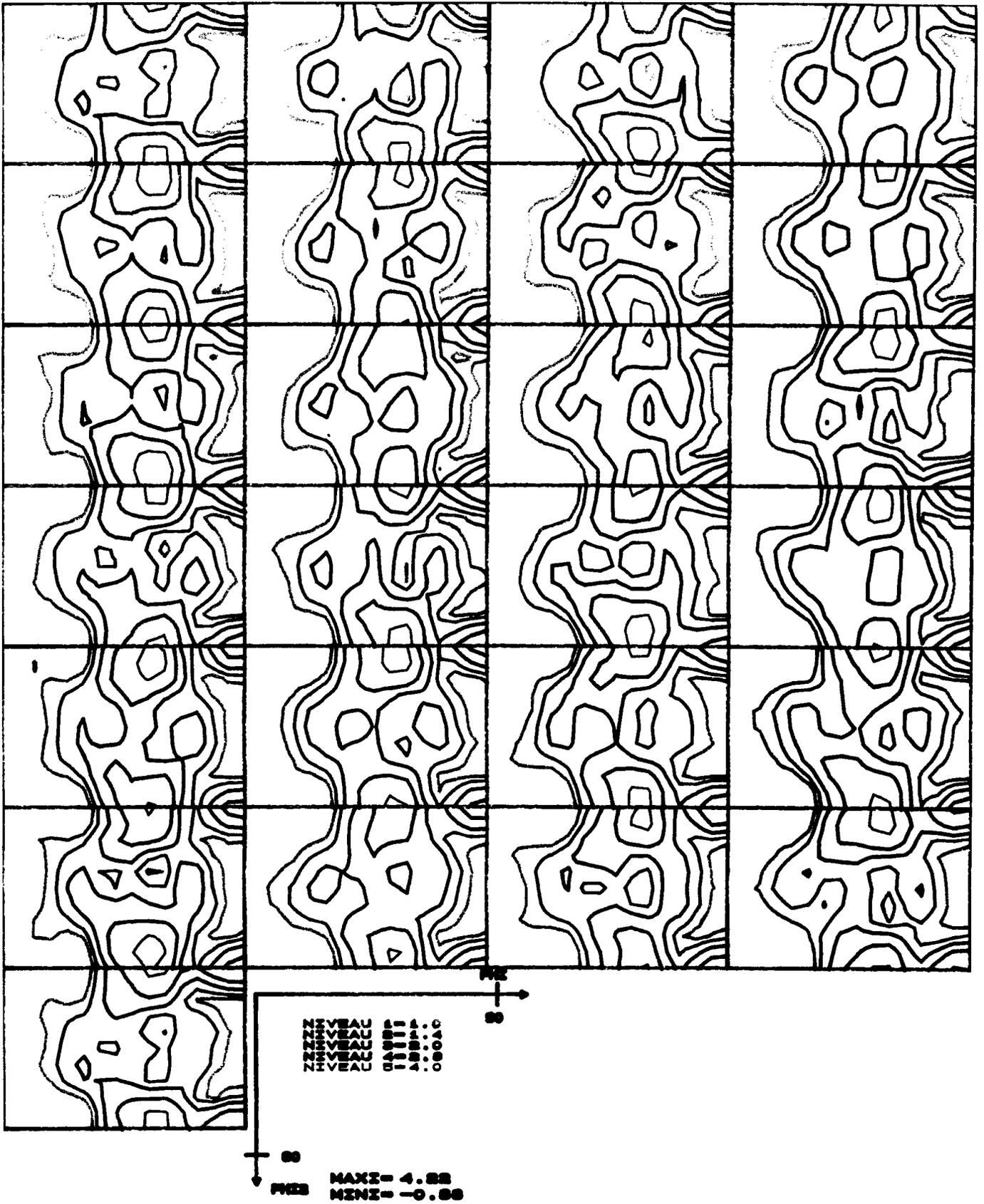


Figure 49 : Fonction de densité des orientations du zinc H 799.

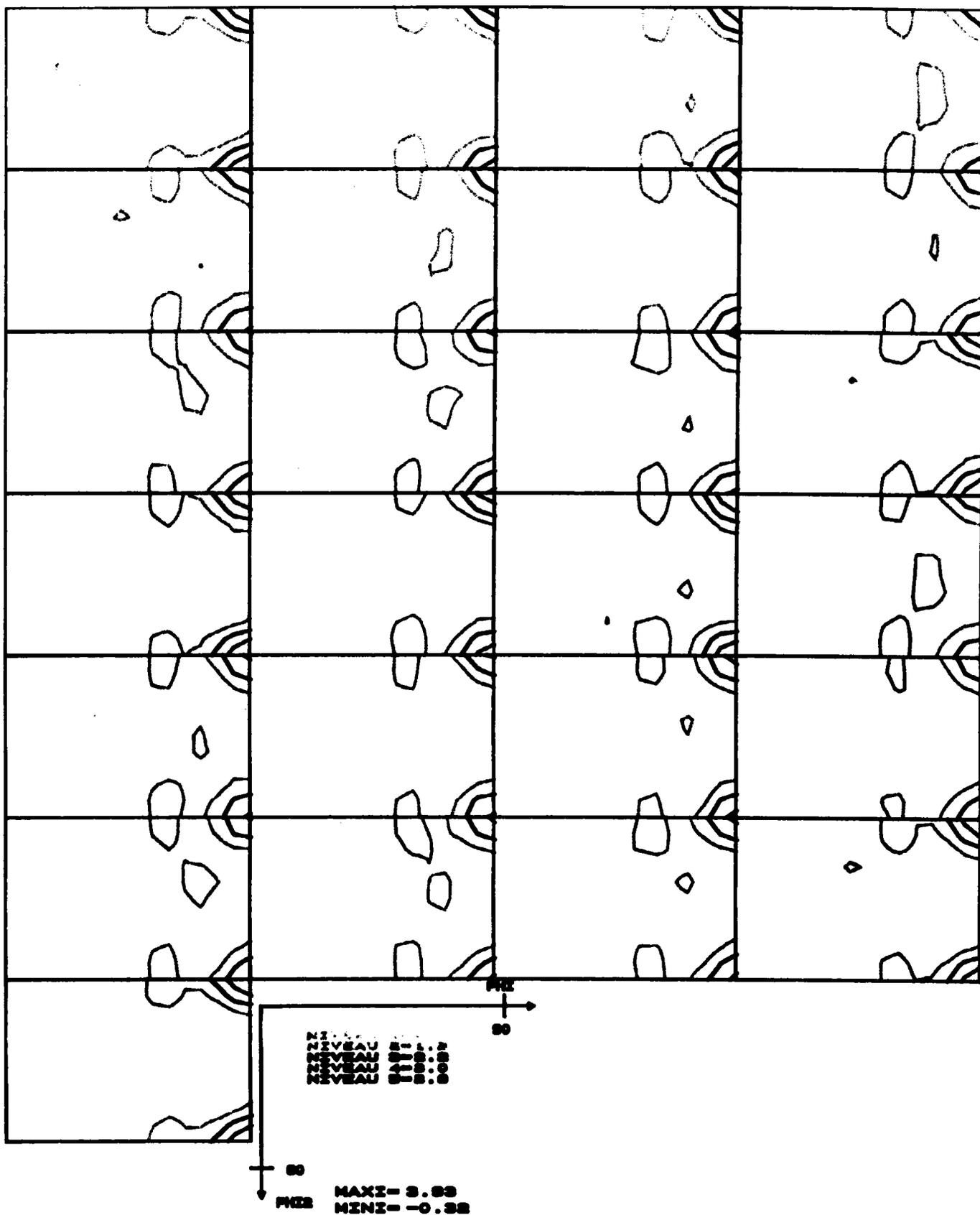


Figure 50 : Fonction de densité des orientations du zinc H 1418.

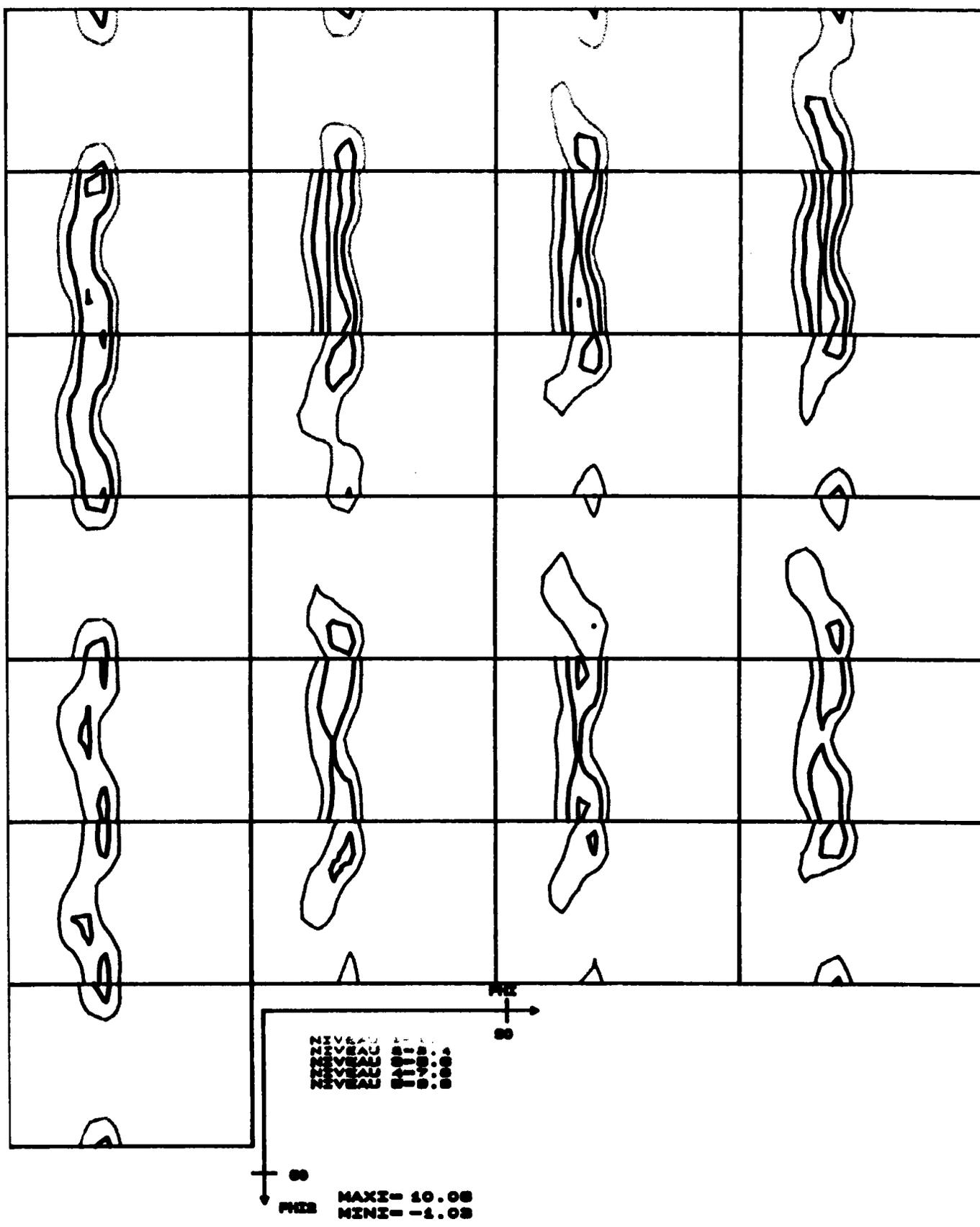


Figure 53 : Fonction de densité des orientations du zinc 5994 A.

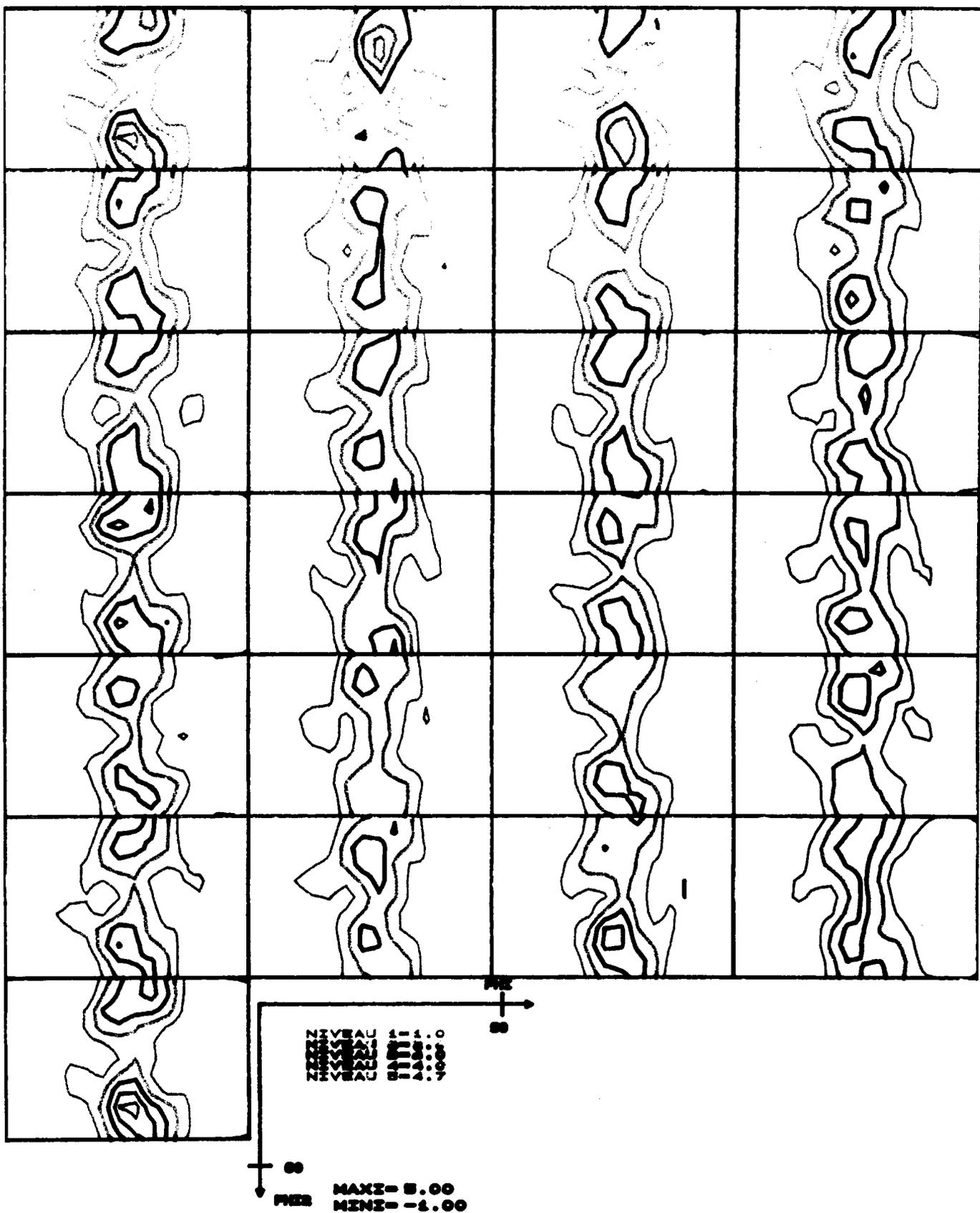


Figure 54 : Fonction de densité des orientations du zinc C 3767.

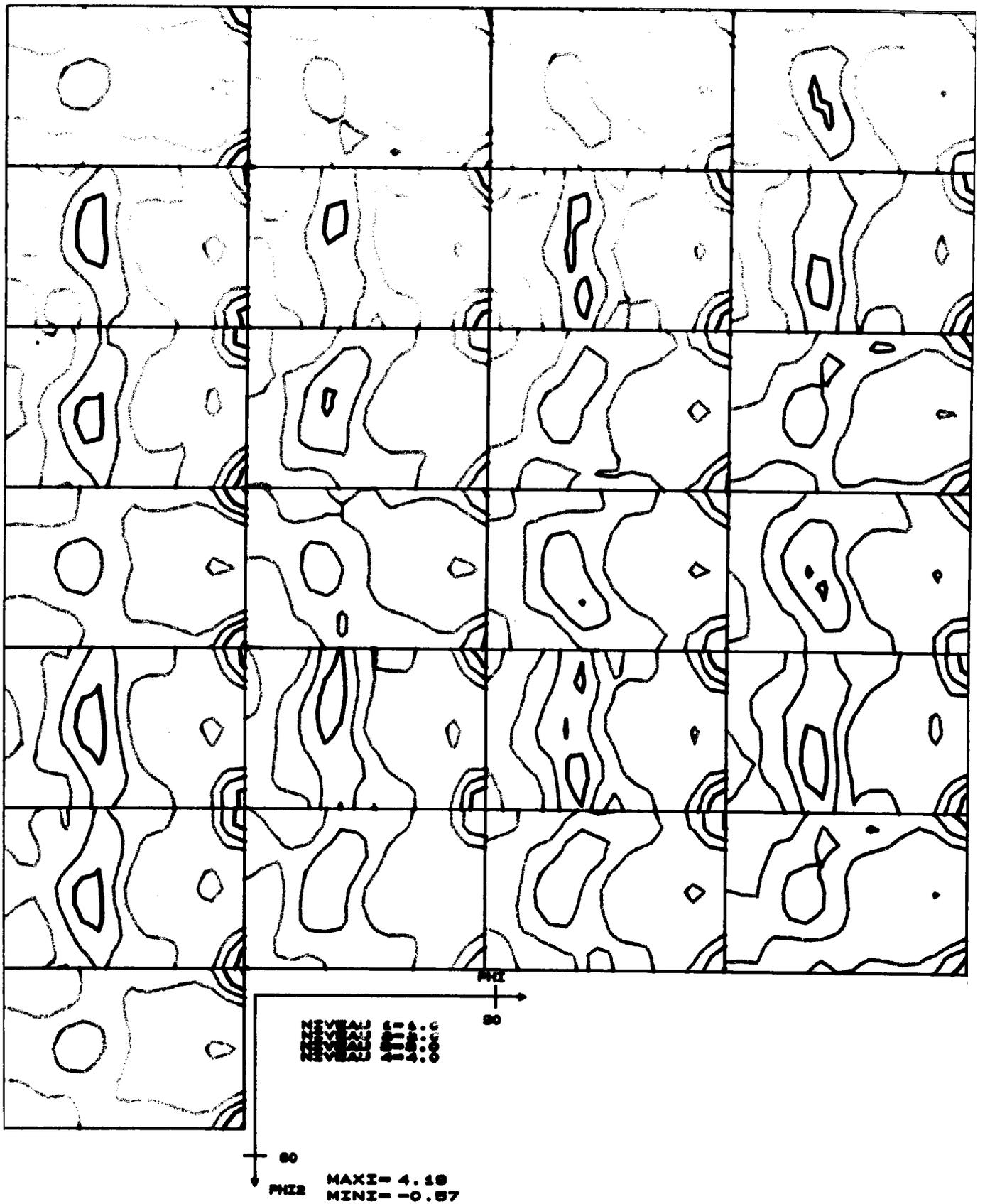


Figure 55 : Fonction de densité des orientations du zinc Voest-Alpine.

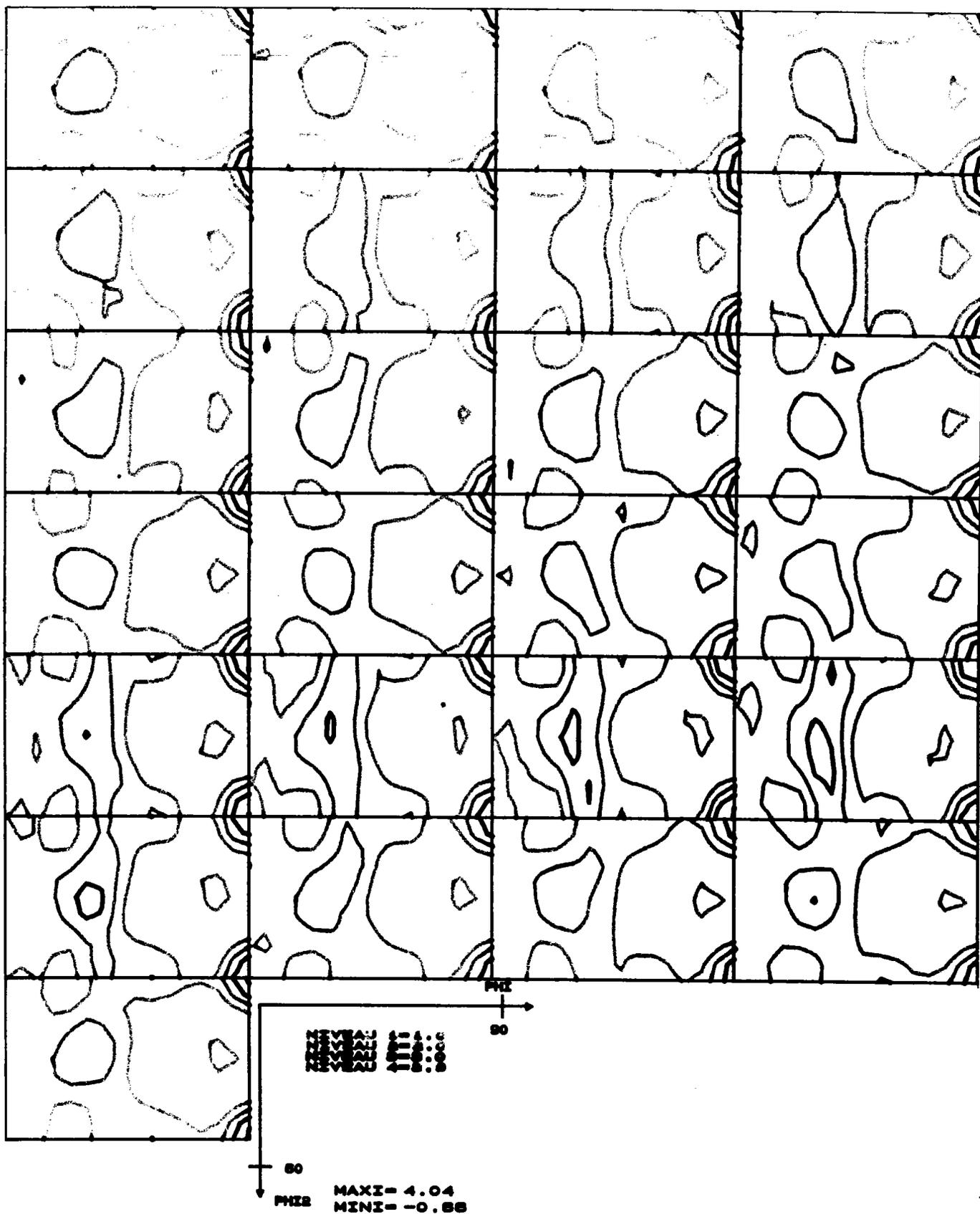


Figure 56 : Fonction de densité des orientations du zinc Hoesch.

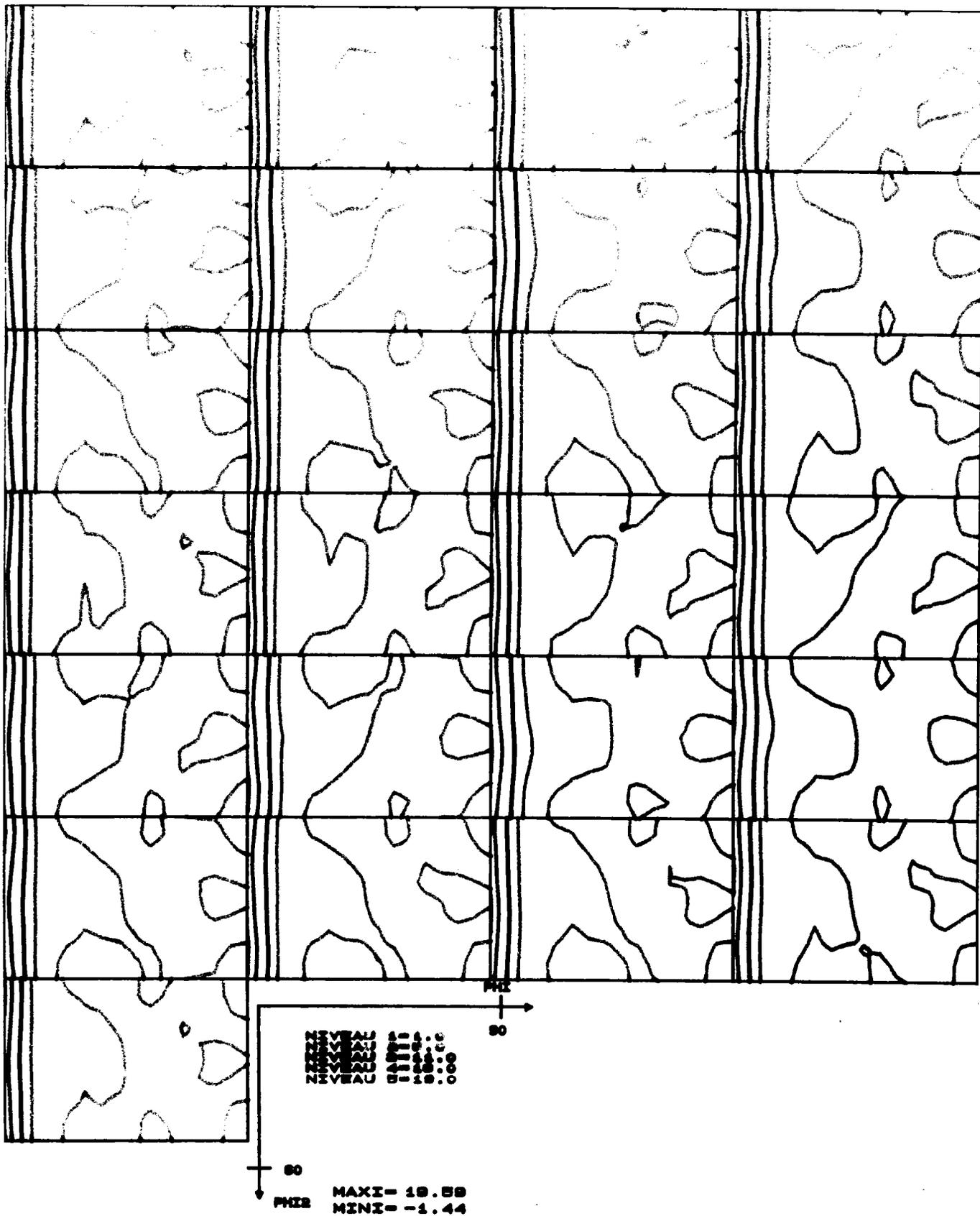


Figure 57 : Fonction de densité des orientations du zinc Thyssen.

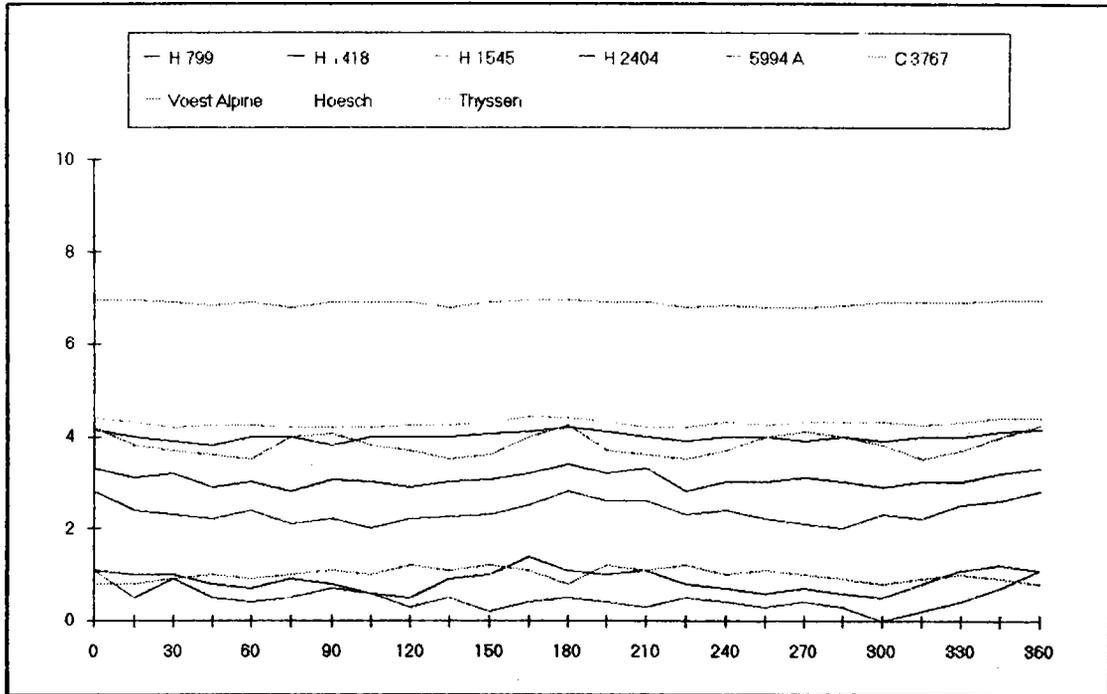


Figure 58 : Fibre n° 1. $\Phi = 90^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

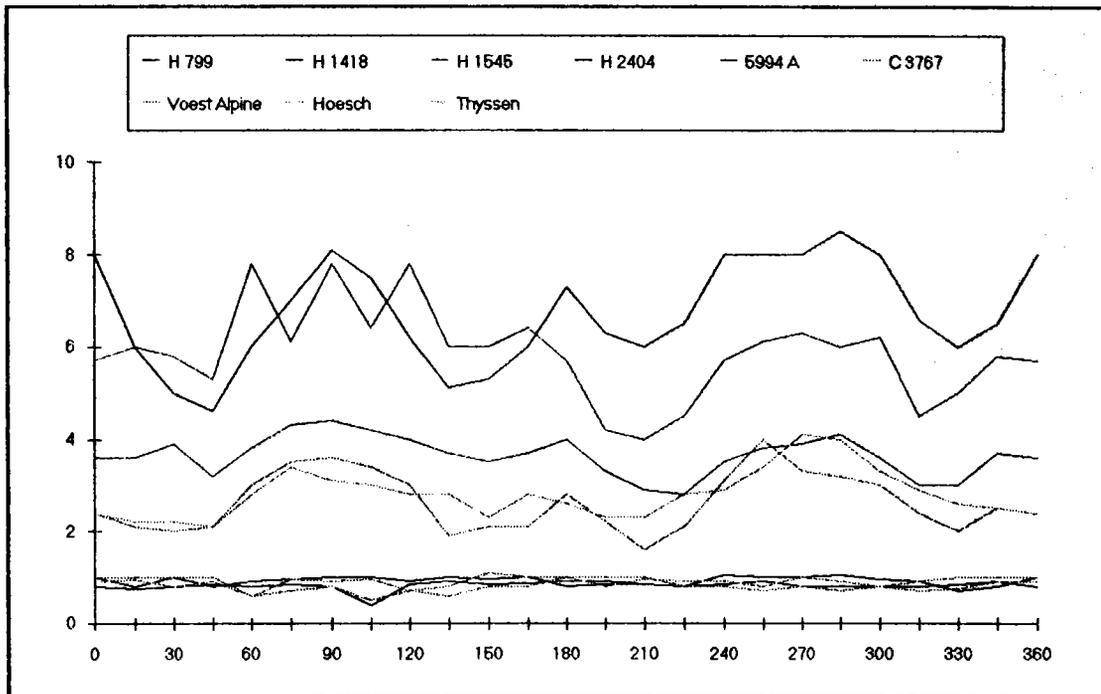


Figure 59 : Fibre n° 2. $\Phi = 35^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

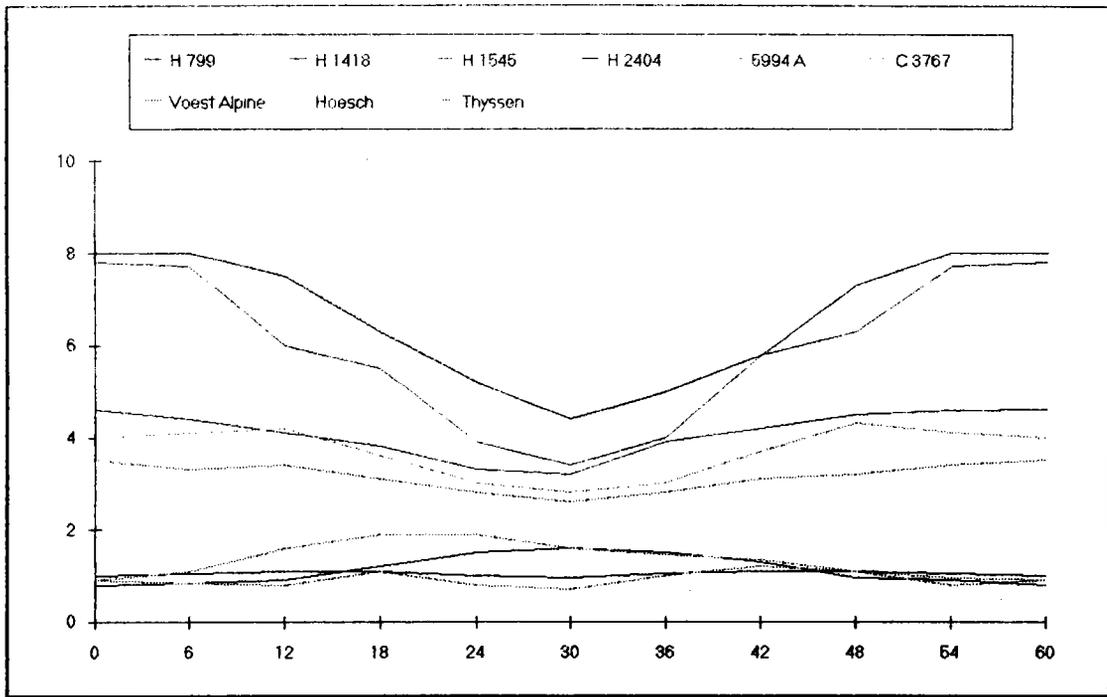


Figure 60 : Fibre n° 3. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\Phi = 35^\circ$.
 (En abscisses : angle φ_2 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

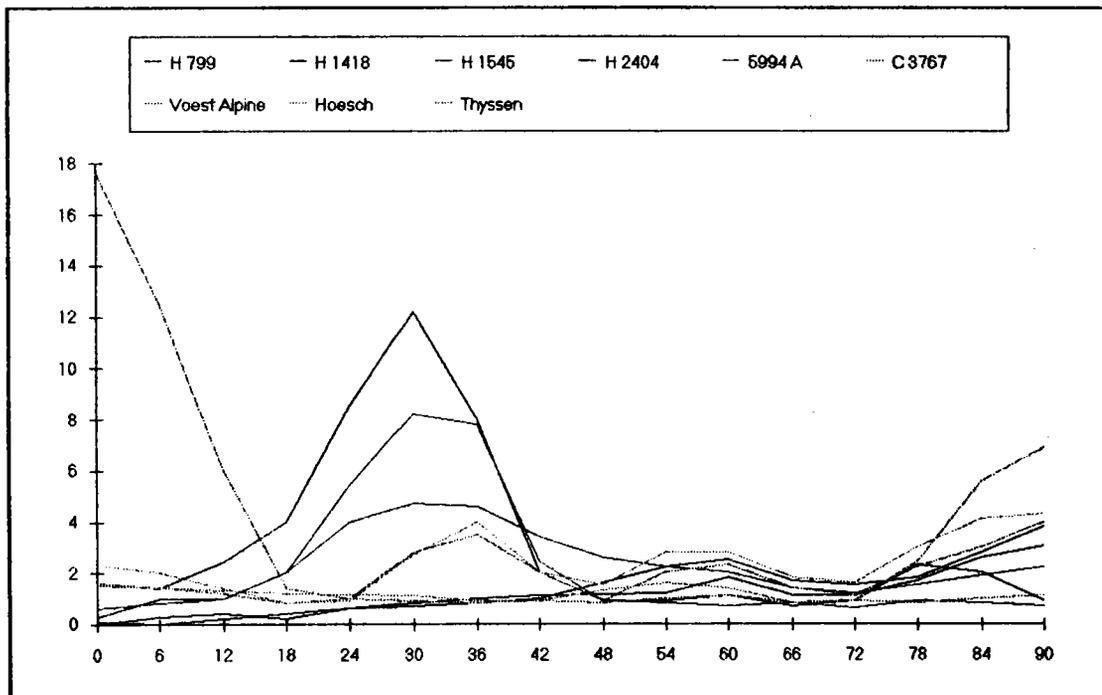


Figure 61 : Fibre n° 4. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\varphi_2 = 90^\circ$.
 (En abscisses : angle Φ , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

II - 3 Relations de textures substrat / revêtement.

II - 3 - a Nature de la relation épitaxiale et développement des textures.

L'épitaxie est un sujet étudié depuis plus d'un siècle et demi, bien que le terme même d'épitaxie n'ait fait son apparition voilà seulement une soixantaine d'années. En nous en tenant à la stricte définition du terme, celui-ci est la répétition régulière d'orientations cristallographiques d'un matériau déposé sur un matériau de nature différente. Nous constatons que ce phénomène intervient entre métaux qui ont des structures cristallographiques et des paramètres de réseau tels que pour certains couples d'éléments cristallographiques, il y a quasi-coïncidence des positions atomiques entre les deux réseaux.

Au cours des années passées à l'étude des dépôts électrolytiques de différents couples, plusieurs théories se sont faites jour afin d'expliquer les phénomènes de germination, de croissance aléatoire ou texturée, cette dernière pouvant être, soit soumise à l'influence des orientations du substrat, soit à la seule influence des conditions de dépôt, ou encore aux deux.

La bibliographie à ce sujet est variée et les divers auteurs ont travaillé sur des couples substrats / revêtements souvent différents de celui qui nous intéresse. Dans le cas d'études sur le zinc et l'acier, les conditions opératoires souvent différentes de celles correspondant à l'élaboration du Solcar n'autorisent pas forcément à tirer de conclusions définitives. Malgré les interprétations souvent contradictoires, il est toutefois possible de dégager quelques tendances générales concernant les dépôts texturés.

La croissance d'un dépôt électrolytique est considérée comme étant réalisée en deux étapes.

La première phase est la phase de germination pendant laquelle le substrat joue un rôle prépondérant dans la forme, la taille, l'orientation et la disposition des nucléus. En considérant que la nucléation s'effectue sous des conditions énergétiques minimales, l'éventuelle existence d'une relation épitaxiale, c'est-à-dire de la coïncidence des positions atomiques des deux matériaux, joue un rôle déterminant sur le choix des orientations. Cette nucléation est le plus souvent bi-dimensionnelle. Parce qu'il existe une différence entre les positions atomiques, des atomes manquent à certains endroits et de plus on note une dispersion dans leur position pendant le dépôt de la première couche dans le cas des dépôts électrolytiques de zinc. Cette germination hétérogène cause un recouvrement en zinc de la surface, variable de 0 à 40% de la surface totale. La propreté de la surface joue un rôle sur le taux de couverture du zinc. Les contraintes en surface du substrat jouent également un rôle sur la nucléation. Une étude a même montré dans le cas du Solcar que des

contraintes imposées au substrat pendant la phase de dépôt amélioreraient la répartition des germes du zinc. Cette influence du substrat se poursuit, d'après Pangarov, sur environ 1000 Å, en s'atténuant /56/.

La relation d'épitaxie entre l'acier et le zinc est la suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \{110\}_{\text{Fe}} // \{0001\}_{\text{Zn}} \\ \langle 111 \rangle_{\text{Fe}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Zn}} \end{array} \right\} \quad (23)$$

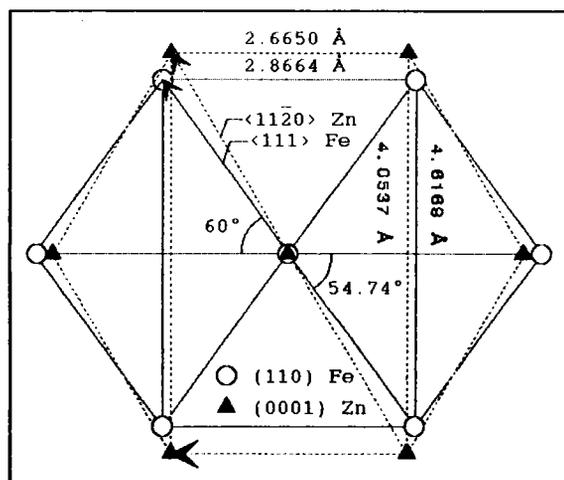


Figure 62 : Coïncidence des atomes des mailles cristallines du zinc et du fer.

La seconde phase est la phase de croissance texturée. Les orientations sont le résultat d'une sélection due aux conditions de dépôt. Celles-ci sont relativement nombreuses et leur étude doit être menée avec soin car chaque cas est particulier... Les paramètres importants sont : la composition du bain, son pH, sa température, la densité de courant, le surpotentiel cathodique, la vitesse tôle / électrolyte, les éventuels additifs. Des travaux à caractères généraux nous pouvons citer deux théories concurrentes. La première est due à PANGAROV qui a étudié les revêtements texturés de nickel. Selon cette théorie, les orientations sont dues aux seules conditions expérimentales en fonction de la surtension appliquée au moment du dépôt. La nucléation impose des orientations du dépôt et celles-ci ne seront pas changées par la croissance des cristaux. La seconde a été développée par REDDY et dit que la texture résulte de la compétition de croissance entre cristallites. La vitesse dépend du recouvrement plus ou moins grand des plans par l'hydrogène atomique co-déposé. Ses travaux se sont également appuyés sur l'observation des dépôts de nickel.

Les grains croissent généralement perpendiculairement à la surface. La croissance latérale se produit s'il n'y a pas de grains voisins. On remarque que certaines orientations croissent plus vite que d'autres. Le dépôt possède une texture de fibre dont l'axe est imposé par les conditions d'électrolyse et une symétrie de rotation autour de cet axe se manifeste ainsi qu'une dispersion autour de la position moyenne.

En ce qui concerne les dépôts de zinc, quelques études ont été menées soit spécifiquement sur ces matériaux, soit à titre de comparaison avec des dépôts d'autres natures. Toutes les sortes d'électrolytes ont été utilisées et une gamme étendue de valeurs d'intensités électriques a servi à ces différentes études. Ajoutons que l'examen détaillée de l'épitaxie nécessitant de s'intéresser de près aux premières couches déposées, des dépôts d'épaisseurs très variables furent produits sur des substrats monocristallins ou polycristallins. Nous pouvons malgré tout dégager quelques notions générales.

En milieux chlorures sur des substrats de cuivre pur, le zinc ne possède pas d'orientations préférentielles. Il a été mis en évidence que l'influence d'une substance, l'hydroxyde de zinc colloïdal, co-déposé à la cathode, jouait le rôle d'auto-inhibiteur de croissance. Sur des substrats d'acier polis, des orientations aléatoires ont été également mesurées et la reproduction des hétérogénéités par des dépôts successifs après décapage du précédent dépôt sur un même substrat est possible. Ces expérimentations ont été menées à des densités de courant très faibles (inférieures à 10 A/dm^2), qui sont éloignées des conditions industrielles standards.

L'ajout de substances étrangères comme les additifs organiques, inhibiteurs de croissance et brillanteurs, provoque des textures différentes de celle obtenues sans de telles adjonctions. On n'obtient alors pas de gros cristaux mais plutôt une structure en bandes. Des métaux comme le cadmium peuvent, en très faible concentration dans le bain, améliorer les rendements cathodiques et homogénéiser le recouvrement.

Les contraintes appliquées au substrat lors d'un dépôt industriel ne sont pas néfastes à la germination puisqu'elles mènent à une meilleure répartition du zinc.

Le mécanisme qui semble pouvoir expliquer la croissance préférentielle des dépôts de zinc est la présence de substances colloïdales dont la nature dépend de la composition chimique du bain, de l'intensité électrique à laquelle la tôle est revêtue, qui bloquent la croissance des grains suivant certaines directions cristallographiques et en favorisent d'autres.

De ceci, il ressort que la formation des textures dans les dépôts électrolytiques et en l'occurrence le zinc, reste un problème relativement complexe par le rôle que peuvent jouer les très nombreux paramètres.

II - 3 - b Textures du zinc revêtu.

La littérature recense quelques orientations des zinc électrodéposés. Malheureusement, la plupart du temps, les références ne sont pas complètes car il manque les conditions de dépôt et même parfois la nature de l'électrolyte.

Type de revêtement	Orientation	Source	Réf.
Galvanisés	{0001}	Günther Wasserman und J. Grewen, Texturen Metallischer Werkstoffe, Springer, Berlin, (1962), p. 120.	/24/
Electrodéposés	<11 $\bar{2}$ 2> <1120> <0001>		
Galvanisés	{0002} {10 $\bar{1}$ 2}	H.A. Atwaters, B. Chalmers, J. Appl. Phys., Vol. 26, (1955), P. 918 et p. 1284	/33/
Electrodéposés	<11 $\bar{2}$ 0> <11 $\bar{2}$ 2> 75° de <0001> {10 $\bar{1}$ 2} {0002}		
Electrodéposés :			
Faible densité de courant Bain acide Bain basique	{11 $\bar{2}$ 2} {0002}	Froment et Maurin, Electrodéposition et traitement de surface, vol. 3, 1975	/18/
Bain acide : $I \leq 150 \text{ A/dm}^2$ $150 \text{ A/dm}^2 \geq I \geq 250 \text{ A/dm}^2$ $I \geq 250 \text{ A/dm}^2$	{10 $\bar{1}$ 1} {0002} {10 $\bar{1}$ 0}	Weysmeersch et Renard, Plating and surface finishing Vol. 68, 1981	
Electrodéposés	{0002} {10 $\bar{1}$ 3} + {10 $\bar{1}$ 4} {11 $\bar{2}$ 2} {11 $\bar{2}$ 0}	Shaffer, Morris and Wenk Textural characterization and its applications on zinc electrogalvanized steels. The MMS Edition, 1990	/32/

* Ajout de 50 à 500 ppm de Cd.

Tableau 16 : Textures dans les revêtements de zinc pur.

Une revue plus approfondie des conditions de dépôts correspondant aux orientations décrites dans le tableau ci-dessus est donnée en annexe, ainsi que des détails sur la germination des dépôts de zinc et les théories des dépôts.

Cette revue volontairement succincte des orientations des dépôts électrolytiques de zinc montre que l'on retrouve souvent le même type d'orientations.

Nous avons appliqué les deux théories citées plus haut pour prédire la sélection des orientations du zinc en fonction des paramètres du dépôt. L'examen des courbes de PANGAROV pour le réseau hexagonal permet de prédire que les plans parallèles à la surface seront :

$$(0002) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}1) \rightarrow (10\bar{1}0) \quad (24)$$

pour des surtensions croissantes.

La sélection géométrique décrite par REDDY donne une progression qui est :

$$(0002) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}1) \rightarrow (10\bar{1}0) \quad (25)$$

pour des croissances de plus en plus libres, c'est-à-dire de moins en moins perturbées par l'hydrogène atomique adsorbé ce qui intervient généralement lorsque la densité de courant augmente.

Les deux théories semblent indiquer les mêmes tendances pour la croissance du zinc. On remarquera également que nous avons là l'essentiel des orientations décrites dans le tableau ci-dessus.

II - 3 - c. Prédiction de la texture du revêtement.

II - 3 - c - 1 Calcul théorique.

La relation d'épitaxie (23) fournit une liaison entre les repères des deux matériaux. Cette liaison est schématisée par les représentations des éléments cristallographiques concernés, sur la figure 63. Ce type de relation est exprimable sous la forme d'une rotation que le repère du fer doit effectuer pour se retrouver dans la position du repère du zinc. Cette rotation s'écrit sous la forme d'un triplet d'angles d'Euler. Si g_F est l'orientation du fer et g_Z l'orientation du zinc, on écrit :

$$g_Z = \Delta g \cdot g_F \quad (26)$$

où Δg représente la rotation décrite par les trois angles $\Delta\varphi_1$, $\Delta\Phi$ et $\Delta\varphi_2$. Cette relation implique l'existence d'une famille de rotations équivalentes dont la multiplicité Z est dépendante des systèmes cristallins.

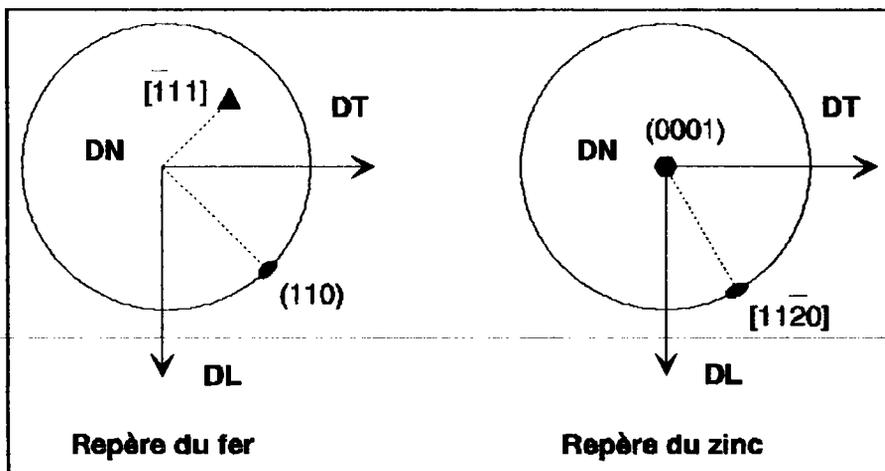


Figure 63 : Repères du zinc et du fer.

Pour la famille des plans $\{111\}$, la multiplicité est de 8, par la permutation des signes sur les trois indices h , k et l . Pour les directions $\langle 110 \rangle$, la multiplicité est de 12. Cela donne en tout 96 couples de $(hkl)[uvw]$. Par contre, il faut veiller à ce que l'angle entre la direction et le plan soit compatible avec la relation liant le plan et la direction cristallographique dans le système hexagonal, soit 90 degrés. Cette condition supplémentaire implique que les indices du plan et de la direction cristallographique dans le système cubique vérifient la condition suivante :

$$h.u + k.v + l.w = 0 \quad (27)$$

On aboutit ainsi à 48 possibilités.

Pour la symétrie hexagonale, on obtient 12 possibilités de systèmes (2 pour le plan et 6 pour la direction).

Le triplet d'angles d'Euler décrivant la transformation adopte le domaine de définition de la symétrie la plus faible, ici la symétrie hexagonale. Parmi toutes les solutions découlant du calcul de Δg à partir des différentes valeurs de g_F et g_Z , nous retiendrons seulement les solutions indépendantes. En effet, dans la symétrie hexagonale, il existe un certain nombre de relations entre les angles d'Euler qui s'écrivent :

$$\Delta g_i = (\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \equiv \Delta g_i' = (\varphi_1, \Phi, \varphi_2 + \frac{2k\pi}{6}) \equiv \Delta g_i'' = (\pi + \varphi_1, \pi - \Phi, \pi - \varphi_2) \quad (28)$$

Le calcul de Δg se fait en inversant l'équation (26) : soit $[Z]$, la matrice d'Euler de l'orientation du repère hexagonal, $[F]$ la matrice d'Euler de l'orientation dans le repère cubique, et $[G]$ la matrice décrivant la transformation g_Z , on doit alors résoudre :

$$[Z] = [G][F] \quad (29)$$

ce qui se fait en multipliant de chaque côté de l'équation par $[F]^{-1}$, la matrice transposée de $[F]$. Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$[G] = [Z][F]^{-1} \quad (30)$$

Une matrice d'Euler est la multiplication des trois matrices de rotation qui permettent de passer du repère d'échantillon au repère cristallin.

En résolvant tous les systèmes et en éliminant les doublons, nous obtenons 12 rotations indépendantes qui décrivent les 12 variantes possibles selon lesquelles s'établit la relation d'épitaxie :

1	{ 135° , 90° , 54,74° }	
2	{ 315° , 90° , 54,74° }	
3	{ 225° , 90° , 54,74° }	
4	{ 45° , 90° , 54,74° }	
5	{ 0° , 45° , 24,74° }	
6	{ 0° , 45° , 35,26° }	(31)
7	{ 90° , 45° , 24,74° }	
8	{ 90° , 45° , 35,26° }	
9	{ 270° , 45° , 24,74° }	
10	{ 270° , 45° , 35,26° }	
11	{ 180° , 45° , 24,74° }	
12	{ 180° , 45° , 35,26° }	

Il est possible de transformer par une rotation une texture de départ dans le système cubique pour aboutir à une texture d'arrivée dans le système hexagonal.

Si nous disposons d'une fonction de texture dans la symétrie cubique décrite par ses coefficients de texture ${}^c C_l^{\mu n}$, nous pouvons calculer les coefficients ${}^H C_l^{\mu n}$ dans la symétrie hexagonale au moyen de la relation :

$${}^H C_l^{\mu n} = \sum_{\mu'} \frac{1}{2l+1} {}^c C_l^{\mu' n} W_l^{\mu \mu'} \quad (32)$$

où $W_l^{\mu \mu'}$ désigne les *misorientation functions* décrites par BUNGE /39/. Ces fonctions se calculent de la façon suivante :

$$W_l^{\mu \mu'} = \frac{1}{2l+1} \sum_{i=1}^{i=12} T^{\mu \mu'}(g_i) \quad (33)$$

où les fonctions $T^{\mu \mu'}(g_i)$ sont doublement symétrisées en association avec les symétries cristallines hexagonale et cubique. Ce sont ces fonctions qui décrivent la relation d'épitaxie.

La fonction de probabilité de transformation $W(\Delta g)$ est en théorie une orientation idéale, schématisée figure 64 a comme une impulsion. L'impossibilité numérique de décrire cette impulsion, liée à la limitation dans le développement des calculs, impose de dépendre cette transformation par une gaussienne, centrée en Δg (figure 64 b).

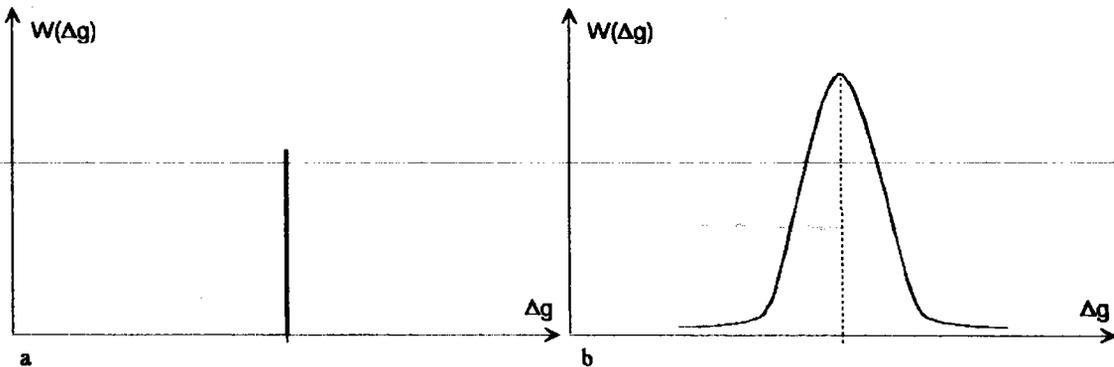


Figure 64 : Représentation schématique de la fonction de transformation $W(\Delta g)$.

Le résultat d'une telle corrélation correspond à la fonction de texture que présenterait un échantillon de zinc dans l'hypothèse où la relation épitaxique serait le seul paramètre influençant la formation et le développement de la texture du revêtement.

Le programme réalisé pour effectuer la corrélation des textures doit pouvoir être validé au niveau des intensités de $f(g)$ pour la symétrie hexagonale. A cette fin, nous réalisons le calcul pour des orientations idéales dans l'espace d'Euler. Ici aussi, une orientation idéale est un pic

simulé par une gaussienne dans l'espace d'Euler. S'agissant d'un objet mathématique parfaitement défini, il est possible de calculer la partie impaire de son développement de façon à obtenir la solution exacte pour $f(g)$. La hauteur de la gaussienne ou l'intensité maximale qu'elle représente dans l'espace d'Euler, est fonction de son intervalle de calcul Φ_0 , ou largeur de la gaussienne pour la hauteur $\frac{S_0}{e}$, de la fraction volumique qu'elle représente dans l'espace d'Euler pour la symétrie considérée, de Z , multiplicité de cette orientation dans l'espace d'Euler et de M , la fraction volumique de l'orientation. La hauteur S_0 théorique s'obtiendra par le calcul de :

$$S_0 = \frac{M}{Z} \frac{\sqrt{4\pi}}{\Phi_0 (1 - e^{-\frac{\Phi_0^2}{4}})} \quad (34)$$

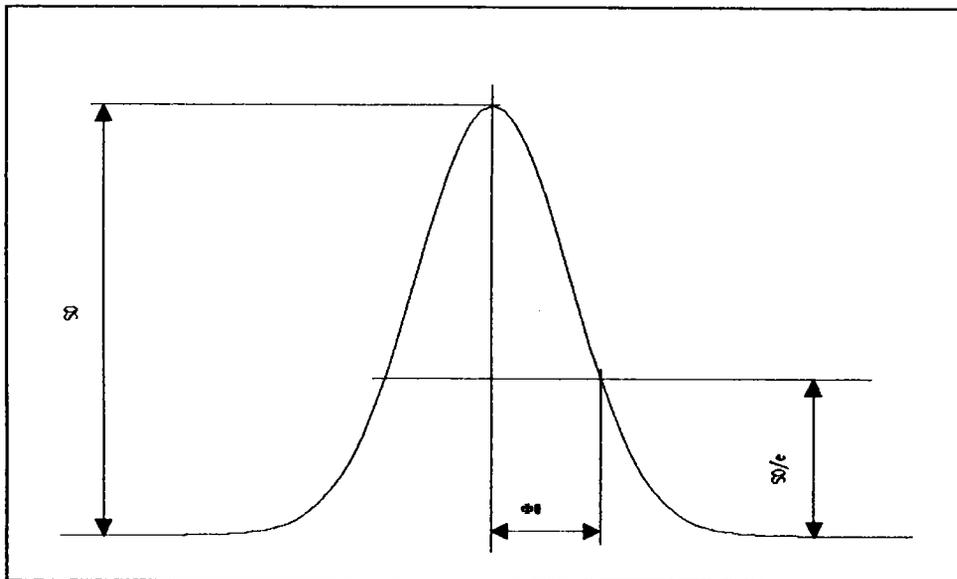


Figure 65 : Représentation d'une gaussienne.

Nous avons réalisé le calcul de plusieurs cas théoriques de corrélations d'orientations idéales. Le cas le plus trivial est la transformation de l'orientation $g=\{0, 0, 0\}$. Une telle orientation donne après calcul, une fonction de densité des orientations dans le repère hexagonal où les maxima sont placés aux valeurs des angles de la transformation épitaxiale fer/zinc. Dans ce cas particulier, les positions dans le repère hexagonal sont proches deux à deux comme, par exemple, dans le cas $g_1 = \{0^\circ, 45^\circ, 35,26^\circ\}$ et $g_2 = \{0^\circ, 45^\circ, 24,74^\circ\}$. Ces deux orientations sont séparées par 10,52 degrés seulement.

La validation nécessite de contrôler la hauteur des pics générés mais lorsque ceux-ci se trouvent à des positions relativement proches ou même rigoureusement superposées, les intensités s'additionnent. Le calcul des positions théoriques des intensités est nécessaire pour effectuer le contrôle du résultat.

Dans le cas d'une gaussienne de fraction volumique totale de 1 avec un angle de résolution de 12 degrés, positionnée en {0, 0, 0} dans l'espace d'Euler cubique, la hauteur S_0 sera de 64,66 fois le niveau aléatoire, calculée à partir de la formule (34), compte tenu de la multiplicité dans l'espace d'Euler de 24. Le calcul par génération des coefficients C jusqu'au rang $l_{\text{maxi}} = 30$ d'une telle orientation idéale, suivi du calcul de la fonction de densité des orientations correspondante donne un maximum de 64,07, soit une précision de 0,91% par rapport à la valeur théorique ⁶.

Dans le cas de la symétrie hexagonale, la multiplicité est de 12, mais à une orientation dans le système cubique, correspondant 12 orientations dans le système hexagonal, chacune d'entre elles possèdera une fraction volumique de $\frac{1}{12}$. Pour une largeur de 12 degrés, la hauteur calculée sera donc de 10,78. Comme nous l'avons souligné plus haut, les pics étant proches les uns des autres, le pic résultant sera la superposition des deux pics voisins et le maximum apparent se situera au milieu d'eux. Ainsi, sur la fonction de densité des orientations de l'orientation {0°, 0°, 0°} après transformation, les orientations g_1 et g_2 seront elles représentées par un pic unique situé en $g = \{0^\circ, 45^\circ, 30^\circ\}$ et dont la hauteur sera :

$$H = 2 \cdot S_0 \cdot \exp - \left(\frac{10,52}{2,12} \right)^2 = 17,79 \quad (35)$$

Le calcul de la fonction de densité des orientations par transformation des coefficients C cubiques donne un maximum de 17,41, soit une précision de 2,13%.

La figure 66 représente la superposition de deux gaussiennes avec les paramètres cités.

Nous avons vérifié le bon fonctionnement du programme de corrélation avec l'emploi d'autres exemples en contrôlant la précision des pics obtenus aussi bien en position qu'en intensité.

Afin de se rapprocher des orientations présentent dans les substrats mesurés, nous avons réalisé la corrélation d'une fibre {111} idéale dans la symétrie cubique qui se trouve être la composante principalement rencontrée. Cette fibre a pour paramètres fixes $\Phi = 54,74^\circ$ et $\varphi_2 = 45^\circ$ et pour degré de liberté l'angle φ_1 qui prend toutes les valeurs de 0 à 2π . La texture résultante dans la symétrie hexagonale est constituée de deux fibres suivant φ_1 . La première se situe à $\Phi = 36^\circ$ et $\varphi_2 = 0^\circ$ et la seconde à $\Phi = 90^\circ$ et $\varphi_2 = 0^\circ$. En réalité, il s'agit encore d'un effet de proximité de deux pics car ce sont deux orientations proches dont l'intensité résultante, somme des intensités des deux composantes, est située sur la position 0° suivant l'axe φ_2 . Les valeurs théoriques véritables sont, pour la première

⁶ Il subsiste une partie négative résiduelle, non éliminée par la méthode de positivité, dans la fonction de distribution des orientations impaires dont le maximum en valeur absolue est de 0,05. La somme des deux parties donne une fonction totale où subsiste quelques valeurs négatives.

fibre : $\Phi = 35,26^\circ$, $\varphi_1 = 5,26^\circ$ et $\varphi_2 = 54,74^\circ$; et pour la seconde : $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_1 = 5,26^\circ$ et $\varphi_2 = 54,74^\circ$. Encore une fois ces orientations sont distantes de $10,52^\circ$.

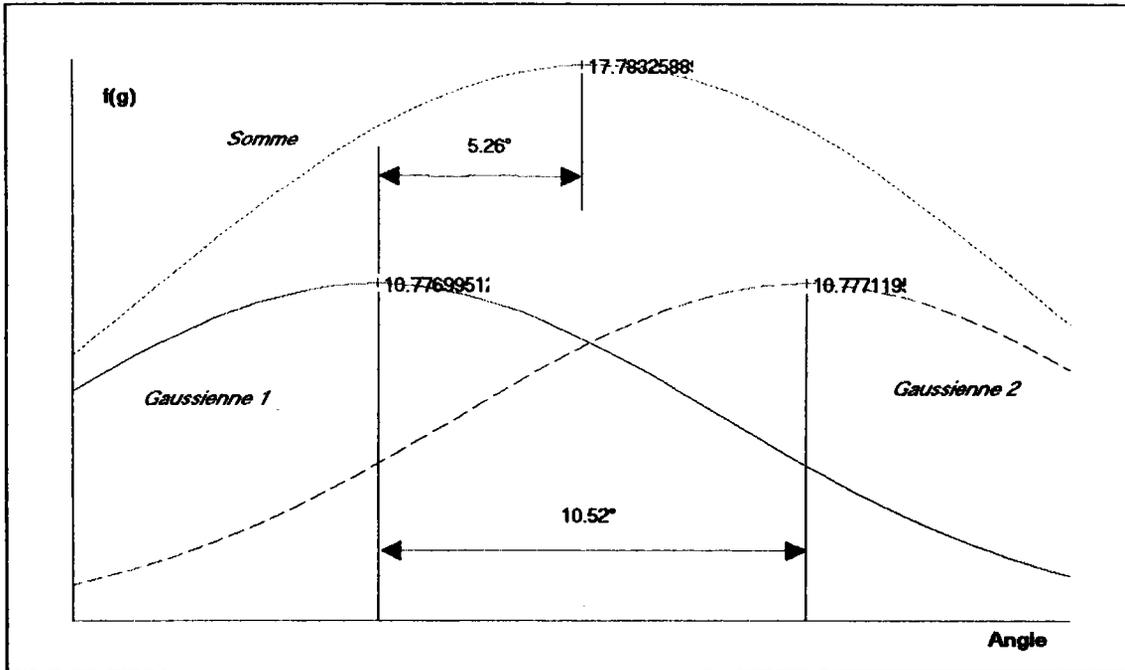


Figure 66 : Superposition de deux gaussiennes.

La deuxième orientation remarquable des substrats est la composante (001)[110] des tôles électriques (B12) qui se traduit en notation d'Euler par $g = \{45^\circ, 0^\circ, 0^\circ\}$. Dans le cas particulier où Φ vaut 0° , la somme des deux angles φ_1 et φ_2 demeure constante, ce qui explique que l'on retrouve l'orientation dans toutes les cases de la fonction de densité des orientations. La fonction de texture correspondante dans la symétrie hexagonale sera alors très proche du cas où $g = \{0^\circ, 0^\circ, 0^\circ\}$ car la différence entre ces deux orientations est une simple rotation de 45° sur φ_1 : les orientations dans la symétrie hexagonale se situeront soit à 45° suivant Φ , soit à 90° .

Nous constatons donc que même si nous avons à faire à deux échantillons distincts, l'un possédant une orientation du type {111}, et l'autre une orientation du type (001)[110], la relation d'épitaxie conduirait à la formation de dépôts possédant au moins des orientations à $\Phi = 90^\circ$ dans les deux cas, la différence venant de l'existence d'orientations soit à $\Phi = 45^\circ$ soit à $\Phi = 35,26^\circ$.

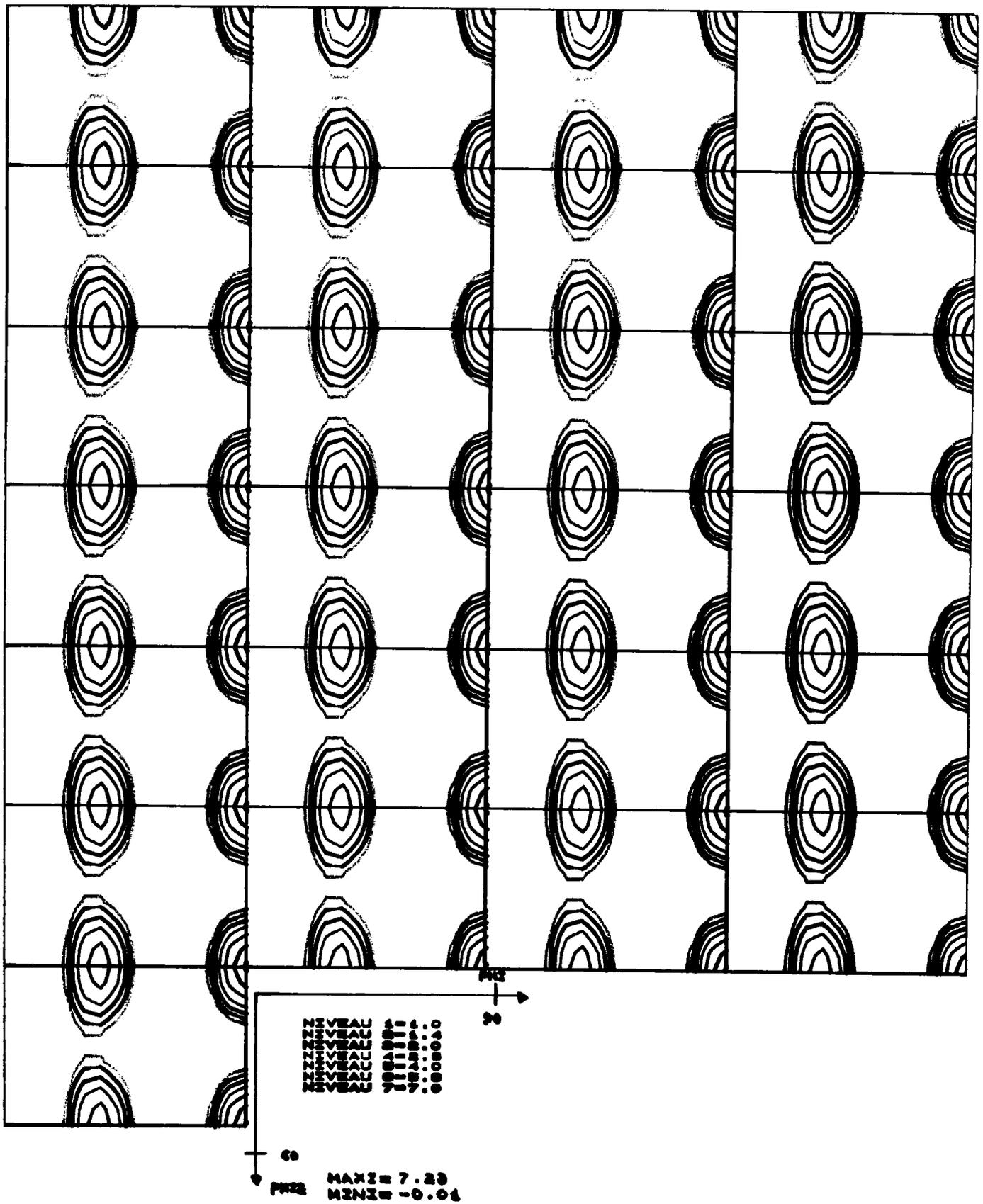


Figure 68 : Représentation de la F.D.O. correspondant à une fibre $\{111\}$ après transformation, dans le système hexagonal.

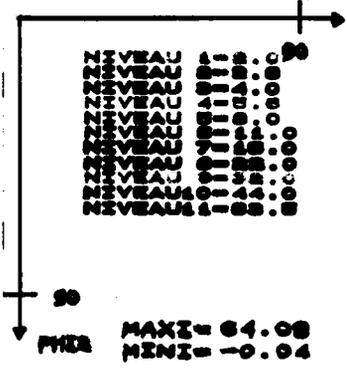
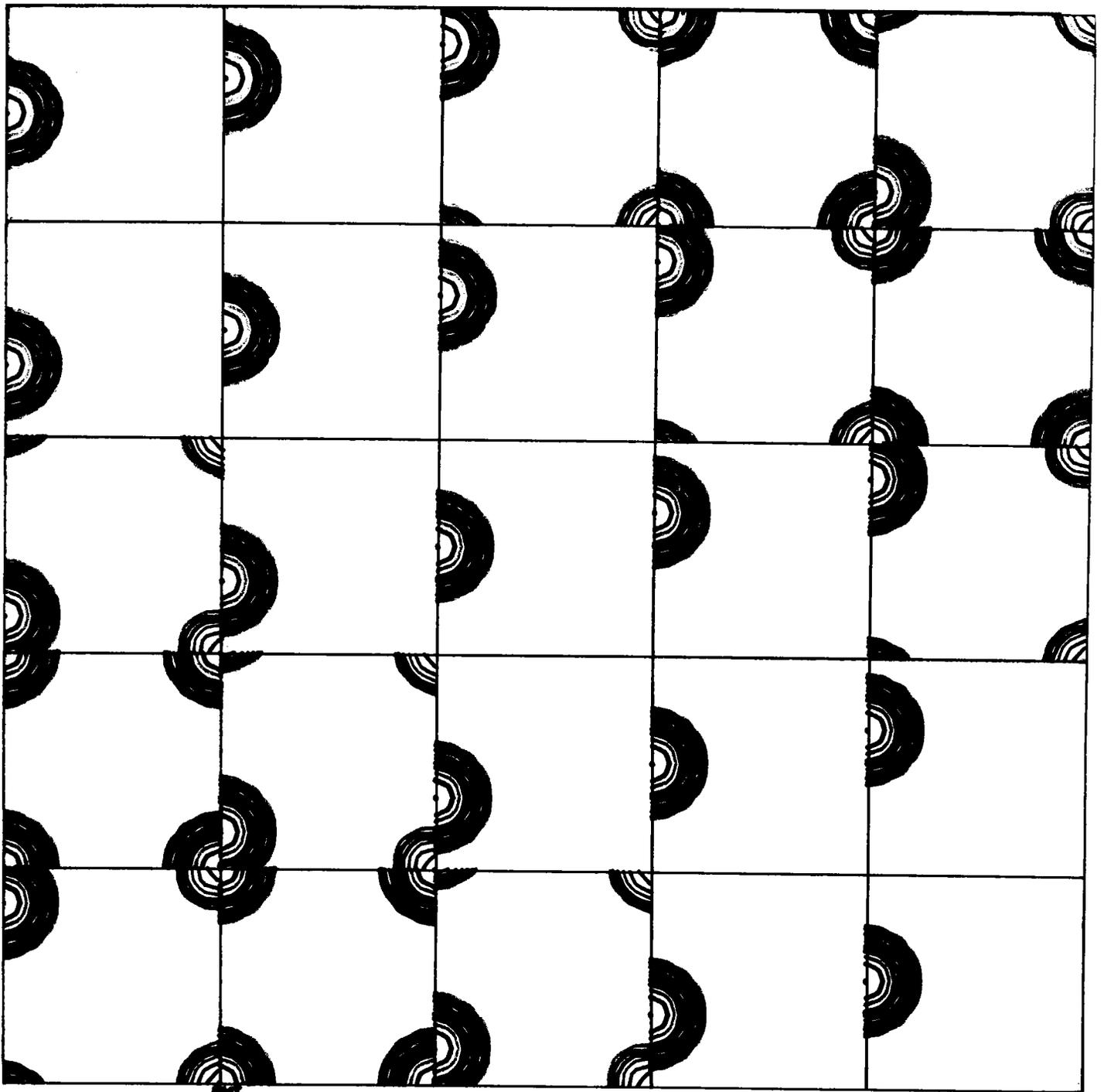


Figure 69 : Représentation de la F.D.O. correspondant à l'orientation idéale $\{45^\circ, 0^\circ, 0^\circ\}$ de paramètre $\Phi_0 = 12$ degrés, dans le système cubique.

II - 3 - c - 2 Corrélation de textures des échantillons revêtus.

Nous avons effectué les calculs à partir des coefficients de texture des substrats revêtus sur la ligne pilote en utilisant les coefficients ${}^C C_1^{\mu n}$ de la partie paire pour déterminer les coefficients ${}^H C_1^{\mu n}$ du zinc et de là, tracer la représentation de la fonction de densité des orientations dans la symétrie hexagonale en appliquant la méthode de positivité.

Nous obtenons principalement deux fibres suivant φ_1 , l'une à $\Phi = 35^\circ$ et l'autre à $\Phi = 90^\circ$. L'irrégularité des orientations provient de ce que la fibre {111} des substrats subit elle même quelques perturbations. La fibre à $\Phi = 90^\circ$ ou fibre f1, pour reprendre la notation mise en place lors de l'interprétation des textures des revêtements plus haut dans ce chapitre, semble plus régulière que la fibre f2. Pour la case $\varphi_1 = 90^\circ$, la fibre f3 apparaît comme étant une altération de la fibre f2. La variation autour de sa position moyenne de la fibre {111} de l'acier, fait parcourir un domaine de l'espace d'Euler relativement important aux orientations de la texture théorique correspondante dans le repère hexagonal.

Il nous a semblé intéressant de déterminer à quelles orientations de l'espace d'Euler de la symétrie cubique correspondent les points de la fibre $\varphi_1 = 90^\circ$, $\Phi = 30^\circ$ et $\varphi_2 = 0$ à 60° .

En effectuant le calcul de transformation inverse, il est possible de remonter aux orientations parentes de la symétrie cubique. Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre les orientations des deux systèmes à travers la relation d'épitaxie. On notera qu'il existe 3 orientations dans le système cubique pour chaque position dans le système hexagonal.

L'orientation (001)[110], dont la particularité est de posséder une valeur de $\Phi = 0^\circ$, se retrouve donc dans toutes les cases de la fonction de densité des orientations à $\varphi_1 + \varphi_2 = 45^\circ$. L'orientation principale de fibre {111} se présente sous la forme d'une tache d'allure elliptique dont le grand axe est soumis à l'orientation (001)[110]. Ainsi à $\varphi_1 = 0^\circ$, l'ellipse est dirigée de manière sensiblement parallèle à l'axe Φ alors que pour $\varphi_1 = 90^\circ$, elle est orientée parallèlement à l'axe φ_2 : il y a une rotation de 15° supplémentaires à chaque case φ_1 . Les points du tableau ci-dessous correspondent aux positions de la tache en forme d'ellipse.

Le même type de calcul appliqué aux deux fibres principales montre que f1 et f2 correspondent aux positions de la fibre {111} de l'acier.

Les deux orientations principales de l'acier se retrouvent dans tous les échantillons d'acier, mais avec des intensités bien différentes. Ainsi dans le cas de l'échantillon d'acier électrique, l'orientation majeure est (001)[110] tandis que la fibre {111} est plus modeste, alors que dans tous les autres échantillons c'est l'inverse qui se produit. La fibre {111} présente

toujours cette forme d'ellipse due à la contribution de l'orientation (001)[110], mais cette altération est maximale dans l'échantillon d'acier électrique. Or, la fibre f3 dans la fonction de densité des orientations dans la symétrie hexagonale correspond à cette tache elliptique et il est donc tout à fait logique que cette fibre soit plus prononcée dans la représentation de B 1 2 que dans les autres. Les quelques orientations spécifiques à la transformation de la texture de l'acier B 1 2, comme $g_1 = \{135^\circ, 48^\circ, 26^\circ\}$, $g_2 = \{30^\circ, 60^\circ, 45^\circ\}$, $g_3 = \{45^\circ, 45^\circ, 30^\circ\}$ proviennent de l'orientation cubique (001)[110] spécifique à cet échantillon.

Hexagonal			Cubique								
φ_1	Φ	φ_2	1			2			3		
			φ_1	Φ	φ_2	φ_1	Φ	φ_2	φ_1	Φ	φ_2
90°	30°	0°	211,5°	73,2°	70,2°	199,7°	25,7°	41,7°	214,4°	21,0°	35,7°
90°	30°	5°	216,3°	71,2°	68,8°	206,2°	23,4°	39,4°	223,0°	19,1°	31,1°
90°	30°	10°	221,2°	69,2°	67,1°	213,6°	21,2°	36,1°	233,0°	17,4°	25,2°
90°	30°	15°	226,2°	67,4°	65,3°	222,1°	19,3°	31,7°	244,4°	16,1°	17,8°
90°	30°	20°	231,3°	65,7°	63,2°	231,9°	17,6°	25,9°	287,2°	15,3°	9,0°
90°	30°	25°	236,6°	64,3°	61,0°	243,2°	16,2°	18,6°	270,7°	15,0°	89,5°
90°	30°	30°	242,0°	63,0°	58,6°	255,8°	15,3°	10,0°	284,2°	15,3°	80,0°
90°	30°	35°	247,5°	61,9°	56,0°	269,3°	15,0°	0,5°	296,8°	16,2°	71,4°
90°	30°	40°	253,1°	61,1°	53,4°	282,8°	15,3°	81,0°	308,1°	17,6°	64,1°
90°	30°	45°	258,8°	60,5°	50,6°	295,6°	16,1°	72,2°	317,9°	19,3°	58,3°
90°	30°	50°	264,5°	60,1°	47,7°	307,0°	17,4°	64,8°	326,4°	21,2°	53,9°
90°	30°	55°	270,3°	60,0°	44,8°	317,0°	19,1°	58,9°	333,8°	23,4°	50,6°
90°	30°	60°	276,1°	60,1°	42,0°	325,6°	21,0°	54,3°	340,3°	25,7°	48,3°

Tableau 17 : Correspondance entre les positions de la fibre f3 dans l'hexagonal et les orientations correspondantes dans la symétrie cubique.

Les pages suivantes contiennent la représentation des corrélations de textures des deux types de substrats de la ligne pilote. En effet, hormis l'échantillon d'acier électrique, les autres substrats étant pratiquement identiques en terme d'orientations, les calculs de corrélations donnent des représentations similaires.

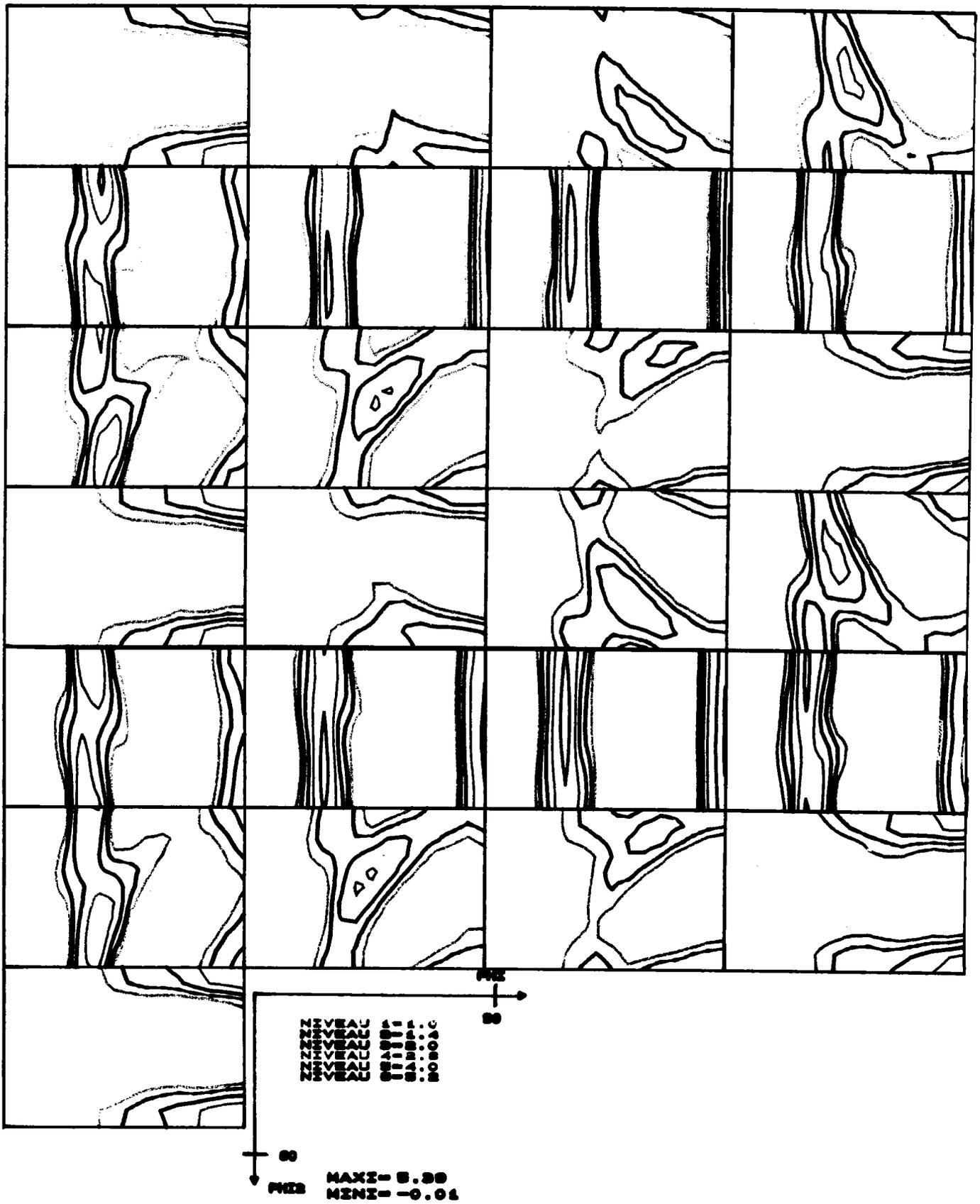


Figure 72 : F.D.O. de B 1 2 après corrélation.

II - 3 - c - 3 Comparaison textures prédites - textures réelles.

D'un point de vue qualitatif, les fonctions de densité des orientations théoriques des revêtements, générées par le calcul permettent de constater que les différentes orientations produites dans les revêtements de la ligne pilote ou de provenance industrielle, à l'exception notable de Thyssen, correspondent toujours à une manifestation de la relation d'épitaxie.

Pour les échantillons revêtus d'une couche de 2 μm , les orientations des dépôts correspondent à toutes les positions théoriques prévues aux erreurs de calcul de l'analyse près dues à la faible épaisseur. Pour les échantillons à 10 μm , on observe la subsistance d'une orientation unique dépendant des conditions de dépôt, et en particulier, de la présence ou non d'affineur de grains.

Avec affineur, la texture obtenue est une fibre f1 correspondant, on l'a vu, à l'orientation $\{111\}$ de l'acier alors que sans affineur des orientations suivant les fibres f2 et f3 sont obtenues, la première correspondant à l'intensité des plans $\{111\}$ et l'autre à l'étalement de la fibre due à la contribution de $(001)[110]$.

Les échantillons revêtus industriellement présentent une gamme d'orientations assez étendue mais dont les positions des maxima correspondent aux orientations théoriques calculées à partir de la transformation des textures réelles des substrats.

Des mesures sur les textures des revêtements, nous obtenons les orientations suivantes :

Orientation	ϕ_1	Φ	ϕ_2
$(11\bar{2}0)\langle\bar{1}10n\rangle$	0 - 360°	90°	0°
$(10\bar{1}4)\langle 20\bar{2}1\rangle$	90°	28,19°	30°
$(11\bar{2}6)\langle uv\bar{t}w\rangle$	0 - 360°	31,75°	0°
$(10\bar{1}2)\langle 02\bar{2}\bar{1}\rangle$ B 1 2	45°	46,98°	30°
$(31\bar{4}5)\langle 5413\rangle^*$ B 1 2	45°	57,10°	16,10°
$(11\bar{2}7)\langle\bar{1}100\rangle^*$	90°	17,94°	0°

* $\langle uv\bar{t}w\rangle$ // à la direction transverse.

Tableau 18 : Orientations dans le repère hexagonal obtenues par corrélation des textures des substrats.

La raison pour laquelle certaines orientations prévues n'apparaissent pas dans les fonctions de densité des orientations mesurées correspond au mécanisme de sélection de variantes décrit dans le paragraphe suivant.

// - 3 - c - 4 Sélection de variantes.

Ainsi, la majorité des échantillons revêtus exhibent des orientations de leur revêtement compatibles avec la relation d'épitaxie. Mais, si la transformation prédit plusieurs orientations majeures possibles, les échantillons n'en présentent qu'un nombre limité. Ce phénomène est nommé sélection de variante et a fait l'objet d'une thèse présentée par HUMBERT au cours d'une étude sur la transformation martensitique /65/.

La relation d'épitaxie liant les deux matériaux se décrit suivant les 12 rotations indépendantes liant entre eux les deux systèmes, correspondant aux différentes possibilités géométriques d'orientation. La séparation de ces possibilités impose des développements mathématiques particuliers et l'écriture de programmes adaptés. Cette sélection de variantes entraîne des calculs dont la complexité dépasse le cadre de cette étude. De plus, il faudrait pouvoir se livrer à une analyse fine des mécanismes physiques conduisant à cette sélection pour décrire la relation mathématique.

La sélection de variante peut correspondre à un travail de nucléation minimum lors du dépôt des premières couches du revêtement. L'emploi de conditions de dépôt spécifiques au même titre qu'une chimie particulière due à l'ajout d'additifs comme l'affineur de grain du procédé Carosel jouent un rôle certainement déterminant dans la formation des textures. La poursuite de la croissance du dépôt jusqu'à 10 μm se fait en respectant toujours la relation d'épitaxie pour les échantillons du pilote, et est plus ou moins respectée pour les échantillons industriels.

Ainsi, en notation de Miller, les orientations théoriques que l'on devrait obtenir en regard de la relation épitaxique sont :

Orientation	Echantillons	φ_1	Φ	φ_2
$(11\bar{2}0)\langle\bar{1}10n\rangle$	Pilote 10 μm avec affineur	0 - 360°	90°	0°
$(10\bar{2}5)\langle uv\bar{t}w\rangle$	Pilote 10 μm sans affineur, Voest-Alpine	0 - 360°	36,59°	0°
$(12\bar{3}8)\langle uv\bar{t}w\rangle$	Pilote 10 μm sans affineur	0 - 360°	35,33°	49,11°
$(22\bar{4}5)\langle uv\bar{t}w\rangle$	H 799	0 - 360°	56,04°	0°
$(11\bar{2}2)\langle uv\bar{t}w\rangle$	H 2404	0 - 360°	61,69°	0°
$(10\bar{1}4)\langle\bar{2}021\rangle$	5994 A, E 0 2, E 0 10	90°	28,19°	30°
$(10\bar{1}5)\langle\bar{1}210\rangle^*$	C 1 2	90°	23,20°	30°

* $\langle uv\bar{t}w\rangle$ // à la direction transverse.

Tableau 19 : Orientations dans les textures des revêtements.

La plupart des orientations prévues coïncident avec celles effectivement mesurées, à quelques degrés près. On remarque toutefois que différents échantillons possèdent des orientations relativement différentes, caractérisées par un basculement des axes C plus ou moins prononcé. Des conditions de dépôt parfois différentes sont sans doute responsables de ce phénomène. La densité de courant et l'emploi

d'additifs étant des paramètres évoluant d'une chaîne de fabrication à l'autre, ou subissant même des variations dues à des modifications des réglages du processus, la morphologie du dépôt est un facteur important et nous avons réalisé des micrographies optiques et électroniques pour tenter de les décrire.

La page suivante représente la position des principales orientations cristallographiques dans le système hexagonal, appliquée au cas du zinc dans la case $\varphi_1 = 0^\circ$. Les deux angles Φ et φ_2 déterminent la nature du plan présent en surface, l'angle φ_1 définissant la rangée $\langle uvtw \rangle$ qui se trouve dans la direction de laminage. De ce fait, les orientations dans la case $\varphi_1 = 0^\circ$ possèdent des directions $\langle uvtw \rangle$ relativement simples, ce qui n'est pas le cas pour les autres cases.

La contribution de l'épitaxie dans les dépôts ne se manifeste pas seulement à l'interface substrat/revêtement ou dans sa région, mais se poursuit à travers toute l'épaisseur du dépôt. Le calcul de la fonction de densité des orientations des revêtements et sa comparaison avec le calcul théorique lié à l'épitaxie montre que pour les dépôts de faible épaisseur, la relation épitaxique impose les orientations dans le zinc et qu'à 10 μm d'épaisseur, les orientations du revêtement correspondent toujours à cette relation mais qu'un mécanisme, qui reste à découvrir, conduit à une sélection de variante des orientations.

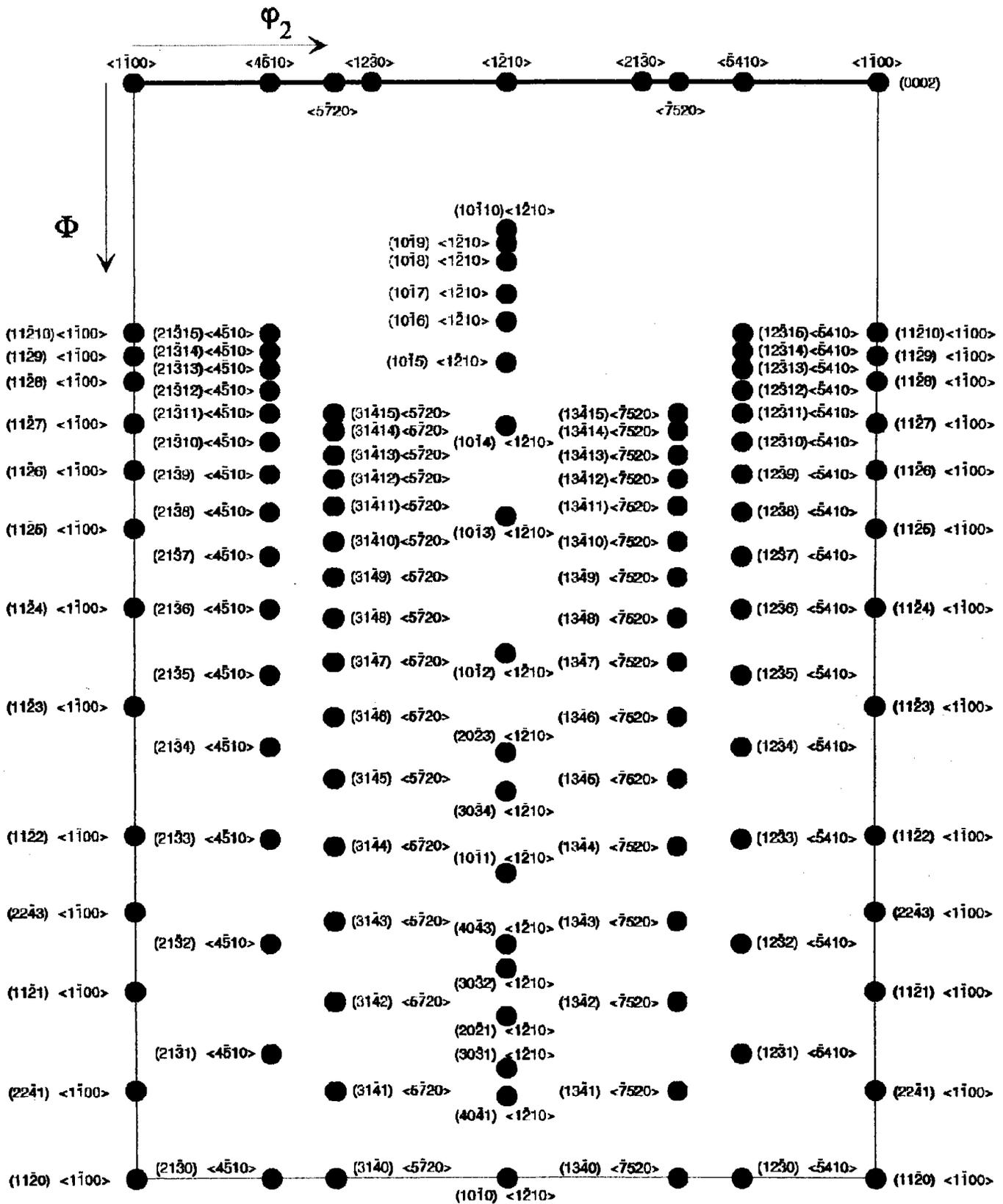


Figure 81 : Correspondance entre notation cristallographique et angles d'Euler dans le cas du zinc. Case à $\phi_1 = 0^\circ$.

II - 3 - d Morphologie des dépôts de zinc.

Deux sortes de micrographies peuvent être réalisées. En surface, ce qui rend possible de juger de la qualité du dépôt en termes de recouvrement, et en coupe pour l'étude de la structure.

II - 3 - d - 1 Observations en surface.

Ces observations permettent de déterminer immédiatement si les paramètres de vitesse tôle/électrolyte et densité de courant ont été corrects durant la phase de réalisation du dépôt. L'ajout d'affineur de grain ou bien l'emploi de traitements post-revêtement tels que la préphosphatation en ligne peuvent être déterminés à ce stade. C'est en réalisant ce type de micrographies que nous avons eu la surprise de détecter un échantillon du type Zincrométal, c'est-à-dire constitué d'un dépôt organique contenant de la poussière de zinc, échantillon pourtant référencé comme un électro-déposé.

Les observations en surface des revêtements s'effectuent en microscopie électronique à balayage, les microscopes optiques ayant une profondeur de champ insuffisante face aux reliefs tourmentés des échantillons. Toute tentative de polissage du faciès étant à proscrire du fait de la faible épaisseur.

Ces micrographies ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage de marque Cambridge, type Stereoscan appartenant au Ledep. Elles permettent d'apprécier la rugosité des échantillons ainsi que la taille et la répartition des cristaux. Tous les échantillons observés ont un revêtement du type compact et montrent une bonne répartition. Le relief a été mis en évidence par utilisation des électrons rétro-diffusés. La comparaison entre les échantillons réalisés suivant les mêmes conditions mais à des épaisseurs différentes permet de constater que les revêtements de 2 μm ont une rugosité moins prononcée que ceux de 10 μm , fait confirmé par la mesure des rugosités sur les substrats et les revêtements.

Le faciès des dépôts de la ligne pilote est principalement composé de paillettes de formes allongées (C 1 2, C 0 2, E 1 10, E 0 10) ou bien de platelets d'allures équi-axes (C 1 10, C 0 10, E 1 2, E 0 2, F 1 2, F 1 10, B 1 2, B 1 10). Ces morphologies ne semblent pas être attachées à un type de dépôt particulier puisque l'on trouve suivant les deux types les différentes épaisseurs et la présence ou non d'affineur de grains. La raison de cette différence de morphologie est à mettre au compte de variations des paramètres de dépôt.

Le rôle de l'affineur de grains se remarque surtout sur l'échantillon E, les cristallites étant beaucoup plus gros dans le cas des dépôts sans affineur de grains.

Les micrographies de l'échantillon B permettent de constater l'excellent état de surface du substrat. Ces tôles étant destinées à servir dans les transformateurs, leurs orientations cristallines favorisant la

susceptibilité magnétique, il faut limiter au maximum les pertes par courants de fuite, ce qui nécessite de supprimer toutes les bavures et d'atténuer au maximum la rugosité.

Les échantillons de production Sollac réalisés avec adjonction d'affineur de grains ressemblent aux échantillons réalisés sur la ligne pilote avec toutefois une taille de cristaux plus importante. L'échantillon 5994 A, réalisé sans affineur, montre des gros cristaux en forme de plateaux. Au grossissement X1000, ces plateaux exhibent une organisation en strates dont les motifs rappellent la maille hexagonale des cristallites de zinc.

L'échantillon Beautor possède une structure de dendrites arrangées de manière compacte et homogène à travers laquelle il n'est pas possible de mettre en évidence la rugosité du substrat.

Voest-Alpine présente une structure en dendrites proche de celle de Beautor, mais en plus il a subi un traitement de phosphatation sur la ligne, ce qui trouble un peu les visualisations MEB.

L'échantillon Hoesch ressemble à Beautor, mais il semblerait qu'il ait fait l'objet d'un léger skin-pass après revêtement : au grossissement X100, les plateaux sont arasés et à X1000, on note une trainée sombre qui trahit le passage du cylindre.

Les cristaux du spécimen Thyssen sont arrondis et posés à plat sur la tôle. Cet échantillon a également subi une phosphatation en ligne, et les cristaux de phosphates de formes dendritiques viennent se superposer aux cristaux de zinc.

II - 3 - d - 2 Observations en coupe.

La deuxième approche pour les observations micrographiques est l'étude de vues sur la tranche du couple substrat-revêtement. La difficulté de réalisation tient à la dureté très différente des deux matériaux en présence qui a pour effet l'érosion beaucoup plus rapide de la couche de zinc, provoquant l'apparition de bords arrondis de très mauvaise qualité.

La solution retenue consiste à revêtir l'échantillon avec un dépôt de cuivre pour protéger le zinc. Il s'agit d'un dépôt électrolytique obtenu à partir d'une solution concentrée de cyanure de cuivre réalisé sous faible densité de courant :

- I = 50 mA
- V = 50 V
- T = 20°C
- temps : 1 heure.

Le dépôt réalisé possède une épaisseur de 10 μm environ. La surface du zinc doit être extrêmement propre et totalement dégraissée et rincée sous peine d'obtenir des boursouffures dans le dépôt de cuivre, dues au piégeage par les cavités du revêtement de gouttes d'huiles dont les échantillons sont généralement recouverts pour assurer une meilleure

protection contre la corrosion lors du stockage et de la manutention. Le décapage est réalisé dans un bac à ultra-sons dans de l'acétone, les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'alcool, pour finalement être séchés à l'air chaud.

Nous pratiquons un enrobage à froid avec deux tôles de garde de part et d'autre de l'échantillon pour permettre un polissage parfaitement plan. Le polissage est réalisé jusqu'au papier 1000 suivi d'un polissage sur des disques de feutres spécifiques aux aciers revêtus, pour éviter au maximum les pollutions par d'autres matériaux. Un premier polissage a lieu au diamant 6 μm , suivi d'un second à la pâte diamant 1 μm . L'ensemble du polissage se fait manuellement à cause de la grande fragilité du zinc et nécessite d'acquérir une certaine technique car les résultats sont loin d'être toujours probants...

Le rinçage entre chaque granulométrie peut poser quelques problèmes également. En effet, certains échantillons de zinc sont tellement fragiles qu'un simple rinçage à l'eau distillée détériore la couche. Il faut alors rincer à l'alcool rapidement et sécher immédiatement à l'air chaud. Malheureusement, d'autres échantillons ont exactement le comportement inverse, c'est-à-dire que l'alcool les endommage quand l'eau distillée les laisse intact ! Il faut donc souvent recommencer la phase de polissage.

L'attaque est, on s'en doute, délicate sur des échantillons aussi retors et parmi toutes les "sauces" testées, la plus efficace est une simple solution de méthanol contenant quelques gouttes de Nital. La dilution de l'acide nitrique est alors de 1 pour 1000 environ, et cela suffit à révéler la structure. Même dans ces conditions, l'attaque doit être rapide : pas plus de 5 à 10 secondes suivant les cas. Une attaque trop prononcée creuse la couche de zinc et on obtient une surface concave rebelle à toute observation. Le résultat demeure fort aléatoire et souvent il faut reprendre à partir de la phase de polissage. Certains échantillons ont demandé plusieurs heures d'effort pour obtenir une image. Un certain nombre est resté totalement réfractaire à nos efforts d'observation.

Nous avons tenté d'observer la totalité des échantillons, mais certains n'ont rien révélé. Les détails dépendent des spécimens observés : sur quelques uns, il est possible d'apercevoir distinctement les grains, d'autres ne laissant entrevoir que la structure (colonnaire ou équi-axe), d'autres enfin, des strates pouvant représenter les passages successifs dans les différentes cellules d'électrodéposition.

Des échantillons de la ligne pilote, nous n'avons observé que ceux ayant 10 μm de zinc. Dans l'ensemble la couche de zinc reproduit les motifs du relief en les accentuant généralement. Les défauts de grande dimension de la surface du substrat sont amplifiés à la surface du revêtement, alors que les micros fissures sont atténuées. L'échantillon E 1 10 illustre bien ce phénomène : possédant une structure colonnaire traversant toute la couche de zinc, la présence d'une "bosse" sur le substrat montre que les grains ont tendance à croître normalement à la surface et de ce fait forment une structure en éventail sur ce relief. Sur

B 110, il est un peu plus difficile de juger de la structure mais nous pouvons la décrire comme colonnaire. Les échantillons sans affineur nous ont posé énormément de problèmes de polissage ce qui nous limite dans les vues de ce type d'échantillon. La seule photo correcte dont nous disposons permet encore une fois de remarquer une structure du type colonnaire mais avec l'existence de gros grains à la surface du substrat. Par contre, la taille des grains dans le reste de la couche ne paraît pas différente que sur les échantillons réalisés avec affineur de grains.

Sur l'échantillon H 1418, les grains sont plus gros et ne traversent pas l'intégralité du revêtement bien que la structure reste colonnaire. Certains grains ont une tendance à être équi-axes vers la mi-épaisseur. H 1545 possède des grains équi-axes de 2 à 3 μm , même si pour la plupart, ils traversent l'intégralité du revêtement qui mesure dans ce cas 5,9 μm . La nucléation s'est effectuée d'une manière très régulière et à peu près à un tiers de l'épaisseur une deuxième génération de grains poursuit jusqu'à la surface.

L'échantillon Solcar sans affineur 5994 A possède des grains équi-axes d'une largeur de 4 à 6 μm . A certains endroits, les grains sont traversés par des strates parallèles à la tôle à travers plusieurs grains. Ceci est vraisemblablement dû à des impuretés dans l'électrolyte.

Il ne nous a pas été possible de révéler la structure du revêtement Beautor. Les micrographies révèlent un réseau de lignes avec par endroits quelques zones qui pourraient correspondre à des grains. Dans cette hypothèse, ceux-ci seraient colonnaires mais pas suivant une direction perpendiculaire au substrat, plutôt inclinés d'un angle relativement faible (entre 15 et 30 degrés).

Sur l'échantillon Voest-Alpine, on découvre des lignes parallèles à la surface du substrat, se rapprochant des structures en bandes décrites par WEIL /16/ et qui serait le résultat d'un dépôt réalisé dans un électrolyte contenant des substances inhibitrices de croissance.

Sur l'échantillon Hoesch, certains reliefs ont localement pu être mis en évidence. Il semblerait que ce spécimen possède des grains relativement gros possédant une structure colonnaire traversant tout le dépôt.

Après attaque, l'échantillon Thyssen présente une structure à certains endroits colonnaire avec des grains larges d'environ 2 μm , et à d'autres des grains équi-axes d'une taille variant de 10 μm de large, pour les plus gros, à 3 μm pour les plus petits. Exceptionnellement, pour cet échantillon, nous avons réalisé une métallisation suivie d'un examen en microscopie électronique à balayage qui nous a permis de bien mieux discerner la micro-structure. Nous retrouvons les deux types de structure et nous pouvons également voir que l'interface est constituée de petits grains sur environ 3 μm puis que par la suite croissent des grains qui débouchent généralement à la surface.

En plus de la structure des grains, on remarque à travers ceux-ci l'existence de lignes parallèles à la surface du substrat. Sur les micrographies optiques, il est possible de discerner une dizaine de lignes dans l'épaisseur du dépôt, l'examen en microscopie électronique à balayage révèle de 16 à 18 lignes. L'explication possible serait que ces lignes représentent le passage successif dans les différentes cellules de l'installation, leur position coïncidant avec les plans (0002) du zinc et leur allure suit les irrégularités du substrat. La ligne d'électrozingage de Thyssen est composée de cellules horizontales dans lesquelles la tôle passe entre des rouleaux conducteurs. La tôle ne sort pas à l'air libre entre les différents ponts comme dans le cas d'Elsa, mais reste immergée en continu dans l'électrolyte.

PEYRAC et QUENNEVAT de l'I.R.SID. ont réalisé une étude micrographique sur des échantillons Solcar /66/ et parmi ceux-ci s'en trouvaient trois dont nous disposons également : H 1418, H 1545 et H 2404. Ces auteurs ont employé une méthode de polissage mécanique jusqu'au diamant 1 μm , suivi par un polissage par bombardement ionique, sous un angle de 30 degrés pendant 40 minutes, l'échantillon étant à la fois animé d'un mouvement de rotation de 0,038 rd.s^{-1} et d'un mouvement de translation de 0,2 cm.s^{-1} . Pour préserver la couche de zinc, les échantillons ont été revêtus auparavant d'une couche de peinture pour carrosseries automobiles suivie d'une cuisson. Ce travail avait été effectué pour mettre en évidence une éventuelle porosité du revêtement. Deux structures ont été révélées, l'une colonnaire à l'exemple de l'échantillon H 1418, l'autre équi-axe sur l'échantillon H 1545. L'échantillon H 2404 n'a donné lieu à aucune conclusion, les joints de grains n'ayant pas été révélés. Les conclusions de cette étude concordent tout à fait avec nos observations.

Le but de ces observations micrographiques était de corrélérer la microstructure aux orientations cristallographiques déterminées par diffraction des rayons X.

La première constatation est que l'épaisseur du revêtement contient souvent un seul grain, quelquefois deux, montrant qu'il y a une continuité de la croissance d'une cellule à l'autre. Ainsi, les orientations de départ du revêtement se poursuivent-elles dans toutes l'épaisseur, ce qui explique l'influence de l'épitaxie sur les 10 μm des revêtements.

La morphologie des grains dans les revêtements indique qu'une structure colonnaire fine correspond à des orientations exclusivement composées d'une fibre f1, c'est-à-dire à des axes C couchés dans le plan de la tôle alors que les structures équi-axes et colonnaires à larges grains sont le signe de fibres f2 et f3, c'est-à-dire avec des axes C inclinés de 35 degrés par rapport à la normale.

Certaines micrographies sont présentées à la fin du chapitre II.

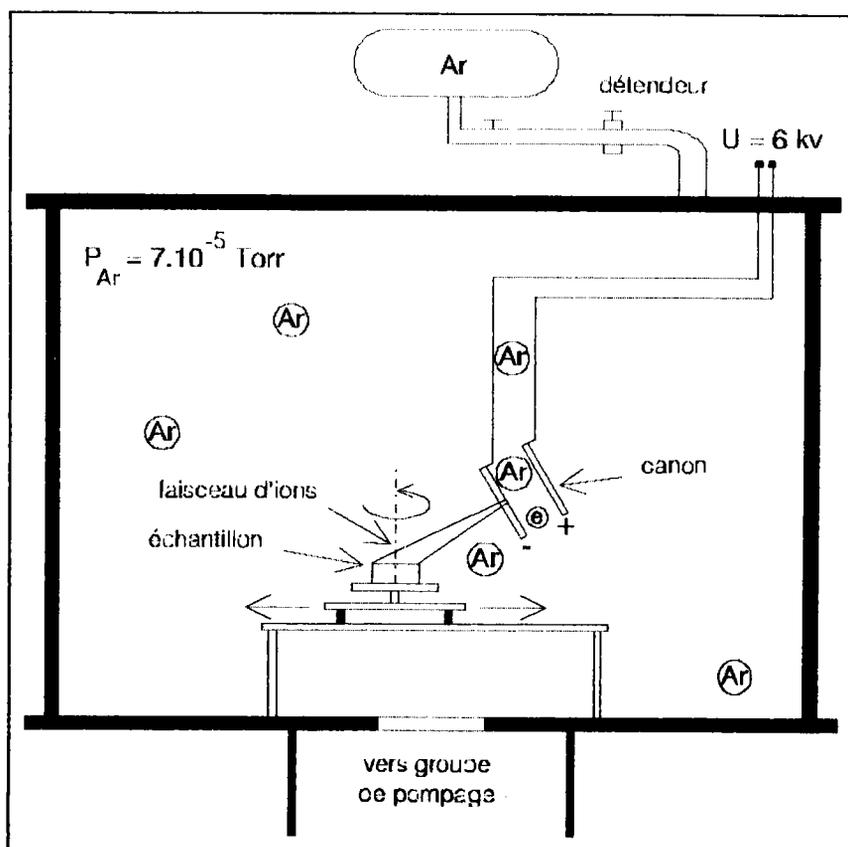


Figure 74 : Schéma de principe du polissage par bombardement ionique (d'après /66/).

II - 4 Conclusions.

Les mesures de textures sur des échantillons de faible épaisseur induisent un certain nombre d'erreurs que les corrections analytiques, aussi poussées soient-elles, ne permettent pas toujours d'esquiver. En particulier, il s'est avéré que la collimation du faisceau et l'augmentation du temps de comptage ainsi que la détermination précise du bruit de fond permettaient une sensible amélioration des résultats.

En parallèle, les programmes informatiques d'analyse de texture et de calcul des fonctions de densité des orientations ont bénéficié des derniers développements théoriques améliorant les résultats.

II - 4 - a Mesures sur l'acier.

Les mesures sur les substrats montrent deux textures constituées de deux composantes principales distribuées de façon spécifiques en fonction du procédé de fabrication que les tôles ont suivies. La première orientation est la fibre {111} générée préférentiellement dans les aciers laminés à froid et recuits.

Nous avons montré que cette orientation présentait une dispersion autour de sa position dans l'espace des orientations. Cette dispersion est due à l'existence d'autres orientations dans l'espace d'Euler et en

particulier de l'orientation (001)[110]. Dans la seconde catégorie de substrats rencontrée, dont le seul spécimen est l'acier électrique B 1 2, l'importance relative des deux orientations se retrouve inversée, la composante majeure devenant alors (001)[110].

Le rôle de la texture du substrat sur les orientations du zinc se réalise à travers la loi épitaxiale existant entre les deux matériaux, décrite par de nombreux auteurs. Le deuxième rôle du substrat est l'influence de la configuration de son faciès sur les orientations du zinc et sur sa rugosité.

II - 4 - b Formation de la texture dans les revêtements.

Des deux types d'échantillonnage, production et ligne pilote, nous pouvons mettre en lumière quelques mécanismes de formation et de développement des textures, appuyés sur les références bibliographiques.

En dehors de l'existence d'un substrat de type particulier, le zinc, sous certaines conditions de dépôt, a tendance à l'image d'autres matériaux à effectuer sa germination en adoptant des orientations aléatoires, observée sur des substrats de cuivre amorphe, à partir de bains sulfates et sous faible densité de courant /63/.

Lorsque le dépôt progresse en épaisseur, on s'aperçoit que les dépôts prennent des orientations particulières qui sont liées à la nature du matériau, associée aux conditions électrolytiques : hétérogénéité des vitesses de croissance liée à la densité atomiques des plans ; mais aussi à la nature chimique de l'électrolyte et des éléments qu'il contient : présence de substances colloïdales bloquant certains sites de croissance, apparaissant spontanément ou bien étant le fruit d'ajouts d'inhibiteurs de croissance, d'affineurs de grains, de brillanters, en un mot de divers produits dont la cause essentielle est que certaines orientations sont favorisées plutôt que d'autres. Dans le cas du zinc, citons également le rôle de certaines impuretés jouant un rôle sur les orientations du revêtement ou bien l'ajout de produits comme le cadmium qui en petites quantités change la texture du revêtement.

La densité de courant et la quantité d'électricité jouent un rôle à la fois sur l'existence de ces colloïdes qui influent sur les orientations, mais déterminent également la morphologie du dépôt puisque si la densité de courant est trop forte, le dépôt s'organise en dendrites brûlées dont l'adhérence est médiocre. En dehors de ce cas extrême, la densité de courant influence la structure et également les orientations.

Ainsi, les différentes orientations décrites par les auteurs ainsi que celles que nous avons mesuré et qui, dans la majeure partie des cas, correspondent sont explicables par les conditions de dépôt.

Le rôle de l'épitaxie, c'est-à-dire orientations cristallines du substrat, est réputé intervenir dans les premiers stades de la croissance pour être peu à peu éclipsé par l'augmentation d'épaisseur du dépôt. Le calcul

théorique montre que les orientations mesurées sur les revêtements de 2 μm correspondent aux différentes variantes de la relation d'épitaxie, alors qu'à 10 μm , une sélection s'est opérée qui détermine un type particulier d'orientations que l'on peut rattacher à la composition du bain : dans les cas des tôles revêtues sur le pilote, l'affineur de grains joue le rôle d'une substance colloïdale dont l'effet a été décrit plus haut. Cette substance ne crée pas d'orientations nouvelles mais en favorise l'une parmi celles imposées par la relation d'épitaxie.

Il existe certains échantillons qui exhibent des orientations particulières ne correspondant pas aux variantes d'épitaxie et qui sont le résultat de bains contenant des substances particulières. Ainsi l'échantillon Voest-Alpine qui présente une fibre à $\Phi = 25^\circ$ et $\varphi_2 = 30^\circ$ suivant l'axe φ_1 et dont la microstructure en forme de bandes évoque l'emploi d'inhibiteurs de croissance dans l'électrolyte.

Des échantillons de Solcar relativement anciens comme H 799 et H 2404, qui présentent des textures particulières, ont sans doute été soumis à des conditions de dépôt en dehors des standards actuels. Aussi est-il important pour la compréhension des textures dans les revêtements de disposer de tous les paramètres de fabrication tant les orientations cristallines des dépôts y sont sensibles.

Pour la ligne pilote, des mesures de texture sur une épaisseur intermédiaire (5 μm) pourraient sans doute apporter des informations supplémentaires sur le changement des orientations lors de l'augmentation de l'épaisseur du revêtement, de même que l'emploi d'échantillons d'acier possédant une texture encore différente de celles que nous avons rencontrées, permettraient de trancher entre l'influence de l'épitaxie ou bien des seules conditions de dépôt pour les revêtements de 10 μm .

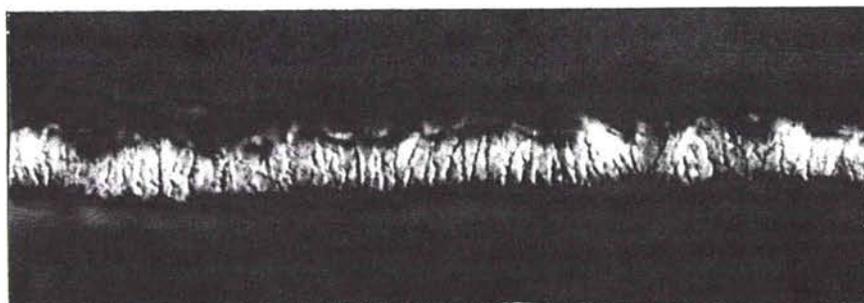
Le paramètre le moins influent sur la texture des revêtements reste la rugosité. Si celle-ci se transmet au dépôt et par là même joue un rôle important sur le comportement du produit revêtu lors de la mise en œuvre des tôles, par contre, son incidence sur la texture des revêtements est minime et peut être perçue comme une perturbation qui a pour effet de disperser les orientations donnant, au fur et à mesure qu'elle augmente, des pics moins marqués.

En conclusion, les conditions d'élaboration des revêtements doivent être maîtrisées si on veut obtenir de orientations stables. Des mesures réalisées sur des échantillons récents issus de la production montrent une bonne stabilité dans la reproduction des textures avec des orientations du type de la fibre f1 ($\Phi = 35^\circ$). Ainsi, les propriétés liées aux orientations des revêtements peuvent demeurer constantes. Par contre, ceci pose le problème de la ligne pilote qui, en adoptant les mêmes paramètres de dépôt que ceux de la ligne Elsa, produit, elle, des textures suivant la fibre f2 ($\Phi = 90^\circ$).

II - 5 Planches micrographiques.

Les planches présentées dans les pages suivantes correspondent aux observations micrographiques des dépôts de zinc, décrites au § II - 3.

On trouvera les vues des faciès ainsi que celles réalisées sur la tranche.



Grossissement
x1000



Grossissement
x1000

Grossissement x1000

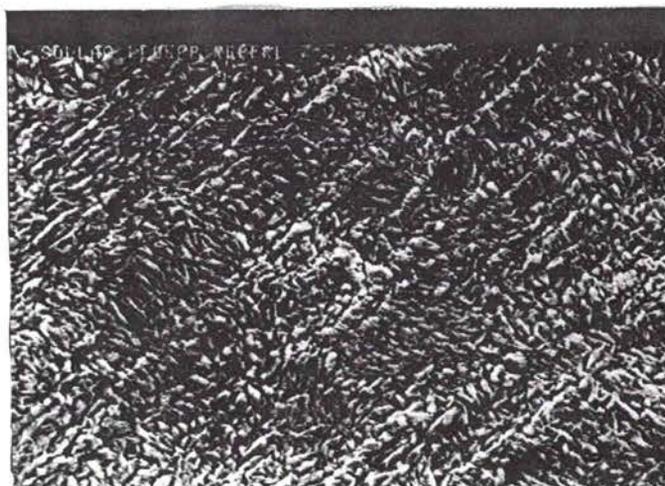
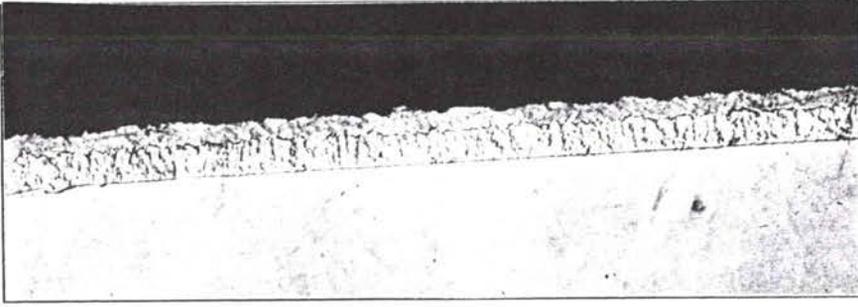
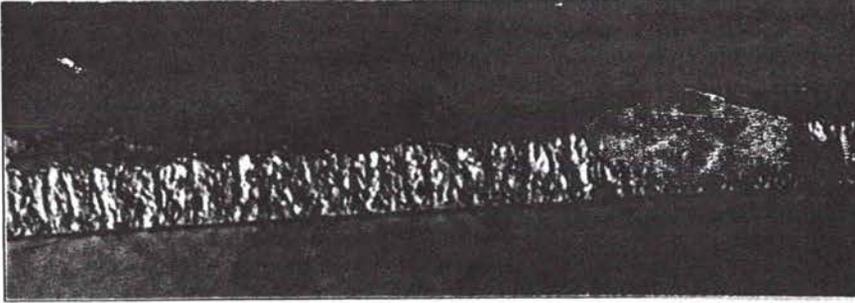


Planche 1 :

Echantillon E 1 10.

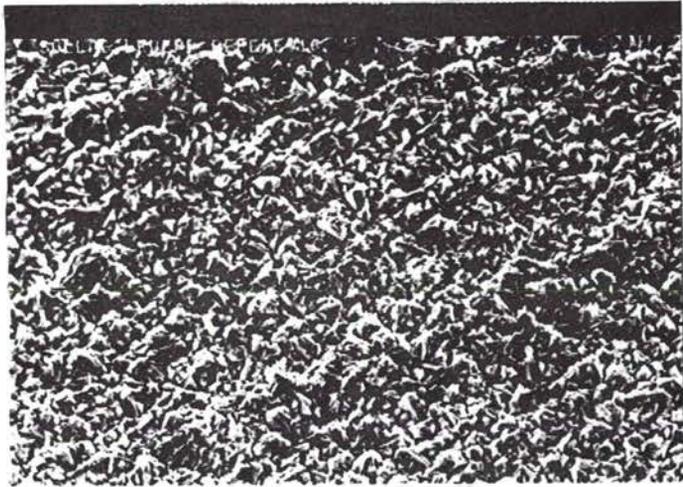


Grossissement
x500



Grossissement
x1000

Grossissement x1000



Grossissement x5000

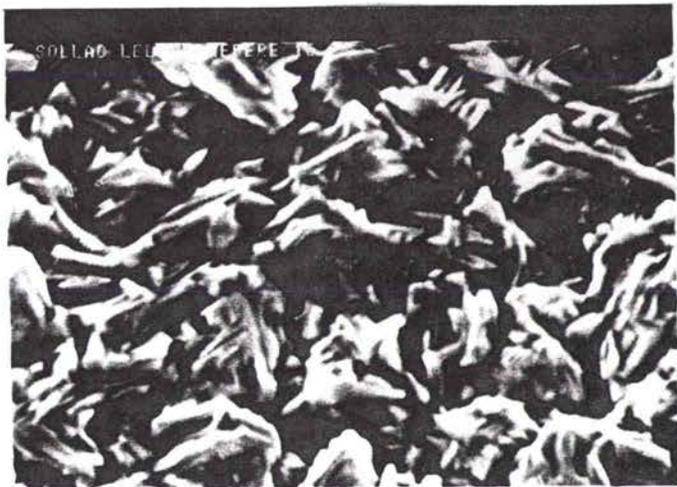
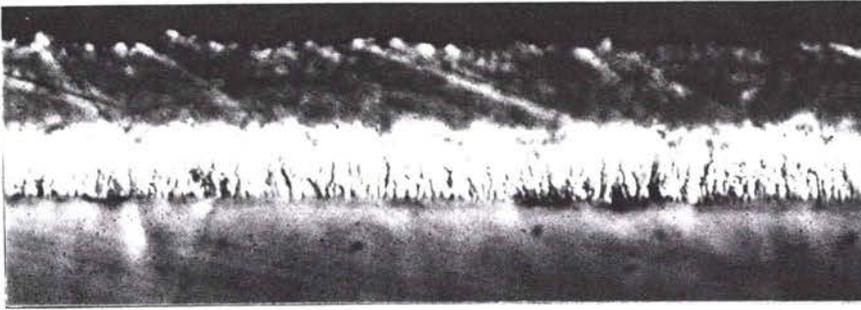


Planche 2 :

Echantillon B 1 10.



Grossissement
x1000

Grossissement x1000

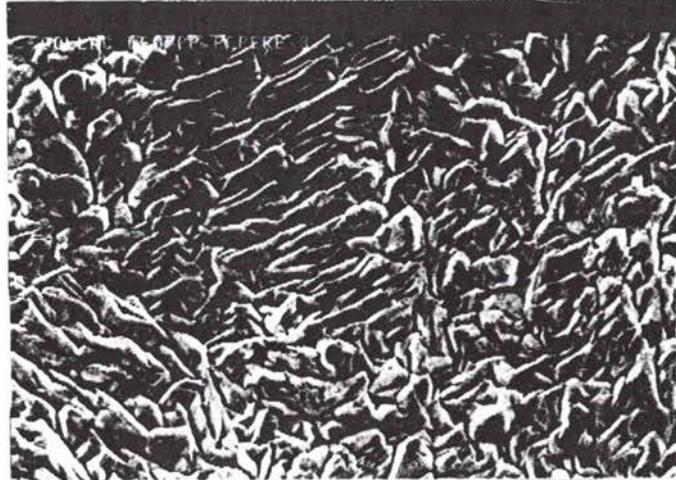
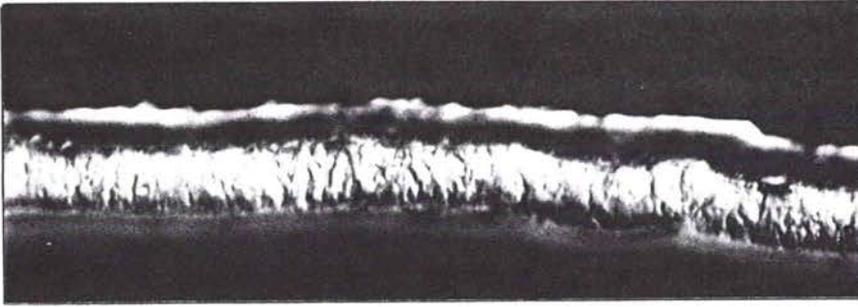
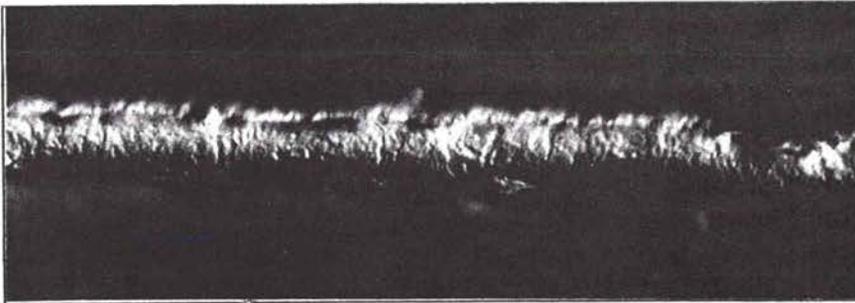


Planche 3 :

Echantillon E 0 10.

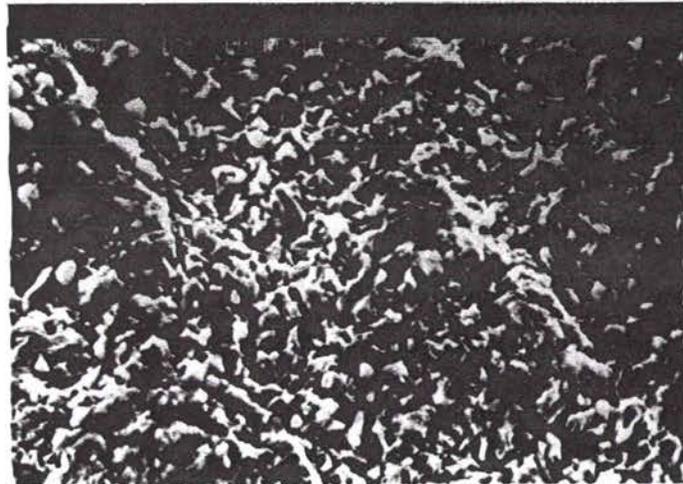


Grossissement
x1000



Grossissement
x1000

Grossissement x1000



Grossissement x5000

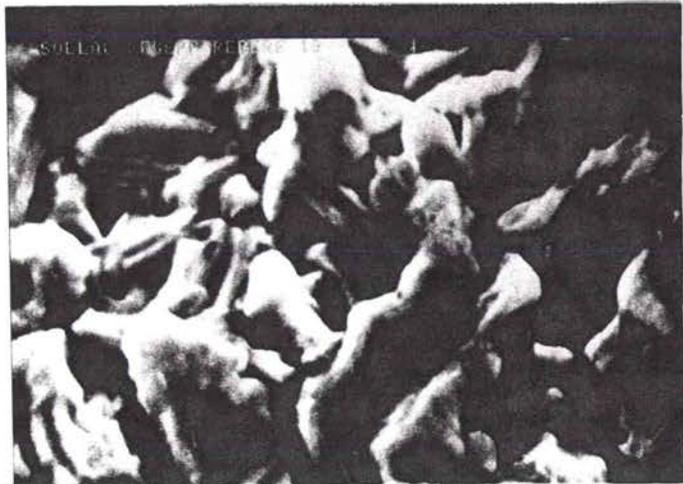
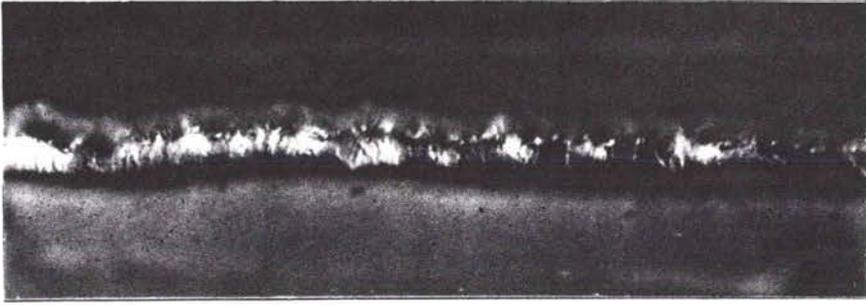


Planche 4 :
Echantillon H 1418.



Grossissement
x500

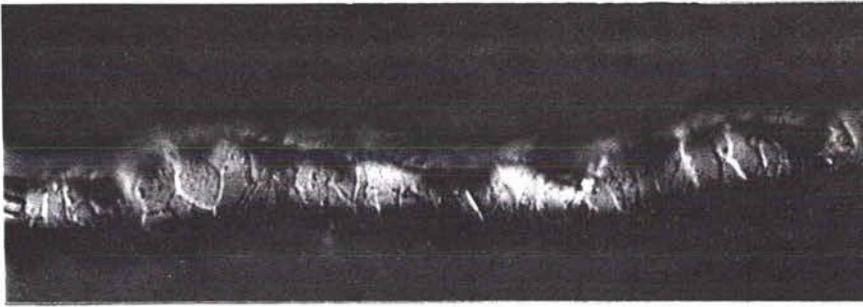
Grossissement x1000



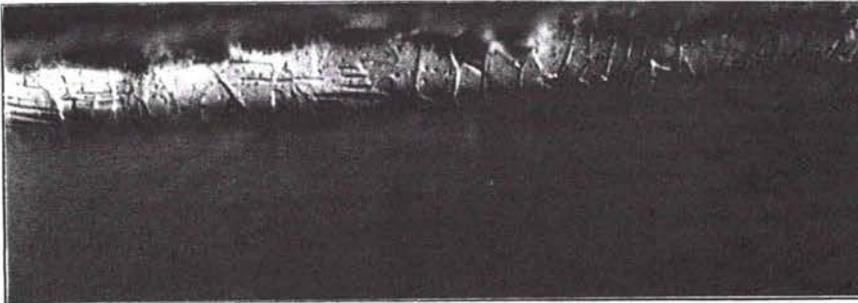
Grossissement x5000



Planche 5 :
Echantillon H 1545.



Grossissement
x1000



Grossissement
x1000

Grossissement x1000

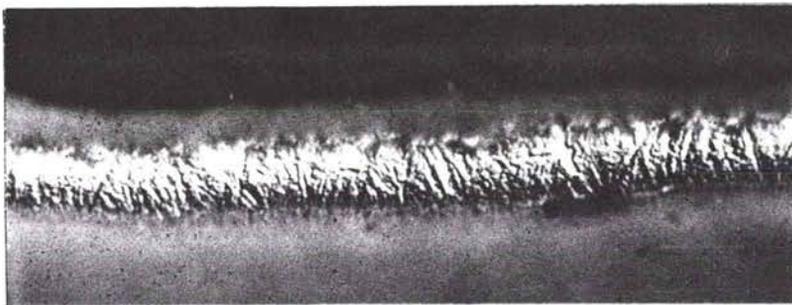


Grossissement x5000



Planche 6 :

Echantillon 5994 A.



Grossissement
x1000

Grossissement x1000

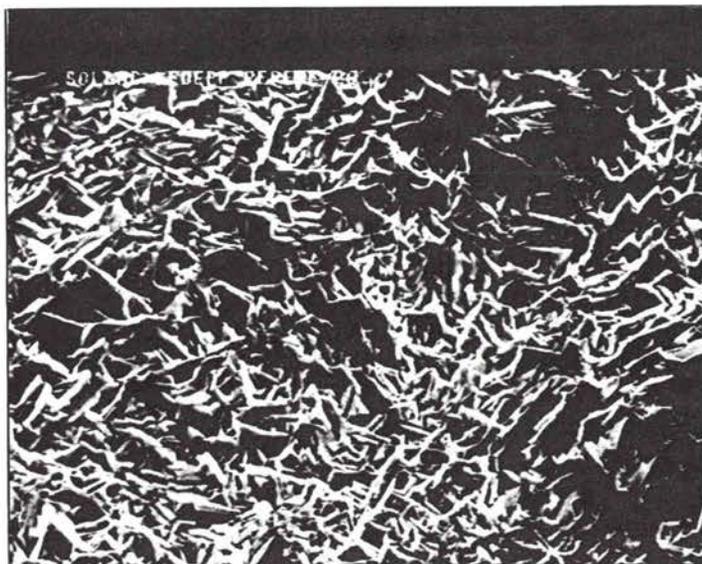
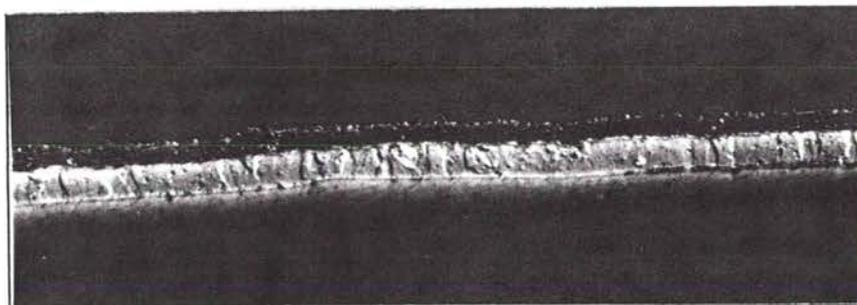


Planche 7 :
Echantillon Beautor.



Grossissement
x500



Grossissement
x1000

Planche 8 :
Echantillon Hoesch.



Grossissement
x500

Grossissement x5000

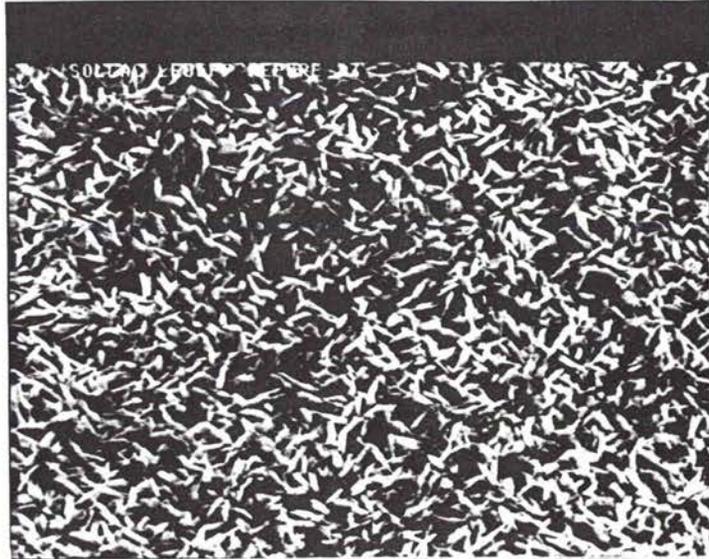
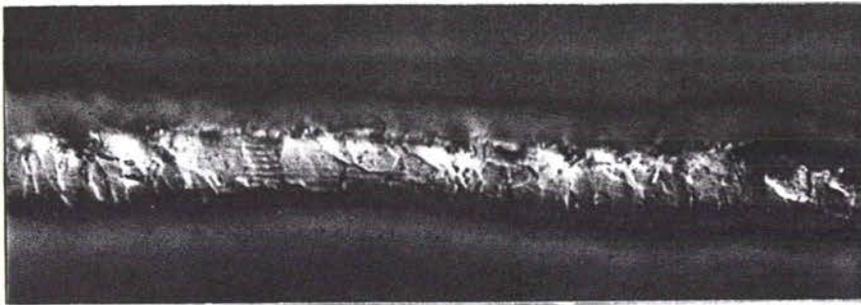
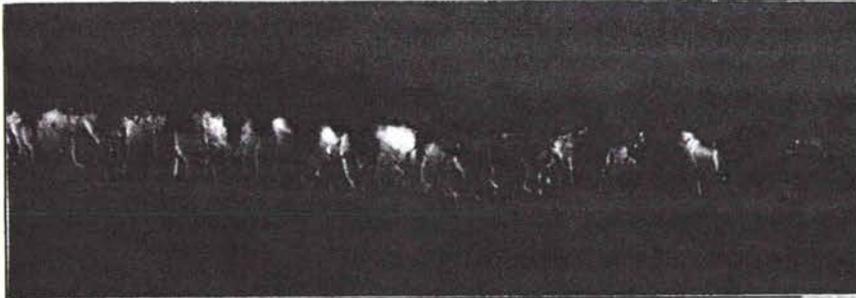


Planche 9 :
Echantillon Voest-Alpine.



Grossissement
x1000

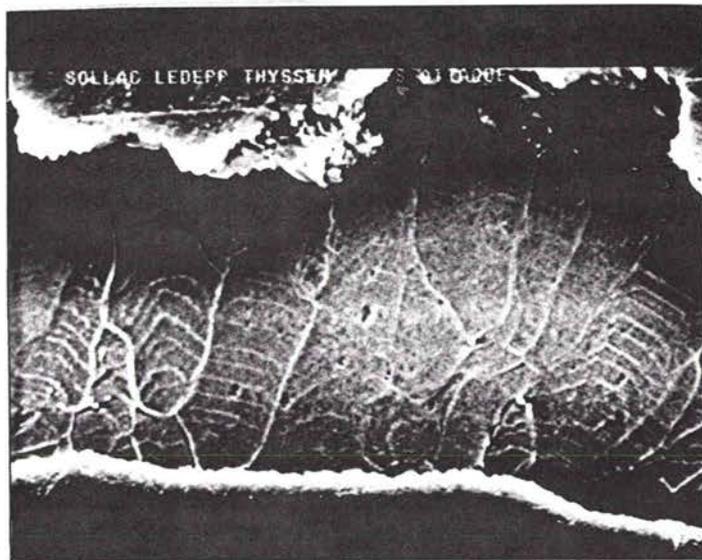
Grains équi-axes
strates



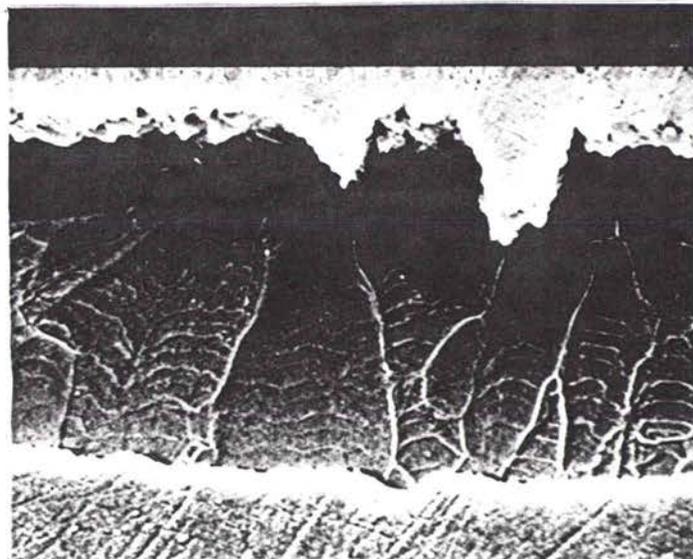
Grossissement
x1000

Grains
colonnaires

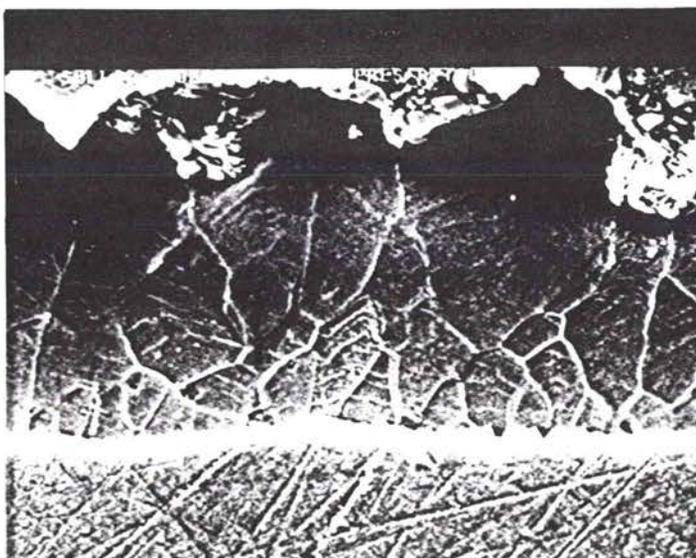
Grossissement x5000



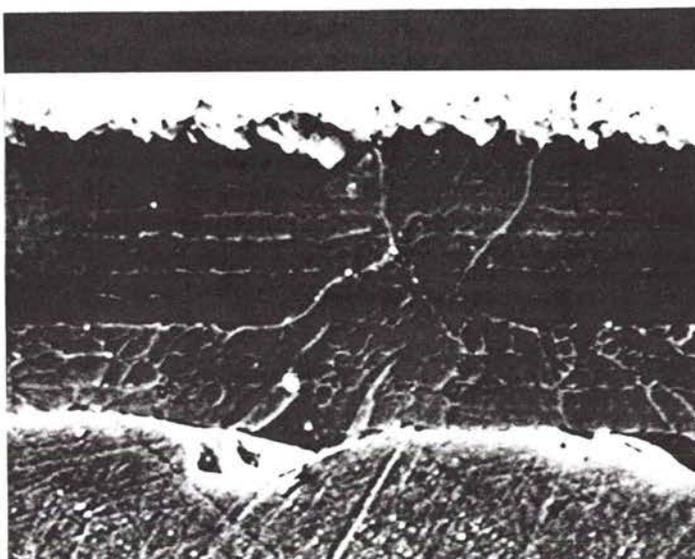
Grossissement x5000



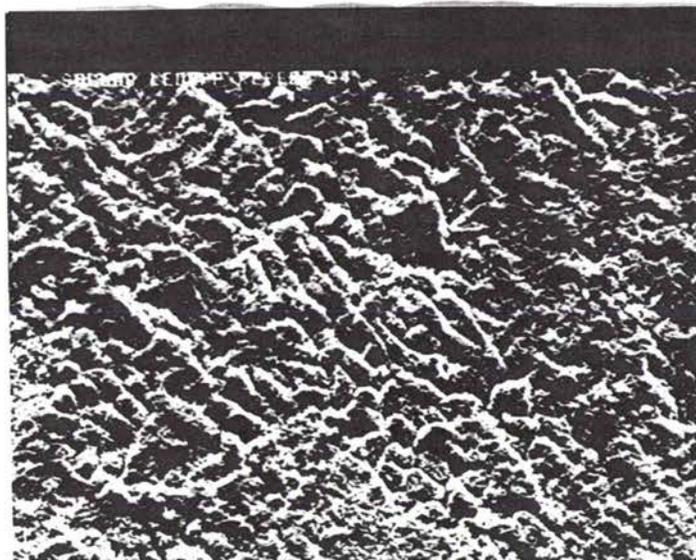
Grossissement x5000



Grossissement x5000



Grossissement x500



Planches 10 et 10bis :
Echantillon Thyssen.

III – Le frottement et la mise en forme.

III - 1 Généralités.

L'emploi des tôles revêtues en fabrication industrielle pose des problèmes inhérents à la présence de la couche de revêtement et des traitements post-revêtements dont le but est d'augmenter la résistance à la corrosion.

L'utilisation de revêtements résistants à la corrosion pour des applications conventionnelles, telles que l'électro-ménager, l'agriculture et les équipements remonte déjà à plusieurs décennies, mais ce sont les années 1980 qui ont vu se développer une large application pour la fabrication de carrosseries automobiles, qui a eu pour conséquence une brusque augmentation de la production de tôles galvanisées. A l'origine, on employait le galvanisé pour les surfaces exposées et non exposées. La disponibilité de tôles électrozinguées utilisables pour les panneaux visibles a été mis à profit un peu plus tard, dans les années 1980.

L'acier revêtu de zinc ou d'un alliage de zinc sur les deux faces est le coeur du système. Un revêtement de conversion phosphaté est appliqué pour plus de protection et pour améliorer l'adhésion à la peinture. Un apprêt électrodéposé est alors appliqué à la surface phosphatée, puis vient un système multicouche de peintures et de laques, qui finissent l'aspect extérieur de la carrosserie.

Dans le cas du formage, pour un lubrifiant donné, les aciers revêtus de zinc se conduisent différemment par rapport à des matériaux non revêtus, ce qui rend difficile la prévision des performances des outils. Il y a également des différences entre les produits à base de zinc, s'ils sont galvanisés ou électrozingués.

La morphologie de la surface et les orientations du revêtement varient en fonction des conditions de bain pendant la phase de dépôt, ce qui cause des différences de comportement lors de sa mise en forme. La taille des grains diminue généralement lorsque la densité de courant augmente, par ailleurs, l'orientation des grains déposés en employant des électrolytes à base de sulfates est fortement influencée par le pH et par la vitesse relative substrat / électrolyte /15/.

L'influence des orientations cristallographiques sur le comportement des aciers revêtus est une des préoccupations de la recherche industrielle. Des différents paramètres intervenant sur le comportement au frottement, la texture du revêtement apparaît actuellement être le paramètre essentiel, avant la rugosité ou la micro-structure /25, 32, 37, 71/.

Par exemple, avec une lubrification légère à base d'huile, on a observé un frottement plus intense pour des dépôts électrolytiques ayant une orientation de plans basaux parallèles à la surface ($\mu = 0,19$) que pour ceux ayant des plans basaux presque perpendiculaires à la surface ($\mu = 0,13$). L'emploi d'un lubrifiant mieux adapté réduit la différence.

On note également une plus forte tendance aux blessures en surface associées aux plans basaux parallèles. On constate, par ailleurs, que l'endommagement de la couche de zinc procède de mécanismes différents selon le type de dépôt, le mode de déformation et la lubrification, mais aussi que les effets peuvent être plus ou moins néfastes. Nous reviendrons en détail sur ces aspects par la suite.

Une gamme de phosphatation est appliquée chez le constructeur après mise en forme et il existe dans certains cas un traitement de préphosphatation réalisé sur la ligne de fabrication des tôles, qui produit une base adhérente pour la gamme de peinture mais joue également un rôle prépondérant sur la nature du contact outil-tôle. Un bain de phosphatation est composé d'une solution acide aqueuse contenant des ions de phosphate et un ou plusieurs cations de métal bivalent. Une attaque acide de la surface du métal produit des ions du métal du substrat, qui se concentrent dans une couche adjacente à la surface. C'est alors que les anions de phosphates réagissent avec les ions de métal pour former un revêtement de conversion sur le substrat. La réaction est souvent accélérée par l'emploi d'un ou plusieurs oxydants, nitrates ou chlorates.

Il existe deux structures de phosphates : phosphophyllite et hopéine.

- La phosphophyllite est un mélange de phosphates hydratés de zinc et de fer ferreux cristallisant dans le système monoclinique :



- L'hopéine est un phosphate de zinc tertiaire cristallisant dans le système orthorhombique.



Les solutions commerciales contiennent des additions d'ions nickel, de fer et/ou de manganèse, qui régularisent la nucléation et la croissance des grains. Nous reviendrons également sur cet aspect par la suite.

Le comportement du revêtement sous l'outil dépend donc à la fois du contact entre ces deux éléments et des propriétés intrinsèques du matériau et de son substrat. Le contact dépend de la morphologie du revêtement et de sa rugosité, de la forme, de la dureté et de la rugosité de l'outil, des efforts exercés et de la chimie de surface mettant en jeu les traitements de phosphatation et la lubrification. Les propriétés de la couche de zinc dépendent de sa structure, de son orientation et de sa ductilité.

Nous avons choisi d'étudier la mise en forme des revêtements à travers deux approches du problème pour mettre en évidence le rôle des orientations cristallographiques du revêtement. La première concerne le frottement qui est présent dans pratiquement tous les procédés de mise en forme, puisqu'un contact est nécessaire pour déformer le métal par emboutissage. La fragilité de la couche de zinc laisse présager un endommagement de la surface qu'il faut minimiser pour qu'elle conserve ses qualités de protection contre la corrosion.

La seconde approche est l'étude d'un essai d'emboutissage, le cup test qui est réputé pour endommager la surface et provoquer le poudrage du revêtement, phénomène bien connu des emboutisseurs, qui provoque des dégradations sur la surface des revêtements.

III - 2 Frottement.

Le frottement, pour les tôles, est généralement considéré comme du type de Coulomb. Il intervient sur toutes les surfaces en contact avec les outils, poinçon et matrice, sur les joncs de retenue et sous le serre-flan. Plusieurs essais permettent de déterminer le coefficient de frottement μ . Le plus simple consiste à frotter de part et d'autre de l'éprouvette avec deux outils de même nature, et d'enregistrer l'effort nécessaire à la traction en fonction de l'effort de serrage qui peut être soit constant durant l'essai, soit augmenter. Certains essais sont réalisés avec plusieurs passages sur la même zone, d'autres combinent une déformation de l'éprouvette avec le frottement. Ces différents essais seront décrit plus bas.

C'est moins la valeur brute mesurée du coefficient de frottement que son évolution qui permet de prévoir le comportement de la tôle en processus industriel.

III - 2 - a Contact outil/pièce - Essais de frottement.

Le frottement, suivant qu'il soit estimé par un essai ou par un autre, peut donner des valeurs différentes pour le coefficient μ . Le contact est déterminé par les caractéristiques géométriques du frotteur : plan, bille, rouleau et les données cinématiques de l'essai ainsi que la pression.

Le matériau de l'outil et l'interaction du lubrifiant avec la structure du revêtement sont également à considérer. MEULEMANN et DWYER /68/ ont analysé les caractéristiques de frottement et la tendance aux blessures pour 3 matériaux d'outils de formage, acier moulé, fonte grise et fonte nodulaire ainsi que de 4 finitions de surface sur ces outils : pas de traitement, cémentation, nitruration ionique et chromage.

Il apparaît qu'aucun matériau de matrice, ni aucune condition particulière de traitement n'ont diminué le frottement de façon significative. Il semble cependant que le coefficient de frottement le plus élevé soit obtenu pour l'acier chromé. L'accumulation de zinc sur les outils, donc l'endommagement de la surface, lors des essais, varie selon le matériau

de l'outil et son traitement. Les irrégularités de surface provenant des caractéristiques du substrat interagissent avec les traitements de surface pour causer des pertes quelquefois importantes sur l'élément frotteur. Pour l'acier revêtu de zinc électrolytique, la fonte nitrurée et chromée ou l'acier nitruré offrent à la fois les coefficients de frottement les plus faibles et le minimum de déchets de zinc.

L'accumulation de zinc sur les outils change les conditions de frottement, donc la distribution des contraintes pendant le formage, et peut causer des défauts sur la surface de la tôle lors des essais ultérieurs. C'est pour éviter une incrustation trop importante sur leur surface que l'on fait subir aux outils des traitements visant à les endurcir.

MEULEMANN et DWYER ont utilisé l'essai de drawbead qui allie un pliage - dépliage de la tôle et du frottement, par le passage sur un obstacle arrondi simulant le un jonc de retenue d'un serre-flan. La détermination du coefficient de frottement dans l'essai de drawbead se réalise en deux passes, la première étant effectuée avec les outils fixes. La seconde est réalisée en remplaçant les outils fixes par des rouleaux de même diamètre et façonnés dans le même matériau mais libres en rotation tout en appliquant le même effort latéral de serrage que lors du premier passage.

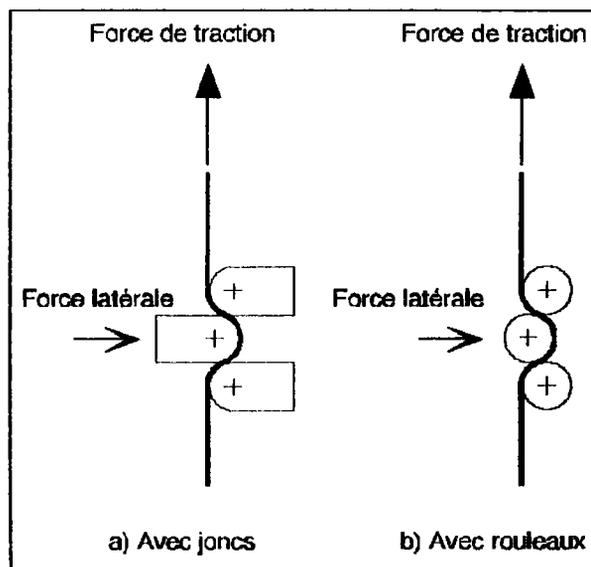


Figure 75 : Schéma de l'essai de drawbead.

Le coefficient de frottement se déduit des deux essais par la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Force de traction}_{(\text{joncs})} - \text{Force de traction}_{(\text{rouleaux})}}{\text{Force latérale}_{(\text{joncs})}} \quad (38)$$

L'accumulation des débris de zinc sur les outils arrondis se fait dans deux zones privilégiées. Ce transfert de zinc peut avoir un effet bénéfique sur le frottement lorsque le zinc sert à réparer les défauts de la surface des outils comme les vides laissés par l'arrachement du graphite dans les fontes ou bien dans les rayures développées durant les essais sur les matériaux non-durcis. Pour la fonte chromée, le zinc transféré au jonc n'a pas d'effets destructeurs sur le frottement et après qu'il ait été enlevé des outils, le coefficient de frottement suit la même tendance qu'avant le nettoyage.

Le transfert de zinc peut avoir un effet néfaste lorsqu'il apparaît sur la surface de contact, indépendamment des défauts de surface que ce soit sur les matériaux sans traitement ou cémentés. Le chromage de l'acier peut constituer une surface avec des défauts causant un transfert de zinc dont l'effet est bénéfique.

De cette étude, il ressort que les fontes chromées peuvent montrer des morphologies de grains de chrome inhabituelles, qui augmentent le transfert du zinc provenant des aciers revêtus électrolytiquement. Pour les outils en fonte, le transfert du zinc tend à être associé à des effets de surface inhérents au matériau ou bien causés par des défauts dans l'outil. Le transfert sur les outils en acier n'est pas associé à des effets de surface sauf lorsqu'il y a une surface chromée.

Pour les fontes et les aciers chromés, le coefficient de frottement lors des essais de tribologie est relativement constant ou diminue, si d'autres tests sont faits sans tenir compte des endommagements des frotteurs ou du transfert de zinc. Pour les aciers non-traités, les matériaux cémentés et nitrurés, le frottement augmente un peu avec les tests supplémentaires.

Un autre essai de frottement, pratiqué à l'Ecole des Mines de Nancy, consiste en un frottement par étirage plan /75/. C'est un essai en plusieurs passes successives en répétant sur la même plage de frottement, dans un seul sens, la force appliquée étant de 4 KN pour les aciers nus et 1,5 KN pour les revêtus et la vitesse de 20 mm/mn sur une distance de 100 mm.

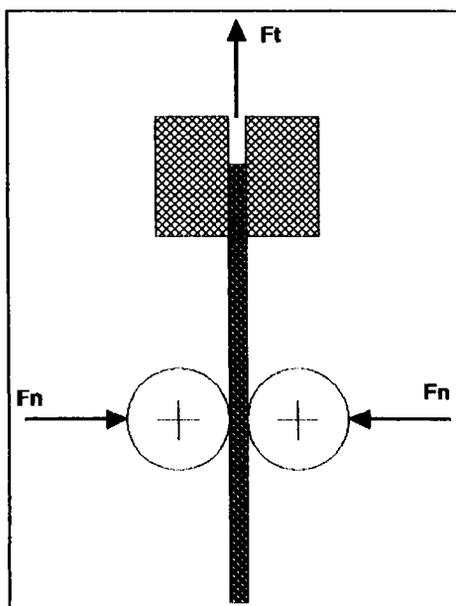


Figure 77: Test de frottement.

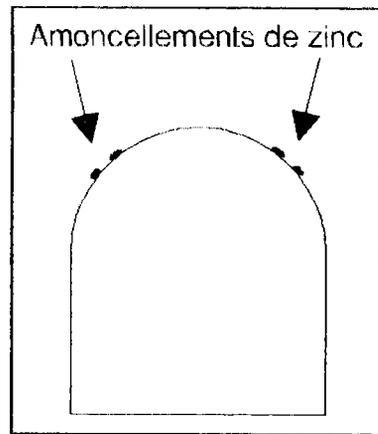


Figure 76 : Schéma du jonc montrant l'emplacement des débris.

Les outils en acier rapide ont une dureté de 65 HRC et sont de forme cylindrique, leur Ra étant de 0,07 μm après un polissage au papier 600.

Cet essai simule un frottement continu sur une plage en laissant la possibilité d'inspecter la surface entre les passes. Il se réalise en condition limite de lubrification sans ajout et la température est régulée par l'emploi d'une cartouche chauffante et d'un thermocouple implanté dans les outils à proximité de la zone de frottement.

L'évolution du coefficient de frottement ainsi que l'évolution de la micro-géométrie de surface de la tôle sont

observées. La température joue un rôle important sur les valeurs du coefficient de frottement, à 100 °C, il y a des oscillations de la valeur de μ .

Sur les tôles nues, pour des températures comprises entre 25 et 60 °C, μ qui est sensiblement similaire et constant a une valeur de 0,17, alors qu'à 100 °C le stick-slip apparaît et μ vaut 0,22. Le stick-slip se traduit par un phénomène de grippage qui augmente l'effort de traction : le coefficient de frottement augmente. Lorsque la force de traction est de nouveau supérieure à l'effort de retenue, l'éprouvette se déplace à nouveau, faisant chuter l'effort de traction, donc le coefficient de frottement. Lors de l'essai de frottement, le stick-slip se manifeste par des à-coups et l'allure de la courbe de frottement est très particulière (figure 79).

Sur les aciers électrozingués, à 25 °C, il faut atteindre une certaine longueur de frottement pour avoir une stabilité de 0,17 à 0,22, due à l'établissement d'une couche de transfert entre le revêtement et l'outil. A 60 °C, la longueur nécessaire est beaucoup plus courte et l'accroissement du frottement est moyen. A 100 °C, le transfert est immédiat, et μ évolue à l'intérieur même d'une passe.

L'endommagement du matériau est caractérisé après frottement par la mesure du Ra, l'écart $\Delta R_z/R_{z_0}$ qui renseigne sur la forme de l'aplanissement de la couche, Sp qui est la surface réelle de contact (en %), et Pm l'espacement entre les pics de rugosité. De ces mesures, il ressort que les tôles nues sont indifférentes à la température. et que pour les tôles électrozinguées, lorsque la température augmente, Ra diminue, la surface réelle Sp augmente et Pm relatif augmente.

L'augmentation de la température amène donc un accroissement de la valeur du coefficient de frottement μ ainsi qu'une dégradation plus rapide des surfaces.

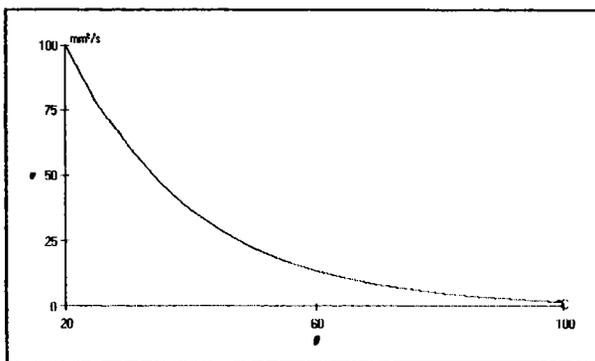


Figure 78 : Influence de la température sur la viscosité du lubrifiant.

Cette dégradation est due en partie à la baisse de la viscosité du lubrifiant lorsque la température augmente. L'autre raison vient que si dans la gamme de température considérée, la plasticité du substrat est insensible, en revanche le revêtement se situe dans le domaine de déformation à chaud et lorsque la température augmente, le frottement est plus sévère à pression équivalente.

L'élévation de la température à l'endroit du frottement est liée aux conditions de contact : pression, vitesse et rugosité et pour le revêtement, l'écoulement du matériau est lié à la température.

Au LEDEPP, les essais de tribologie sur les tôles sont réalisés à l'aide d'outils de forme plane correspondant à l'essai de strip-drawing illustré sur la figure (86), page 142. Cette installation permet d'étudier trois paramètres :

- La hauteur d'écrasement : variation du profil de rugosité sous pression sans déplacement de l'éprouvette, qui renseigne sur le comportement des pics de rugosité.
- La hauteur d'arusement : variation du profil de rugosité au cours du frottement à pression croissante lors de l'étirage.
- Le coefficient de frottement μ : rend compte de la qualité du contact outil-métal sous conditions de lubrification connues.

Les essais sont généralement réalisés sur des éprouvettes présentant deux faces ayant les mêmes caractéristiques d'acier nu ou de revêtement. Dans le cas d'éprouvettes présentant des surfaces de natures différentes, les deux premiers essais ne peuvent pas être conduits de manière satisfaisante en disposant 2 éprouvettes dos-à-dos car le contact imparfait entre les deux bandes de tôles fausse le résultat.

La figure ci-dessous représente schématiquement les allures typiques de la courbe d'évolution du coefficient de frottement pour certaines conditions particulières.

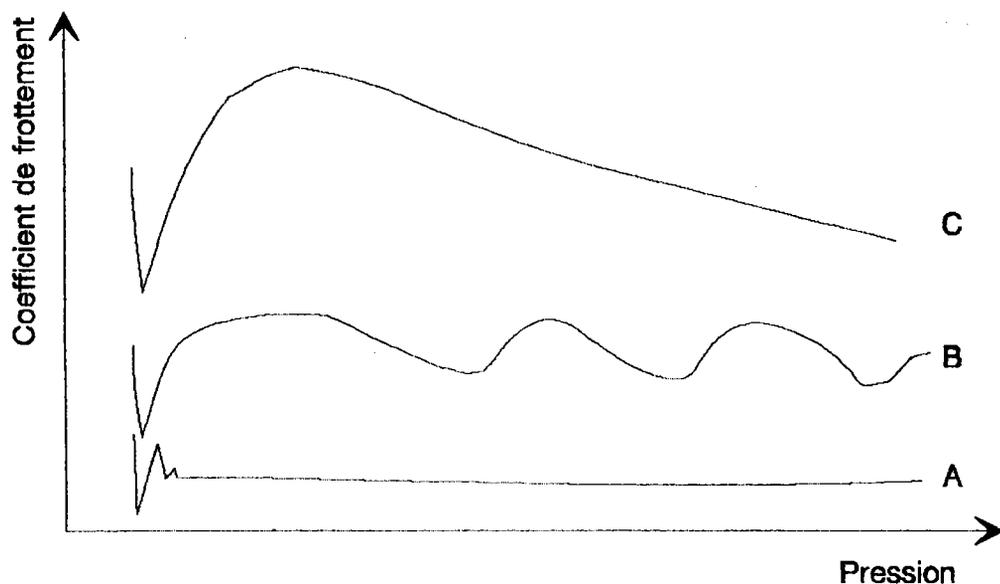


Figure 79 : Allures de la courbe de frottement dans l'essai de tribologie simple.

La courbe A représente un bon contact métal-outil, non perturbé, sans adhésion entre les antagonistes en mouvement. Cette forme de courbe est représentative du comportement des tôles nues.

La courbe B montre le comportement représentatif du phénomène de stick-slip sur les tôles revêtues et de grippage sur les tôles nues.

Enfin, pour C, jusqu'au maximum de la courbe il y a adhésion tôle-outil. Au delà, les débris restent sur l'outil, ce qui provoque des rayures sur l'éprouvette et diminue le coefficient de frottement.

Les essais de frottement menés chez RENAULT consistent en des essais multi-frottements utilisant des outils en acier rapide avec un frotteur plat et un frotteur hémicylindrique /76/.

La force de serrage est de 500 DaN, la vitesse de 20 mm/mn et la longueur frottée de 5 cm. Les éprouvettes ont une taille de 300 x 50 mm et subissent un nettoyage-dégraissage aux ultrasons. On utilise une huile homologuée standard et les échantillons sont égouttés pendant 20 heures pour éliminer les excès de lubrification. L'enregistrement de la courbe commence après 50 mm de course.

Pour les dépôts galvanisés, le coefficient de frottement μ varie de 0,15 à 0,20 et la surface est détruite au bout de 5 passages successifs.

Sur les dépôts électrolytiques, le coefficient de frottement μ varie de 0,15 à 0,30 et la surface résiste mieux puisqu'elle est détruite au terme de 6 passages.

Pour les revêtements de zinc-nickel, le coefficient μ varie de 0,50 à 0,25 et reste stable à partir du deuxième passage.

Pour les électrodéposés pré-phosphatés en sortie de ligne chez le fabricant, le coefficient de frottement tombe à 0,12.

Le seuil de détachement des particules permet de classer les différents revêtements et ce test, étant visuel, est très facile à réaliser. Il est à noter que lorsque le poudrage intervient, il se manifeste sous le serre-flan là où la déformation plastique reste faible.

SHAFFER et co-auteurs /25/ ont étudié le comportement au frottement et l'endommagement de revêtements de zinc de provenance industrielle et d'autres, réalisés en laboratoire. Le coefficient de frottement déterminé par un essai de tribologie sur un simulateur de drawbead varie de façon significative pour des aciers électrozingués sur les deux faces des 19 échantillons testés, les valeurs de μ variant de 0,097 à 0,27 suivant une distribution plutôt uniforme. Les résultats évoluent suivant les spécimens d'un même fabricant.

Afin de comprendre le rôle de la rugosité, il est nécessaire de la diviser en trois classes : l'ondulation, qui comprend les variations de l'aplanissement qui sont importantes comparées aux dimensions locales

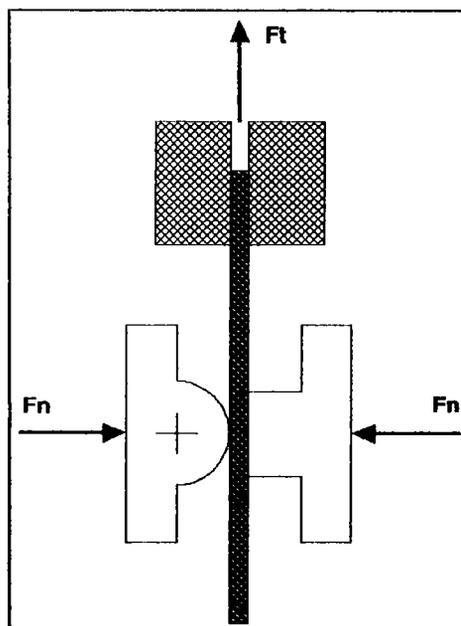


Figure 80 : Essai de tribologie pratiqué chez RNUR.

des pièces réalisées, la macro-rugosité, qui comprend les aspérités de surface dont la dimension est plus faible que celle de l'outil mais plus importante comparée à l'épaisseur du revêtement ($\gg 10 \mu\text{m}$) et la micro-rugosité, qui comprend les irrégularités qui sont plus petites comparées à l'épaisseur du revêtement.

La texture cristallographique des revêtements est déterminée par mesures de figures de pôles par diffraction des rayons X et par le calcul des fonctions de densité des orientations correspondantes. Les orientations de ces spécimens peuvent être divisées en quatre types, d'après les plans cristallographiques prédominant parallèles à la surface de la tôle.

- 1 Type basal, pour lequel les plans basaux (0002) de la maille hexagonale du zinc se trouvent dans le plan du revêtement.
- 2 Type pyramidale à angle faible, pour lequel les plans (10 $\bar{1}$ 4) ou (10 $\bar{1}$ 3) sont parallèles à la surface du revêtement.
- 3 Type pyramidale à angle élevée, pour lequel les plans (11 $\bar{2}$ 2) sont parallèles à la surface du revêtement.
- 4 Le type prismatique, enfin, où les plans (11 $\bar{2}$ 0) prismatiques prédominent dans le plan du revêtement.

Les orientations cristallographiques dominantes sont en corrélation avec le coefficient de frottement, car celui-ci a tendance à diminuer lorsque la texture prédominante évolue du type basal au type pyramidal puis au type prismatique :

- orientations basales $\mu = 0,241$
- orientations prismatiques $\mu = 0,106$

Un deuxième effet des orientations du revêtement est une tendance à voir apparaître de plus en plus de micro-fractures, dans le revêtement, lorsque l'orientation des grains devient proche de la texture prismatique.

Ces corrélations ne sont pas universelles. Quelques échantillons avec un coefficient μ faible ont des orientations du type pyramidale ; il y a une dispersion substantielle dans le coefficient de frottement parmi les échantillons ayant des textures similaires, et on a observé des micro-craquelures pour les échantillons avec des orientations non prismatiques.

Sur les 64 échantillons de zinc pur préparés en laboratoire, 31 ont une texture basale importante, 12 une texture pyramidale à angle faible, 8 une texture à angle élevé et aucun n'a de texture prismatique.

Pour l'obtenir, 10 échantillons supplémentaires ont été déposés dans des bains contenant de 50 à 500 ppm de cadmium, d'étain et de nickel. L'ajout de cadmium a permis la création de revêtements à orientations prismatiques.

Les échantillons ayant un faible coefficient de frottement possèdent des orientations prismatiques alors que ceux, qui ont un frottement important, montrent des orientations basales. Les échantillons réalisés

avec du cadmium ont à la fois une plus grande dureté et une rugosité plus élevée que les autres.

L'étude des différents niveaux de rugosité a nécessité son élimination par un nettoyage à l'acétone et à l'alcool éthylique puis par l'immersion durant 15 secondes dans une solution à 5 % de HNO_3 (concentré à 70 %) dans de l'eau distillée, puis un rinçage à l'eau distillée, un rinçage à l'alcool éthylique et enfin un séchage à l'air chaud. La micro-rugosité est alors largement enlevée et la macro-rugosité reste pratiquement inchangée.

Après les essais de frottement, le coefficient μ augmente dans tous les cas de 10 à 15 %. La micro-rugosité de la couche électrozinguée a un effet indépendant sur le frottement qui est probablement associé au comportement du lubrifiant.

Pour une charge typique de 450 à 1360 N, le contact entre l'outil et la tôle affecte un plus grand nombre de grains pour les échantillons montrant des orientations basales parallèles à la surface, que pour ceux présentant des plans pyramidaux parallèles à la surface, du fait de leur taille qui est plus fine.

Le coefficient de frottement est indépendant de l'effort de pression. Il est presque le même pour les échantillons d'orientations pyramidales et les échantillons d'orientations basales à gros grains et est bien plus faible pour les échantillons prismatiques déposés en présence de cadmium.

En résumé, la texture cristallographique influence le frottement lors des essais de tribologie, en le diminuant pour les séquences de textures basale \rightarrow pyramidale \rightarrow prismatique.

Il y a des différences significatives entre le frottement déterminé lors des essais de drawbead et celui déterminé lors des essais simples de frottement plan, dans le cas particulier des échantillons possédant des orientations basales à grains fins : elles sont l'objet des différences dans la surface déformée par le contact entre le frotteur et la surface de l'échantillon.

Pourtant, les variations de la texture cristallographique d'une orientation basale vers pyramidale ne changent pas le frottement de façon suffisamment significative pour expliquer les variations importantes observées. La macro-rugosité de la surface et les propriétés de l'acier jouent également un rôle important, ces deux facteurs pouvant se compléter. Des tests effectués dans lesquels des aciers revêtus sont allongés en traction montrent des changements de la macro-rugosité de la surface qui sont apparemment dûs à la rugosité de la surface du substrat.

NINE a étudié le frottement sur les électrozingués à l'aide de deux tests, le drawbead et le punch stretch /28/.

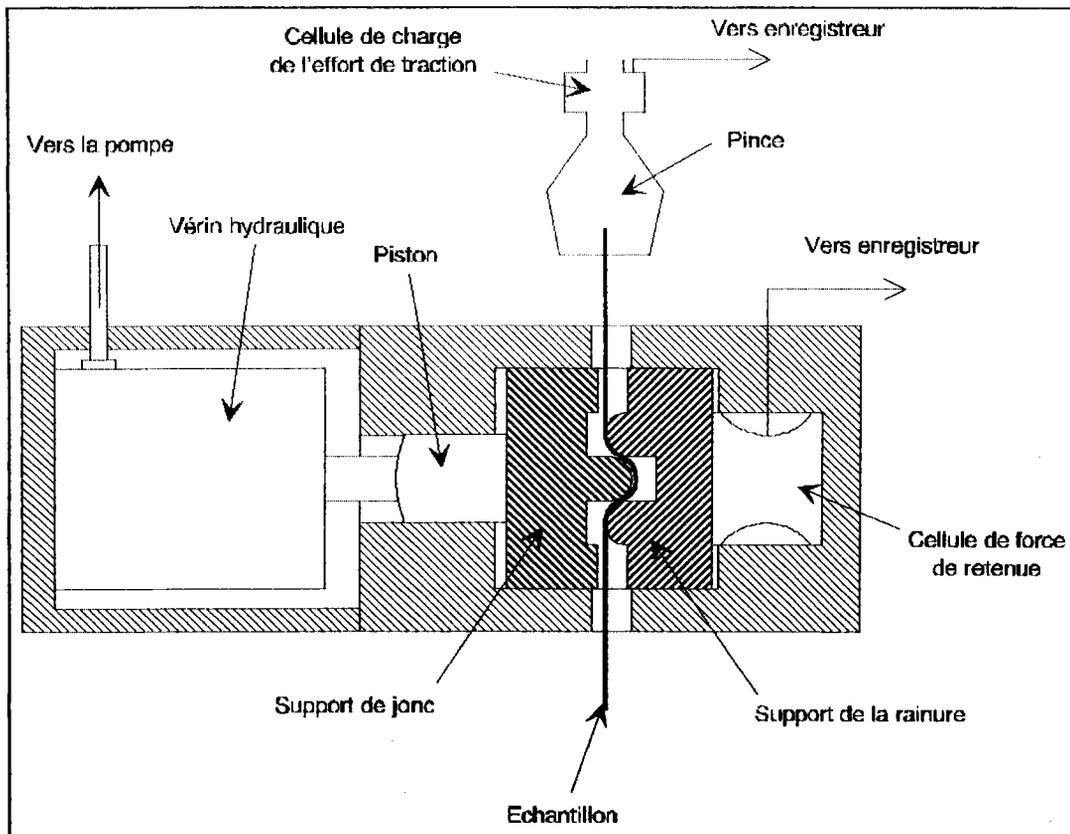


Figure 81 : Schéma de l'essai de drawbead.

L'essai de drawbead simule l'un des chemins de déformation parmi les plus sévères, imposant une force de retenue qui s'oppose à l'écoulement du métal pendant une déformation et simule le comportement du matériau sous le serre-flan. Si le métal n'est pas assez retenu, des plis apparaissent. L'étendue de l'effort varie suivant les différentes régions. La force de retenue est composée d'une force de frottement résultant du glissement et d'une force de déformation venant du cycle de pliage. La cellule de chargement mesure le grippage, combinaison de la force de pliage et de la force de glissement, DR_{d+f} , et la cellule placée derrière l'outil mesure la force liée au frottement normal, BH_{d+f} . La séparation est faite en substituant le jeu d'outils par un nouveau jeu présentant la même géométrie mais avec des rouleaux libres dans leur mouvement de rotation. Le frottement devient alors négligeable et la force de frottement est obtenue en soustrayant la force de retenue mesurée avec le rouleau (DR_d = force de déformation), à partir de l'essai normal.

Le coefficient de frottement s'écrit alors :

$$\mu = \frac{DR_{d+f} - DR_d}{\pi \cdot BH_{d+f}} \quad (39)$$

Le coefficient de frottement mesuré de cette façon, est un rapport entre le glissement et la force normale pour cette configuration d'outils mais n'est pas la constante physique caractéristique du matériau. Cependant, si cette grandeur est mesurée avec soin elle s'avère très utile à

des fins de comparaison pour l'étude de paramètres comme la lubrification par exemple.

L'essai de torsion punch stretch est un essai d'allongement où le poinçon tourne pour donner un coefficient de frottement.

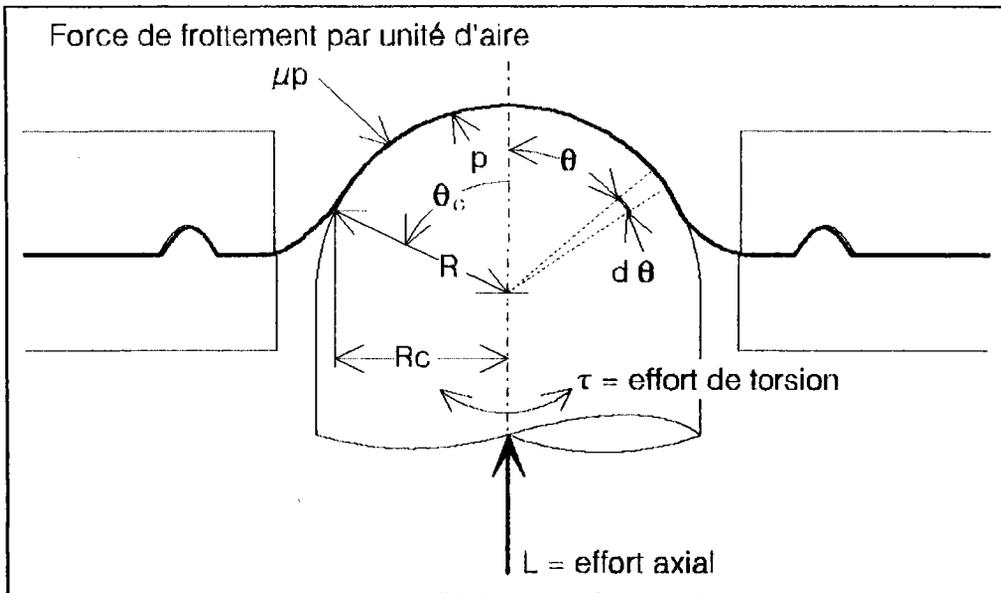


Figure 82 : Schéma de l'essai de punch-stretch.

La charge axiale est donnée par :

$$L = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_c} p \cos \theta \cdot R d\theta \cdot r d\phi \quad (40)$$

La charge de torsion s'écrit :

$$\tau = \int_0^{2\pi} \int_0^{\theta_c} r \mu p \cdot R d\theta \cdot r d\phi \quad (41)$$

où R est le rayon du poinçon, r vaut $R \cdot \sin \theta$ et p la pression.

En résolvant ces équations, on trouve l'expression de μ :

$$\mu = \frac{2 \cdot \tau \cdot r_c \cdot \sqrt{R^2 - r_c^2}}{L \cdot R^3 \cdot \left(\arcsin \left(\frac{r_c}{R} \right) - \frac{r_c \sqrt{R^2 - r_c^2}}{R^2} \right)} \quad (42)$$

Cette étude n'a pas permis de trouver une bonne corrélation entre les paramètres standards mesurés par des méthodes de profilométrie et

celles par mesures du frottement. Le paramètre Ra peut seulement donner une première indication de la rugosité. C'est à une rugosité intermédiaire que les valeurs de frottement mesurées sont les plus basses. Cela vient sûrement du couple rugosité/lubrifiant.

Pour les revêtements électrolytiques, la texture de surface et l'orientation des cristallites de zinc ont une forte influence sur la rugosité de la surface. Si le zinc a des plans basaux parallèles à la surface, sous l'action du frottement, il pèle et adhère à l'outil, causant des blessures et du grippage durant le test et la surface est rayée. Bien que cette orientation offre quelques avantages en résistance à la corrosion, le formage semble apparemment inapplicable à des solutions commerciales.

Il est donc possible d'utiliser différents tests de frottement pour mesurer le coefficient de frottement et pour juger du comportement de la tôle. Cependant, les valeurs mesurées peuvent être différentes mais le comportement des revêtements est reflété par les différents essais.

Les mesures de frottement pour les aciers revêtus à base de zinc sont fonction de la rugosité de surface et du type de revêtement de la feuille, de la rugosité et le matériau de l'outil, du type de lubrifiant et de la viscosité, du type de déformation. De plus, les tests de drawbead et de punch stretch sont représentatifs de l'expérience en production industrielle.

RANGARAJAN, MATLOCK et KRAUSS /37/ ont réalisé une étude sur le frottement et l'endommagement des tôles revêtues par un essai de frottement avec pliage. Les données ont été obtenues sur 3 aciers commerciaux avec des revêtements différents dont les caractéristiques de rugosité et les orientations cristallines sont repérées dans le tableau suivant :

Type	Type	Orientations	Ra	Pics/cm
EG1	électrozingué pur, 70/70 g/m ²	(10 $\bar{1}$ 3) // surface	0,86	53
HD	galvanisé pur, 60/60 g/m ²	(0002) // surface	1,37	70
N	galvanisé recuit, alliage Zn-Fe, 60/40 g/m ²	Texture possible dans les inter-métalliques	1,60	91

Tableau 20 : Caractéristiques des échantillons.

EG1 désigne un revêtement électrozingué, HD un galvanisé pur et N un galvanisé allié.

Le comportement vis-à-vis du frottement varie entre deux régimes extrêmes, identifiés sur la figure 83, auxquels s'ajoute une région de transition. Sur ce tracé, on voit la variation de, $\frac{\tau}{k}$ en fonction de la pression de contact normalisée, $\frac{p}{\sigma_0}$, où τ est la contrainte de cisaillement de frottement, k la force de cisaillement de la pièce, p la pression de contact

appliquée et σ_0 la contrainte de fluage. A basse pression de contact, la contrainte de frottement est proportionnelle à la pression de contact en accord avec la relation suivante :

$$\tau = \mu \cdot p \quad (43)$$

où μ est le coefficient de frottement de Coulomb.

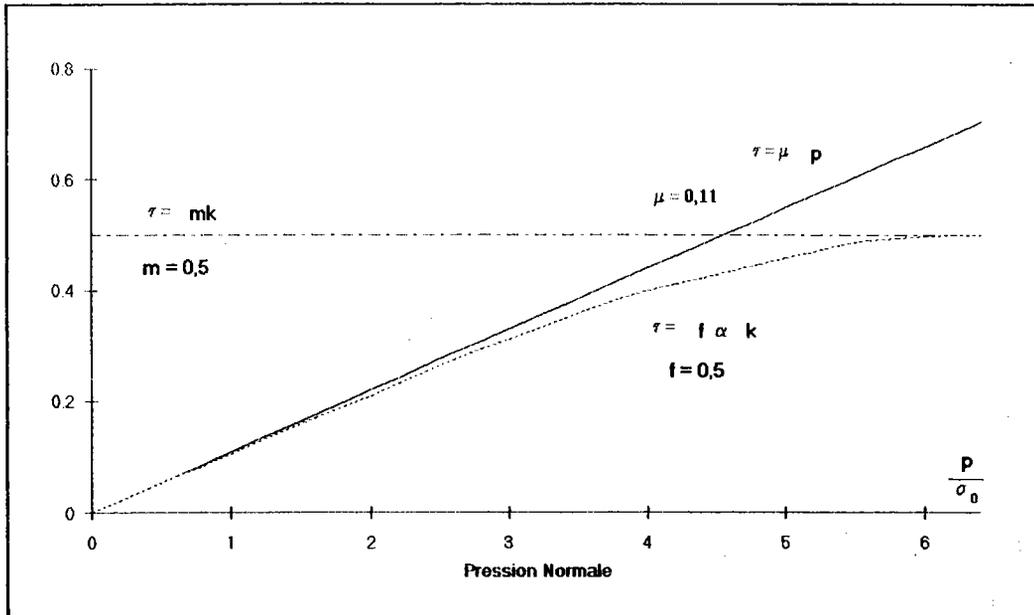


Figure 83 : Relation contrainte / mode de frottement.

A des pressions de contact plus élevées, l'outil et la pièce ne peuvent plus glisser facilement et le mouvement relatif est accompli par déformation de cisaillement de la pièce. Les conditions définissent le régime de collage, une région où la contrainte de cisaillement de glissement est indépendante de la pression de contact. Ceci est caractérisé par l'équation :

$$\tau = m \cdot k \quad (44)$$

où m est le facteur de contrainte de frottement qui varie de 0 à l'interface de frottement à 1 pour le collage et dépend de la lubrification.

Pour des pressions de contact intermédiaires, il y a une région de transition entre le frottement de Coulomb et le frottement de type collage. Les aires de contact vraies entre l'outil et la pièce sont restreintes aux aspérités de surface et le comportement de la déformation des aspérités détermine le comportement. WANHEIM et BAY ont développé un modèle d'analyse de lignes de glissements pour la déformation des aspérités en accord avec l'équation :

$$\tau = f \cdot \alpha \cdot k \quad (45)$$

où f est la mesure de joint d'adhésion à l'interface et α est l'aire vraie de frottement $\left(\frac{\text{aire vraie de contact}}{\text{aire de contact nominale ou apparente}} \right)$. Le facteur de frontière est fonction de divers facteurs tels que la dureté, les caractéristiques du fluage de la pièce et la lubrification. Le facteur α est dépendant de f , de k , de la géométrie des aspérités et de la pression de contact ; et par conséquent dans un acier revêtu, dépendent des caractéristiques du revêtement.

Le frottement sur les revêtements a été évalué au moyen d'un essai de pliage sous tension. La vitesse est de 254 cm/min et tous les échantillons sont lubrifiés à l'huile minérale du type seal oil.

La force nécessaire pour plier la bande, F_b , sans frottement, est déterminée par un premier test avec rotation libre du rouleau. Lorsqu'il est bloqué, il est possible de calculer le coefficient de frottement par la relation suivante :

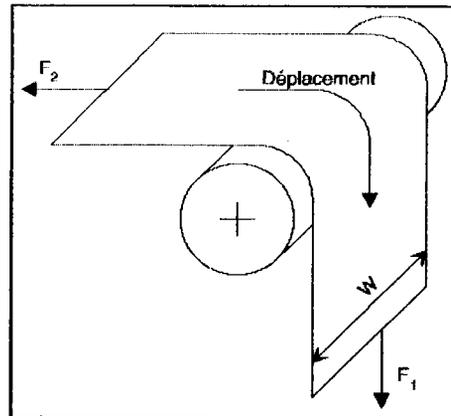


Figure 84 : Essai de frottement avec pliage.

$$\mu = \frac{2}{\pi} \frac{r + \frac{t}{2}}{r} \ln \left(\frac{F_1 - F_b}{F_2} \right) \quad (46)$$

où r est le rayon du rouleau et t l'épaisseur de la tôle. La pression moyenne du contact, P , est donnée par :

$$P = \frac{F_1 + F_2}{2 \cdot W \cdot r} \quad (47)$$

où W est la largeur de la feuille.

L'échantillon galvanisé avec une orientation (0002) parallèle à la surface, n'est pas favorablement orienté pour subir un glissement intensif. Après déformation, il présente des zones avec des craquelures et la déformation plastique est restée faible.

Sur l'échantillon électrodéposé, après frottement, dans les zones frottées où la pression sur le revêtement était de 8 MPa, on ne décèle pas la présence de craquelures ; par contre, on voit des rayures dans cette zone. Il y a eu un labourage pendant l'essai qui contribue fortement à augmenter le frottement entre les surfaces surtout lorsqu'elles sont rugueuses. On note une déformation plastique plus importante sur ce type de revêtement.

Les revêtements avec une forte texture de plans basaux parallèles à la surface, comme le galvanisé, donnent des contraintes de frottement inférieures à celles engendrées dans les revêtements orientés non basaux.

L'une des principales limitations dans l'évolution du frottement sur les tôles revêtues est la question de la validité des variations de μ avec la pression de contact. Le modèle de WANHEIM et BAY pour le frottement métallique permet de produire une forme d'équation pour la contrainte de frottement qui prédit les variations pour un large champ de pressions de contact.

Dans ce modèle, le comportement de l'aire vraie de contact en fonction de la pression de contact est critique et détermine le comportement de la contrainte de frottement comme une fonction de la pression de contact. Pour l'électrozingué et le galvanisé, α mesuré est similaire et la pression donnée augmente avec la pression moyenne de contact.

Le comportement de α pour les revêtements de zinc pur suit les prédictions de WANHEIM et BAY. Aux basses pressions, α est une fonction linéaire de la pression de contact, correspondant au frottement de Coulomb. A des pressions de contact plus élevées que 3,5 MPa, α entre dans une zone de transition entre le coefficient de frottement de Coulomb et le régime à frottement constant.

Les revêtements alliés, avec des phases inter-métalliques Zn-Fe montrent aussi des contraintes de frottement inférieures aux revêtements de zinc orientés non basaux.

La détermination expérimentale des aires de contact vraies sur les revêtements de zinc purs en fonction de la pression de contact a montré que le frottement de Coulomb est valide pour une pression de contact de 3,5 MPa pour les revêtements de zinc pur, donnant un coefficient μ de 0,19 pour l'électrozingué et 0,15 pour le galvanisé.

Pour des conditions de lubrification spécifiques, la dureté des matériaux revêtus joue un rôle majeur en déterminant l'étendue des zones vraies de contact établies à l'interface revêtement/rouleau dans le cas du pliage sous tension. La rugosité joue un rôle secondaire en affectant la lubrification à l'interface revêtement/rouleau durant le test. La présence de lubrifiant entre les aspérités protège la zone vraie de contact.

Les contraintes de cisaillement nominales de frottement sont directement proportionnelles à la zone vraie de contact et jouent le rôle d'un facteur de limite dans le modèle de WANHEIM et BAY. Les revêtements de zinc pur avec des plans basaux ont un facteur de frontière (déterminant le collage) relativement plus bas et présentent des contraintes de cisaillement de frottement nominales plus faibles. Les revêtements alliés ont un fluage plastique limité et une zone vraie de contact faible pour une pression donnée en comparaison avec des revêtements plus ductiles et ont également des contraintes de frottement faibles.

La texture affecte le fluage de la surface du matériau en présence de contraintes de cisaillement de frottement. Pour les revêtements de zinc pur, une texture caractérisée par des plans basaux parallèles à la surface

du revêtement semble faciliter le fluage du métal à la surface et réduit l'évolution du collage. Les revêtements avec de telles orientations tendent à se fissurer pour accommoder la contrainte et réduisent le frottement dans les opérations d'emboutissage.

La fabrication de revêtements devrait pouvoir obtenir un compromis entre l'aptitude à une déformation importante du revêtement et des coefficients de frottement faibles. Une configuration suggérée consisterait en une double variante de texture de zinc pur électrozinguée avec une texture de plans basaux sur la surface de la couche et des plans non basaux dans le corps du revêtement.

III - 2 - b Traitements de surface.

Lors de la fabrication industrielle de carrosseries automobiles, après assemblage, un traitement de préphosphatation est appliqué à la tôle pour augmenter sa résistance à la corrosion. C'est en 1906 que COSLETT dépose un brevet sur la phosphatation au fer des métaux dont le temps de traitement se compte en heures.

Les traitements modernes de phosphatation consistent en une conversion chimique d'une surface métallique conférant à celle-ci une protection contre la corrosion. Cette conversion chimique peut s'opérer selon 2 voies sensiblement distinctes :

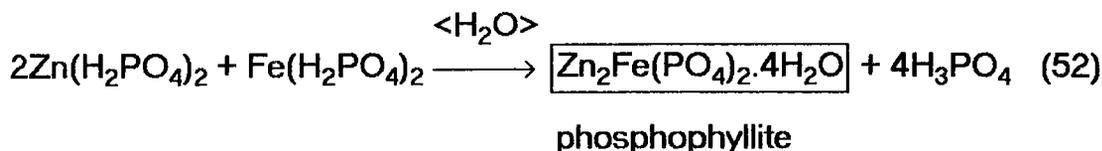
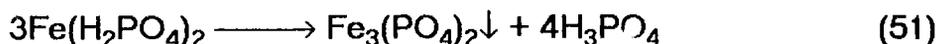
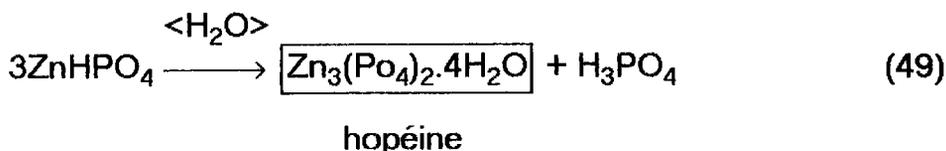
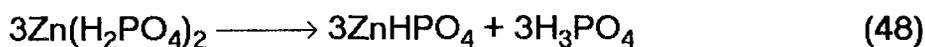
- La phosphatation au fer, dite "amorphe" : la solution de traitement contient des phosphates alcalins conduisant à la formation d'une couche constituée d'oxydes de fer et de phosphates ferreux. Ce procédé ne traite bien que l'acier, est très sensible à la qualité de la surface et est moyennement performant en corrosion. Ce procédé est de moins en moins utilisé de nos jours.
- La phosphatation au zinc, dite "cristalline" : la solution contient des phosphates métalliques dont le dépôt sur la tôle s'effectue sous forme d'aiguilles, de feuilles ou de pavés. Bien plus performant que le précédent, ce procédé est aujourd'hui largement répandu dans le monde et particulièrement dans l'industrie automobile.

Un bain fraîchement constitué contient essentiellement, en dilution dans de l'eau, les composés suivants :

- de l'acide phosphorique H_3PO_4 ,
- des phosphates métalliques primaires : $Me (H_2PO_4)_2$. Les formules récentes comportent du zinc, du nickel et du manganèse.
- des accélérateurs : chlorates, nitrates/nitrites.

Le pH d'un bain se situe sensiblement entre 2 et 3, les valeurs les plus basses correspondent au procédé par immersion, les plus fortes au procédé par aspersion.

Les deux structures de phosphates susceptibles de se former sont l'hopéine et la phosphophyllite :



SATOH /69/, au cours d'une étude sur l'effet de l'addition d'éléments lourds sur la structure cristalline des phosphates dit que, si on observe les propriétés des cristaux de phosphates en fonction de [H] et [P], respectivement les teneurs en hopéine et en phosphophyllite comme une fonction de $\frac{[P]}{[P] + [H]} \times 100$ (%); la phosphophyllite est plus stable d'un point de vue chimique que l'hopéine, les couches avec $\frac{[P]}{[P] + [H]}$ élevé formant des cristaux de meilleure qualité.

La participation du fer à la réaction (50) est produite par l'attaque de l'acier lui-même. C'est pourquoi, si le matériau utilisé est de l'acier, du fer ou un alliage Fe-Zn, il se produit une réaction (50). Sur la surface électrozinguée, la surface du matériau est du zinc pur si bien que la réaction (50), ni d'ailleurs les réactions (51) et (52) ne peuvent arriver; ainsi, le cristal ne se formera que sous forme d'hopéine du fait des réactions (48) et (49).

Récemment, l'apparition et le développement de la phosphatation (Zn, Mn, Ni) conduit à la formation de phosphates moins sensibles à la cataphorèse sur des substrats zingués. Une teneur en nickel plus manganèse supérieure à 5 % dans les cristaux de phosphates mène à une augmentation considérable de l'adhésion des couches ultérieures. On pense que la structure de l'hopéine se rapproche alors de celle de la phosphophyllite.

La préphosphatation en sortie de lignes électrolytiques de revêtement a également fait son apparition chez certains fabricants dans le but d'améliorer l'aptitude à l'emboutissage. Les structures chimiques produites sont identiques à celles de la phosphatation, de plus, ce traitement étant appliqué avant la mise en forme, il agit comme un savon qui modifie le contact outil/pièce et améliore les caractéristiques du frottement comme il a été observé chez Renault.

La caractérisation de la couche de phosphates se fait soit par la détermination de ses propriétés intrinsèques, soit par le comportement de la tôle phosphatée et peinte, dans les tests de corrosion et d'adhérence. La deuxième voie, la plus pragmatique, demeure la plus pratiquée. Mais la première est nécessaire à la conduite du bain de phosphatation ainsi qu'à la compréhension des interactions s'établissant vers l'amont, donc le métal, ou vers l'aval, donc la cataphorèse en général.

La détermination du poids de couche, de 2 à 3 g/m² en général dans le cas d'une phosphatation, demeure le premier test de caractérisation. Le poids de couche est corrélé à la morphologie que nous apprécions, dans la technique par immersion, au moyen de clichés étalons repérés de 1 à 8 selon la taille moyenne des cristaux.

D'autres techniques apportent des renseignements utiles : mesure électrochimique de la porosité, rayons X, résistance alcaline, etc...

L'établissement du contact entre la tôle et l'outil n'est donc pas un problème simple du fait des nombreux paramètres qui entrent en jeu. Nous avons vu dans les pages précédentes que le coefficient de frottement déterminé expérimentalement pouvait varier significativement en fonction de l'essai utilisé pour sa mesure et qu'il fallait plutôt s'attacher à sa variation en fonction des paramètres mécaniques de l'essai qu'en la valeur brute.

La rugosité de la surface du revêtement joue un rôle primordial dans le comportement au frottement, en interaction avec le lubrifiant pour l'évacuation des débris. Ainsi, des pics espacés favorisent-ils cette évacuation. Dans ce cas, le Ra sera important à cause de la profondeur des vallées qu'il mesure, mais aussi la répartition des pics et leur allure. D'autre part, de la micro-dureté du revêtement et de la forme des aspérités dépendra leur aptitude à s'écraser sous la pression de l'outil, causant une modification de la valeur du coefficient de frottement en fonction des efforts. Les essais de simulation auront donc tout intérêt à s'approcher aux mieux des conditions industrielles.

Le lubrifiant, non seulement sert à évacuer les débris, mais ses caractéristiques de viscosité, dépendantes de la température, donc de la cadence et aussi de la vitesse de glissement, permettent de limiter l'adhérence entre les surfaces. Ses caractéristiques risquent d'être modifiées par la présence de traitements spécifiques comme la pré-phosphatation ou bien le traitement 125, spécifique à Sollac (sur lequel nous reviendrons plus tard) et par tous les éléments chimiques présents en surface.

La texture cristallographique, quant-à-elle, étant le facteur déterminant pour l'accommodation de la déformation par le revêtement, détermine la production de débris de zinc et l'apparition de blessures dans le revêtement qui causent des pollutions qu'il faut évacuer par le biais de la rugosité et de la lubrification, et qui de plus, en modifiant la topographie de

la surface, peut entraîner une dégradation du contact au cours de l'élaboration.

III - 2 - c Essai de tribologie.

L'étude de la mise en forme des matériaux revêtus à pour objectif de mettre en évidence le comportement du matériau en fonction de la texture cristallographique et de déterminer les mécanismes mis en jeu pendant la déformation. La caractérisation des textures réalisée au chapitre II a permis de montrer qu'il existait certaines différences dans les orientations des dépôts électrolytiques de zinc et nous utiliserons donc les mêmes échantillons pour analyser le comportement mécanique. D'autres échantillons, ceux-ci issus de la ligne ELSA, ont également être intégrés à cette partie. Ils avaient fait l'objet d'une étude sur le poudrage menée précédemment par POTAPIEFF /27/.

III - 2 - c - 1 Nature de l'essai.

Au cours de l'étude de POTAPIEFF, les échantillons ont été caractérisés en rugosité, leur chimie de surface a été évaluée par spectrométrie à décharge lumineuse, les orientations cristallographiques de leur revêtement ont été estimées par des mesures de figures de pôles, des essais de frottement ont été réalisés pour déterminer le comportement au frottement et l'influence du traitement 125.

Le traitement 125 consiste en un enrichissement de la surface du revêtement en K_3PO_4 . Ce traitement agit comme un savon avec les lubrifiants et améliore les caractéristiques de frottement lors des opérations d'emboutissage, son but étant d'empêcher la recristallisation de la couche de zinc pendant le frottement. Son rôle vis-à-vis du coefficient de frottement est du même type que le traitement de pré-phosphatation. On vérifie la présence de ce traitement sur les échantillons de Solcar en dosant le potassium de surface.

Le résultat de cette étude met en cause le circuit usine de la tôle et en particulier le passage sur un skin-pass particulier où la rugosité imprimée à la tôle possède un paramètre $S_k > 0$, qui caractérise la morphologie des pics de rugosité et détermine l'attitude au poudrage. Il est défini comme l'écart type qui caractérise l'asymétrie de la courbe de répartition des amplitudes. Un écart type négatif signifie que le maximum est au-dessus de la ligne de référence.

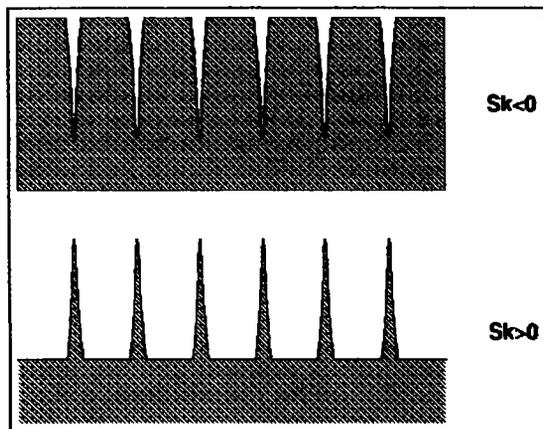


Figure 85 : Paramètre S_k .

$$S_k = \frac{1}{R_q^3} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^3 \quad (53)$$

avec R_q qui est la moyenne géométrique de toutes les valeurs du profil de rugosité R sur la longueur d'évaluation l_m :

$$R_q = \sqrt[3]{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2 dx}$$

Nous avons vu précédemment que la forme des pics de rugosité expliquait le comportement du revêtement en fonction de la pression exercée sur sa surface lors des essais de frottement.

Nous avons sélectionné un certain nombre d'échantillons observés par POTAPIEFF pour réaliser nos essais de tribologie et nos calculs de la fonction de densité des orientations. Les échantillons retenus étaient ceux qui présentaient des caractéristiques de poudrage extrêmes.

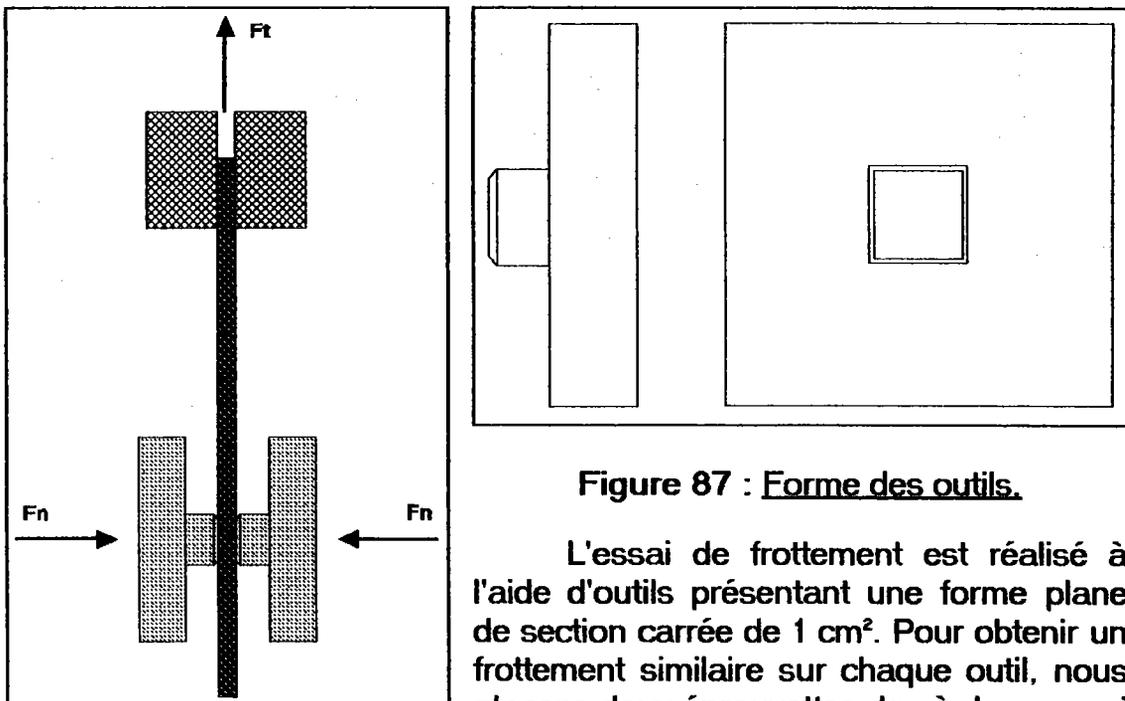


Figure 86 : Essai de frottement au LEDEPP.

Figure 87 : Forme des outils.

L'essai de frottement est réalisé à l'aide d'outils présentant une forme plane de section carrée de 1 cm^2 . Pour obtenir un frottement similaire sur chaque outil, nous plaçons deux éprouvettes dos à dos, ce qui ne permet pas de mesurer la hauteur d'arasement. Les éprouvettes font $400 \times 35 \text{ mm}$ pour une longueur de frottement de 100 mm . La pression de serrage varie de façon linéaire de 30 à 800 b et la vitesse, constante pendant toute la durée de l'essai, est fixée à $0,1 \text{ m/mn}$.

La lubrification est réalisée avec l'huile Shell 2769 E. Le choix du lubrifiant est primordial pour le comportement du matériau, aussi vaut-il mieux conserver le même lubrifiant pour tous les essais. Cette huile est du type standard et donne généralement de bons résultats lors des essais du cup test. Le huilage des pièces est effectué 24 heures avant la série

d'essais pour éviter la surabondance. Les essais sont menés à température ambiante.

Entre chaque échantillon, les outils sont démontés et nettoyés aux ultrasons et au trichloréthylène, poncés au papier de verre pour ôter les particules adhérentes de zinc, puis rincés et séchés à l'air chaud. La propreté des outils est très importante pour ne pas modifier le comportement au frottement des éprouvettes.

Une première campagne d'essais a été menée dont les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	μ	Observations
Voest-Alpine	0,10	légère bosse au milieu, pas de débris
Thyssen	0,11	légèrement descendant après 450 b, pas de débris
Beautor	0,18	μ montant jusqu'à 600 b puis plan à partir de 800 b, un tout petit peu de débris, pas de raies
40224-01	0,17	débris nombreux, échantillon fortement frotté présentant des raies
40273-05	0,21	petits débris adhérents aux outils, assez nombreux, pas de raie, stick-slip à 280 b
42253-02	0,17	stick-slip à 330 b, petits débris adhérents aux outils, pas de raies
J 1881	0,2	stick-slip à 450 b, petits débris adhérents aux outils
J 1876	0,18	stick-slip à 500b, petits débris adhérents aux outils
J 1879	0,18	stick-slip à 340 b, petits débris adhérents aux outils, pas de raies
J 1877	0,19	petits débris adhérents aux outils, stick-slip à 280 b
42233-02	0,18	stick-slip à 610 b, un peu de débris, frottement important mais sans poudrage
41773-03	0,19	stick-slip 450 b, petits débris adhérents, frottement relativement fort,
41379-01	0,19	stick-slip à 340 b, petits débris adhérents

Tableau 21 : Résultats de la première campagne de tribologie.

Nous notons un bon coefficient de frottement mesuré pour les échantillons Thyssen et Voest-Alpine qui présentent, par ailleurs, une valeur de μ très constante à toutes les pressions, alors que les échantillons de Solcar possèdent des valeurs de μ supérieures et l'apparition du stick-slip dans la plupart des cas.

L'analyse en spectrométrie à décharge lumineuse de ces échantillons a montré que Thyssen et Voest-Alpine avaient subi un traitement de préphosphatation en ligne dont l'effet bénéfique sur le frottement a été souligné dans la bibliographie. Quant aux autres échantillons, nous leur avons fait subir un dosage des éléments de surface et ils ont révélé pour la plupart la présence de potassium, signe révélateur du traitement 125.

Etant donné la différence des chimies de surface et de leur forte interaction avec la lubrification pour le comportement au frottement, une ' remise à niveau ' de la chimie de surface s'impose.

Oter la couche de phosphates se fait à l'aide d'un traitement spécifique dont l'utilité habituelle est de déterminer le poids de la couche. Malheureusement, ce traitement attaque également la couche de zinc en

émoussant les cristaux, ce qui a pour effet de modifier la micro-rugosité de surface. Nous avons vu plus haut que cette modification pouvait entraîner des différences dans le comportement au frottement, mais que ces différences restaient faibles. Néanmoins, pour que nous puissions comparer les différents échantillons entre eux, il est apparu nécessaire de faire suivre ce traitement de déphosphatation à l'ensemble des échantillons, même ceux qui n'ont pas subis de traitement de pré-phosphatation.

Le traitement par lui-même consiste à tremper les pièces dans une solution d'ammoniaque à 28 %, contenant 22 g/l de bichromate de potassium, pendant 5 minutes à une température de 20 degrés Celsius. Avant traitement, les pièces ont été dégraissées à l'acétone et à l'alcool puis séchées à l'air chaud. Après traitement, rinçage à l'eau bi-permutée, puis à l'alcool et enfin séchage, les pesées interviennent après les deux phases de séchage.

Nous avons enregistré les pertes de poids ramenés à la surface, en g/m² sur chacun des échantillons et nous avons représenté ces pertes sur un histogramme.

L'échantillon libellé Solcar a pour but de déterminer le poids de zinc enlevé par l'attaque pour calculer avec exactitude le poids de la couche de phosphates. On voit que cette correction est minime. Cet échantillon n'est ni huilé, ni traité 125 et se trouve donc dans un état très proche de sa sortie de ligne.

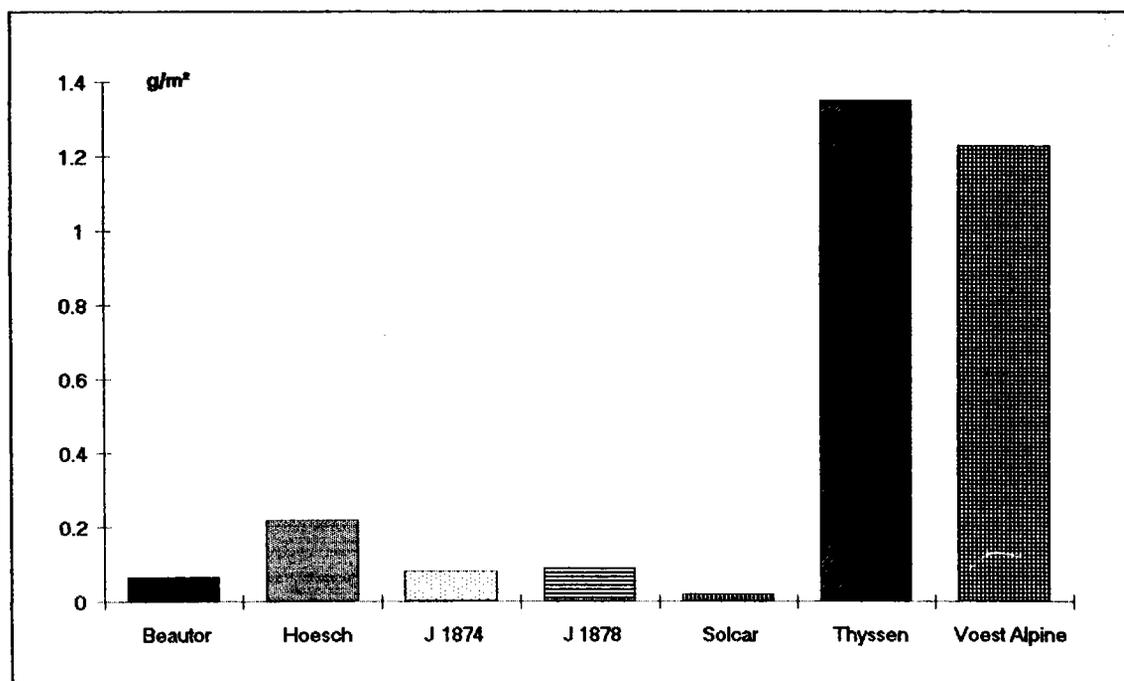


Figure 88 : Pertes de poids dues à la déphosphatation.

L'échantillon J 1878 était huilé et avait subi le traitement 125 alors que J 1874 a juste été huilé. Beator présentait également des traces d'huile. On remarquera que la perte de masse sur ce dernier échantillon

est très voisine de celle de J 1874 et ces derniers eux-mêmes justes inférieurs à J 1878. L'échantillon Hoesch présentait un aspect très proche de Beautor mais révèle des pertes de masse beaucoup plus importantes que la moyenne. Beautor et Hoesch sont des revêtements simple face.

Il ressort que seuls les échantillons Thyssen et Voest-Alpine ont subi une phosphatation. La perte moyenne pour Thyssen est de $1,35 \text{ g/m}^2$ et pour Voest-Alpine de $1,23 \text{ g/m}^2$. Il faut corriger ces valeurs par la perte du zinc que le traitement enlève en partie et qui est de l'ordre de $0,1 \text{ g/m}^2$, ce qui donne, en définitive, une perte de $1,2 \text{ g/m}^2$ pour Thyssen et $1,1 \text{ g/m}^2$ pour Voest-Alpine, valeurs proches des conditions industrielles. Si on rapproche ces résultats des analyses par spectrométrie à décharge lumineuse effectuées sur les échantillons avant traitement, on s'aperçoit que les signaux respectifs des deux matériaux différents par l'absence du manganèse dans le cas de Voest-Alpine, ce qui permet d'affirmer que cet échantillon a reçu une phosphatation bication.

A l'issue de ce traitement, il faut vérifier que les échantillons ayant été auparavant enrichis en potassium de surface possèdent, après le traitement de déphosphatation, une teneur en potassium de surface suffisamment faible pour considérer que le traitement 125 est enlevé. La mesure de l'élément potassium en surface en fluorescence X, sur des tôles ayant subies le traitement 125 donne des concentrations allant de 6 à $10,20 \text{ mg/m}^2$. (Echantillons de la première campagne d'essais de frottement). Après traitement de déphosphatation des échantillons, les teneurs en potassium de surface s'échelonnent de $1,30$ à $1,70 \text{ mg/m}^2$. En l'occurrence, l'échantillon J 1878 qui montrait une concentration de $10,10 \text{ mg/m}^2$ de potassium sans traitement de déphosphatation, possède une teneur de $1,70 \text{ mg/m}^2$ après traitement. De plus, dans son étude, POTAPIEFF considérait que le traitement 125 était enlevé des échantillons quand le poids de l'élément dosé était inférieur à 3 mg/m^2 . Dans ces conditions, nous pouvons considérer que sur nos échantillons, le traitement 125 est totalement enlevé⁷.

III - 2 - c - 2 Comportement des revêtements.

Nous avons mené une deuxième campagne d'essais de tribologie sur un échantillonnage plus réduit. En effet, le métal ayant servi à la première campagne d'essais n'était plus disponible ou en quantité trop faible pour réaliser des éprouvettes. C'est ainsi que les échantillons J 1879 et J 1881 ont dû être soudés par point pour pouvoir obtenir la longueur requise de 400 mm. Les paramètres de l'essai sont demeurés les mêmes et nous obtenons les résultats suivants :

⁷ Le produit Degrémont servant à ôter le traitement 125 est constitué d'un mélange de 0,15 % de E40 et de 0,15 % de Kemazur 4778. Ce traitement attaque également le zinc, son emploi demande donc de réaliser un compromis entre la modification de la couche de zinc et la suppression du traitement 125.

Echantillon	μ à 400 b	Observations
J 1874	0,13	bosse 275 b
J 1878	0,11	stick-slip vers 800 b, légèrement dégradé en fin d'essai
J 1879	0,086	se dégrade légèrement après 600 b
J 1881	0,11	se dégrade vers 480 b et produit quelques débris
Beautor	0,14	constant
Hoesch	0,17	stick-slip à 530 b
Voest-Alpine	0,19	stick-slip à 300 b, un peu de débris
Thyssen	0,24	stick-slip à 400 b, pas de débris

Tableau 22 : Résultats tribologie deuxième campagne.

En terme d'évolutions de la courbe de frottement, les échantillons J 1878, J 1879 et J 1881 sont très bons dans la fourchette des pressions allant de 100 à 400 bars, à très haute pression une dégradation de la surface apparaît. Pour les échantillons J 1874 et Beautor, la dégradation du frottement apparaît plus tôt mais le coefficient de frottement reste relativement faible. Les trois derniers échantillons, Hoesch, Voest-Alpine et Thyssen montrent un très mauvais comportement lors de cet essai, la dégradation étant rapide en fonction de la pression. Les pages suivantes représentent les courbes de frottement mesurées durant ces essais.

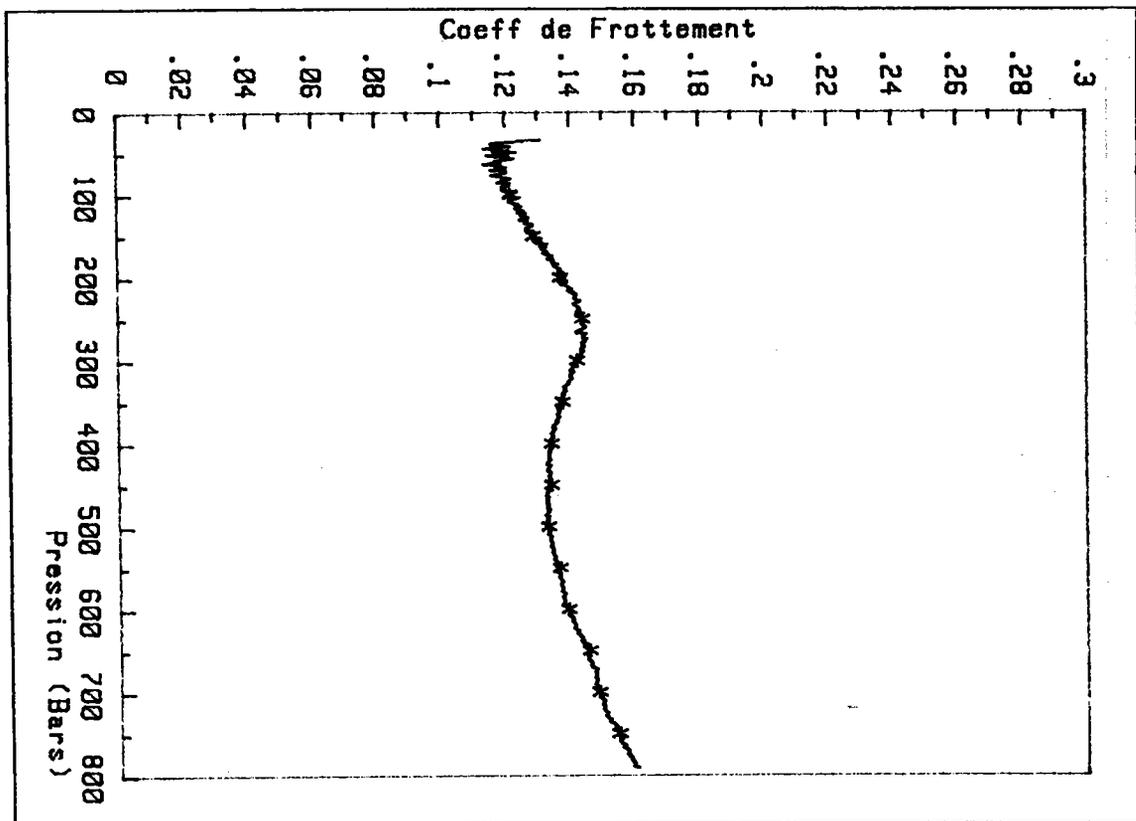


Figure 89 : Essai de tribologie de J 1874.

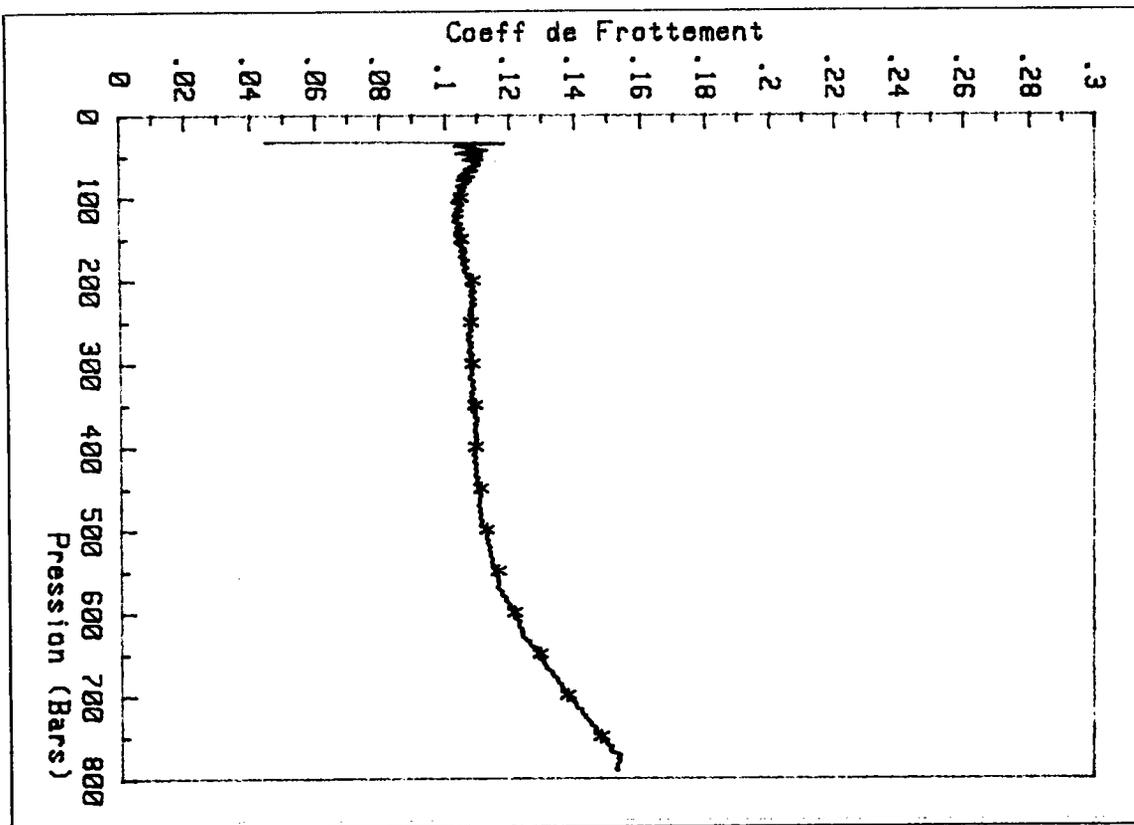


Figure 90 : Essai de tribologie de J 1878.

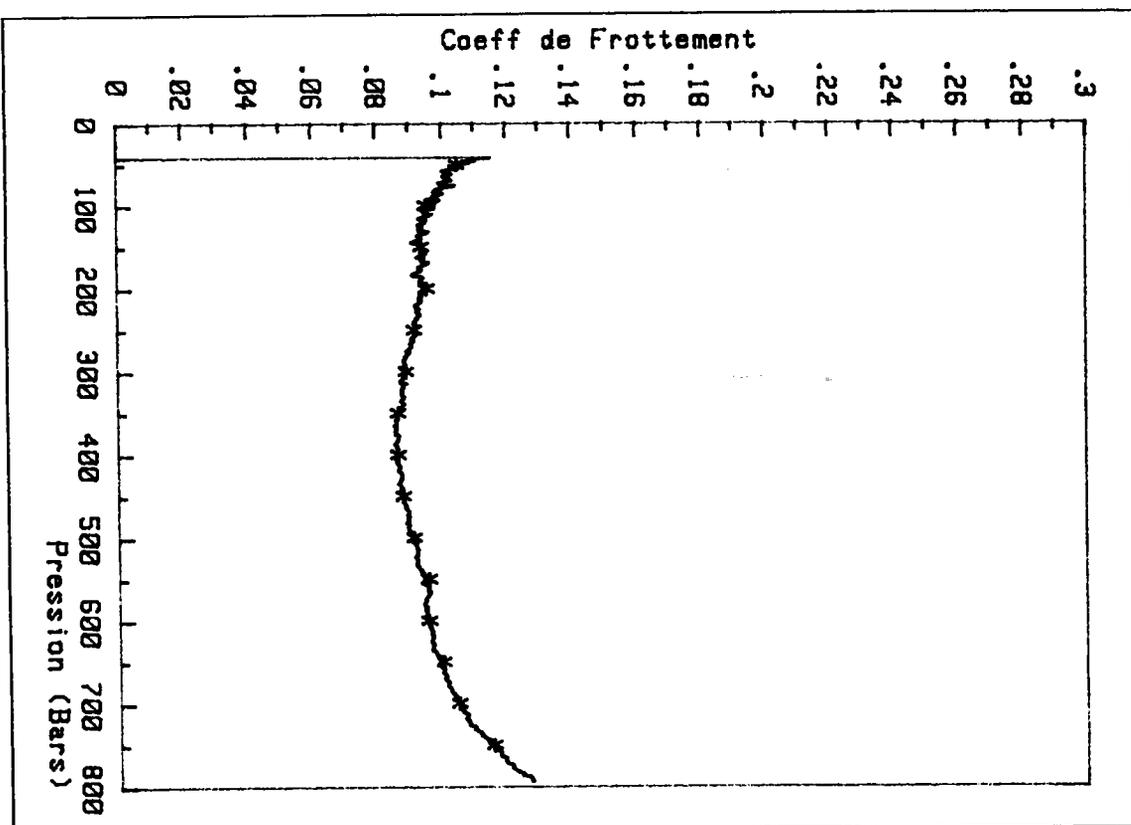


Figure 91 : Essai de tribologie de J 1879.

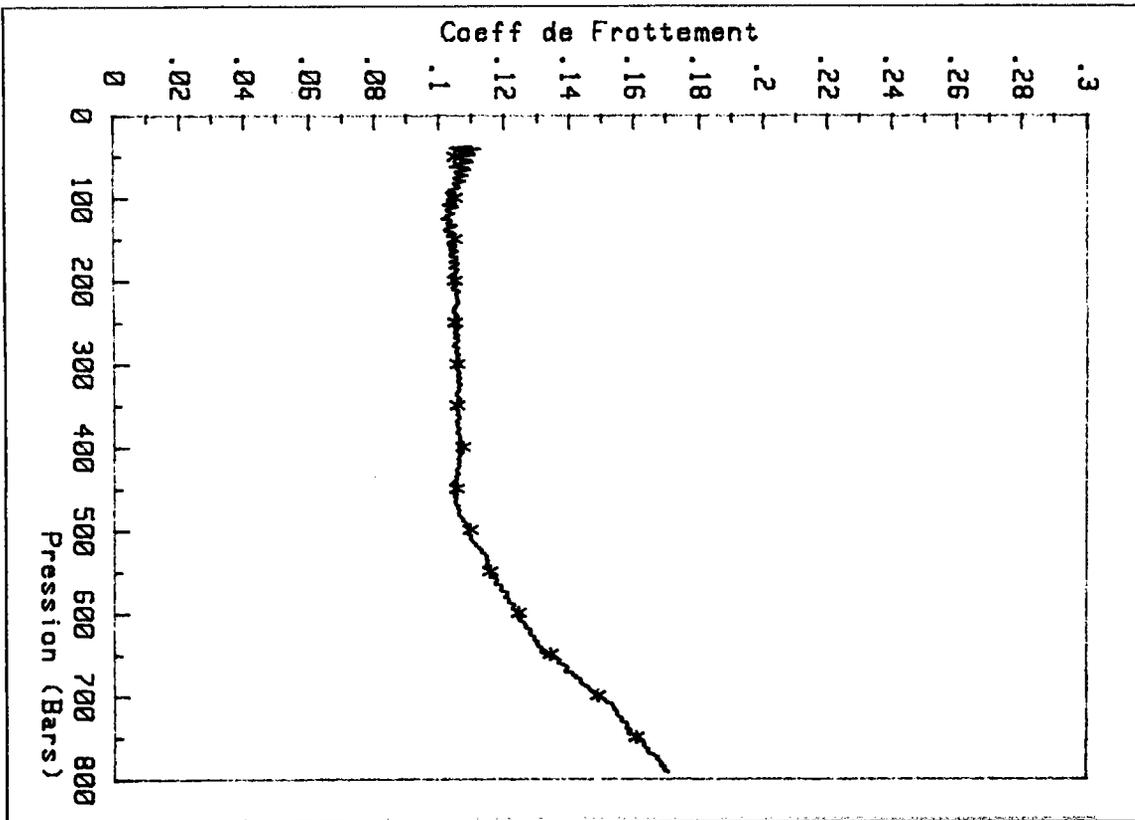


Figure 92 : Essai de tribologie de J 1881.

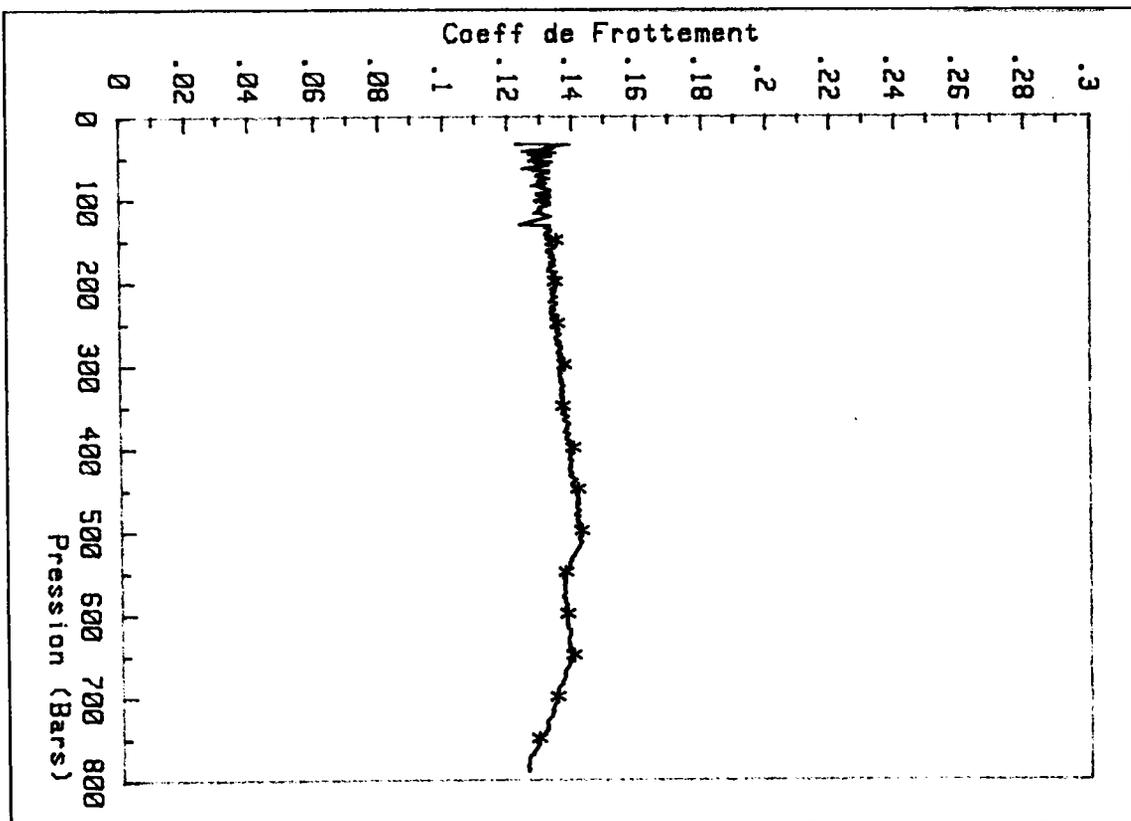


Figure 93 : Essai de tribologie de Beautor.

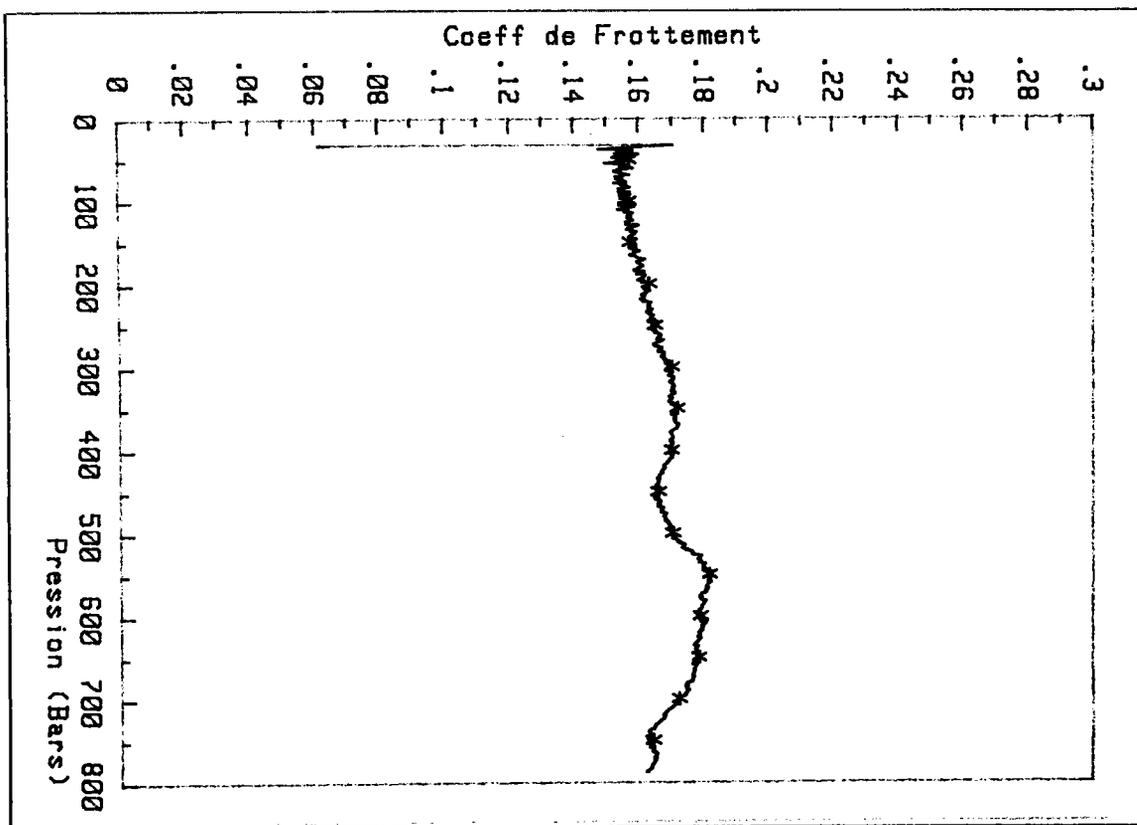


Figure 94 : Essai de tribologie de Hoesch.

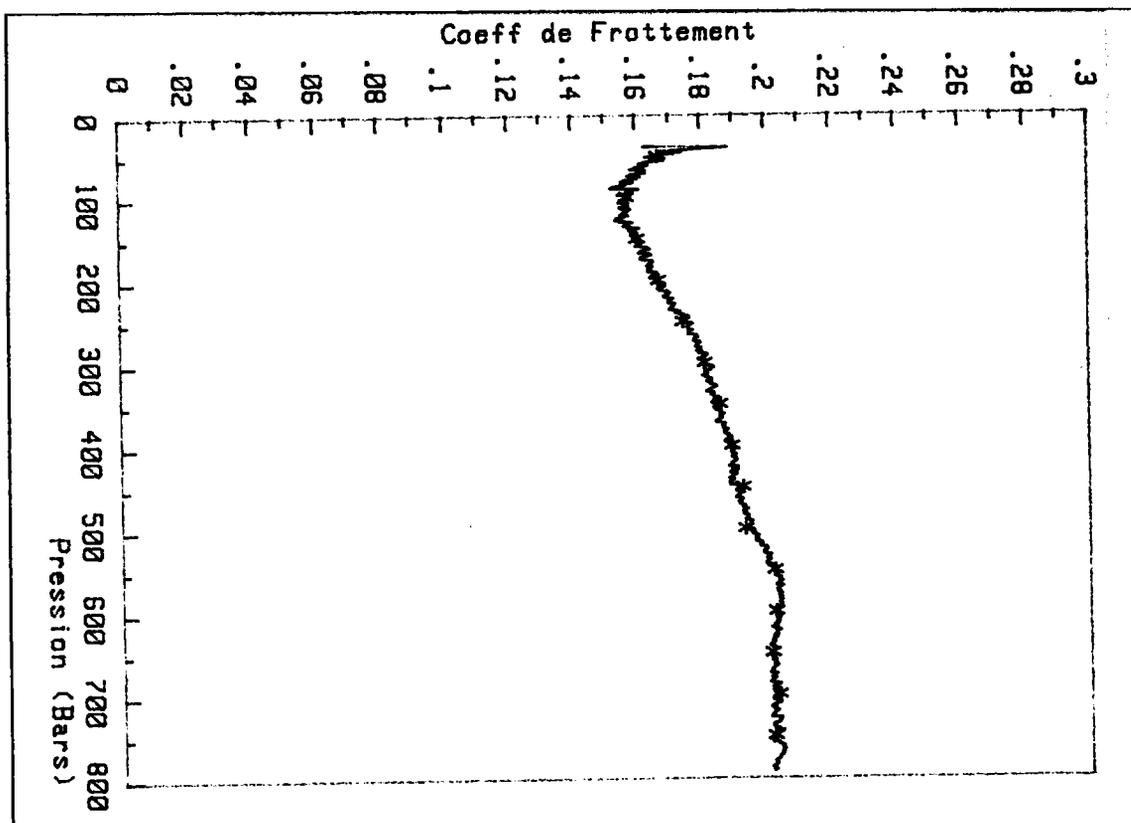


Figure 95 : Essai de tribologie de Voest-Alpine.

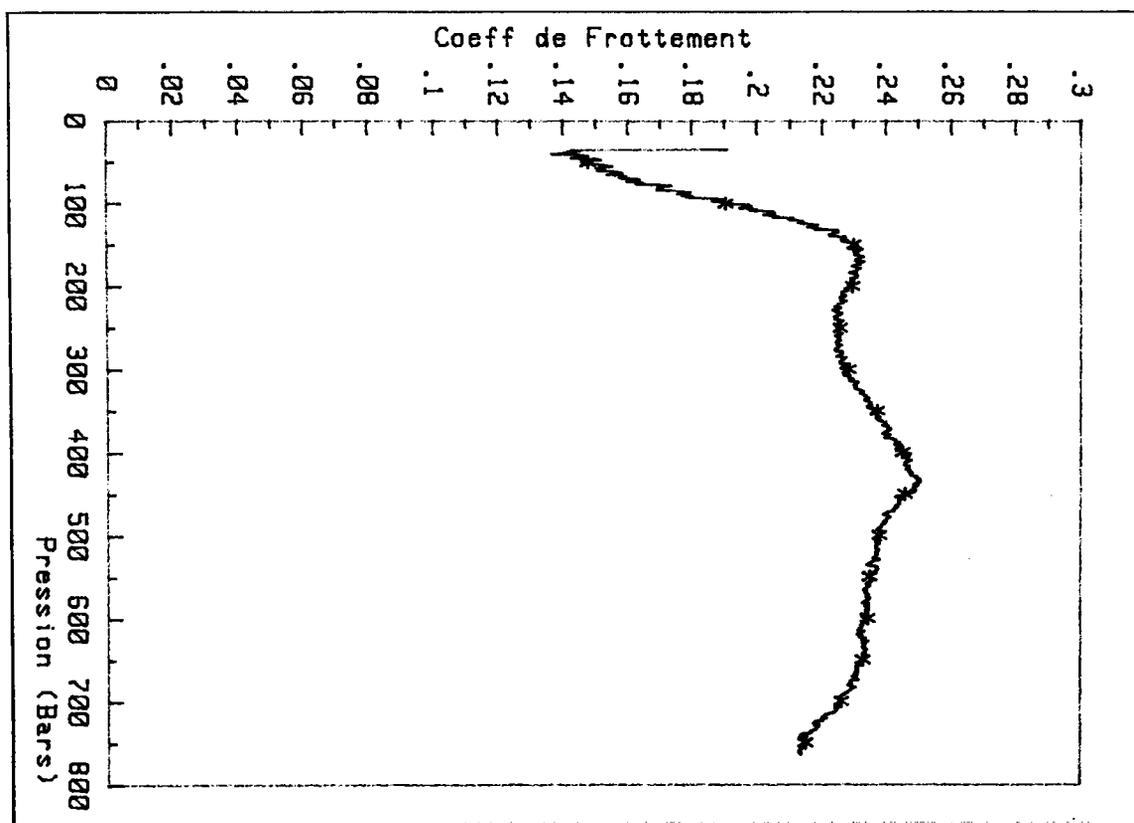


Figure 96 : Essai de tribologie de Thyssen.

Nous avons mesuré les textures des revêtements, avant frottement, sur les différents échantillons. Le tableau suivant représente les caractéristiques de ces différentes textures ainsi que les résultats au tribomètre.

Le plan cristallographique indiqué représente la familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon et l'angle Φ correspond à l'angle entre sa normale et la direction normale à la tôle.

		Echantillons							
		J 1874	J 1878	J 1879	J 1881	Beautor	Hoesch	Voest-Alpine	Thyssen
Plan	Angle	f(g)							
(0002)	0,0						1,5	1,3	20,0
(11 $\bar{2}$ 5)	36,6			1,9			2,0	2,0	
(11 $\bar{2}$ 4)	42,9					4,8			
(11 $\bar{2}$ 3)	51,1	2,3		1,9					
(11 $\bar{2}$ 2)	61,7	2,7	3,0		2,5				
(11 $\bar{2}$ 0)	90,0	2,5	3,0	2,9	3,4	1,2	4,0	4,2	
Frottement		moyen $\mu=0,13$	bon $\mu=0,11$	bon $\mu=0,09$	bon $\mu=0,11$	mauvais $\mu=0,19$	mauvais $\mu=0,17$	moyen $\mu=0,14$	mauvais $\mu=0,24$

Tableau 23 : Comportement au frottement en fonction des orientations de départ.

Les échantillons qui se comportent bien au frottement (J 1878, J 1879 et J 1881) présentent leur intensité maximum à $\Phi = 90^\circ$, correspondant à des plans (11 $\bar{2}$ 0) parallèles à la surface. Ils possèdent

également une contribution de plans pyramidaux ($11\bar{2}3$) et ($11\bar{2}2$) avec des inclinaisons par rapport à la direction normale comprises entre 50° et 65° , l'intensité correspondant aux plans (0002) est nulle.

Les deux échantillons dont le comportement est moyen, à savoir J 1874 et Beautor, ont des orientations situées à $\Phi = 36^\circ$ et 40° respectivement correspondant à des plans ($11\bar{2}4$) et ($11\bar{2}5$). L'échantillon J 1874 possède également des orientations prismatiques du type ($11\bar{2}0$).

Les trois derniers échantillons se comportent mal sous le tribomètre. L'échantillon Voest-Alpine possède une orientation prismatique ($11\bar{2}0$) ainsi que des orientations ($11\bar{2}5$) et ($10\bar{1}3$) et une légère contribution des plans basaux (0002). Hoesch possède les mêmes orientations que l'échantillon précédent, composées de plans ($11\bar{2}0$) parallèles à la surface, des plans ($11\bar{2}5$) et ($10\bar{1}3$) parallèles à surface de la tôle et quelques plans basaux. Thyssen enfin présente une forte texture basale.

L'augmentation du frottement lors de l'essai de tribologie est liée au coefficient de frottement aux basses pressions. Ainsi, les trois échantillons dont le comportement au tribomètre est excellent possèdent un coefficient de frottement qui part d'une valeur très faible. Les échantillons qui se comportent mal ont déjà un coefficient de frottement plus important dès le départ, enfin, le comportement intermédiaire correspond également à un coefficient de frottement intermédiaire.

D'après la littérature, le comportement au frottement est le reflet de la géométrie de surface caractérisée généralement par la valeur de Ra et des orientations cristallographiques du revêtement [25]. De nos essais, il ressort que les échantillons ayant un bon comportement possède des orientations prismatiques ($\Phi=90^\circ$) en majorité ainsi que des orientations pyramidales dont l'angle Φ est supérieur à 50° . Le comportement intermédiaire est observé pour des orientations où Φ est aux environs de 40 degrés avec également une contribution prismatique. Ces deux séries d'échantillons se distinguent par l'absence totale d'orientations basales. A l'inverse, le groupe d'échantillons se comportant le plus mal possède tous des orientations basales de leur revêtement, avec un minimum pour Voest-Alpine, une valeur intermédiaire pour Hoesch et une quasi-totalité pour Thyssen qui présente, de loin, le plus mauvais comportement au frottement. Les deux autres échantillons possèdent des orientations ($11\bar{2}0$) parallèles à la surface et ($11\bar{2}5$).

Les mesures de rugosité effectuées sur les échantillons ne permettent pas de corréler le coefficient de frottement au Ra. En effet, celui-ci varie de 1,12 à 1,56 respectivement pour les spécimens J 1878 et J 1881 alors que ces deux échantillons possèdent le même coefficient de frottement 0,11. De même, le paramètre Sk ne joue pas non plus de rôle sur le frottement car si nous reprenons le même exemple, Sk varie de -0,59 à 0,36 toujours pour une même valeur du coefficient de frottement.

Les valeurs mesurées pour Ra et Sk sont données dans le tableau 28 de la page 173 lors de l'étude du poudrage, auquel on se reportera (paragraphe III - 3 - b).

En résumé, le comportement au frottement est corrélé aux orientations cristallographiques du revêtement : l'orientation basale apparaît néfaste pour le frottement. Ne disposant pas d'échantillons présentant de texture uniquement composée de plans $(11\bar{2}0)$, il est difficile de juger de son influence, néanmoins, sa présence semble améliorer le frottement. Les orientations $(11\bar{2}5)$ et $(11\bar{2}0)$ donnent un coefficient de frottement plus élevé que le couple $(11\bar{2}2)$ et $(11\bar{2}0)$. L'inclinaison des plans basaux dans le revêtement influence le frottement en l'améliorant pour des orientations allant de l'orientation basale vers l'orientation prismatique, ce qui est en accord avec les résultats bibliographiques.

Les pages suivantes représentent une fonction de densité des orientations d'un échantillon Solcar ayant un bon comportement sous le tribomètre et celle de l'échantillon Beautor, les autres tracés ayant déjà été présentés dans le chapitre II. Les coupes suivant les 4 lignes particulières sont présentées à la suite.

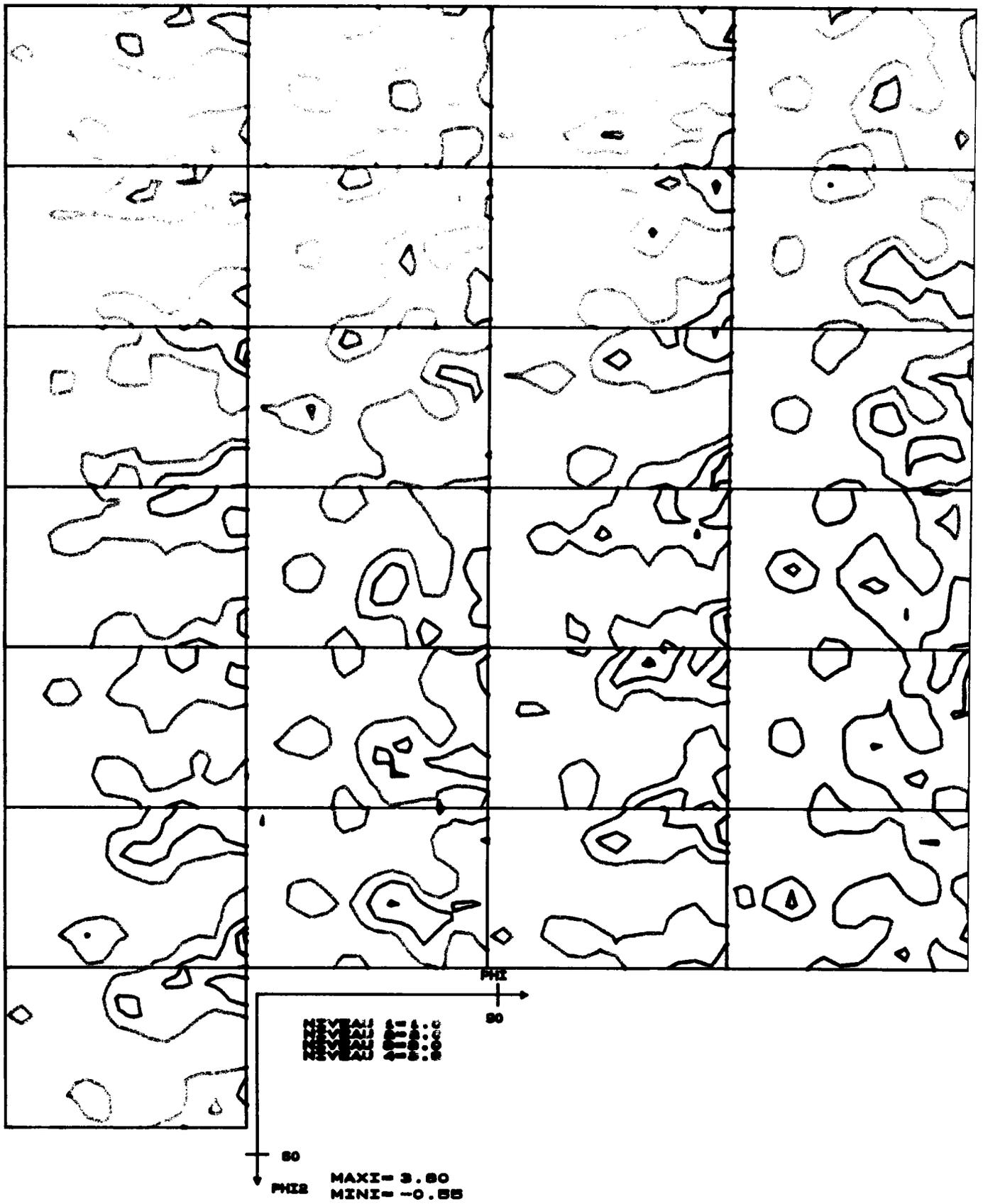


Figure 97 : Fonction de densité des orientations du zinc J 1878.

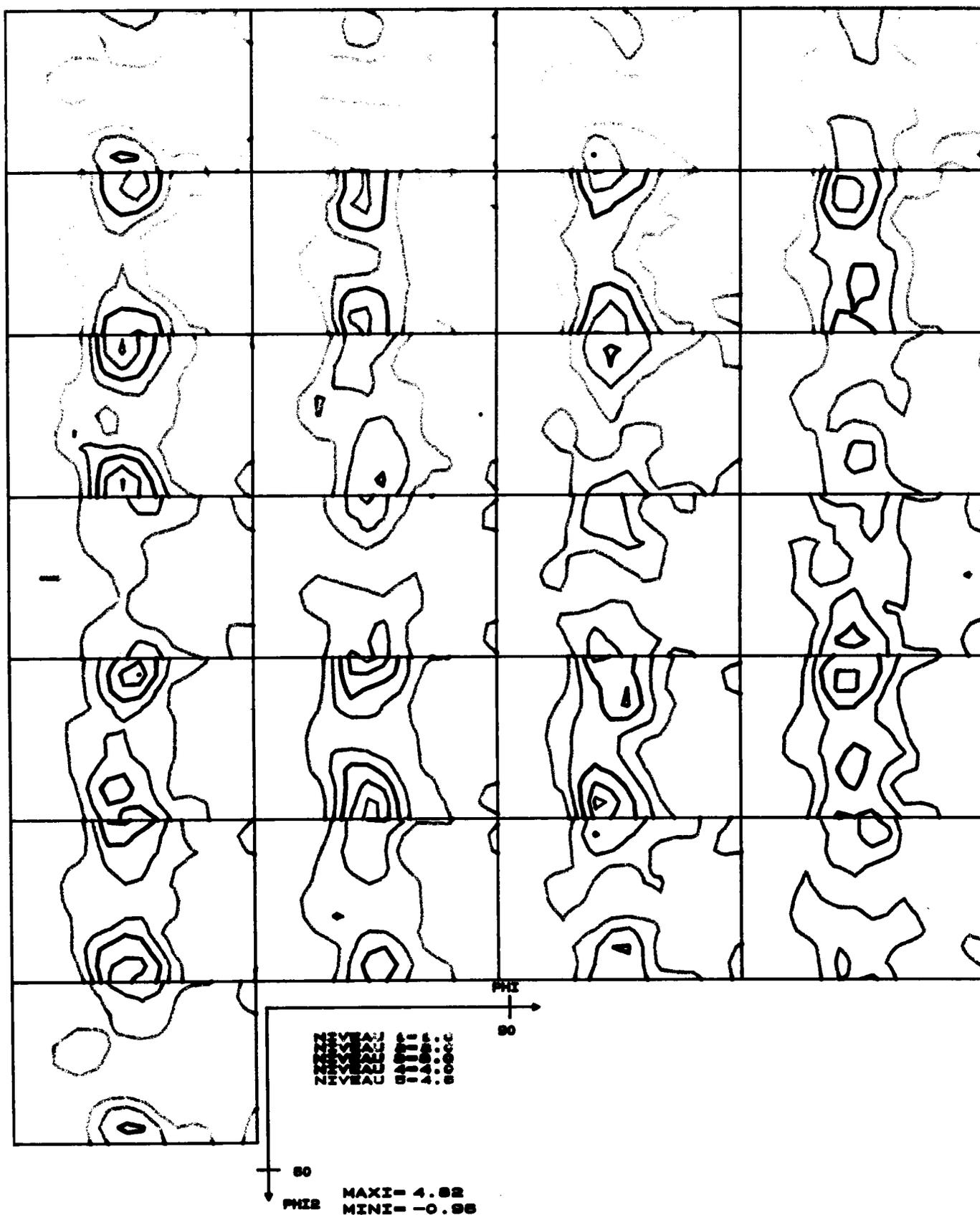


Figure 98 : Fonction de densité des orientations du zinc Beautor.

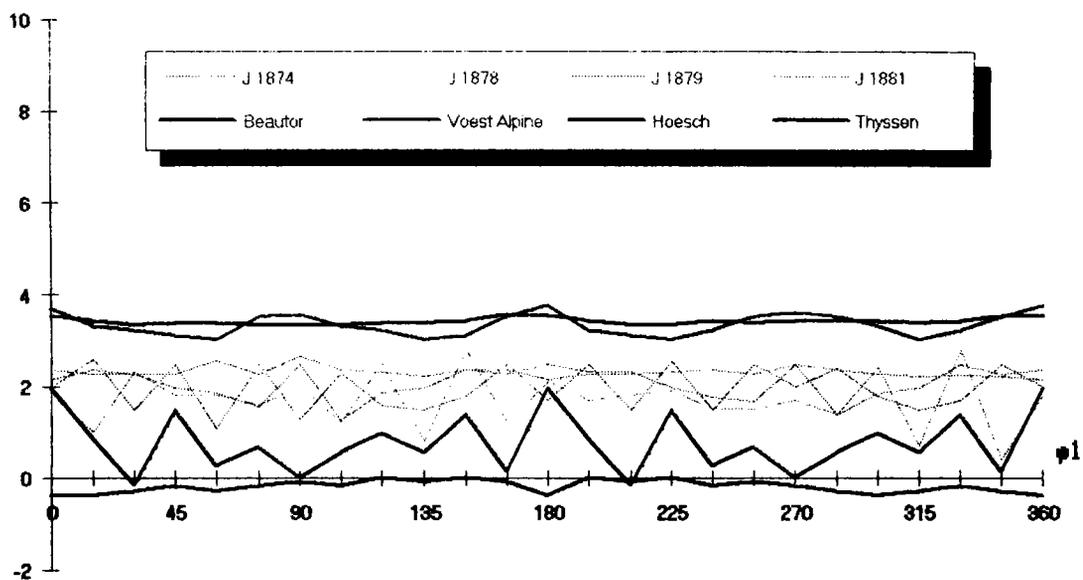


Figure 99 : Fibre n° 1. $\Phi = 90^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$. échantillons avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

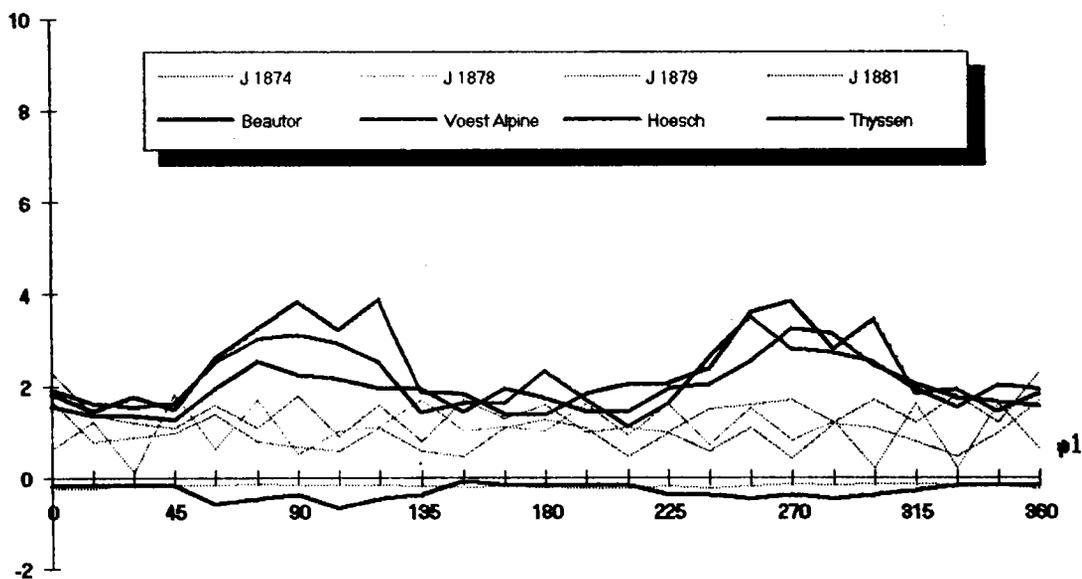


Figure 100 : Fibre n° 2. $\Phi = 35^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$. échantillons avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

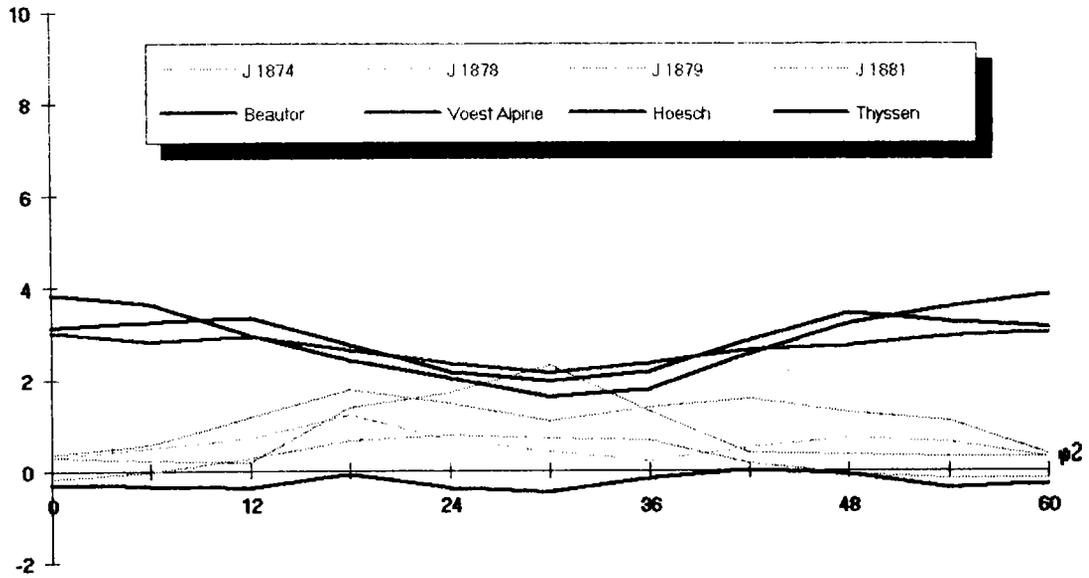


Figure 101 : Fibre n° 3. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\Phi = 35^\circ$. échantillons avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_2 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

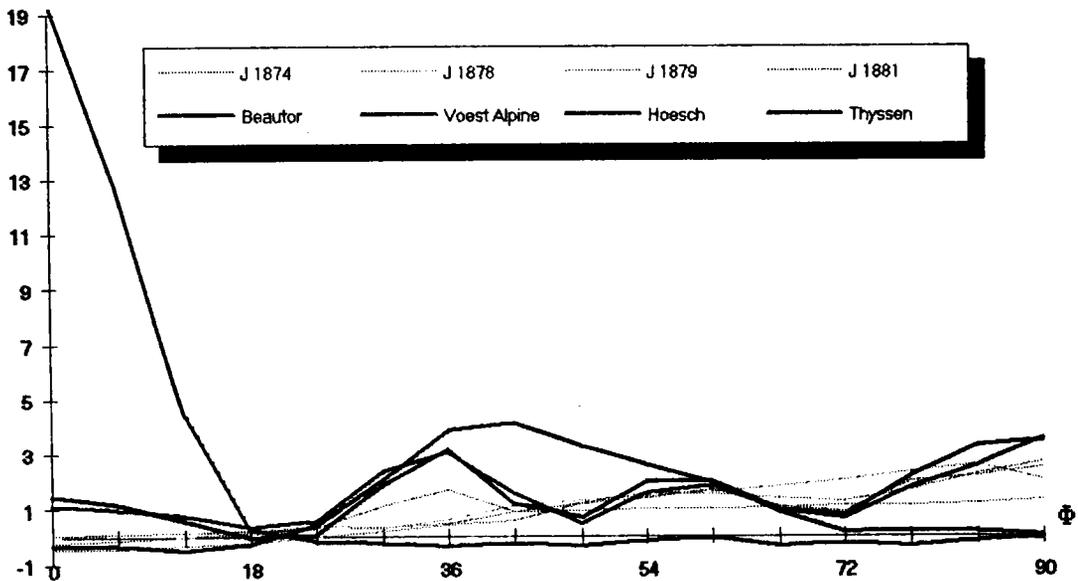


Figure 102 : Fibre n° 4. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\varphi_2 = 90^\circ$. échantillons avant frottement.
 (En abscisses : angle Φ , en ordonnées : valeur de $l(g)$)

III - 2 - c - 3 Observation de la zone frottée.

En complément de l'évolution du coefficient de frottement pendant l'essai, nous avons observé la surface frottée du revêtement en microscopie électronique à balayage pour quantifier la sévérité du frottement en pourcentage de la surface endommagée et observer les languettes de zinc.

Les observations concernent deux zones des échantillons pour ceux présentant un comportement différent à haute et basse pression ; pour les autres, elle est réduite à une zone où le frottement est moyen.

Echantillon	Zone	% surface frottée	Observations
J 1874	μ mini	< 10 %	
	μ maxi	80 %	
J 1878	μ mini	< 5 %	la rugosité de la zone non frottée est émoussée
	μ maxi	50 %	
J 1879	μ mini	50 %	fini laser
	μ maxi	80 %	
Beautor	μ moyen	80 %	la zone non frottée semble avoir subi un léger skin-pass
Hoesch	μ moyen	50 %	grains fins, skin passé après revêtement languettes fréquentes dans la zone frottée
Thyssen	μ moyen	60 - 70 %	cristaux posés à plats languettes courtes et épaisses
Voest-Alpine	μ moyen	50 %	micro-rugosité enlevée, cristaux émoussés grosses languettes au bord des plateaux dans la zone frottée

Tableau 24 : Observations de la zone frottée.

Le pourcentage de la zone frottée ne donne pas une bonne image du comportement sous l'outil de frottement. Par exemple, les deux échantillons J 1878 et J 1879, qui ont tous les deux un coefficient de frottement faible et un bon comportement, diffèrent très sensiblement du point de vue du contact et du pourcentage de zone frottée. L'un présente environ 5% de zone frottée à faible pression alors que l'autre présente 50%. Il est vrai que ce dernier, J 1879 en l'occurrence, est un substrat dont le fini est du type laser. Les échantillons, dont le comportement est bon ou moyen sur le tribomètre, présentent des surfaces endommagées à 80% dans les zones de hautes pressions.

Pour les autres échantillons, la zone affectée par le frottement est de l'ordre de 50% et de 70% pour Thyssen.

La zone frottée est plus importante lorsque la pression de frottement augmente ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de frottement visible sur toutes les courbes pour les très hautes pressions.

Sur aucune des micrographies réalisées nous n'avons mis en évidence de craquelures dans les zones frottées ; par contre, on voit très bien des rayures dans la direction du frottement, causées par la surface de l'outil et les particules arrachées. Sur certains échantillons, nous notons la présence de languettes de zinc qui se sont placées dans les cavités du revêtement, dans les vallées de rugosité. La tendance à former des craquelures dans les revêtements, rapportée dans la littérature concerne des modes de déformations qui induisent une déformation plastique importante du revêtement provoquée par l'allongement du substrat. Dans cet essai, la largeur de l'outil étant de 1 cm et celui de la bande de 4 cm, il n'y a pas d'allongement du substrat, donc la déformation ne touche que la surface du zinc jusqu'à une certaine épaisseur, que des tentatives d'observations micrographiques de tranche n'ont pas permis de préciser.

III - 2 - c - 4 Textures après frottement.

Pour mieux comprendre le comportement du zinc lors du frottement, nous avons réalisé des mesures de figures de pôles et les calculs des fonctions de densité des orientations correspondantes pour nos échantillons. Le test de frottement se fait dans la direction transverse de la tôle, produisant une marque large de 1 cm sur laquelle nous avons réalisé nos mesures. Pour favoriser l'aspect statistique de la mesure, nous avons placé l'échantillon de telle sorte que la zone frottée soit dirigée dans le sens de translation du porte-échantillon. Dans cette configuration, la direction de laminage des échantillons se retrouve à 90 degrés de sa position normale. Nous avons effectué une rotation des figures de pôles pour nous replacer dans le repère habituel lors des calculs.

Les zones frottées ont été nettoyées soigneusement et nous avons utilisé du ruban adhésif pour ôter les particules de zinc qui adhéraient sur la surface des échantillons.

Nous avons représenté les modifications des orientations des revêtements par le tracé des 4 fibres particulières.

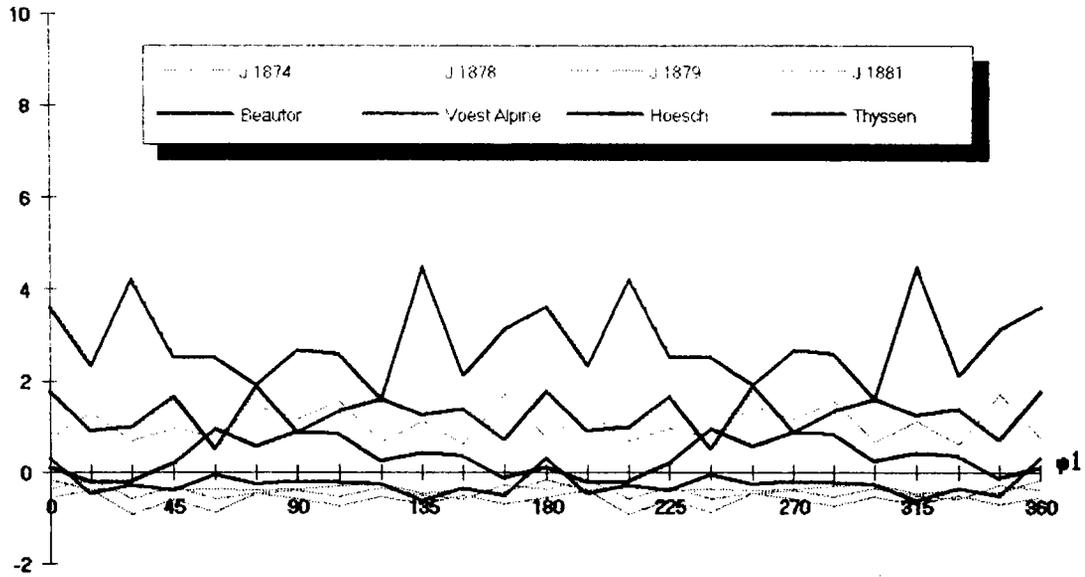


Figure 103 : Fibre n° 1. $\Phi = 90^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$, échantillons après frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

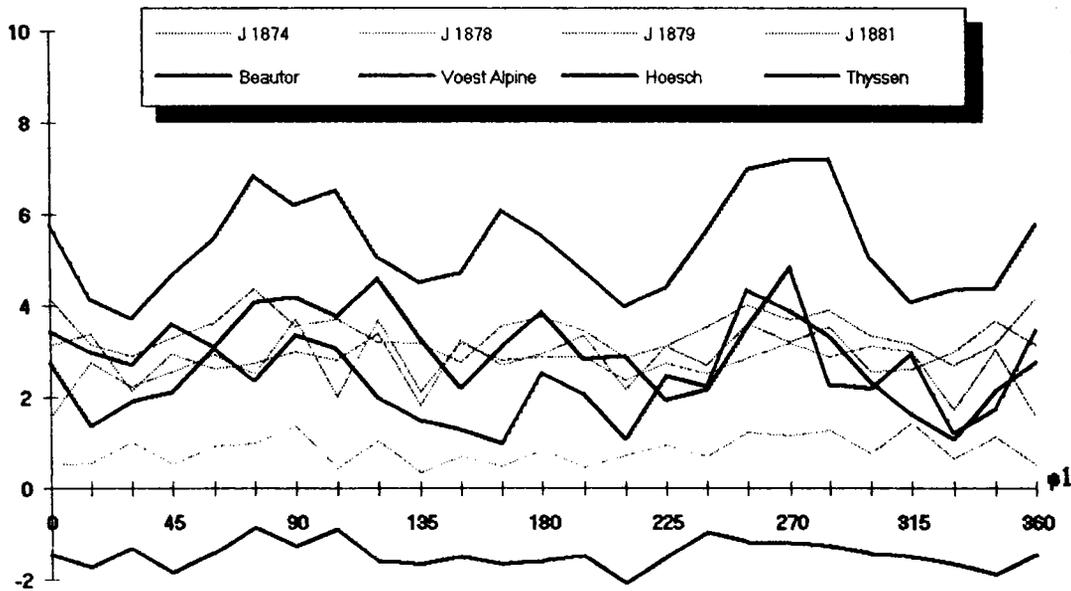


Figure 104 : Fibre n° 2. $\Phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 0^\circ$, échantillons après frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

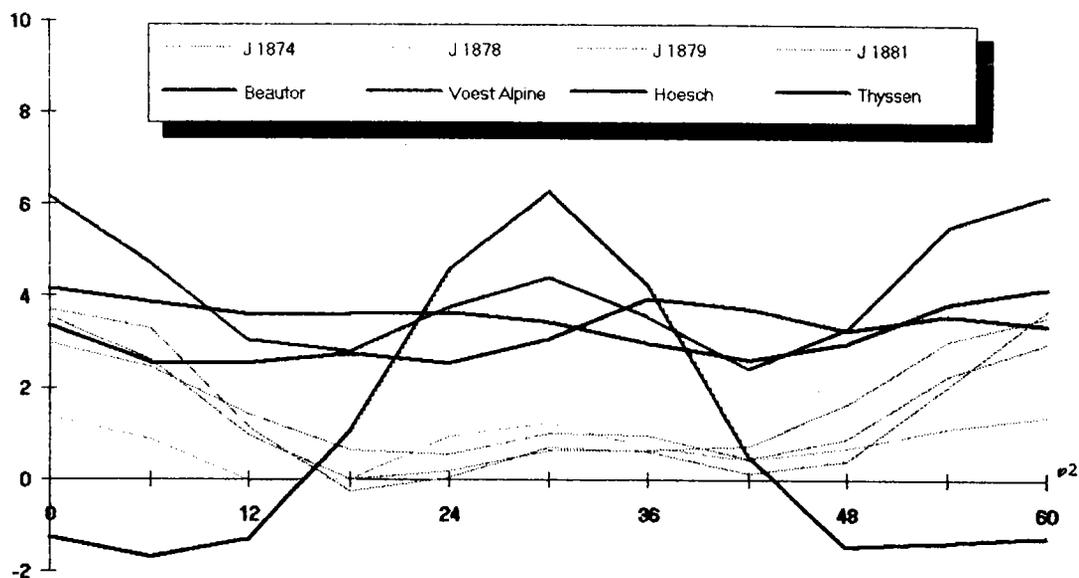


Figure 105 : Fibre n° 3. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\Phi = 35^\circ$. échantillons après frottement.
 (En abscisses : angle φ_2 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

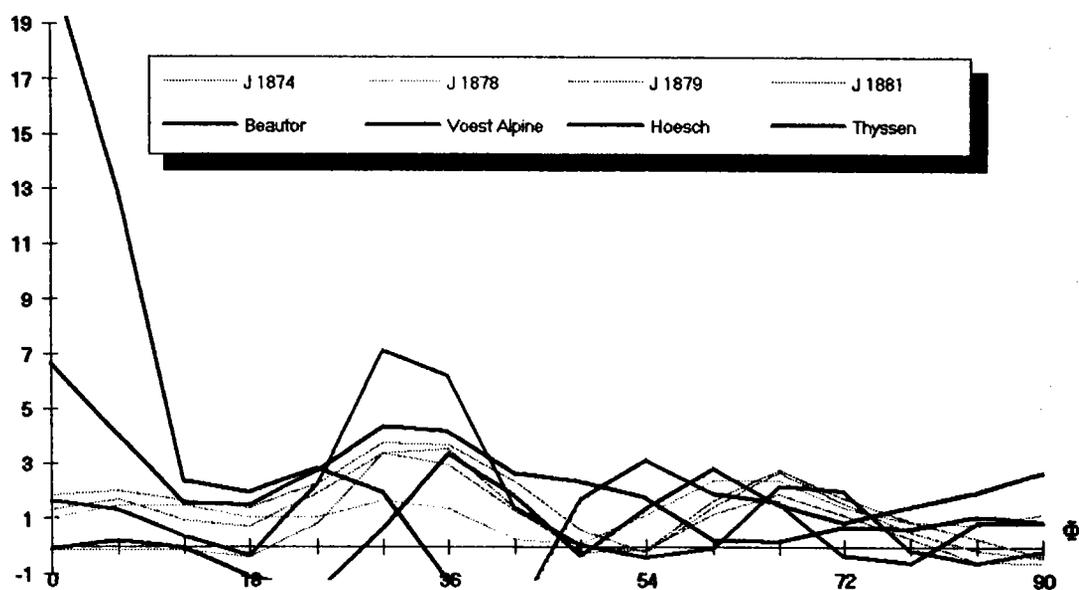


Figure 106 : Fibre n° 4. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\varphi_2 = 90^\circ$. échantillons après frottement.
 (En abscisses : angle Φ , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

		Echantillons							
		J 1874	J 1878	J 1879	J 1881	Beautor	Hoesch	Voest-Alpine	Thyssen
Plan	Angle	f(g)							
(0002)	0,0	1,5			2,0		7,0	1,6	21,0
(11 $\bar{2}$ 5)	36,6	3,6		4,4			3,4	7,0	
(11 $\bar{2}$ 4)	42,9					5,3			
(11 $\bar{2}$ 3)	51,1								
(11 $\bar{2}$ 2)	61,7	3,0			4,2	3,0			
(22 $\bar{4}$ 3)	68,0		2,5	3,2					
(11 $\bar{2}$ 0)	90,0	2,4	1,4	2,0	2,0	4,0	0,6	0,5	1,1

Tableau 25 : Orientations des revêtements après frottement.

La comparaison des fonctions de densité des orientations des échantillons avant et après frottement montre des changements dans les orientations du revêtement.

La différence la plus marquante est la décroissance des orientations correspondant aux plans (11 $\bar{2}$ 0) dans tous les échantillons présentant cette composante.

Les échantillons Solcar J 1878, J 1879 et J 1881, dont le comportement est excellent au frottement, présentent tous cette décroissance des plans (11 $\bar{2}$ 0). Pour l'échantillon J 1878, on note une augmentation des orientations à $\Phi=70^\circ$, ainsi que pour J 1879 qui, de plus, subit une diminution des orientations (11 $\bar{2}$ 5) à 36° . Quant à l'échantillon J 1881, ce sont les orientations (11 $\bar{2}$ 2) à 58° qui augmentent ainsi que les orientations basales (0002).

L'échantillon J 1874 subit également la décroissance des plans prismatiques (11 $\bar{2}$ 0) et une augmentation des plans à 36° suivant l'angle Φ , alors que l'intensité des plans (11 $\bar{2}$ 2) à 70° reste inchangée. Une légère augmentation de la densité de plan (0002) est visible.

L'échantillon Beautor qui est le seul à exhiber une texture comportant presque exclusivement des plans (11 $\bar{2}$ 4), montre au contraire des autres échantillons, une augmentation de l'orientation des plans inclinés à $\Phi = 90^\circ$.

Pour les échantillons dont le frottement est mauvais, Voest-Alpine subit une diminution des orientations prismatiques (11 $\bar{2}$ 0) au profit des orientations pyramidales alors que pour l'échantillon Hoesch, ce sont les orientations basales qui augmentent fortement alors que les orientations prismatiques disparaissent. L'échantillon Thyssen reste globalement inchangé.

Pour mieux visualiser ces changements d'orientations, pour chaque spécimen, nous avons soustrait les intensités de la fonction de densité des orientations avant frottement de celles après frottement, ce qui donne une image de l'évolution de la texture.

Nous présentons ci-dessous les fibres particulières que nous avons l'habitude d'employer pour les revêtements. Les deux premières représentations ont été lissées pour éviter l'effet en "dents de scie" que l'on remarque généralement sur ces représentations.

La dernière représentation (suivant l'angle Φ) montre les variations des familles de plans cristallographiques, les plans $(11\bar{2}0)$ se situent à droite sur le tracé et les plans (0002) à gauche. La différence entre les orientations se traduit par une valeur supérieure à 0 lorsqu'il y a augmentation de la densité d'orientations correspondante et par une valeur négative dans le cas contraire.

Une approximation de cette représentation par des droites montre que les orientations à 51 degrés demeurent constantes malgré le frottement. Ceci correspond au plans $(11\bar{2}2)$ dont l'angle d'inclinaison par rapport à l'horizontale est de $51,6^\circ$. Par ailleurs, on voit bien que si tous les échantillons possèdent la même tendance à une diminution des intensités correspondant aux orientations $(11\bar{2}0)$ au profit de plans dont l'angle d'inclinaison est moins élevé, $(11\bar{2}4)$ et (0002) , en revanche l'échantillon Beautor possède une évolution inverse et l'échantillon Thyssen ne subit aucun changement.

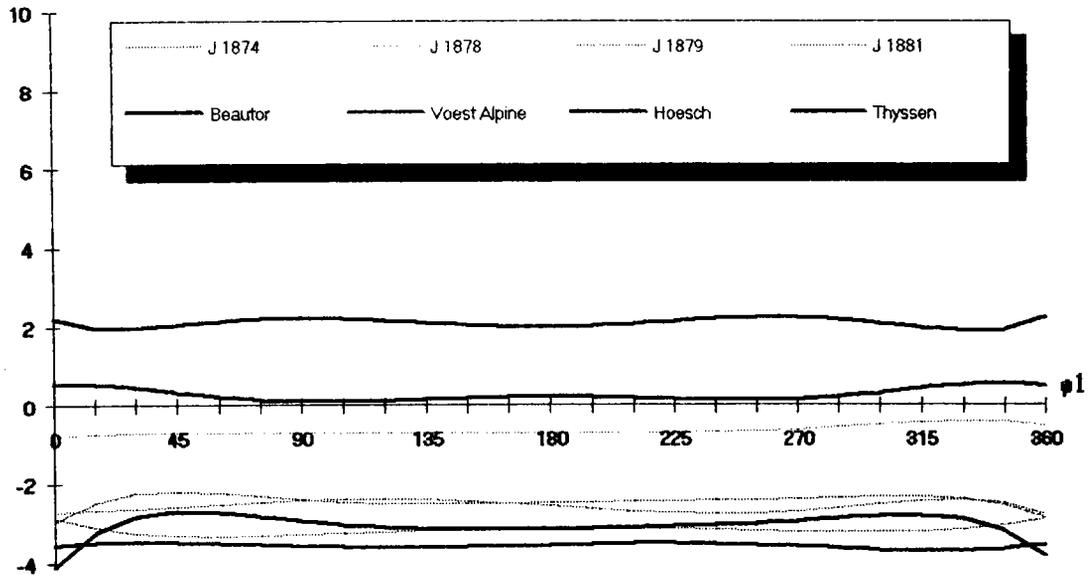


Figure 107 : Fibre n° 1. $\Phi = 90^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$. différence des intensités après et avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $I(g)$)

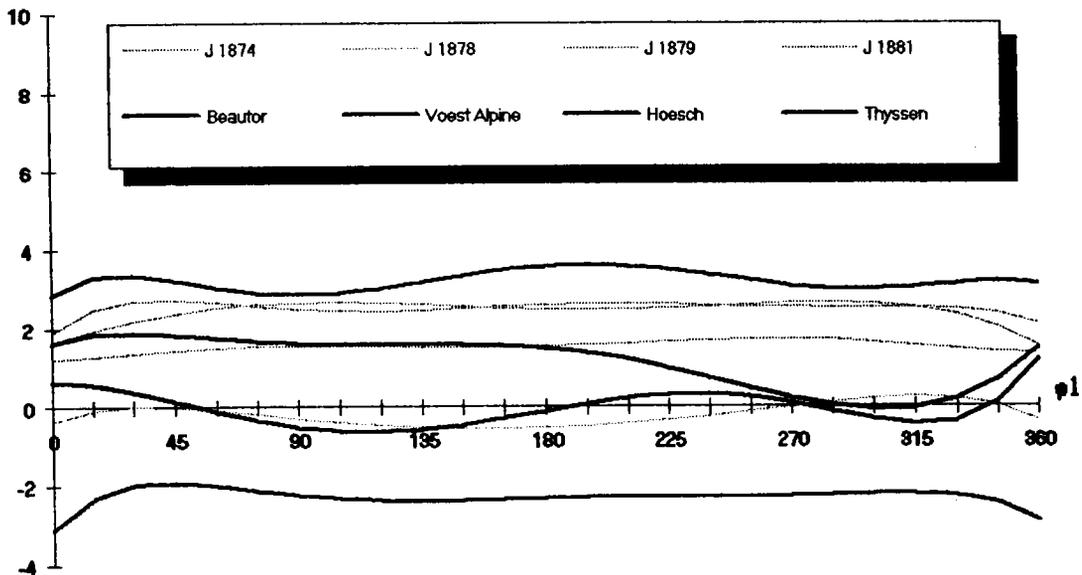


Figure 108 : Fibre n° 2. $\Phi = 35^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$ différence des intensités après et avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_1 , en ordonnées : valeur de $I(g)$)

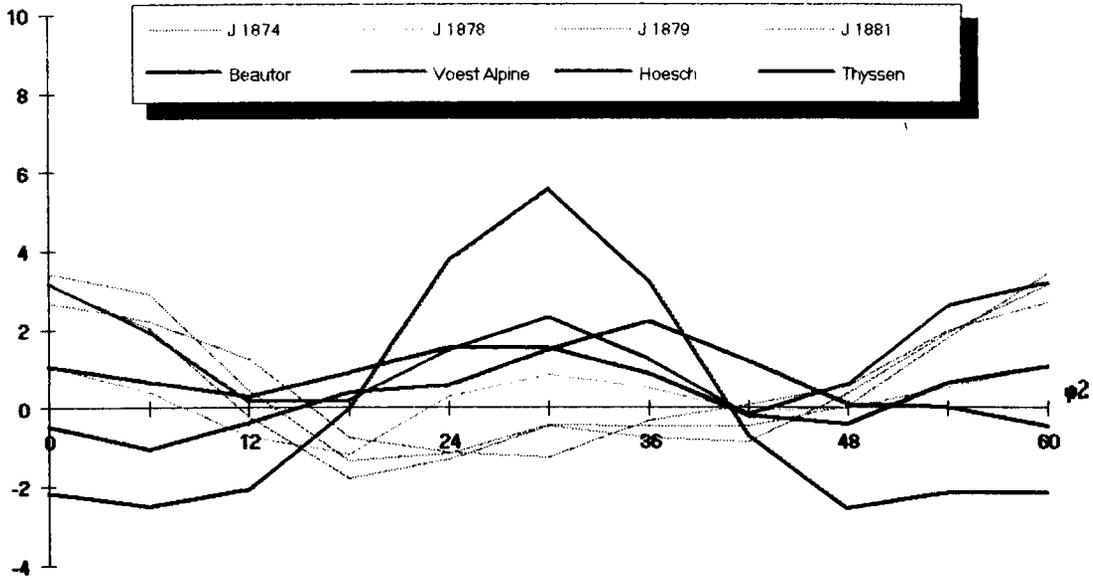


Figure 109 : Fibre n° 3. $\phi = 35^\circ$. $\varphi_1 = 90^\circ$ différence des intensités après et avant frottement.
 (En abscisses : angle φ_2 , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

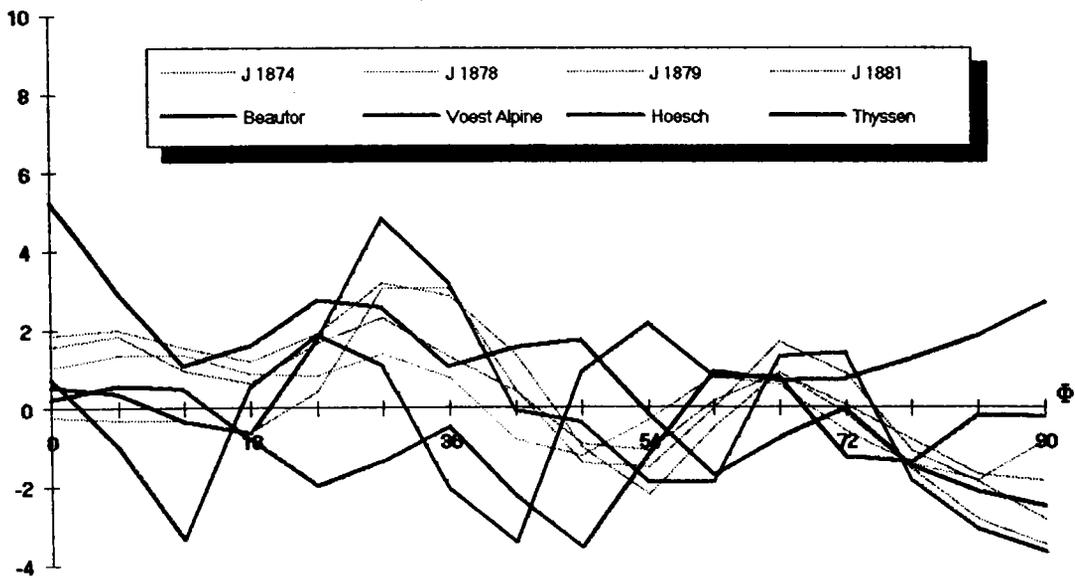


Figure 110 : Fibre n° 4. $\varphi_1 = 90^\circ$. $\varphi_2 = 0^\circ$ différence des intensités après et avant frottement.
 (En abscisses : angle Φ , en ordonnées : valeur de $f(g)$)

III - 2 - d Conclusions.

L'étude du frottement montre que la texture cristallographique joue un rôle important sur le comportement au frottement. Si la modification de la micro-rugosité des revêtements et la chimie particulière de la surface, tous deux influencées par le traitement de déphosphatation, changent les performances des échantillons vis-à-vis de leur état après production industrielle, le classement relatif en regard de la texture cristallographique reste inchangé. L'étude de SHAFFER sur les électrozingués montre que la suppression de la micro-rugosité ne modifie que très peu le comportement au frottement /25/. La chimie de surface quant à elle a été vérifiée par un examen en spectrométrie à décharge lumineuse et en fluorescence X et ne révèle pas de différences entre les échantillons. La comparaison des valeurs numériques du coefficient de frottement varie généralement en fonction du lubrifiant, de la matière des outils et du type de test réalisé.

Le coefficient de frottement le plus faible est obtenu sur les échantillons présentant une texture de plans (1120) parallèles à la surface de la tôle, une valeur moyenne pour ceux présentant des plans pyramidaux (1123) parallèles à la surface de la tôle, et enfin une valeur élevée pour les échantillons présentant des plans (0002) parallèles à la surface de la tôle, cette tendance étant en accord avec la littérature. Il faut noter que nos échantillons présentent généralement des panachages de ces différentes orientations.

La dégradation du coefficient de frottement durant l'essai de tribologie dépend également des orientations et l'influence de la texture cristallographique s'exerce de telle manière que les orientations (1120) parallèles à la surface du revêtement donnent un bon comportement, que les orientations (1123) parallèles à la surface donnent un comportement moyen et que les orientations basales induisent un mauvais comportement. Pour des valeurs faibles au départ de l'essai, le comportement reste bon, pour des valeurs plus élevées, la réponse au frottement se dégrade très rapidement.

L'endommagement de la surface du revêtement pendant le frottement est visible sur les micrographies. Le pourcentage de zone frottée s'avère très variable suivant les échantillons et ne reflète pas forcément la sévérité du contact. Nous pouvons cependant constater qu'il y a plus de languettes de zinc sur les échantillons dont le comportement est mauvais. L'arrachement de particules du revêtement et leur dépôt sur la surface n'est pas nécessairement mauvais pour le frottement, en fonction du matériau des outils utilisés /68/.

La réalisation de micrographies en coupe ne permet pas de mettre en évidence une modification de la structure des grains frottés qui ne concerne que quelques micromètres de zinc, pas plus que d'une possible recristallisation de la couche de zinc, comme cela est suggéré par plusieurs auteurs /32, 73/. Par contre, on peut y voir quelques languettes

épaisses d'environ 0,5 µm. La recristallisation de la couche supérieure du revêtement a été obtenue par MILLON /20/ avec un essai beaucoup plus sévère que celui du frottement plan. Le phénomène de recristallisation est relié au poudrage et influence le pourcentage de zone frottée. Les échantillons ne recristallisant pas produisent moins de poudre et des languettes moins fréquentes, et leur surface est moins sévèrement frottée. Cependant, cette caractéristique est secondaire par rapport à l'aspect lubrification et c'est en partie pour lutter contre la recristallisation de la couche de zinc que le traitement 125 a été appliqué sur les électrozingués Solcar. Enfin, cette étude mentionne la non recristallisation des électrozingués Beator qui est imputée à la présence de plomb dans le revêtement.

Au cours du frottement, nous assistons à une modification des orientations du revêtement qui dépendent de la texture cristallographique de départ. Les échantillons qui présentent des orientations $(11\bar{2}0)$ voient cette composante diminuer au profit d'orientations pyramidales et basales, cette dernière étant favorisée lorsque le frottement est élevé. Si la texture de départ est composée essentiellement d'orientations pyramidales, comme dans le cas de l'échantillon Beator, ce sont les orientations $(11\bar{2}0)$ qui montrent une augmentation de leur densité d'orientation. Enfin, dans le cas d'orientations basales, celles-ci ne subissent pas de modifications.

La loi de SCHMID et BOAS indique que le glissement peut avoir lieu lorsque la cission résolue sur un plan de glissement cristallographique atteint une valeur critique τ_c . D'après cette loi, la limite d'élasticité en traction σ_0 pour un monocristal dont l'axe de traction fait un angle ϕ avec la normale de glissement et un angle λ avec la direction de glissement est telle que :

$$\sigma_0 \cos\phi \cos\lambda = \tau_c \quad (54)$$

On appelle la quantité $m_s = \cos\phi \cdot \cos\lambda$ le facteur de SCHMID /78/. Le système de glissement facile dans le zinc est le glissement basal, caractérisé par le plan (0001) et la direction $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Le calcul du facteur de Schmid montre que dans le cas du frottement plan, un échantillon possédant des orientations (0002) parallèles à la surface de la tôle est caractérisé par un facteur de Schmid nul pour le glissement basal et ne peut donc pas se déformer suivant ce système de glissement. A l'opposé, un revêtement possédant une texture de fibre $(11\bar{2}0)$ possède une majorité de cristallites dont les orientations sont favorables pour subir le glissement facile, le facteur de Schmid évoluant entre 0 et 0,433. Il en est de même pour des orientations pyramidales. Par exemple, pour une texture de fibre dont les plans $(11\bar{2}3)$ se trouvent en surface, le facteur de Schmid vaut de 0 à 0,304.

Les modifications d'orientations ne touchent que la couche supérieure du revêtement. Des mesures d'orientations sur un échantillon passé au tribomètre, puis sur lequel nous avons appliqué un traitement à base de 10 % de HNO_3 dilué dans de l'eau, montrent que les orientations

causées par le frottement s'estompent. Un traitement portant sur une durée plus importante permet de revenir aux orientations initiales du revêtement. A ce stade, la marque laissée par le passage de l'outil est alors à peine visible sur l'échantillon.

III - 3 Poudrage.

Le poudrage, au sens défini par POTAPIEFF consiste en un arrachement de particules, propres au revêtement, dû à un problème d'interface (outil-revêtement, revêtement-tôle). Cette poudre, qui s'agglomère sous les outils, forme des picots qui détériorent la surface du revêtement nécessitant d'effectuer des retouches et des arrêts de production pour le nettoyage des outils.

Ce n'est qu'un type de défaut parmi tous ceux qui existent dans les revêtements de zinc et il en existe d'autres décrivant des phénomènes d'endommagement différents que DEITS et MATLOCK recensent sous les dénominations suivantes /70/ :

- Powdering (poudrage) : formation de particules par défaut interne au revêtement qui produit des particules avec des dimensions inférieures à l'épaisseur du revêtement.
- Flaking (écaillage) : formation de particules plates par décohesion de l'interface substrat / revêtement qui produit des particules avec des tailles similaires à l'épaisseur du revêtement.
- Galling (blessure) : dommage résultant de particules qui adhèrent à la surface de l'outil. Les particules adhérentes avancent à travers le revêtement ou y adhèrent et causent des dommages supplémentaires (labourage et rayures).
- Cracking (craquelures) : fracture à travers l'épaisseur du revêtement sans décohesion de particules du substrat.

Ce dernier type de défauts a été plusieurs fois relié à la plasticité du revêtement et aux orientations cristallographiques de celui-ci.

Les languettes de zinc observées sur les revêtements lors de nos essais de tribologie correspondaient à la définition du "galling".

Un autre auteur, IKE, conclut une étude sur l'endommagement des tôles électrozinguées pures en disant que le poudrage est un défaut de surface apparaissant avec les surfaces dures incapables de suivre la déformation massive des craquelures microscopiques, produisant une poudre fine causée par la déformation plastique /31/.

Le défaut d'écaillage est un défaut des surfaces molles et ductiles causé par le glissement résultant du contact métallique et conduisant au développement de fragments sur l'outil. C'est un contact local de faible contrainte qui se développe le long de la direction de glissement. Ni la contrainte tangentielle, ni le pliage-dépliage ne jouent un rôle essentiel. Ce défaut est complètement supprimé par l'élimination du glissement entre

l'outil et la tôle alors que le poudrage ne peut être éliminé tant que la déformation plastique existe.

III - 3 - a Comportement des revêtus et orientations cristallographiques.

Différents auteurs confirment qu'il existe deux types de comportement du revêtement sur les essais réalisés imposant une déformation plastique au substrat et au revêtement : le premier montrant une plasticité importante alors que le second accommode la déformation imposée par l'apparition de craquelures. Les deux types de revêtement montrent des plans de croissance cristallographiques distincts. La fissuration apparaît alors comme la seule alternative qu'a le revêtement pour accommoder la plasticité imposée par le substrat lorsqu'aucun système de glissement n'est disponible compte tenu des orientations cristallographiques et des contraintes imposées par l'essai.

SHAFFER, MORRIS et WENK /32/ ont étudié des échantillons revêtus déformés lors d'un essai de drawbead (pliage-dépliage avec frottement) qui impose des contraintes de traction et de compression sur la surface. Ils ont déterminés les orientations des revêtements par des mesures de figures de pôles et par le calcul de la fonction de densité des orientations.

Le craquèlement dépend de la texture en fonction de la déformation macroscopique ou de l'état de contraintes mais aussi de la désorientation entre grains et de efforts aux joints de grains. Ainsi, pour des inclinaisons favorables, la fissuration apparaît pour les grains dont les plans (0002) sont parallèles à la direction de chargement. Les grains ont une cission résolue nulle pour le système de glissement basal et l'accommodation de la déformation se fait par craquelures. Ces auteurs ont mis en évidence du maclage pour des grains ayant une orientation (11 $\bar{2}$ 0), soumis à de la compression. Des observations en microscopie électronique à balayage montrent que la profondeur de la couche affectée est de l'ordre de 1 μ m.

Certains auteurs ont étudié la corrélation entre le comportement mécanique de la couche de zinc et les orientations cristallographiques en mesurant ces dernières à l'aide d'une méthode de détermination des intensités relatives des pics présents en surface de l'échantillon. Ainsi RANGARAJAN et co-auteurs /37/ ont observé que sur un dépôt électrolytique de zinc pur présentant des orientations (10 $\bar{1}$ 3) parallèles à la surface, lors d'un essai de pliage sous traction, il n'y a pas apparition de craquelures car le plan basal de glissement facile, incliné à 35 degrés, est orienté favorablement.

PAK et MESHII /74/, au cours d'un essai d'emboutissage à l'aide d'un poinçon hémisphérique ont observé qu'un dépôt présentant des orientations (11 $\bar{2}$ 0) parallèles à la surface accommodait la déformation par des craquelures alors que des échantillons avec des orientations (10 $\bar{1}$ 3) ou (11 $\bar{2}$ 2) ne montraient pas de craquelures.

En résumé, la déformation imposée au revêtement peut être accommodée soit par déformation plastique, soit par des défauts internes au revêtement qui ont pour effet de produire une poudre fine de zinc et de mettre le substrat à nu.

III - 3 - b Essai d'emboutissage : le cup-test.

Un certain nombre d'auteurs ont utilisé un essai d'emboutissage de godets, le cup-test, pour étudier l'endommagement de la couche de zinc soumise à la fois à une déformation plastique imposée par le substrat et à du frottement imposé par le serre-flan et le rayon de matrice. Le ledepp dispose d'un essai de ce type pour déterminer principalement l'aptitude au poudrage des électrozingués.

LINDSAY et collaborateurs ont étudié des revêtements réalisés en laboratoire à partir de bains sulfates, en produisant des orientations cristallographiques différentes dans le but d'étudier le comportement de la couche de zinc lors de l'essai /71/.

Les orientations et la morphologie des dépôts peuvent être contrôlées avec le choix de valeurs spécifiques de température, de pH, de vitesse de l'électrolyte et de densité de courant. Une orientation fortement basale (0002) a été produite à un pH bas (1,5) pour un bain sulfate (150 g/L de Zn). Aucun dépôt ne présentant de plans prismatiques (10 $\bar{1}$ 0) parallèles à la surface n'a pu être réalisé, mais des dépôts avec des plans pyramidaux à faible indice (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2) parallèles à la surface de la tôle ont été obtenus sous d'autres conditions. Les conditions optimales d'obtention de ces orientations sont données dans le tableau ci-dessous.

	Orientations	
	Basale	Pyramidale
Zinc, g/l	100	100
Densité de courant, A/dm ²	150	150
Température, en °C	50	30
Vitesse, en m/s	2,2	4,2
pH	3,0	4,5

Tableau 26 : Conditions d'obtentions d'orientations particulières.

La température affecte l'orientation à une moindre échelle et l'effet de la vitesse relative tôle/électrolyte est négligeable.

La détermination des orientations des dépôts à été réalisée par mesures de rayons X.

On repère plusieurs zones d'intérêt du point de vue des déformations, dans un essai d'emboutissage de godets, repérées sur le schéma ci-contre par les lettres (a) à (d). Ces auteurs ont réalisé des observations en microscopie électronique à balayage dans ces différentes zones.

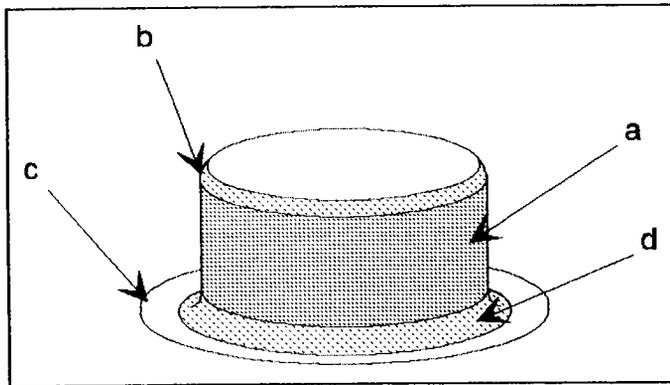


Figure 111 : Différentes zones de déformation d'un essai cup.

Les échantillons possédant une texture de plans (0002) parallèles à la surface montrent une élongation des grains dans la zone (a), sans apparition de fractures. Dans le rayon (b), la structure n'a pas été affectée alors que dans le collerette (c), les grains sont allongés.

Les échantillons à texture pyramidale ($10\bar{1}1$) dominante montrent par contre beaucoup de craquelures dans la zone (a), et dans le rayon (b). Le dépôt dans la zone (c) fait l'objet d'une élongation sous l'effet du frottement et des craquelures sont observées dans la zone (d). L'augmentation de la taille des grains est visible.

Par ailleurs, tous les dépôts ont montré des blessures dans l'étude sur un essai de drawbead. Ceci tient plus de la sévérité de l'essai lui-même que de la nature du matériau. L'emploi d'une feuille de polyéthylène intercalée entre la tôle et la matrice préserve la surface des blessures.

Aucune craquelure n'a été trouvée dans les dépôts commerciaux présentant des orientations ($10\bar{1}1$) parallèles à la surface, qui est pourtant identique du point de vue des orientations aux échantillons issus du laboratoire. Cette différence est mise sur le compte de la taille des grains qui est plus petite dans le cas des dépôts d'origines commerciales. Par ailleurs, le coefficient de frottement des dépôts riches en orientations basales parallèles à la surface est plus élevé que pour les dépôts d'orientations pyramidales. Cette différence est annulée avec un lubrifiant efficace.

L'aptitude des aciers électrozingués à produire des craquelures dans le revêtement, en relation avec les orientations cristallographiques a été une fois de plus montrée par PAK et MESHII qui ont testé neuf échantillons venant de plusieurs fabricants des Etats-Unis [72].

Ils ont réalisé des godets par emboutissage jusqu'à rupture en partant d'échantillons découpés sous la forme de disques de 74,4 mm de diamètre puis sur lesquels ils ont déposé des grilles de cercles de diamètre 2,54 mm. Les flans sont maintenus fermement pour éviter le fluage, la

vitesse d'emboutissage étant de 150 mm/mn, avec une force de 10 MPa. Les essais s'effectuent à sec ou avec un film de polyéthylène de 0,1 mm.

Tous les échantillons montrent des hauteurs de dôme très voisines à rupture, avec ou sans lubrification. La variation, faible est cependant plus importante avec lubrification. Il existe une petite variation de la formabilité et le dépôt électrolytique a un effet négligeable sur la formabilité par rapport aux tôles nues.

Les échantillons repérés 105, 107 et 108 dans l'étude présentent des micro-craquelures, qui ont fait l'objet d'observations à la fois dans la région en contact avec le poinçon sphérique et dans la région déformée mais sans contact. Les craquelures tendent à se former perpendiculairement à la direction de la contrainte principale alors que la direction de craquelures est plus irrégulière vers le centre tandis qu'elles sont unidirectionnelles à proximité du bord de l'échantillon. Le même type de craquelures a été trouvé après les autres tests de déformation.

Les échantillons 101, 106 et 109 n'ont pas de craquelures après aucun des tests. Quelques craquelures apparaissent sur 104 et 106 dans des régions sévèrement déformées.

Ces 9 spécimens ont pu être répartis en 2 groupes par leur différence caractéristique de morphologie des grains : ceux présentant des platelets et ceux apparaissant désordonnés. Le groupe I (101, 102, 103, 106, 109) montre la formation de plateaux alignés. Le groupe II (104, 105, 107, 108) montre une structure plus fine dans laquelle les plateaux sont moins apparents. La morphologie de surface ne peut être utilisée pour prédire le comportement vis-à-vis des micro-craquelures.

La microscopie électronique à haute tension sur des fragments de revêtement de zinc arrachés aux substrats et amincis permet de révéler les joints de grains. Le zinc décollé a été aminci à partir de la perforation par polissage électrolytique. L'aire entourant le trou a été examinée à une tension de 1 MV. La technique de fracture sous cryogénie a aussi été utilisée pour révéler la micro-structure du zinc.

Les échantillons ne présentant pas de craquelures ont des grains équi-axes dans le plan et dans les vues en coupe. Les spécimens qui présentent des micro-craquelures ont une structure plus irrégulière. La taille moyenne des grains pour les premiers est comprise entre 1,7 et 2,7 μm alors que pour les seconds elle est de 0,5 à 0,7 μm .

Les orientations cristallographiques ont été déterminées par figures de pôles et corrélées au comportement des micro-craquelures. Le plan (0002) est le plan de glissement facile du zinc et son inclinaison par rapport à l'axe de traction influence la déformation et le comportement en fracture. Deux types de textures ont été trouvés dans les neuf échantillons.

Dans le premier type, l'intensité maximale se situe à 30°, sur la figure de pôles (0002), dans la direction du laminage. Tous les

échantillons ne présentant pas de craquelures possèdent cette texture. Le second type est totalement différent puisque l'intensité la plus élevée se situe à la périphérie de la figure de pôles, les axes C sont alors couchés.

Dans les échantillons fissurant, les plans (0002) sont perpendiculaires à la surface et les plans (11 $\bar{2}$ 0) sont les plans présents en surface : c'est la texture prismatique. Les échantillons ne fissurant pas sont à 30° et les plans (10 $\bar{1}$ 3) sont en surface : c'est la texture pyramidale.

On n'observe pas de micro-craquelures après déformation dans les revêtements commerciaux possédant une texture pyramidale ni dans les spécimens préparés en laboratoire possédant une texture basale. Quelques craquelures sont apparues dans les échantillons de laboratoire présentant des textures pyramidales. La fissuration est due à la taille des grains.

Lorsque l'on trouve beaucoup de plans (11 $\bar{2}$ 2) parallèles à la surface, les plans basaux sont inclinés de 62°. Il n'y a pas de craquelures après déformation.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus par cette étude et par 2 autres auteurs sur la taille des grains et le comportement à la fissuration pour différentes textures dans les revêtements électrolytiques de zinc.

		Orientations cristallographiques					
Réf.	Type	Basales		Pyramidales		Prismatiques	
/74/	Commercial						
	Laboratoire						
/71/	Commercial						
	Laboratoire						
/76/	Commercial						
Légende :		: pas de craquelures		: petits grains (0,5 - 0,7 μm)		: grains moyens (1,7 - 2,7 μm)	
		: quelques craquelures		: gros grains			
		: beaucoup de craquelures					

Tableau 27 : Relation taille de grains, texture, comportement.

La présence de la texture prismatique est le facteur primordial pour la formation des craquelures. Des grains extrêmement désordonnés peuvent provoquer quelques craquelures. La fissuration augmente avec la taille de grain et ces auteurs suggèrent que des petits grains associés à une texture prismatique ne favorisent pas les micro-craquelures. Plutôt, le degré de finesse des grains ne peut pas prévenir la micro-fissuration qui est donnée par la texture prismatique. La texture est donc le facteur

principal déterminant le comportement en micro-craquelures des revêtements électrolytiques de zinc pur.

La position des maxima des plans basaux après déformation se décale dans les échantillons ne présentant pas de craquelures, indiquant que les plans basaux s'inclinent un peu plus dans la direction de traction, due à la contrainte de cisaillement. Par contre, il n'y a que de petits changements dans l'inclinaison pour les revêtements fissurant, ce qui indique une moindre déformation plastique. Il y a donc deux façons d'accommoder la déformation : soit par déformation plastique, soit par des craquelures.

Le poudrage est défini comme un arrachement de particules propres au revêtement dû à un problème d'interface. Les paramètres de l'emboutissage sont l'outil, la tôle et le troisième corps, le lubrifiant.

La tôle et l'outil possèdent leur propres paramètres qui influencent le comportement et qui sont : la forme, la matière, les défauts et l'état de surface. Le troisième corps regroupe l'ensemble des traitements appliqués à la surface du revêtement dont le but est, généralement, de diminuer le coefficient de frottement : principalement le lubrifiant et dans le cas du Solcar, l'emploi du traitement 125 censé diminuer l'aptitude à la recristallisation de la couche de zinc.

Comme pour le frottement, le traitement de déphosphatation modifie le contact outil/tôle et changera certainement la production de poudre en émoussant les pics de rugosité. Il est prévisible que les niveaux de poudrage risquent d'être plus faible que lors de l'emboutissage de flans n'ayant subi aucun traitement.

III - 3 - c Essais de poudrage.

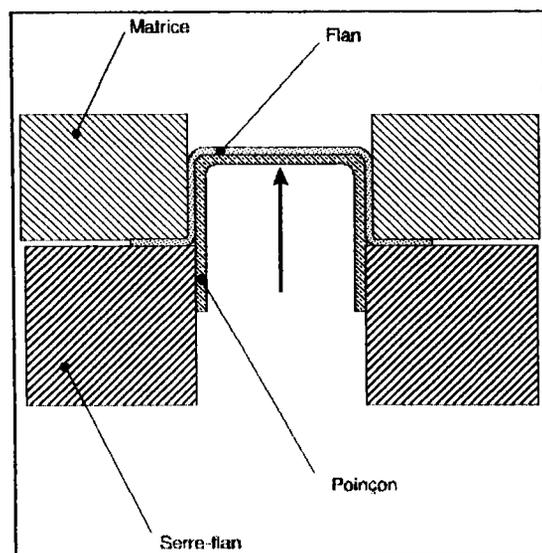


Figure 112 : Schéma de l'essai de cup-test.

L'étude du poudrage s'effectue à l'aide du cup-test qui consiste à emboutir un flan de diamètre 90 mm pour obtenir un godet de 50 mm de large et de 25 mm de profondeur en utilisant une matrice dont le bord présente un arrondi.

La pression de serre-flan est de 13 kN, la vitesse est de 150 mm/mn, le lubrifiant est l'huile Shell 2769 E, la même que pour les essais de frottement.

Le résultat de l'étude de POTAPIEFF met en cause le circuit usine de la tôle et en particulier le passage sur un skin-pass où la rugosité imprimée à la tôle possède un paramètre $S_k > 0$, qui caractérise la morphologie des pics de rugosité et détermine l'attitude au poudrage.

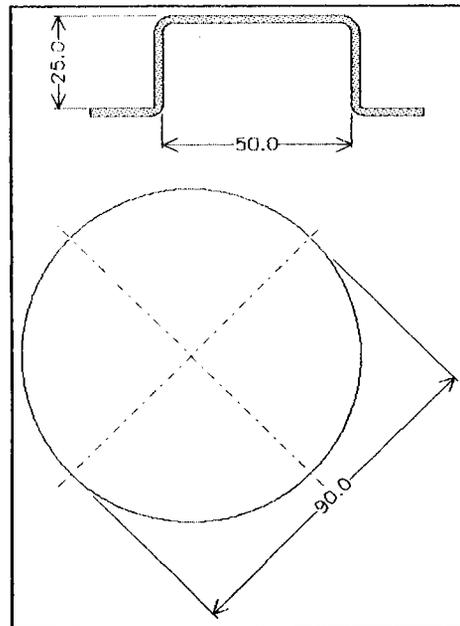


Figure 113 : Dimensions du flan pour l'essai de cup-test.

Les essais de poudrage que nous avons effectué reprennent l'échantillonnage utilisé dans la partie précédente pour l'étude du frottement et qui est constitué d'échantillons de Solcar choisis à partir des résultats de l'étude menée par POTAPIEFF ainsi que des échantillons issus des différents fabricants de tôles électrozinguées.

Seulement 6 des échantillons ont été testé, car nous ne disposions pas de suffisamment de métal pour les deux derniers. Afin d'obtenir une statistique satisfaisante, 12 flans de chaque type ont été emboutis. Le huilage des flans est effectué 24 heures avant l'essai et pendant ceux-ci le poinçon et la matrice sont nettoyés avec soin entre chaque godet pour enlever la poudre de zinc éventuellement produite. Après dégraissage et séchage et avant huilage, les flans sont pesés. Après l'essai, les godets sont à nouveaux dégraissés, rincés et séchés à l'air chaud, après quoi on enlève la poudre de zinc adhérente sur le corps du godet à l'aide de ruban adhésif. On applique deux rubans sur chaque échantillon. Finalement, on pèse chaque godet et on exprime la différence de masse en grammes par godet.

C'est la moyenne de la différence de masse avant et après l'essai qui caractérise l'attitude au poudrage que nous avons indiqué dans le tableau suivant.

Echantillon	Poudrage moyen (mg par godet)	Ecart type	Ra (μm)	Sk
J 1874	5,33	0,91	1,31	0,55
J 1878	5,13	2,50	1,12	-0,60
Beutor	5,25	1,50	1,42	-0,39
Hoesch	4,13	1,62	1,51	-0,18
Voest-Alpine	7,13	1,57	1,42	0,14
Thyssen	2,8	1,42	1,44	0,17

Tableau 28 : Essais de poudrage et mesures de rugosité.

Les échantillons Solcar et Beutor montrent tous les trois le même comportement vis-à-vis du poudrage avec 5 mg en moyenne par godet. L'échantillon Hoesch se comporte légèrement mieux, alors que Voest-Alpine présente des pertes plus importantes. L'échantillon qui semble produire le moins de poudre reste Thyssen avec 2,8 mg en moyenne.

Le calcul de l'écart-type sur les valeurs mesurées montre qu'une dispersion importante existe lors de cet essai, l'obtention de la moyenne étant d'ailleurs exprimé ici en écartant les valeurs aberrantes. Cependant la valeur de l'écart-type est donnée pour l'ensemble des valeurs mesurées.

Aucun des paramètres mesurés que ce soit la texture, Ra ou Sk, ne permet, pris séparément, d'expliquer le comportement au poudrage des différents échantillons, comportement d'ailleurs fort peu différent d'un spécimen à l'autre excepté dans le cas de l'échantillon Thyssen et compte-tenu de l'imprécision constatée des mesures.

Cependant, en étudiant les valeurs du paramètre Sk en fonction de celles du poudrage lors de la comparaison d'échantillons possédant des textures voisines, il semble que la production de poudre soit plus importante lorsque Sk est supérieur à 0. De plus, la texture basale est associée à un poudrage inférieur à celui obtenue sur les échantillons possédant une texture prismatique ou pyramidale (et Sk pas trop élevé).

A l'examen des rubans adhésifs, les échantillons Voest-Alpine, J 1874 et J 1878 produisent une poudre brillante avec parfois des amas importants de plusieurs millimètres de longueur. Les trois autres échantillons montrent une poudre plus fine et en moins grande quantité sur les rubans adhésifs. Une partie de la poudre reste sur l'outil pendant l'emboutissage.

La production de la poudre provient de deux sources distinctes : la première est la détérioration mécanique des pics de rugosité causée par le frottement /27/, la seconde provient de la production de fractures dans le revêtement /31, 70/.

Le traitement de déphosphatation appliqué aux flans avant le frottement a pour effet d'adoucir la rugosité du revêtement et donc de minimiser la production de poudre due à l'arrachement des pics de

rugosité. Lors des essais de tribologie, le seul échantillon à produire des débris de zinc sur les outils était justement Voest-Alpine que l'on retrouve ici comme l'échantillon qui poudre le plus.

La deuxième cause du poudrage se produit lorsque la déformation plastique imposée ne peut pas être accommodée facilement par le revêtement par glissement. En se rapportant à la bibliographie sur la mise en forme et au tableau 23 de la page 149, on voit que l'échantillon J 1878, par exemple, avec ses plans basaux inclinés à 66° et 90° risque fort de produire des craquelures pendant l'essai de cup test, ce qui expliquerait la production de poudre constatée.

La fissuration du revêtement, qui intervient dans toute l'épaisseur de celui-ci, est certainement causée par l'incompatibilité des déformations plastiques à l'interface du substrat et du dépôt et à un état de contraintes complexes dans le revêtement.

Des observations en microscopie électronique à balayage devraient pouvoir mettre en évidence la production de craquelures dans le revêtement, alors que des mesures de figures de pôles renseigneraient sur l'éventuelle modification des orientations dans le revêtement.

III - 3 - d Conclusions.

Les essais sur le poudrage ne permettent pas de tirer de conclusions claires sur l'influence d'un des paramètres mesurés sur la production de poudre lors de l'essai de l'emboutissage des godets. La combinaison de la texture du revêtement et du paramètre Sk pourrait fournir une idée sur la question du poudrage mais les dispersions sur les mesures lors de cet essai posent le problème de la pertinence et de la fiabilité de cet essai.

On peut se demander si la dispersion des valeurs obtenues pendant nos essais de poudrage, permet de distinguer entre les différents échantillons dont les valeurs de poudrage sont relativement proches. Dans l'affirmative, les raisons du poudrage seraient alors à rechercher dans l'étude d'autres caractéristiques des dépôts telles que la composition chimique du revêtement ou le rôle d'éléments d'additions dans l'électrolyte, susceptibles de modifier la dureté ou la cohésion à l'interface substrat-revêtement.

En tout état de cause, l'étude du poudrage devrait être reprise sur un échantillonnage présentant des différences nettement plus marquées dans leur production de poudre que celles observées dans le présent travail.

Des examens complémentaires sur les emboutis permettraient de mieux appréhender les mécanismes de déformation de la couche de zinc lors de l'essai cup, en particulier des examens micrographiques du revêtement dans les zones déformées et des mesures d'orientations.

IV Conclusion.

L'objectif de ce travail était double. Il consistait dans un premier temps à reconnaître les différentes textures existantes dans les dépôts électrolytiques de zinc ainsi que les paramètres susceptibles de les influencer. En second lieu, ce travail consistait à étudier les conséquences de l'existence de ces textures sur certains comportements mécaniques illustrés par le frottement et le poudrage.

La mesure de figures de pôles ainsi que le calcul des fonctions de densité des orientations sont nécessaires pour décrire les textures des substrats et des revêtements d'une manière précise. La simple mesure d'intensités de plans en surface de l'échantillon ne suffit pas à décrire correctement les orientations et peut même conduire à des erreurs d'appréciation.

Compte-tenu des textures rencontrées, notamment de leur nature de fibres complètes ou partielles, nous avons proposé certaines lignes particulières dans les fonctions de densité des orientations qui permettent une comparaison plus aisée que l'utilisation des coupes complètes de l'espace d'Euler.

Du point de vue de la mesure, les dépôts d'épaisseur égale à 10 μm donnent de bons résultats dans les analyses à partir des figures de pôles. Par contre, les mesures sur les dépôts d'épaisseur 2 μm posent plus de problèmes à l'emploi des méthodes classiques de mesures.

Parmi les dépôts électrolytiques mesurés, il existe deux types d'échantillons, l'un respectant la relation d'épitaxie existant entre la maille cristalline de l'acier et celle du zinc et l'autre ne la respectant pas.

Lorsque l'épitaxie se manifeste, elle génère des orientations qui sont observées dans toute l'épaisseur du zinc déposé. Le calcul de corrélation des textures permet de prévoir dans une large mesure les orientations cristallines du dépôt à partir de celles du substrat. Les mesures de texture confirment l'existence de l'épitaxie, les orientations déterminées correspondant à celles prévues. On constate que parmi toutes les orientations prévues par la relation d'épitaxie, seules un certain nombre apparaissent, montrant qu'il se manifeste durant la croissance un phénomène de sélection de variantes. Ce mécanisme, dont les causes ne sont pas élucidées, se manifeste dès les premiers microns de zinc déposés et dépend des conditions de dépôt.

L'affineur de grains contenu dans le bain d'électrolyte joue un rôle dans ce mécanisme de sélection de variantes. Les observations micrographiques des dépôts montrent que la couche de zinc n'est constituée que de quelques grains dans l'épaisseur, et se résume bien

souvent à un seul grain de structure colonnaire traversant les 5 à 10 μ de zinc. La structure des grains peut être soit colonnaire, soit équi-axe, et cette structure, en combinaison avec la largeur des grains, montre des corrélations avec les orientations cristallographiques du revêtement.

La deuxième famille de revêtements électrolytiques dont le seul spécimen qui nous ait été donné de mesurer est l'échantillon du fabricant Thyssen, montre des orientations totalement découplées du substrat en regard de la relation d'épitaxie. La technologie différente, la nature de l'électrolyte et les conditions de dépôt, notamment le pH, sont sans doute à l'origine de cette différence.

Le rôle de la rugosité sur les orientations du revêtement est mineur par rapport aux paramètres de dépôt et à la présence de substances chimiques telles que l'affineur de grains dans l'électrolyte. Des échantillons réalisés par Sollac, ceux issus de la ligne industrielle montrent des orientations et des tailles de grains légèrement différentes en comparaison avec les produits de la ligne pilote. Les relations d'orientations entre substrat et revêtement sont respectées plus fidèlement sur les dépôts de la ligne pilote que sur Elsa.

Au cours du frottement, les orientations du revêtement jouent un rôle essentiel sur la valeur du coefficient de frottement et sur son évolution avec la pression. La présence d'orientations basales en surface du revêtement induit un frottement plus intense que lorsque les orientations $(11\bar{2}0)$ sont parallèles à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire lorsque les plans (0002) sont perpendiculaires à la surface. Des orientations pyramidales donnent des valeurs du coefficient de frottement intermédiaires. La rugosité du revêtement joue un rôle moins important que la texture sur le comportement au frottement. Nos résultats permettent sur ce point une conclusion très claire.

Le calcul du facteur de Schmid montre que dans le cas du frottement plan, un échantillon possédant des plans basaux (0002) parallèles à la surface de la tôle n'est pas favorablement orienté pour se déformer suivant le système de glissement facile. En revanche, un dépôt possédant une texture de fibre $(11\bar{2}0)$ possède une majorité de grains dont les orientations sont favorables pour subir le glissement, de même que pour les échantillons possédant des orientations pyramidales.

Les mesures de texture après frottement montrent qu'une partie de la couche de zinc subit une déformation conduisant à l'apparition de nouvelles orientations. Une étude plus poussée par simulation numérique peut permettre de valider les mécanismes de déformation susceptibles d'apparaître lors du frottement. Le maclage et une possible recristallisation de la couche de zinc sont évoqués par différents auteurs.

L'étude du cup test ne permet pas de trouver de correspondance simple entre les paramètres observés et la quantité de poudre produite. La dispersion dans les mesures lors de cette étude est en grande partie responsable de ce fait. Dans notre cas, la nécessité d'utiliser un jeu d'outils

différents adaptés à la variation d'épaisseur des tôles est également un facteur de dispersion. Cet essai, dont l'utilisation est souvent relatée dans la bibliographie, ne correspond pas à une norme bien établie ce qui fait que les dimensions des flans, la valeur des efforts, les vitesses de déformation et la nature des lubrifiants sont pratiquement spécifiques à chaque laboratoire, rendant les recoupements des résultats malaisés.

La différence de comportement au poudrage entre les différents échantillons est faible en rapport de la dispersion sur les mesures. Si malgré cela, l'essai tel qu'il a été réalisé est valide, alors il faudrait chercher les causes du poudrage parmi d'autres paramètres des revêtements que ceux étudiés. Une étude plus précise du poudrage devrait être effectuée sur un échantillonnage dont le comportement pour cet essai serait nettement plus marqué.

ANNEXES

I – Théorie des textures cristallographiques.

Le principal centre d'intérêt de ce travail étant basé sur l'étude des textures cristallographiques, nous nous proposons d'en donner les principes et les équations fondamentales permettant de calculer la fonction de texture à partir des mesures des figures de pôles. Cette description de la méthode harmonique n'a pas la prétention d'être complète, mais on trouvera dans ces pages les références à des ouvrages reprenant ces notions en détail.

A - Définition de la Fonction de Densité des Orientations.

Un matériau monophasé cristallin est composé d'un ensemble de grains ou cristallites, qui sont séparés par des joints de grains. Chaque grain possède une orientation qui lui est propre au sein du matériau, et la fonction de densité des orientations va décrire les orientations des cristallites. Il faut remarquer tout de suite que cette fonction ne donne que l'orientation des grains indépendamment de leur emplacement dans le matériau. Si l'orientation est symbolisée par g , alors chaque cristallite est caractérisée par un volume V_i et une orientation g_i . Une première approximation consiste à considérer les cristallites orientées suivant l'orientation g à $g + \Delta g$ comme étant un seul et même volume de matériau. Si $\Delta V(g)$ est ce volume et V le volume total de l'échantillon, la fonction de densité des orientations est définie par

$$\frac{\Delta V(g)}{V} = f(g) dg \quad (1)$$

où $f(g)$ est la fonction de densité des orientations (ou F. D. O.) qui caractérise la texture cristallographique du matériau.

C'est une fonction statistique normée à l'unité :

$$\oint f(g) dg = 1 \quad (2)$$

avec
$$dg = \frac{\sin \Phi}{8\pi^2} d\varphi_1 d\Phi d\varphi_2 \quad (3)$$

où φ_1 , Φ et φ_2 sont les angles d'Euler servant à décrire une orientation particulière.

Un échantillon dans lequel les grains seraient orientés de manière aléatoire, c'est-à-dire ayant une texture isotrope ou encore sans texture, serait caractérisé par :

$$f(g) = 1 \quad \forall g \quad (4)$$

Une deuxième définition de la fonction de texture peut être donnée en considérant l'expression suivante :

$$\frac{\Delta N_g}{N} = f''(g) dg \quad (5)$$

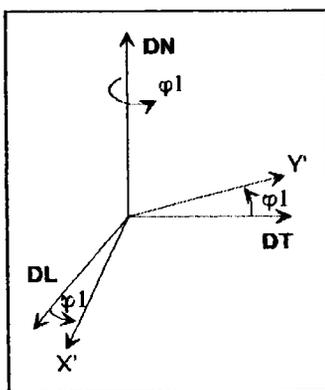
où N est le nombre de grains considérés dans un échantillon et ΔN_g , le nombre de grains orientés dans une direction g à dg près. Cette notation est la définition de la fonction de densité des orientations par nombre de grains en opposition à la fonction de texture par volume. Les deux définitions (1) et (5) sont identiques dans le cas où la taille de grain est indépendante de l'orientation cristallographique. Dans le cas contraire $v(g)$, l'orientation qui dépend de la taille de grain est donnée par l'expression :

$$v(g) = \frac{f(g)}{f''(g)} \quad (6)$$

Nous considérons deux repères qui permettent de décrire g , l'orientation des cristallites par rapport à l'échantillon. Il est d'usage d'affecter le repère K_a à l'échantillon et K_b à chaque cristallite.

L'orientation g , qui permet d'amener par l'esprit le repère d'échantillon K_a sur le repère cristallin K_b , peut être défini de plusieurs façons. Nous emploierons pour notre part la notation par les angles d'Euler $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$.

En considérant le repère de l'échantillon K_a , la description de l'orientation g attachée à un grain est déterminée en effectuant :



- une rotation φ_1 autour de l'axe DN, définissant X' et Y' .

Figure 1a : Rotation φ_1 .

- une rotation Φ autour de X' qui définit les axes Y'' et Z .

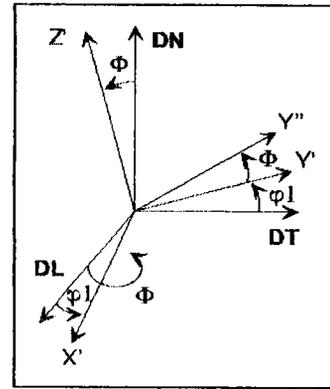


Figure 1b : Rotation Φ .

- et enfin, une dernière rotation φ_2 qui donne l'orientation finale de la cristallite et définit ainsi le repère final X_b, Y_b, Z_b affecté au cristal.

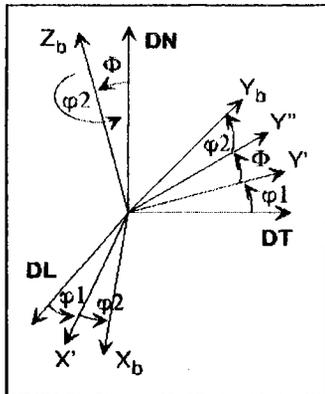


Figure 1c : Rotation φ_2 .

Le triplet $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ est défini sur l'intervalle suivant :

$$0 \leq \varphi_1 \leq 2\pi$$

$$0 \leq \Phi \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi_2 \leq 2\pi$$

(7)

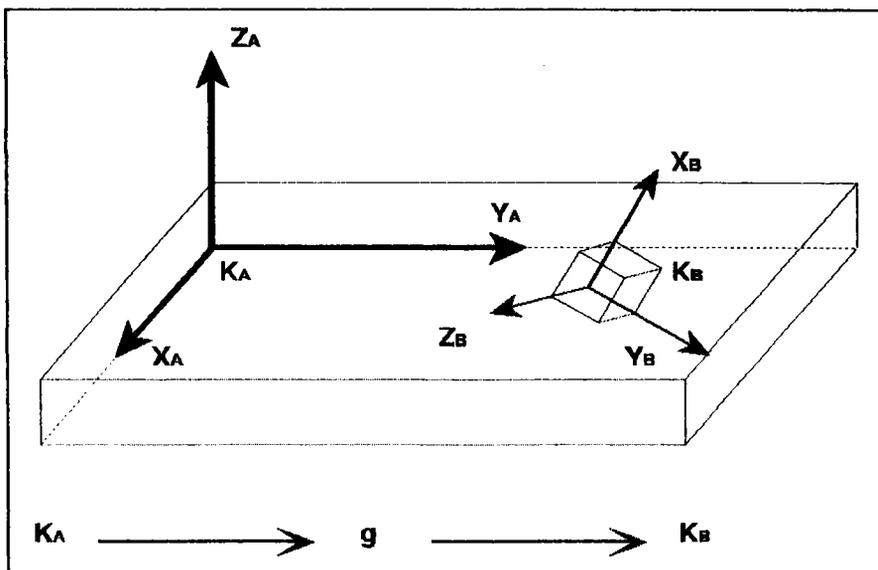


Figure 2 : Relation d'orientation.

B - Méthodes de mesure.

Pour déterminer la fonction de texture, il est possible d'utiliser deux voies expérimentales dont les applications sont complémentaires.

1 Par mesures d'orientations individuelles.

Ce sont des méthodes basées sur la microscopie électronique qui consiste à réaliser une cartographie complète de l'échantillon en déterminant directement l'orientation de chaque grain.

Dans un microscope électronique à balayage, l'orientation des grains peut être obtenue par la technique de l'EBS (Electron Back Scattering Pattern), qui consiste à focaliser un faisceau stationnaire d'électrons sur la zone d'intérêt de l'échantillon. A l'intérieur de l'échantillon, une source divergente d'électrons diffusés non élastiquement et de rayons X caractéristiques sont produits. Le faisceau divergent qui coupe les plans cristallographiques aux angles de Bragg correspondant est diffracté pour former des cônes de rayonnement intenses qui sont détectés en plaçant un film photographique ou un autre dispositif près de l'échantillon. Le diagramme correspondant consiste en une série de lignes droites qui sont des sections de cônes. La seule modification du microscope électronique à balayage est l'inclusion d'un dispositif d'enregistrement dans la chambre de l'échantillon. Les échantillons doivent être soigneusement polis, la normale à leur surface doit former un angle supérieure à 60 degrés avec le faisceau incident et le dispositif sur lequel l'image se forme doit être situé le plus près possible de l'échantillon /79/.

La reconnaissance des bandes du diagramme permet de calculer l'orientation exacte du domaine visé. En répétant sur un nombre de grains suffisant, il est possible d'obtenir une statistique raisonnable pour le calcul de la F. D. O. suivant la définition (5) ou (1) puisque l'on connaît la taille, la forme et la position des grains dans le matériau. Il est également possible de déterminer la désorientation entre grains, paramètre nécessaire pour expliquer de nombreux comportements, notamment lors d'une déformation plastique /51/.

En considérant le volume de chaque cristallite A_i , les deux fonctions de texture se calculent par :

$$f(g) = \frac{\sum_i A_i(g)}{\sum_i A_i} \quad (8)$$

$$f''(g) = \frac{\sum N(g)}{\sum N} \quad (9)$$

où $N(g)$ est le nombre de grains possédant une même orientation g /67/

Les méthodes de détermination grain à grain sont longues étant donné le nombre de grains qu'il faut observer. De plus, les grains doivent avoir une taille minimale. Dans le cas de l'EBSP, la résolution spatiale est de $0,5 \mu\text{m}$ et la résolution angulaire est inférieure à $0,5 \text{ degrés} / 80$. Le nombre forcément limité de grains pris en compte lors de l'utilisation de ces techniques ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante.

2 Par mesures de figures de pôles.

Ce sont les méthodes les plus employées, qui permettent la mesure du volume dV de grains suivant deux des trois angles fixés, le troisième pouvant prendre toutes les valeurs possibles, ceci étant suivi par le calcul de la fonction de densité des orientations prenant en compte plusieurs figures de pôles.

La détermination des figures de pôles procure la densité de plans (hkl) pointant dans une direction donnée, vis-à-vis du repère de l'échantillon, par utilisation de la diffraction des rayons X, l'intensité recueillie étant directement proportionnelle au volume du matériau possédant l'orientation $h_i // y$.

Cette diffraction des rayons X par un matériau, obéit à la loi de Bragg qui relie la longueur d'onde λ de l'anti-cathode utilisée, la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ du plan (hkl) que l'on désire faire diffracter et un angle θ appelé angle de Bragg, qui caractérise les positions relatives de la source de rayonnement X et du compteur de part et d'autre de la normale du plan en position de diffraction :

$$\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin \theta \quad (10)$$

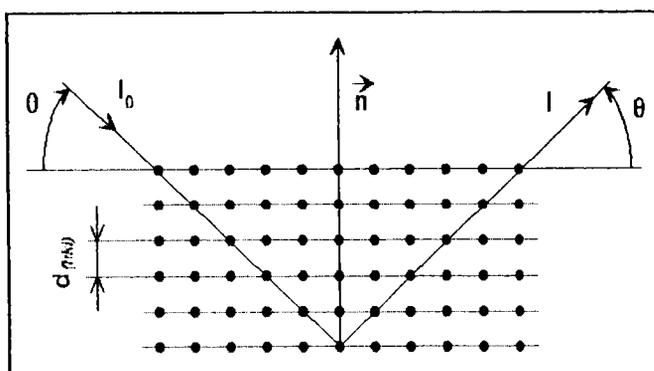


Figure 3 : Illustration de la loi de Bragg.

Ainsi dans un matériau polycristallin, où d'ordinaire les grains sont désorientés, il faut recourir à un appareillage particulier animant l'échantillon de mouvements de rotations destinés à lui faire décrire toutes les positions possibles pour amener les plans cristallographiques de la famille désirée en position de diffraction. C'est le rôle du goniomètre de texture /67/.

A Goniomètre de texture.

Un goniomètre de texture, ou goniomètre 4 cercles, permet de servir de support à l'échantillon et d'animer celui-ci de mouvements nécessaires d'une part à la sélection du couple d'angles θ - 2θ qui permet la diffraction d'un plan réticulaire (hkl) et d'autre part des mouvements de déclinaison (ϕ) et d'azimut (β) permettant la description de la figure de pôles, c'est-à-dire de la densité des pôles (hkl) par rapport au repère de l'échantillon.

La précision de la mesure sera en grande part déterminée par les qualités géométriques du berceau d'Euler utilisé. En effet, il faut veiller à la parfaite correspondance des différents axes du goniomètre.

Lorsque qu'une mesure de figure de pôles est effectuée, le couple θ - 2θ est réglé de façon à s'accorder avec la valeur donnée par la loi de Bragg, puis l'échantillon est animé successivement par les deux mouvements de déclinaison (ϕ) et d'azimut (β) pour parcourir toutes les orientations dans une fourchette de 80° suivant la déclinaison et 360° sur l'azimut. La limitation de l'angle de déclinaison vient du fait qu'à 90° , «l'éclairement» de l'échantillon par le faisceau de rayons X est rasant et empêche toute diffraction.

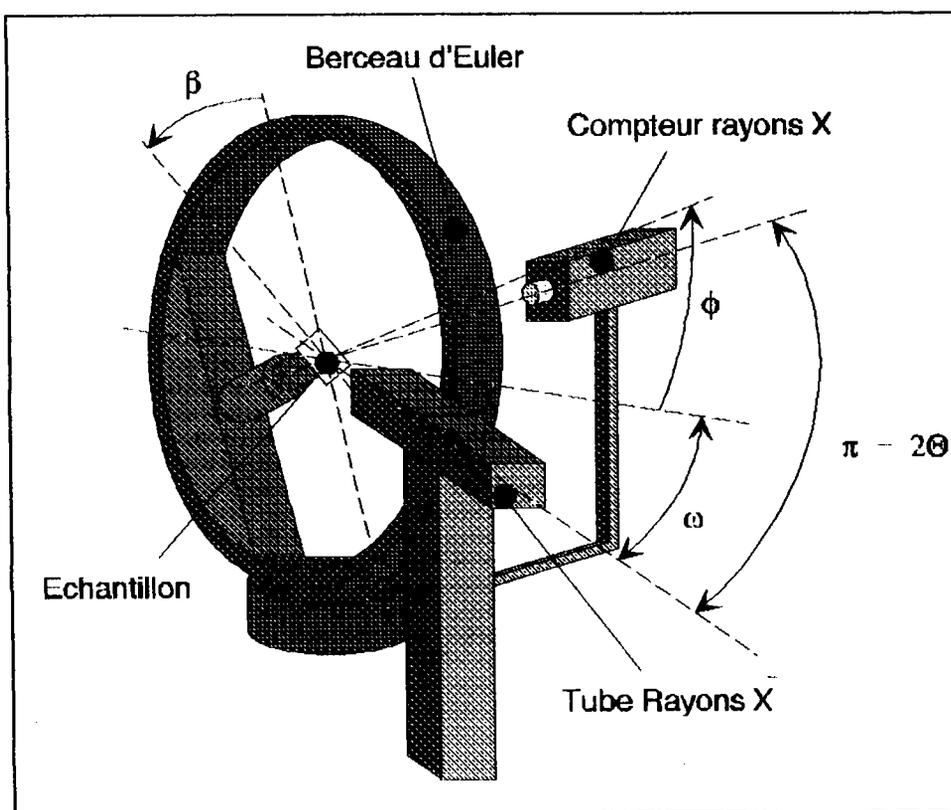


Figure 4 : Schéma d'un goniomètre de textures.

B Figures de pôles.

L'analyse de la texture passe par la détermination de figures de pôles qui donnent la densité de pôles (hkl) en fonction de leur orientation par rapport à l'échantillon. Il est d'usage de matérialiser un plan (hkl) par sa normale $\vec{n}_{(hkl)}$. Ainsi, la sphère des pôles est une surface sphérique de rayon égal à l'unité à la surface de laquelle on matérialise l'intersection d'une direction $\vec{n}_{(hkl)}$ considérée, par un point P.

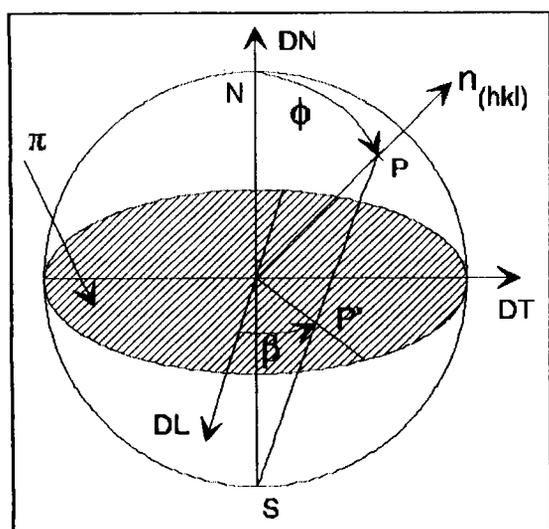


Figure 5 : Sphère des pôles.

d'azimut (β) que nous retrouvons sur la géométrie du goniomètre.

La figure de pôles est une projection stéréographique de la sphère des pôles et permet de visualiser le point d'intersection P' entre la droite reliant P au pôle Sud de la sphère des pôles avec le plan équatorial π . Une figure de pôles comporte des lignes de niveaux qui relient les points possédant une même intensité, c'est-à-dire les orientations suivant lesquelles la densité de plans (hkl) est identique.

Une figure de pôles décrit une orientation par le jeu des deux angles de déclinaison (ϕ) et

L'orientation habituelle de l'échantillon dans le porte-échantillon, lorsque les mouvements sont initialisés à leur valeur de départ, est telle que la direction de laminage est pointée vers le haut de la figure de pôles et la direction normale vers l'extérieur du tracé.

L'angle de déclinaison ϕ détermine une couronne, c'est-à-dire le lieu des points dont l'angle par rapport à DN (Direction Normale) est égal à ϕ . Une valeur nulle pour ϕ donne un point au centre de la figure de pôles, une valeur de 90° est représentée par la périphérie de la figure de pôles. La limite due à l'éclairement de l'échantillon est matérialisée par un cercle en traits interrompus.

L'angle d'azimut (β), quant à lui, détermine l'angle mesuré à partir de DL (Direction de Laminage) jusqu'au point considéré et est donc défini de 0 à 360° . La stratégie de mesures consiste à effectuer un balayage sur toutes les positions de β pour une couronne (angle de déclinaison maintenant fixé) donnée. Les fichiers informatiques contenant les valeurs des F.D.P. se présentent sous forme de tableaux dont les lignes correspondent aux angles ϕ et les colonnes aux angles β .

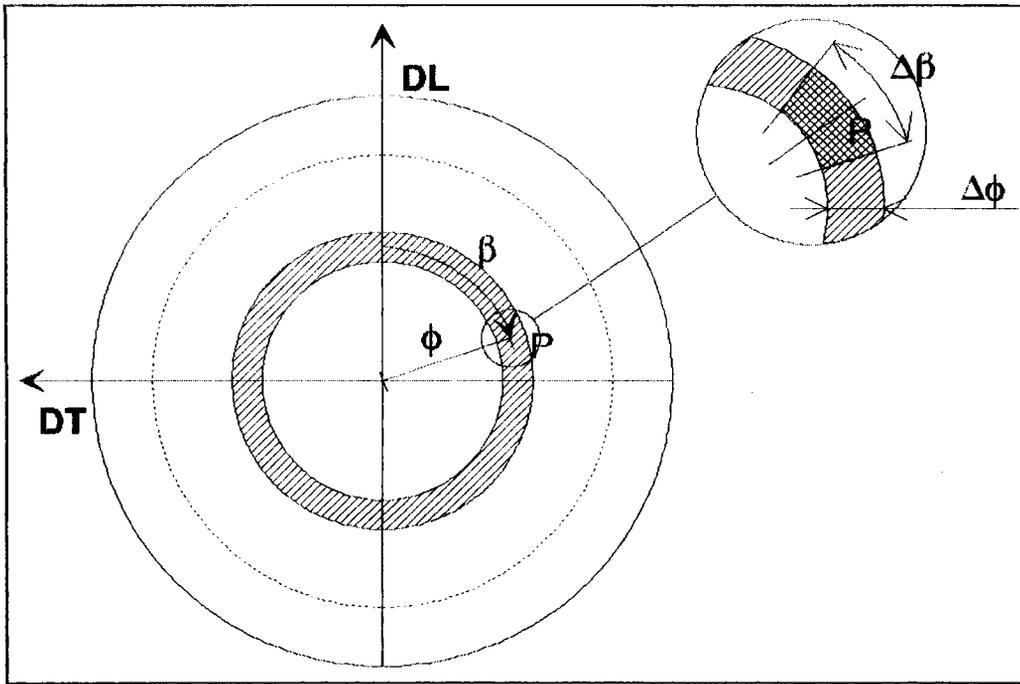


Figure 6 : Définition de la figure de pôles.

Une figure de pôles fournit une densité de pôles, $P_{hi}(y)$, où y désigne une direction dans le repère d'échantillon (K_b) et h une direction dans le repère cristallin (K_a) ; cette figure de pôles représente donc la densité de pôles h_i { ou plans (hkl) } dont la normale est orientée parallèlement à y . Si on appelle $I_{hi}(y)$ cette figure de pôles, on écrit que :

$$P_{hi}(y) = N_i I_{hi}(y) \quad (11)$$

où N_i est un coefficient de normalisation permettant de satisfaire l'équation (12):

$$\oint P_{hi}(y) dy = 4 \pi \quad (12)$$

avec
$$dy = \sin \phi d\phi d\beta \quad (13)$$

ϕ et β étant les coordonnées polaires de y attachées au repère d'échantillon K_a .

C - Méthode de calcul.

1 Développement en séries de la fonction de densité de pôles.

Pour pouvoir calculer la fonction de densité des orientations définie plus haut (page ii), il est nécessaire de passer par un formalisme mathématique permettant de relier des fonctions de densité de pôles, fonction de 2 variables (ϕ et β) à la F. D. O., fonction de 3 variables (ϕ_1 , Φ , ϕ_2).

L'équation fondamentale de l'analyse des textures s'écrit :

$$P_{hi}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_{hi//y} f(g) dg \quad (14)$$

où dg représente le domaine angulaire autour de la direction commune $hi // y$ [38].

Il est possible de développer les fonctions $P_{hi}(y)$ en séries d'harmoniques sphériques k_l^n qui s'écrivent :

$$k_l^n(y) = k_l^n(\phi, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\beta} \bar{P}_l^n(\cos \phi) \quad (15)$$

avec $l \in \mathbb{N}$, $n \in \mathbb{Z}$ et $-l \leq n \leq l$ et où $\bar{P}_l^n(\cos \phi)$ est un polynôme de Legendre qui se calcule à partir d'une somme finie de cosinus ou de sinus :

$$\bar{P}_l^n(\cos \phi) = \sum_{s=0}^{s=l} a_l^{ns} \cos(s\phi) \quad \text{si } n \text{ est pair} \quad (16)$$

ou

$$\bar{P}_l^n(\cos \phi) = \sum_{s=0}^{s=l} a_l^{ns} \sin(s\phi) \quad \text{si } n \text{ est impair} \quad (17)$$

Les coefficients a_l^{ns} sont des constantes numériques stockées pour gagner du temps de calcul ou recalculées à la demande.

L'ensemble des fonctions $k_l^n(y)$ forme une base orthonormée. Nous développons sur cette base la fonction densité de pôles, $P_{hi}(y)$ de la façon suivante :

$$P_{hi}(y) = \sum_{l=0}^{l=l_{\max}} \sum_{n=N(l)}^{n=N(l)} F_l^n(hi) k_l^n(y) \quad (18)$$

Le développement en série est limité à un certain rang l_{\max} du fait de la convergence de telles séries. La centro-symétrie qui existe dans les cristallites ou qui est imposée par la diffraction a pour conséquence que

seuls existent dans ce développement les termes d'indice l pair, ce qui explique la progression au pas de 2 dans la formule (18) /38/.

2 Développement de la fonction de densité des orientations sur la base des harmoniques sphériques généralisées.

De même que les fonctions densité de pôles peuvent être développées sur des séries harmoniques, la F. D. O. peut être développée sur la base de séries harmoniques : T_l^{mn} . Nous obtenons alors la formule suivante :

$$f(g) = f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \sum_{l=0}^{l=\text{imax}} \sum_{m=1}^{m=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} C_l^{mn} T_l^{mn}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \quad (19)$$

où les coefficients C_l^{mn} sont les coefficients de texture à calculer à partir des figures de pôles et qui permettront d'obtenir $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$.

Les fonctions harmoniques sphériques s'écrivent de la manière suivante :

$$T_l^{mn}(g) = T_l^{mn}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = e^{in\varphi_1} P_l^{mn}(\Phi) e^{im\varphi_2} \quad (20)$$

avec $l \in \mathbb{N}$, $n \in \mathbb{Z}$, $-l \leq m \leq l$, $-l \leq n \leq l$ et où $\bar{P}_l^{mn}(\cos \phi)$ est un polynôme du type Jacobi qui peut être calculé à partir d'une somme finie de cosinus ou de sinus :

$$P_l^{mn}(\Phi) = \sum_{s=0}^{s=l} a_l^{mns} \cos(s\Phi) \quad \text{si } m+n \text{ pair} \quad (21)$$

ou

$$P_l^{mn}(\Phi) = \sum_{s=1}^{s=l} a_l^{mns} \sin(s\Phi) \quad \text{si } m+n \text{ impair} \quad (22)$$

Les coefficients a_l^{mns} sont des constantes numériques qui peuvent être calculées une fois puis stockées et relues pour un usage ultérieur.

La symétrie cristalline joue un rôle important sur la structure des coefficients C_l^{mn} . Nous avons vu que chaque cristallite du matériau se voit attacher un repère K_B qui lui est propre. Considérons maintenant deux repères K_B et K'_B et appelons g_B la rotation qui fait passer de K_B à K'_B , qui

sont deux repères équivalents par symétrie. Soient $f(g)$ la densité de cristallites d'orientation g quand on utilise le repère K_B et $f(g')$ la densité de cristallites d'orientation g' quand on utilise le repère K'_B .

$$\text{Si } g' = g_B \cdot g, \text{ on doit avoir } f(g') = f(g) \quad (23)$$

car il s'agit de décrire la densité d'un même ensemble de cristallites dont la seule différence est le choix du repère cristallin. On dira dans ce cas ($g' = g_B \cdot g$) que les rotations g et g' sont équivalentes et définissent une même orientation.

Plus généralement, si on appelle $G_B = \{g_B^1, \dots, g_B^i, \dots, g_B^k\}$ l'ensemble des rotations caractéristiques de la symétrie cristalline (G_B est le sous-groupe de rotation du groupe ponctuel de symétrie du cristal), la fonction de texture $f(g)$ doit alors satisfaire aux relations d'invariance :

$$f(g) = f(g_B^1 g) = \dots = f(g_B^i g) = \dots = f(g_B^k g) \quad \forall g \quad (24)$$

Dans l'espace d'Euler (espaces des $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ avec les limites données en (7)) nous avons k rotations équivalentes pour un g donné. Par exemple, pour les matériaux à symétrie cubique dont le groupe ponctuel de symétrie est $m\bar{3}m$, le sous-groupe de rotation G_B est 432 et il y a $k=24$ orientations équivalentes. Pour les matériaux hexagonaux dont le groupe ponctuel de symétrie est de $6/m\bar{m}m$, le sous-groupe de rotation G_B est 622 et il y a $k=12$ orientations équivalentes.

Ceci entraîne deux conséquences, la première étant qu'il n'est plus nécessaire de définir la fonction de texture dans tout l'espace d'Euler, mais qu'il suffit de travailler sur l'espace dit fondamental.

La deuxième conséquence est que les coefficients C ne sont plus tous indépendants. On peut tenir compte de cet effet en utilisant des fonctions harmoniques sphériques généralisées, symétrisées, $T_1^{\mu n}(g)$, pour le développement en série de $f(g)$. Ces fonctions symétrisées sont des combinaisons linéaires des fonctions harmoniques sphériques généralisées :

$$T_1^{\mu n}(g) = \sum_{m=-l}^{m=l} A_1^{m\mu} T_1^{mn}(g) \quad (25)$$

L'équation (19) s'écrit alors :

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l=l_{\max}} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} C_l^{\mu n} T_l^{\mu n}(g) \quad (26)$$

En reportant dans l'équation fondamentale (14) les développements en série pour $f(g)$ (26) et les $P_{hi}(y)$ (18), nous écrivons un système linéaire d'équations entre les coefficients correspondants :

$$F_l^n(h_i) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{\mu=M(l)} C_l^{\mu n} k_l^{\mu}(h_i) \quad (27)$$

où $k_l^{\mu}(h_i)$ est une fonction harmonique simple, symétrisée pour la symétrie cristalline.

A couple (l, n) fixé, une équation du type (27) contient $M(l)$ inconnues, les coefficients $C_l^{\mu n}$. Il faut donc au moins $M(l)$ équations pour déterminer ces inconnues ce pour quoi il faut considérer $M(l)$ h_i distincts, c'est-à-dire $M(l)$ figures de pôles.

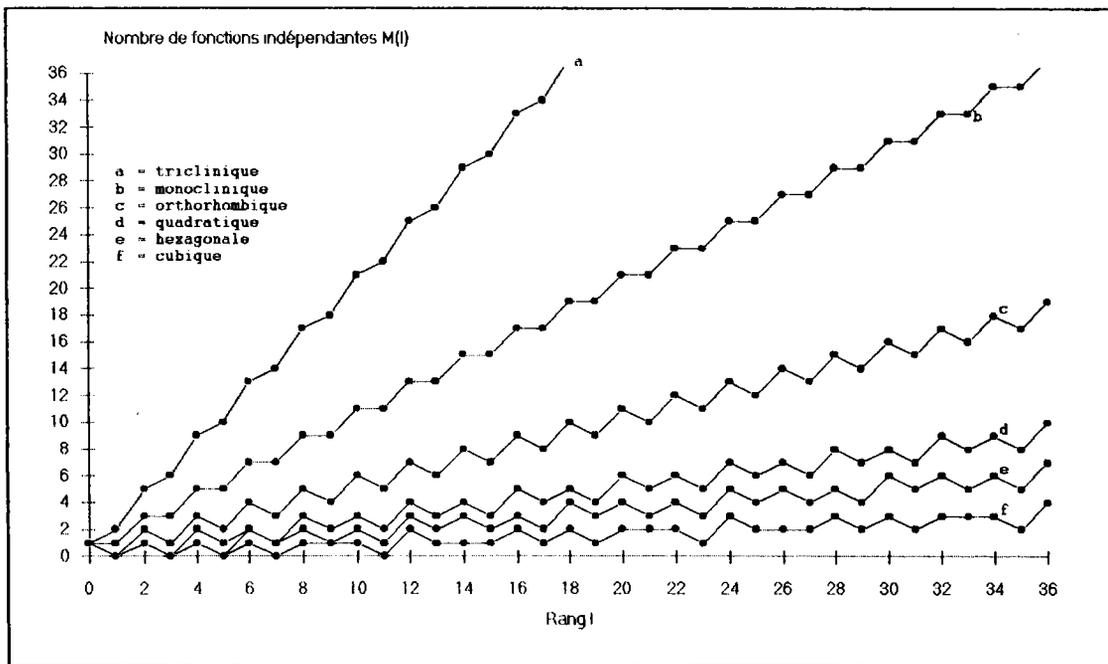


Figure 7 : Nombre de figures de pôles nécessaires, $M(l)$, en fonction de l_{\max} et de la symétrie cristalline.

La figure 7 indique le nombre de figures de pôles à mesurer pour réaliser une analyse jusqu'à un rang l_{\max} donné en fonction de la symétrie cristalline. La détermination de tous les coefficients de texture nécessite la résolution de plusieurs systèmes d'équation (27) à l_{\max} inconnues au maximum. Par exemple, pour la symétrie cubique, à un rang l_{\max} de 22, il

faut 2 figures de pôles, donc des systèmes à résoudre de 2 équations à 2 inconnues, ce qui ne pose pas de difficultés majeures à la programmation.

Les calculs précédents sont valables si on dispose de figures de pôles mesurées complètes pour réaliser l'analyse. Or nous avons vu que, bien souvent, nous ne disposons que de figures de pôles incomplètes, c'est-à-dire que nous ne connaissons pas des coefficients $F_i^n(h_i)$.

La méthode harmonique permet d'utiliser des figures de pôles incomplètes. Supposons que nous ayons k figures de pôles $I_{hi}(y)$ ($1 \leq i \leq k$), chacune mesurée sur un domaine B (par exemple $y = \{\phi, \beta\}$ tels que $0 \leq \beta \leq 2\pi$ et $0 \leq \phi \leq 80^\circ$). Nous appelons $P_{hi}(y)$ la densité de pôles que l'on peut calculer en connaissant les coefficients $C_1^{\mu n}$ issus de la résolution de systèmes d'équations (27). La méthode consiste alors à minimiser l'expression :

$$\sum_{i=1}^{i=k} \int_B [(N_i I_{hi}(y) - P_{hi}(y))]^2 dy = \text{Min} \quad (28)$$

ce qui donne, en utilisant le développement de $P_{hi}(y)$ et les relations (27) :

$$\sum_{i=1}^{i=k} \int_B \left[N_i I_{hi}(y) - \sum_{l=0}^{l=l_{\max}} \sum_{m=1}^{m=M(l)} \sum_{n=1}^{n=N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} C_1^{\mu n} k_l^{\mu}(h_i) k_l^n(y) \right]^2 dy = \text{Min} \quad (29)$$

Dans le cas des figures de pôles incomplètes, non seulement les coefficients de texture $C_1^{\mu n}$ sont inconnus, mais également les coefficients de normalisation N_i . En écrivant que chaque dérivée partielle par rapport à une inconnue de l'expression (29) doit être égale à zéro, on forme un système d'équations linéaires à résoudre. Il est possible de séparer ce système d'équations en sous-systèmes indépendants [38, 39].

3 Critères d'analyse.

La fiabilité de la méthode numérique doit pouvoir être jugée à partir d'un critère simple. Dans le cas qui nous intéresse, les figures de pôles complètes recalculées à partir des figures incomplètes vont nous permettre de porter ce type de jugement. Cependant, la comparaison pure et simple entre les intensités mesurées et normalisées (les figures de pôles expérimentales) et la zone correspondante dans les figures de pôles recalculées se révèle assez fastidieuse.

Aussi est-il habituel de calculer des coefficients d'erreur qui sont la somme des erreurs relatives entre les figures de pôles calculées et expérimentales. Quatre grandeurs sont ainsi calculées :

$$\text{Norme 1} = \frac{1}{N_{PM}} \sum_{\phi=0(\Delta\phi)}^{\phi=\phi_{max}} \sum_{\beta=0(\Delta\beta)}^{\beta=2\pi} | P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) - P_{hi}^{rec}(\phi, \beta) | \quad (30)$$

$$\text{Norme 2} = \frac{1}{N_{PM}} \sum_{\phi=0(\Delta\phi)}^{\phi=\phi_{max}} \sum_{\beta=0(\Delta\beta)}^{\beta=2\pi} | P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) - P_{hi}^{rec}(\phi, \beta) |^2 \quad (31)$$

$$\text{RP} = \frac{100}{N_{RP}} \sum_{\phi=0(\Delta\phi)}^{\phi=\phi_{max}} \sum_{\beta=0(\Delta\beta)}^{\beta=2\pi} \frac{| P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) - P_{hi}^{rec}(\phi, \beta) |}{P_{hi}^{exp}(\phi, \beta)} \quad (32)$$

$$\forall P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) \geq \varepsilon$$

$$\text{RP1} = \frac{100}{N_{RP1}} \sum_{\phi=0(\Delta\phi)}^{\phi=\phi_{max}} \sum_{\beta=0(\Delta\beta)}^{\beta=2\pi} \frac{| P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) - P_{hi}^{rec}(\phi, \beta) |}{P_{hi}^{exp}(\phi, \beta)} \quad (33)$$

$$\forall P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) \geq 1$$

où $P_{hi}^{exp}(\phi, \beta) = N_i I_{hi}(\phi, \beta)$; figures de pôles expérimentales,

$$P_{hi}^{rec}(\phi, \beta) = \sum_{l=0(2)}^{l=l_{max}} \sum_{n=1}^{n=N(l)} F_l^n(hi) k_l^n(\phi, \beta) ; \text{ figures de pôles recalculées,}$$

N_{PM} est le nombre de points de mesures, N_{RP} le nombre de points de mesures dont la valeur expérimentale est supérieure ou égale à ε et N_{RP1} le nombre de points de mesures dont la valeur expérimentale est supérieure ou égale à 1, le niveau aléatoire.

Les coefficients de norme 1 et RP se révèlent fort sévères à l'usage car il est évident que pour les intensités inférieures à 1, c'est-à-dire inférieures à la densité caractéristique d'une orientation aléatoire, l'écart relatif entre valeurs expérimentales et recalculées est important et va se cumuler pour donner des valeurs rapidement très élevées. (On limite d'ailleurs cet effet pour RP en écartant les points dont l'intensité dans les figure de pôles expérimentale est inférieure à une limite ε que l'on prend généralement égale à 0,01). On leur préfère les coefficients de norme 2 calculé sur le carré de la différence et RP1 qui n'intéresse que les valeurs supérieures à 1.

B Positivité dans le calcul de la fonction de densité des orientations.

La centro-symétrie présente dans le cristal ou due à la diffraction en accord avec la loi de FRIEDEL est responsable d'une perte d'information au moment de la mesure des figures de pôles : seulement une partie de la fonction de densité des orientations est directement déterminable [52, 67]. Cela peut être résumé par l'équation suivante :

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \quad (34)$$

où $\tilde{\tilde{f}}(g)$ est la partie non directement déterminable de la fonction de densité des orientations. Dans les développements en série sur la base des harmoniques sphériques généralisées, le développement de $\tilde{f}(g)$ se fait seulement sur les fonctions possédant un indice l pair, alors que la partie $\tilde{\tilde{f}}(g)$ se développe uniquement sur les rangs l impairs : on appelle donc souvent $\tilde{f}(g)$ et $\tilde{\tilde{f}}(g)$ respectivement partie paire et partie impaire de la fonction de densité des orientations, la somme des deux fonctions étant la fonction de densité des orientations complète.

Les équations fondamentales deviennent alors :

$$\int_{hi/y} f(g) dg = \int_{hi/y} \tilde{f}(g) dg = \tilde{P}_{hi}(y) \quad (35)$$

$$\int_{hi/y} \tilde{\tilde{f}}(g) dg = 0 \quad (36)$$

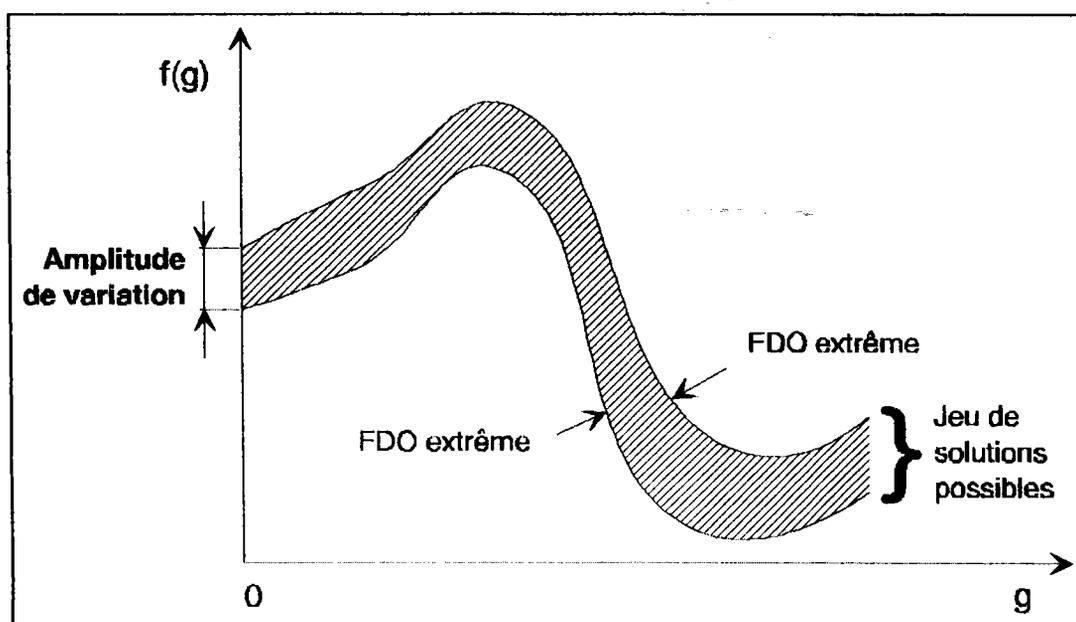


Figure 9 : Représentation schématique d'un ensemble de solutions possibles correspondant à un jeu de figure de pôles.

Ainsi deux fonctions de densité des orientations qui diffèrent seulement par leur partie impaire peuvent correspondre à un même jeu de

figures de pôles et posséder une allure fort dissemblable. Le terme d'amplitude de variation est utilisé pour décrire la distance entre deux fonctions de densité des orientations extrêmes correspondant à un jeu de figures de pôles donné (figure 9). Qualitativement, on sait que plus la texture est marquée, plus l'amplitude de variation est faible. Pour une texture très aiguë, toutes les solutions possibles sont très proches, ce qui fait que chacune peut être considérée comme la bonne réponse. Malheureusement, pour l'heure, aucune voie mathématique ne permet de calculer l'amplitude de variation.

Afin de calculer une approximation de la partie impaire, nous considérons l'équation (37) que la fonction de densité des orientations complète doit satisfaire :

$$f(g) \geq 0 \quad (37)$$

Nous supposons ici que la partie paire appelée aussi partie réduite, $f(g)$, a été déterminée avec la meilleure précision possible.

La technique de positivité utilise une procédure itérative pour déterminer la partie impaire, $\hat{f}(g)$ qui, en addition de la partie connue, donne $f(g)$ qui satisfait l'équation (37).

A la $n^{\text{ième}}$ itération, la fonction de densité complète $f_n(g)$ est calculée en utilisant la relation :

$$f_n(g) = f_{n-1}(g) + \hat{f}_n(g) \quad (38)$$

où $f_{n-1}(g)$ est l'approximation à la $(n-1)^{\text{ième}}$ itération et $\hat{f}_n(g)$ est l'opposée de la partie négative de la fonction de densité des orientations définie par :

$$\hat{f}_n(g) \begin{cases} = -f_{n-1}(g) & \text{si } f_{n-1}(g) < 0 \\ = 0 & \text{si } f_{n-1}(g) > 0 \end{cases} \quad (39)$$

Pour la première approximation, $f_0(g)$ est prise comme la partie paire $\tilde{f}(g)$. On notera que dans l'équation (38), la partie impaire de $\hat{f}_n(g)$ est, seule, additionnée à la solution précédente et ainsi dans cette procédure, la partie paire connue de la fonction de densité des orientations n'est jamais modifiée ; seulement les fonctions impaires sont additionnées durant les itérations pour obtenir la fonction de densité des orientations complète. La figure 9 illustre schématiquement les différentes fonctions indiquées dans l'équation (38).

Un critère est nécessaire pour considérer la convergence de la procédure itérative décrite. Si Z_n est le domaine dans l'espace d'Euler défini tel que :

$$Z_n = \{ g \mid f_n(g) < 0 \} \quad (40)$$

alors

$$S_n = \int_{Z_n} f_n(g) dg \quad (41)$$

mesure la quantité de valeurs négatives pour la solution $f_n(g)$ et :

$$Df_n = \int_{Z_n} f_n^2(g) dg = \int_{Z_n} \hat{f}_{n+1}^2(g) dg \quad (42)$$

peut être interprétée comme la distance de la présente solution $f_n(g)$ au jeu de solutions possibles.

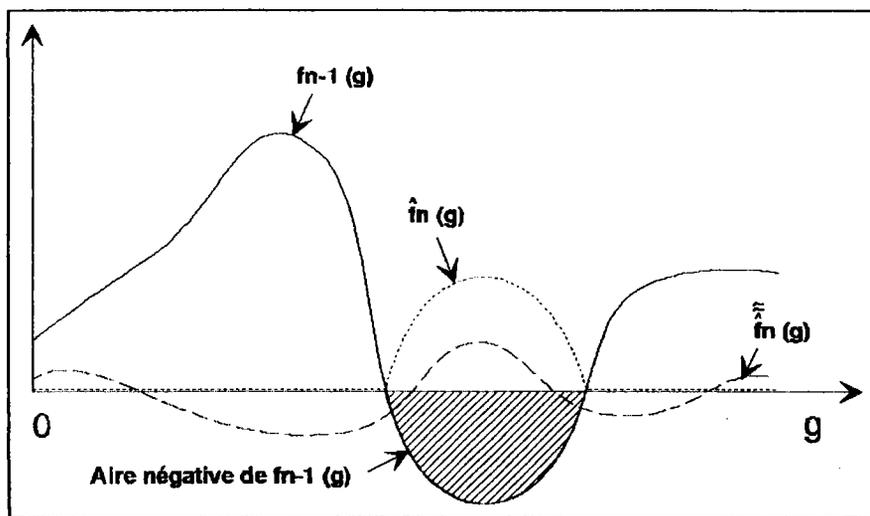


Figure 10 : Représentation schématique des fonctions impliquées dans l'équation (38).

La procédure itérative de la méthode de positivité est stoppée quand Z_n n'existe plus, ce qui signifie que S_n et Df_n sont égales à 0, ou, au moins, que ces deux valeurs deviennent très faibles.

2 – Calcul des angles de la corrélation.

Nous rappellerons ici qu'une orientation dans l'espace d'Euler est définie comme le résultat de trois rotations successives comme énoncé dans l'annexe I, page iii.

Si $[\varphi_1]$ est la matrice associée à la rotation φ_1 autour de l'axe DN, $[\Phi]$ celle associée à Φ autour de l'axe DL' et $[\varphi_2]$ pour la rotation autour de DN'' ; alors $[G]$ matrice d'Euler associée à l'orientation $g = \{\varphi_1, \Phi, \varphi_2\}$ s'écrira :

$$[G] = [\varphi_1][\Phi][\varphi_2] \quad (43)$$

avec :

$$[\varphi_1] = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (44)$$

$$[\Phi] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & \sin \Phi \\ 0 & -\sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (44')$$

$$[\varphi_2] = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & \sin \varphi_2 & 0 \\ \cos \varphi_2 & -\sin \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (44'')$$

En multipliant $[\varphi_1]$ par $[\Phi]$ puis par $[\varphi_2]$, la matrice d'Euler s'écrit alors :

$$[G] = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_2 \cos \Phi \sin \varphi_1 & -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \cos \Phi \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 & \sin \Phi \sin \varphi_1 \\ \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \Phi \sin \varphi_2 & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \Phi \cos \varphi_2 & -\sin \Phi \cos \varphi_1 \\ \sin \Phi \sin \varphi_2 & \sin \Phi \cos \varphi_2 & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (45)$$

En déterminant les valeurs de $\Delta\varphi_1$, $\Delta\Phi$ et $\Delta\varphi_2$ pour la matrice G définie dans l'équation (43), on obtient les valeurs de Δg .

Ex : Considérons l'orientation cristallographique $(1\bar{1}0)[111]_{Fe}$ qui est un des couples plan/direction impliqués dans la relation d'épitaxie. Les angles d'Euler correspondant à cette orientation sont : $\varphi_{1F} = 35,26^\circ$,

$$\Phi_F = 90^\circ \text{ et } \varphi_{2F} = 45^\circ. \text{ Alors } \cos \varphi_1 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \sin \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \cos \Phi = 0, \sin \Phi = 1,$$

$$\cos \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \sin \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Considérons l'orientation $(0001)[11\bar{2}0]_{Zn}$ deuxième élément de la relation d'épitaxie, ses angles d'Euler sont : $\varphi_{1Z} = 30^\circ$, $\Phi_Z = 0^\circ$ et $\varphi_{2Z} = 0^\circ$.

$$\cos \varphi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \sin \varphi_1 = \frac{1}{2}, \cos \Phi = 1, \sin \Phi = 0, \cos \varphi_2 = 1, \sin \varphi_2 = 0.$$

Nous devons effectuer le calcul correspondant à l'équation (43) en prenant soin d'inverser l'expression car le calcul se fait de droite à gauche :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Le résultat de la multiplication donne la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{1+2\sqrt{6}}{2\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{2\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1+2\sqrt{6}}{2\sqrt{6}} & \frac{\sqrt{2}-\sqrt{3}}{2\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{2\sqrt{3}} & \frac{-1-\sqrt{6}}{2\sqrt{3}} & 0 \end{pmatrix}$$

Par identification avec la matrice d'Euler, l'élément (3,3) donne la valeur de $\cos(\Delta\Phi)$ qui vaut 0 soit $\Delta\Phi = \frac{\pi}{2}$ (compte-tenu du domaine de définition de $\Delta\Phi$, la valeur $-\frac{\pi}{2}$ est exclue.) $\sin \Delta\Phi$ vaut donc 1, d'où on accède facilement aux valeurs de $\sin \Delta\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, soit $\Delta\varphi_1 = \frac{\pi}{4}$ ou $\Delta\varphi_1 = \frac{3\pi}{4}$ et $\cos \Delta\varphi_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$, soit $\Delta\varphi_1 = \frac{3\pi}{4}$ ou $\Delta\varphi_1 = \frac{5\pi}{4}$. La solution est donc $\Delta\varphi_1 = \frac{3\pi}{4}$.

Le même type de calcul donne une valeur pour $\Delta\varphi_2$ de $174^\circ 44' 08''$, qui est en dehors du domaine de définition de $\Delta\varphi_2$. En appliquant les règles de symétries pour la maille hexagonale, on obtient $\Delta\varphi_2 = 54^\circ 44' 08''$ soit $54,74^\circ$.

La solution pour ce cas est donc $\Delta g = \{135^\circ, 90^\circ, 54,74^\circ\}$.

3 – Théorie des dépôts.

Les travaux sur les matériaux revêtus en général ne manquent pas, mais en revanche les travaux spécifiques aux dépôts de zinc sur les tôles d'acier ne représentent qu'une petite partie de l'ensemble. Des lois générales sur la croissance des dépôts texturés ont été émises par le passé, appuyés sur une base d'observations expérimentales se référant à d'autres matériaux que le zinc. Ces théories ayant l'avantage d'exister, nous les avons citées dans les pages suivantes. Les différents auteurs s'accordent pour décrire le processus de dépôt comme composé de deux phases, la première étant l'apparition des premiers germes du dépôt dont les qualités sont intimement liées à la nature du substrat, la seconde étant la croissance du dépôt subissant à la fois l'influence du substrat mais également de conditions opératoires spécifiques.

Cette annexe est divisée en trois parties, la première traitant de la germination des dépôts liée aux conditions opératoires ou à la nature du substrat. La seconde partie aborde les théories sur la croissance cristalline sans tenir compte de l'éventuelle existence d'une relation d'épitaxie entre les matériaux. La troisième partie décrit les orientations des dépôts effectivement observées et les diverses références citent généralement l'influence du substrat et des conditions d'électrolyse.

A Germination des dépôts.

CIZEWSKI et co-auteurs /53/ indiquent que la première étape de la croissance épitaxique peut être caractérisée comme étant linéaire, pendant laquelle le substrat, en relation avec des conditions énergétiques minimales, aligne les nucléus grossissants. La tendance des ad-atomes du métal à former des chaînes sur les surfaces a été confirmée par des études utilisant la microscopie à champ ionique. La formation de nucléus à chaînes linéaires stables, orientées vers l'une des directions ordonnées a été observée comme étant le résultat de l'anisotropie.

La nucléation tridimensionnelle apparaît soit à cause d'un désordre dans la taille des atomes, entre les ad-atomes et les atomes du substrat, soit à cause d'une perturbation dans la structure électronique obtenue par le niveau.

VANÇON est à l'origine de plusieurs rapports étudiant les dépôts de zinc sur l'acier. Dans le premier, VANÇON, HERVY et ALLELY ont étudié les dépôts de zinc sous conditions de germination, sur des substrats soumis à plusieurs types d'états de contraintes /57/. Ainsi, ils indiquent que la morphologie des germes est fonction des différents grains du substrat. Lors de l'électrodéposition de Zn sur du fer pur synthétique, des

expériences successives réalisées après dissolution du dépôt précédent conduisaient à l'obtention des mêmes dépôts. La reproductibilité des hétérogénéités a été possible sur un substrat d'acier poli électrolytiquement, ayant des grains $\approx 100 \mu\text{m}$.

Les paramètres de dépôt retenus sont les suivants :

- ZnCl_2 1.6 M
- KCl 5.3 M
- T 54 °C
- Densité de courant 5 A.dm^{-2}
- Quantité d'électricité 10 C.dm^{-2}

Certains grains n'ont pas été recouverts, sur les autres la concentration superficielle de zinc varie de 16.6 à 39.8 at. %.

Plusieurs types de substrat ont été revêtus, les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Type de surface	Type de dépôt
non polie	hétérogénéités de recouvrement
polie mécaniquement	les germes sont homogénéisés
polie électrolytiquement	le polissage ôte la zone écrouie et après dépôt se révèlent des grains plus ou moins recouverts

Tableau 1 : Recouvrement du substrat en fonction de l'état de surface.

Cela conduit à s'intéresser aux contraintes superficielles. Des échantillons ont donc été recouverts pendant qu'ils étaient soumis à différents états de contraintes. Trois types de chargement furent étudiés : le flambage, le laminage et la traction. Pour chacun des essais, les observations se firent dans la zone polie électrolytiquement.

Flambage.

Trois niveaux de flambage ont été étudiés correspondant à des flèches de 0 (état de référence), 1 et 2 mm, en tension et en compression sur des tôles de dimension 5 cm X 10 cm.

Les paramètres de début de germination du dépôt sont les suivants :

- ZnCl_2 1.6 M
- KCl 5.3 M
- T 57 °C
- Densité de courant 5 A.dm^{-2}
- Quantité d'électricité 10 C.dm^{-2}

EN TENSION, le recouvrement est assez homogène, il y a peu de zones de manque et la taille des germes est assez hétérogène. Cette tendance se confirme avec l'augmentation de la flèche.

EN COMPRESSION, l'effet semble opposé pour une flèche de -1 mm mais s'améliore pour -2 mm. La taille de germes est hétérogène, quelques cristaux apparaissent. La qualité du dépôt s'améliore lorsque la contrainte augmente ; il y a formation de sites d'adsorption préférentiels.

Laminage.

L'effort pendant le laminage était réglé pour quatre tonnes et les rouleaux n'ont imprimé aucune rugosité.

Sur les photographies MEB, on constate que les grains sont très fins et que la répartition est homogène, signes d'un dépôt de bonne qualité. Sur 3 échantillons, un seul présente quelques petites zones non recouvertes.

Les rugosités avant et après dépôt ont été mesurées et il apparaît qu'il existe peu de différences entre zone polie et non polie, en revanche, après laminage, cette valeur diminue légèrement : avant $R_a = 1,2 \mu\text{m}$, après $R_a = 0,5 \mu\text{m}$.

Traction.

La zone polie correspond à une zone d'allongement. La vitesse de traction était de 5 mm/mn avec $\varepsilon = 0,7 \%$, $0,9 \%$ et $2,6 \%$.

On constate une bonne reproductibilité de la répartition du dépôt et quasiment plus de zone non couverte.

Ces résultats permettent d'affirmer que les contraintes appliquées sur la tôle pendant le dépôt en ligne ne sont pas néfastes à la germination puisqu'elles mènent à une meilleure répartition du zinc lors des premiers stades de l'électrodéposition par rapport à une référence hors contrainte.

Dans un autre rapport /58/, où ils étudient l'influence des paramètres sur la germination du dépôt, VANÇON et HERVY précisent que les raisons qui limitent la bonne reproductibilité des expériences sont principalement dues à l'état de surface du substrat :

- présence d'états oxydés du fer,
- mouillabilité des échantillons par le bain.

Il est nécessaire de quantifier les valeurs des surtensions d'activation du système en régime correspondant à une valeur précise du rapport $\frac{J}{J_{\text{lim}}}$ (au programme de 1991).

J_{lim} est la densité de courant limite : 150 A.dm^{-2} et J est la densité de courant de travail, limitée à 25% de J_{lim} : 37 A.dm^{-2} . La quantité de courant, Q , retenue pour cette étude est de 15 C.dm^{-2} .

Le cadmium peut, en très faible concentration dans le bain, augmenter la surtension de dépôt de l'hydrogène et permettre d'une part, d'améliorer les rendements cathodiques, et d'autre part d'homogénéiser le recouvrement via la faible désorption de l'hydrogène dégagé.

Lorsque la quantité d'électricité anodique (correspondant au zinc déposé) est supérieure à 20 C.dm^{-2} (dépôts d'épaisseur $\approx 0,1 \mu\text{m}$), en absence d'affineur, les rendements cathodiques sont supérieurs à 96% dans la quasi totalité des conditions expérimentales (notamment en termes de densité de courant) étudiées, en particulier, dans les conditions industrielles lorsque la densité de courant de travail est supérieure de 50% à la densité de courant limite, les rendements atteignent des valeurs supérieures à 96% dans la première cellule d'électrolyse.

Dans un dernier rapport /59/, VANÇON analyse les mécanismes de germination qui conduisent à la formation des dépôts. Il y est dit que la loi de croissance est liée à l'étape la plus lente au cours du processus de cristallisation appelée *rds* (rate determining step). Dans les systèmes considérés, la *rds* est par exemple :

- le transport de matière des ions à l'électrode,
- le transfert de charge,
- la diffusion superficielle des ad-atomes,
- la nucléation des cristallites,
- la croissance des cristallites.

Les différentes étapes sont schématiquement représentées sur la figure ci-dessous.

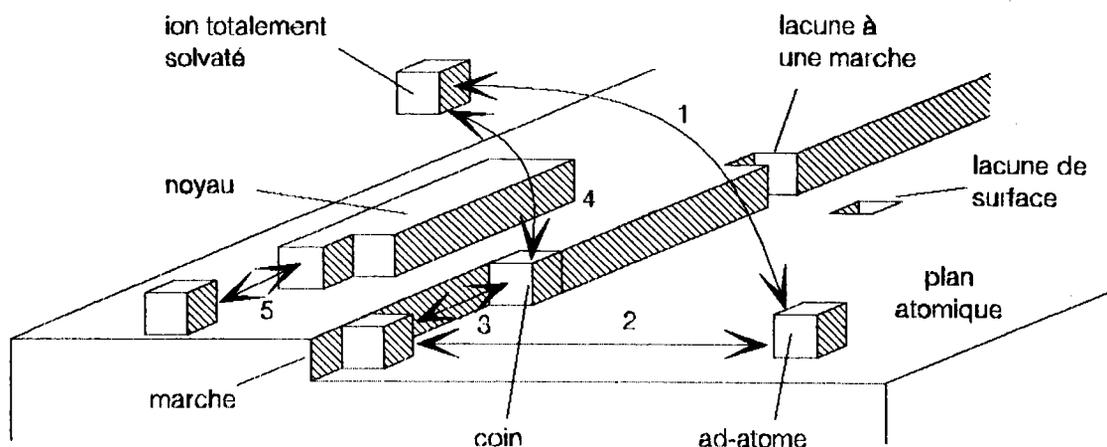


Figure 11 : Mécanismes de germination des dépôts.

B Croissance des dépôts.

Théorie de PANGAROV.

PANGAROV /56/ a mené des calculs pour prendre en compte l'influence des premiers, seconds et troisièmes voisins des atomes déposés pour permettre de classer l'ordre préférentiel suivant lequel les

orientations cristallographiques devraient se manifester, en fonction de la surtension de déposition.

L'idée principale est que le type de nucléus bi-dimensionnels qui sont formés sur le métal de base en tenant compte des conditions de dépôt est décisif pour les orientations préférentielles des cristaux. Le type de nucléus bi-dimensionnels donne l'axe d'orientation qui ne peut être changé par la croissance des cristaux en trois dimensions.

L'expression du travail de formation des noyaux bi-dimensionnels W_{hkl} s'écrit :

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN} (\mu - \mu_0) - A_{hkl}} \quad (46)$$

où hkl repère les différents plans du réseau cristallin, μ_0 est le potentiel chimique de vaporisation au dessus duquel les nucléus bi-dimensionnels sont à l'équilibre, μ est le potentiel chimique de vaporisation à l'équilibre pour les cristaux tridimensionnels, m est le nombre d'atomes de la molécule de gaz, N le nombre d'Avogadro et A_{hkl} et B_{hkl} sont des constantes qui dépendent du travail nécessaire pour casser les liaisons entre les atomes dans le réseau cristallin.

Dans le cas de l'électrodéposition, μ et μ_0 peuvent être remplacés par le potentiel électrochimique μ^* :

$$\mu^* = \mu + zF\varphi \quad (47)$$

où φ est le potentiel de l'électrode, z , la charge du ion et F le nombre de Faraday. On a alors :

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{2F}{N} (\varphi - \varphi_0) - A_{hkl}} \quad (48)$$

Dans cette expression, φ est le potentiel d'électrode qui correspond à la densité de courant et φ_0 le potentiel d'équilibre de l'électrode. On peut voir que le travail de formation d'un nucléus bi-dimensionnel dépend de la surtension principalement :

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (49)$$

A partir de cette expression, on peut exprimer les valeurs relatives du travail W_{hkl} pour différents réseaux cristallins, en fonction de la sursaturation.

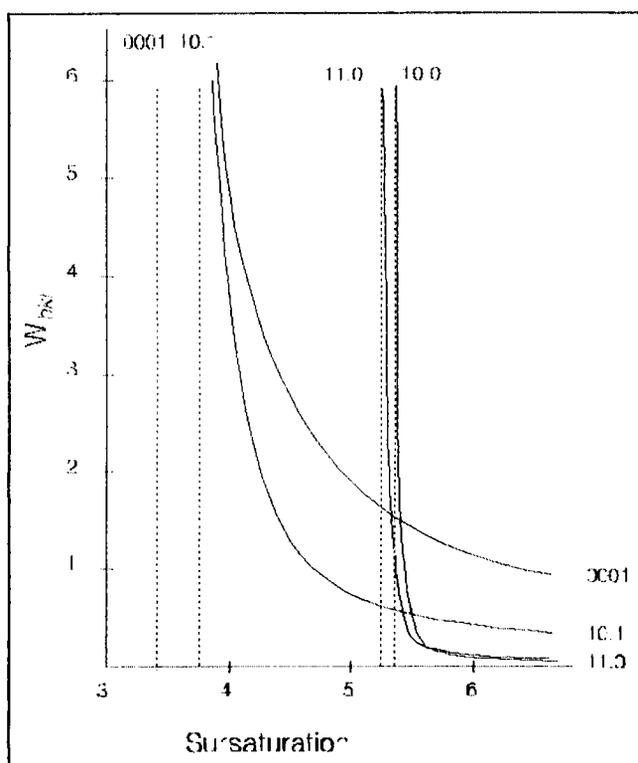


Figure 12 : Courbes de Pangarov.
Réseau hexagonal.

Sur la figure 12, nous avons représenté les faisceaux de courbes correspondant au travail W_{hkl} en fonction de la surtension pour les plans du réseau hexagonal compact. (D'après PANGAROV). Une unité de surtension correspond au travail pour rompre une liaison entre 2 premiers voisins. Les lignes pointillées indiquent les asymptotes vers lesquelles la fonction W_{hkl} tend lorsque le dénominateur tend vers 0. Pour une surtension donnée, la famille de plans dont la croissance sera la plus rapide est celle pour laquelle le travail W_{hkl} sera minimum, ainsi, dans le cas de la symétrie hexagonale compacte, pour des niveaux de surtension élevés, les plans $(10\bar{1}0)$ subiront la croissance la plus rapide.

On peut donc prévoir les axes d'orientations possibles si on connaît les conditions de dépôt. A une valeur donnée de surtension, le processus le plus probable est la formation de noyaux bi-dimensionnels des plans (hkl) pour lesquels le travail W_{hkl} est le plus faible.

Influence du métal de base.

Les dépôts électrolytiques fins sur des surfaces métalliques polies ont des orientations aléatoires et avec l'augmentation de l'épaisseur apparaît une orientation correspondant aux conditions de dépôt. Sur des surfaces métalliques ayant des orientations définies, le dépôt initial assume la même orientation, mais lorsque l'épaisseur augmente, les plans prévus par la surtension imposée se développent préférentiellement. Il a été montré que l'influence du substrat sur les orientations cristallines est

d'environ 1000 Å, au delà, les orientations sont totalement tributaires des conditions du dépôt.

On peut l'expliquer de la manière suivante. Prenons un métal cristallisant dans le système cubique à faces centrées. Les conditions sont choisies de telle manière que sur une base "inerte", des orientations (110) devraient se développer ce qui serait le cas en choisissant une haute valeur de surpotentiel. Nous pouvons réaliser ce dépôt sur une face de (111) du même métal et ainsi le dépôt suivra l'orientation de sa base. Si nous supposons que sur cette face (111), il existe des sites passifs qui agissent comme des bases "inertes", alors dans la première couche, un petit nombre de cristaux devraient avoir une orientation d'axe (110).

La probabilité P_1 pour qu'une cristallite de la première couche soit orientée parallèlement au substrat avec le plan (110) est $P_1 = \frac{a}{N}$, où a est le nombre de cristallites ayant l'orientation d'axe (110) et N le nombre total de grains. La probabilité de former un autre type de nucléus sur ces sites "inertes" est nulle, puisque nous avons choisi les conditions de dépôt pour obtenir des orientations (110).

Pour simplifier, nous supposons que sur les cristaux orientés (111), le nombre de sites passifs par unité d'aire est toujours le même ; soit former une cristallite orientée (110) sur un site (111) est toujours $\frac{a}{N}$. Cela ne change pas fondamentalement le résultat.

Pour la seconde couche, les conditions pour la nucléation bi-dimensionnelle ne sont pas les mêmes que pour la première couche, car sur le nombre total de cristallites N , a cristallites sont orientées (110). La nouvelle couche sur (110) est supposée conserver la même orientation. Alors la probabilité pour former des nucléus (110) est :

$$P_2 = \frac{a + (N - a) \frac{a}{N}}{N} \quad (50)$$

En généralisant, la probabilité P_n qu'une cristallite soit orientée suivant (110) sur la $n^{\text{ème}}$ couche est :

$$P_n = \sum_{q=1}^{q=n} \frac{n!}{(n-q)! q!} \left(\frac{a}{N}\right)^q (-1)^{q+1} \quad (51)$$

Quand $n \rightarrow \infty$, la probabilité $P_n \rightarrow 1$, ce qui veut dire qu'à partir d'une certaine épaisseur déposée, les cristallites s'orientent suivant (110), la même orientation que sur un substrat inerte.

L'épaisseur du dépôt au dessus duquel l'influence du substrat peut être négligée dépend de la taille des grains. Plus les cristaux sont petits, plus tôt cessera la croissance épitaxiée.

Des études ont montré que lors de l'électrodéposition du zinc sous faible quantité d'électricité, la germination du zinc est hétérogène. Les concentrations superficielles en zinc sont très différentes d'un grain à l'autre (de ≈ 0 à $\approx 70 - 80$ % Zn). Ces propriétés sont observées quelques soient les conditions électrochimiques et hydrodynamiques appliquées.

Théorie de la sélection géométrique.

REDDY a développé une théorie de croissance des dépôts appuyée sur les observations expérimentales de revêtements électrolytiques de nickel /61/.

Parmi les différents stades existant pendant la croissance d'un dépôt électrolytique, lors de la première (ou étape épitaxique de croissance), la taille, la forme et l'orientation des cristaux du dépôt sont influencés par le substrat. Cette influence du substrat diminue durant une phase de transition et est finalement éclipsée par le dernier étage de croissance qui conduit au développement d'orientations préférentielles des dépôts cristallins.

Dans les dépôts texturés, les orientations des grains sont telles qu'une direction particulière (ou axe de l'orientation préférentielle ou axe de texture) reste normale au substrat ou quelquefois parallèle à la direction du flux d'électrolyte et dans la direction de l'épaisseur de dépôt. Toutes les autres rangées du cristal sont orientées aléatoirement, en d'autres termes il existe une symétrie de rotation autour de l'axe de texture.

Mais c'est seulement dans un cas idéal que dans tous les grains on observe ce phénomène. En pratique, il y a dispersion autour d'une position d'équilibre et seulement un certain degré d'orientation préférentielles.

Tant qu'il y a absence d'influence du substrat sur l'orientation observée durant la phase finale de croissance, il est naturel que la texture se développe indépendamment du fait que soit utilisé un substrat monocristallin, polycristallin aléatoire ou possédant une texture. Toutefois, l'orientation préférentielle spécifique est dépendante des conditions de dépôt.

Plusieurs explications ont été avancées pour expliquer la croissance préférentielle. BOZORTH a suggéré qu'elle résultait de contraintes de compression générées durant la croissance. WYLLIE a étendu cette hypothèse en prenant compte des mécanismes de glissement interne.

WILMAN s'est appuyé sur le fait que les dépôts électrolytiques développent une texture de croissance seulement après être passés par un stade d'orientations aléatoires dans lequel les grains sont disposés aléatoirement les uns par rapport aux autres et par rapport au substrat. Il a

également pris en compte le fait expérimental que la croissance des dépôts électrolytiques est associée au développement de facettes et de plans sur les faces des cristaux. WILMAN a suggéré que les conditions de dépôt favorisaient la croissance préférentielle des cristaux qui ont deux ou plus de leur faces de croissance simultanément perpendiculaires (ou proche de la perpendiculaire) au substrat. La rangée d'atomes à l'intersection commune de ces faces devient alors l'axe d'orientation.

SATO¹ a étudié des dépôts de zinc électrolytiques en diffraction électronique. Les micrographies révèlent des cristaux plats, bien développés en forme d'assiettes. SATO a interprété les orientations à partir du point de vue du développement des plans cristallographiques sous différents degrés d'influence de l'hydrogène et/ou des colloïdes organiques. SATO a utilisé les observations de STRAUMANIS sur le développement des faces dans les dépôts en phase vapeur sous atmosphère d'hydrogène et aussi de l'idée qu'une modification de la vitesse de croissance peut résulter de l'adsorption de l'hydrogène et/ou des colloïdes organiques. Le rôle des substances colloïdales a également été abordé par FINCH et co-auteurs /55/.

Il apparaît qu'il y a ainsi peu de travaux sur les mécanismes de développement des textures et qu'il manque une connexion entre les conditions de dépôt et les orientations spécifiques développées sous ces conditions.

Toutes les faces d'un cristal ne croissent pas à la même vitesse. Cette vitesse de croissance détermine la probabilité de leur survie. Dans le cas des dépôts électrolytiques, les facettes qui survivent sont celles qui possèdent le surpotentiel métallique le plus élevé et qui ainsi croîtront le plus lentement.

La croissance libre est définie de la façon suivante : le dépôt est considéré apparaître sur la surface d'un substrat libre d'atomes d'hydrogènes adsorbés ; et de plus, l'adsorption de substances actives de surface est également exclue.

La loi de BRAVAIS de croissance du cristal est admise, c'est-à-dire que la vitesse de croissance des différentes faces du cristal dépend de la densité de population atomique (densité réticulaire) des faces : plus grand est le nombre d'atomes par unité de surface, plus faible est la vitesse de croissance dans la direction normale à cette facette.

Considérons les plans d'indices faibles du réseau cubique à faces centrées. La vitesse v_{hkl} de croissance libre des faces cristallines (hkl) décroît lorsque la densité de population P_{hkl} augmente. Le nickel étant un matériau qui cristallise dans le système cubique à faces centrées, on a $P_{211} < P_{110} < P_{100} < P_{111}$ et ainsi, $v_{211} > v_{110} > v_{100} > v_{111}$.

¹ SATO P., J. Electrochem. Soc., Vol. 106, 1959, p. 260.

Mais les différences de vitesse de croissance sont la manifestation des différences dans les densités de courant partielles sur les différentes faces. Ainsi $i_{211} > i_{110} > i_{100} > i_{111}$. Nous pouvons obtenir le même résultat en termes de surpotentiels métalliques. En désignant le surpotentiel métallique de croissance libre pour la face $\{hkl\}$ par le symbole $FG\eta_{hkl}$, nous avons $FG\eta_{111} > FG\eta_{100} > FG\eta_{110} > FG\eta_{211}$.

L'orientation préférentielle, par définition, assume l'existence d'un axe de fibre produisant une symétrie de rotation. Si une des rangées d'atomes les plus peuplées constitue l'axe de fibre, alors un alignement identique de facettes peut être réalisé seulement lorsque les facettes favorisées sont soit normales à la surface du substrat (appelées alors facettes de WILMAN), soit parallèles à celui-ci.

L'inclinaison des facettes dépend principalement du mode de croissance adopté par le dépôt, c'est-à-dire de la vitesse relative de la croissance du cristal dans les directions normale et latérale. Si l'une de ces vitesses est prédominante, alors l'alignement des facettes peut apparaître facilement.

Dans le cas d'une croissance vers l'extérieur (direction perpendiculaire à la surface), les facettes de WILMAN $\{hkl\}$ sont alignées perpendiculairement au substrat et l'axe d'orientation $\langle uvw \rangle$ est l'axe de zone des faces $\{hkl\}$.

Dans des métaux autres que le nickel et pour d'autres conditions de dépôt, le mode de croissance latérale (avec des dépôts lamellaires ou en forme de plaques) peut être favorisé. Dans un cas de croissance latérale idéale, les facettes $\{hkl\}$ préférentiellement développées sont parallèles au substrat et l'axe d'orientation sera la rangée d'atomes normale aux plans $\{hkl\}$.

La théorie de la croissance préférentielle des facettes d'un type particulier a été développée en deux temps :

- 1 en considérant une croissance libre du dépôt
- 2 en traitant la croissance perturbée, c'est-à-dire la croissance prenant place sous la gêne active des atomes d'hydrogène adsorbés.

Ainsi, sous conditions de croissance libre, les dépôts électrolytiques de nickel tendent à développer préférentiellement des facettes octaédriques $\{111\}$.

Nous considérerons les métaux usuellement électrodéposés en deux groupes : métaux du groupe A (Pb, Ag, Cu) comme ayant une faible chaleur d'adsorption d'hydrogène et ainsi un faible θ_{moy} (couverture de la surface par des atomes d'hydrogènes adsorbés, différent pour chaque métal et déterminé par la chaleur d'adsorption de l'hydrogène) et les métaux du groupe B (Fe, Co, Ni) ayant une haute chaleur d'adsorption d'hydrogène et ainsi un grand θ_{moy} .

Dans les métaux du groupe A, l'interférence avec l'adsorption de l'hydrogène peut être largement négligée : la croissance peut y être considérée comme libre. Les résultats expérimentaux de la littérature confirment amplement ceci.

Dans le cas des métaux du groupe B (Co, Cr, Fe), la gêne causée par l'adsorption d'hydrogène sera la même que pour le nickel. Deux facteurs contrarient le travail pour étendre la théorie pour ces métaux, premièrement, les données sur l'adsorption de l'hydrogène sur différentes faces mono-cristallines de ces métaux ne sont pas disponibles, deuxièmement, des travaux détaillés sur la dépendance des textures de ces métaux sur les conditions de dépôt manquent aussi.

BOZORTH /54/ a tenté d'expliquer le phénomène de croissance préférentielle en supposant que ces orientations étaient le résultat d'une déformation plastique causée par les contraintes internes dans le dépôt durant la phase de déposition.

C Orientations dans les dépôts, épitaxie.

CIZEWSKI et MELMED /53/ donnent un bref historique de la définition de l'épitaxie en rapportant qu'elle est un sujet étudié en laboratoire depuis au moins 1836 (M. L. FRAKENHEIM) alors que le terme même d'épitaxie a été introduit par ROYER en 1928. Originellement, le terme d'épitaxie décrivait l'apparition de cristaux orientés de manière répétitive sur un substrat métallique. Couramment, il est largement employé pour décrire une variété de phénomènes incluant, par exemple, la formation partielle et complète de mono-couches. Des dénominations dérivées furent créées telles que hétéro-épitaxie, homo-épitaxie ou chimiépitaxie.

Dans sa thèse, MARTIN a étudié les orientations du zinc et a rapporté que l'influence des conditions d'électrolyse sur la croissance épitaxiale a été déterminée par de nombreux auteurs /18/. La variation des conditions de dépôt et notamment de la densité de courant peut entraîner des changements d'orientations suivant différents plans cristallographiques.

D'après FROMENT et MAURIN, la croissance texturée se développe en fin de croissance épitaxiale. Elle conduit à un dépôt polycristallin quelque soit la nature du dépôt cathodique. Dans la plupart des cas, ce dépôt possède une texture de fibre dont l'axe est imposé par les conditions d'électrolyse.

La texture obtenue résulte d'une compétition entre les différents plans cristallographiques, intervenant soit au stade de la nucléation, soit plus probablement au cours de la croissance. Cette compétition tend à imposer un seul type de cristallites selon la condition électrolytique imposée.

Types de dépôts.

Trois types de dépôts peuvent se former :

- compact
- dendritique
- spongieux

classifiés en fonction de leur morphologie qui est directement liée aux conditions de dépôt et particulièrement au couple vitesse du substrat par rapport à l'électrolyte et la densité de courant, que ce soit en conditions industrielles ou de laboratoire.

Type de dépôt	Cellule à électrode tournante	Ligne industrielle
Spongieux : non couvrant, modules peu adhérents et crevassés, couleur gris foncé.	$I = 0,2 \text{ A/dm}^2$	I de 0 à 60 A/dm^2 , pour toutes les vitesses
Compact : plan et d'aspect gris clair.	$I = 10 \text{ A/dm}^2$	I de 60 à 140 A/dm^2 , quelque soit la vitesse et jusqu'à 350 A/dm^2 au delà de 1 m/sec.
Dendritique : brûlé, ressemble à des fougères	$I > 10 \text{ A/dm}^2$	I de 140 à 350 A/dm^2 pour des vitesses < à 1 m/sec.

Tableau 2 : Morphologie des dépôts électrolytiques en fonction des conditions de dépôt.

Pour les dépôts en condition industrielle, les domaines de dépôts sont matérialisés sur le graphique ci-dessous :

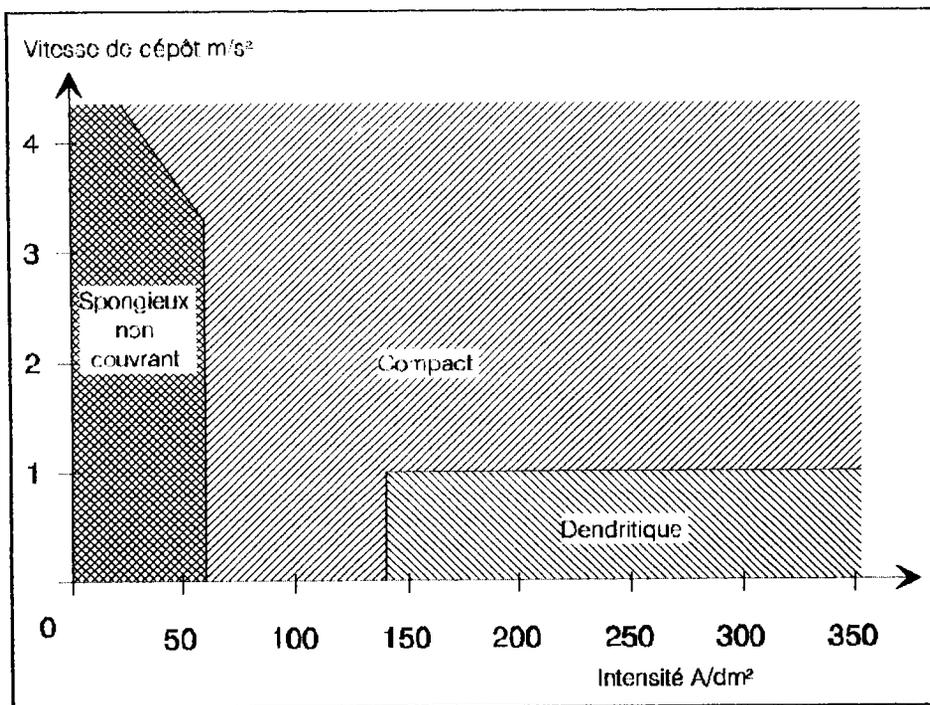


Figure 13 : Morphologie des revêtements de zinc en fonction des conditions de dépôt (d'après /18/).

WEYSMEERCH différencie cinq types de surfaces apparentes en fonction des conditions d'électrolyse pour les dépôts industriels :

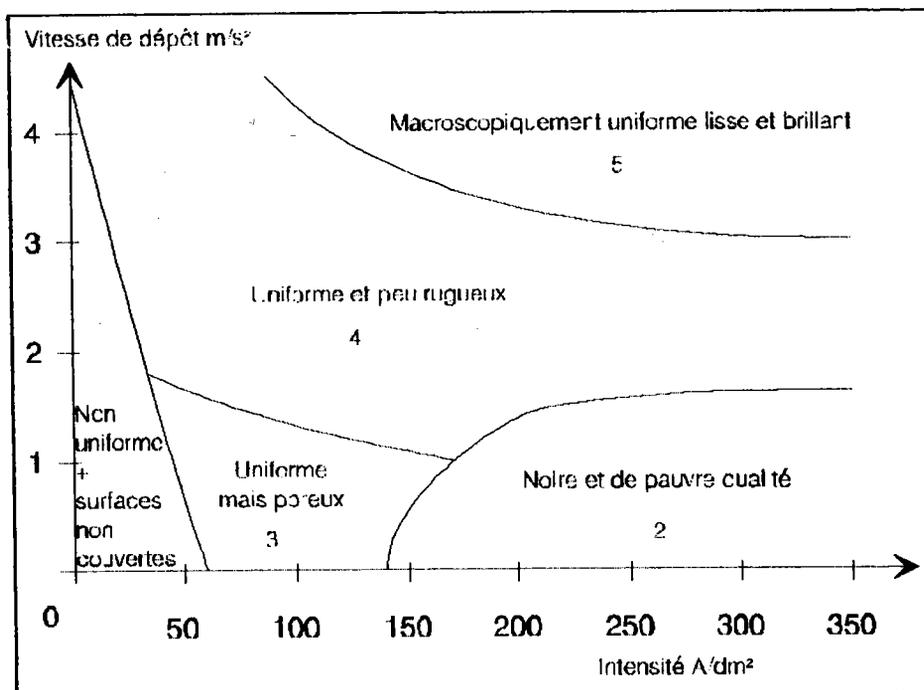


Figure 14 : Morphologie des revêtements de zinc en fonction des conditions de dépôt (d'après /18/).

TAKECHI indique que sur des aciers industriellement revêtus, avec la croissance des plans $(111)_{Fe}$ parallèles à la surface de la tôle d'acier, il y a augmentation des plans $(10\bar{1}3)_{Zn}$ parallèles à la surface. De plus si le

substrat présente des orientations $(110)_{Fe}$ et $(200)_{Fe}$, le revêtement développe des orientations $(0002)_{Zn}$ parallèles à la surface.

Dans un article paru dans ICOTOM 6, YOSHIDA et TAKECHI /64/ donnent un tableau récapitulant divers résultats concernant les orientations de dépôts électrolytiques relevés dans la littérature. Par ailleurs, ils énumèrent la relation épitaxiale spécifique au zinc et au fer.

Structure	Dépôts électrolytiques	
C.C.	<100>	Cr
	<110>	Fe
	<111>	Fe, Cr
C.F.C.	<100>	Cu, Ni
	<110>	Cu, Ni, Au, Mg
	<111>	Cu, Ni, Au, Pb
Hexagonal	<1120>	Zn, Co
	<1122>	Zn, Cd
	<0001>	Zn, Ti, Zr
Autres	<100>	Sn, Sb
	<111>	Sn

L'axe cristallographique $\langle hkl \rangle$ est // à DN.

Tableau 3 : Orientations dans les dépôts électrolytiques (d'après /64/).

Ces auteurs citent également une classification des dépôts galvanisés en fonction de leur apparence micrographique qui correspond à des orientations cristallographiques spécifiques différentes. Le type fougère correspond à des plans basaux parallèles à la surface de la tôle, le type plume à des axes c inclinés entre 15 et 30 degrés de la normale et le type feuille à des axes couchés c basculés de 90 degrés, correspondant à des plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ parallèles à la surface de la tôle.

VLAD /33/ a réalisé une synthèse des textures dans les dépôts de zinc. Dans les produits commerciaux de zinc pur, les galvanisés présentent des orientations $(0001) \langle uv\bar{t}w \rangle$ et $(10\bar{1}0) \langle 0001 \rangle$, l'une majeure et l'autre mineure.

Sur des zincs électrodéposés, sans précision sur le type de bain ni sur les conditions opératoires, TAKECHI et collaborateurs /24/ rapportent que les orientations du revêtement sont de 3 types : $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}2)$ et (0001) parallèles à la surface ². En réalisant des dépôts sur des substrats présentant une variation de concentration des plans (111) ils notent qu'avec la décroissance de ces plans, les orientations passent de $(10\bar{1}3)$ à (0001) . Dans le cas d'un substrat amorphe, le zinc s'oriente suivant (0001) . Avec des valeurs d'intensité élevées correspondant aux plans (111) parallèles à la surface de la tôle, l'orientation du revêtement est $(10\bar{1}3) \langle 11\bar{2}0 \rangle$.

² H.A. ATWATERS, B. CHALMERS, J. Appl. Phys., Vol. 26, 1955, pp. 918 et p. 1284.

Dans le cas de substrats présentant des orientations du type (100) <001>, le zinc possède l'orientation (10 $\bar{1}$ 2) <11 $\bar{2}$ 0> et (10 $\bar{1}$ 2) <11 $\bar{2}$ 0>. Dans le cas d'orientations (110) <001>, le zinc possède des orientations (0001) <uvw> et (10 $\bar{1}$ 3) <11 $\bar{2}$ 0>.

FINCH et SUN /63/ ont mené une étude des orientations par diffraction d'électrons sur différents couples métalliques déposés sur des disques de natures différentes qui leur a permis de trouver dans le cas du zinc pur déposé dans les condition suivantes :

Composition du bain	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	240 g
	NH ₄ Cl	15 g
	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	30 g
Densité de courant		5 à 10 A/dm ²
Température		20 °C

que sur un substrat de cuivre amorphe, les orientations déterminées sont aléatoires pour un dépôt de fine épaisseur.

TOMOV et co-auteurs ont mené une étude sur des dépôts de zinc en milieu chlorure avec différents bains dont les compositions sont données dans le tableau suivant /35/.

Electrolyte	Concentration ($\frac{g}{l}$)			Additifs ($\frac{ml}{l}$)	
	Zn Cl ₂	Na Cl	H ₃ BO ₃	Mouillant ³	Brillanteur ⁴
A	80	160	20	-	-
B	80	160	20	50	-
C	80	160	20	50	5

Tableau 4 : Composition de bains d'électrolyse.

Trois types de substrats ont été revêtus:

- des disques de cuivre déformés à froid,
- des films de Ni - P (de 10 à 15 μ m d'épaisseur) amorphes, déposés électrolytiquement sur des disques de laiton,
- des revêtements de nickel cristallin (de 50 μ m d'épaisseur) présentant des orientations <100>, <110>, <210> et <211> sur des substrats de laiton.

Les figures de pôles (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 1) du zinc ont été mesurées. Ces auteurs ont fait les constatations suivantes.

Sur le substrat de cuivre pur, l'électrolyte A donne toujours des orientations aléatoires du dépôt. La formation de la texture cristallographique est influencée par l'hydroxyde de zinc qui joue le rôle d'auto-inhibiteur. En utilisant les bains avec additifs (B et C), des plans

³Univer A' à base d'éthoxyalkylophenol avec 10 à 20 groupes éthoxydes.

⁴Univer B' à base se benzylidenacetone.

$(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ se retrouvent orientés parallèlement à la surface de l'échantillon. On obtient alors des textures de fibres ou de cônes, celles-ci étant caractérisées par une figure de pôles dans laquelle l'intensité maximale mesurée ne diffracte pas dans la direction normale mais forme un angle ϕ_0 avec cet axe.

La nature de l'électrolyte et la densité de courant agissent sur les orientations préférentielles des grains dans la couche. Une influence du substrat peut aussi exister en liaison avec une relation d'épitaxie. Elles sont caractérisées par un angle ϕ_0 entre la direction normale et le maximum de l'intensité de la figure de pôles $(10\bar{1}0)$. Cet angle ϕ_0 diminue lorsque la densité de courant augmente. Pour des densités de l'ordre de 8 A.dm^{-2} on obtient des plans $(10\bar{1}0)$ parallèles à la surface ($\phi_0 = 0$).

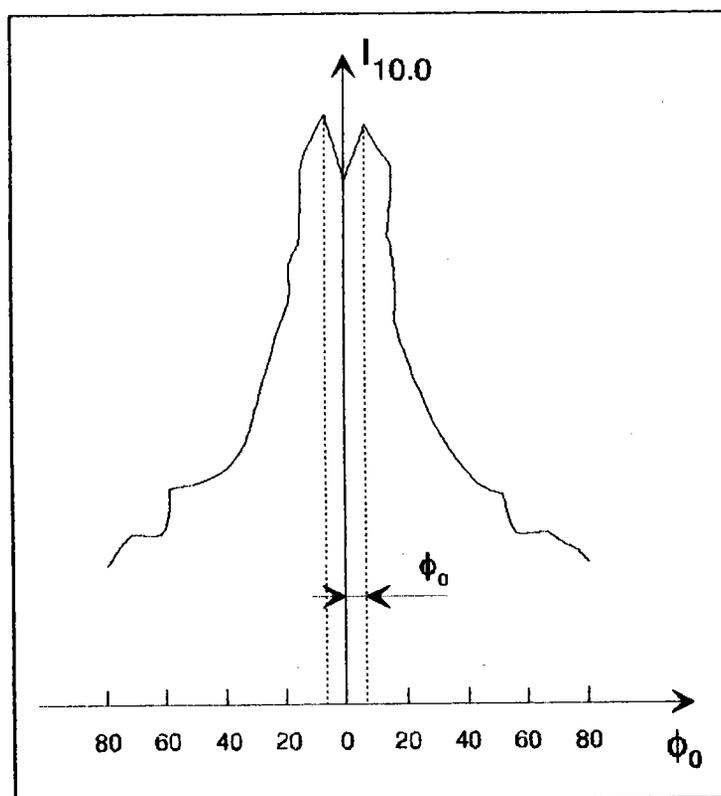


Figure 15 : Coupe d'une F.D.P., texture de cône.

Sur le substrat de nickel, le type de texture et son aspect sont influencés par deux facteurs : l'influence du substrat et les conditions électro-chimiques. Pour des densités de courant de 2 et 4 A.dm⁻², une orientation forte (10 $\bar{1}$ 0) est obtenue indépendamment du type de texture du substrat. A 1 A.dm⁻², la texture du substrat devient un facteur prédominant. Dans le cas de l'utilisation du bain 'C', la compétition entre l'effet du substrat et les conditions électro-chimiques a créé des textures de cônes sur les substrats de nickel orientés (110), (100) et (210). Le plan cristallographique proche de la surface est le plan (10 $\bar{1}$ 0) et l'angle ϕ_0 vaut 15, 15 et 20 degrés respectivement pour des orientations du substrat (110), (100) et (210). Sur un substrat de nickel orienté (211), une forte texture de fibre (10 $\bar{1}$ 0) est formée. Dans le cas du bain 'B', sur un substrat présentant une orientation (100), c'est une texture de fibre (10 $\bar{1}$ 1) forte qui est obtenue. Les densités de courant sont de 1 A.dm⁻².

Sur le substrat de Ni - P amorphe, les orientations dépendent à la fois du type de bain et de la densité de courant. Avec le bain 'B', aux faibles valeurs de courant (entre 1 et 2 A.dm⁻²), une texture de fibre (11 $\bar{2}$ 0) est créée. Lorsque la densité de courant augmente (4 A.dm⁻²), une texture de plans (11 $\bar{2}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 0) se développe. Enfin à 8 A.dm⁻², les orientations du dépôt sont aléatoires. L'utilisation du bain 'C' conduit à l'apparition d'une fibre (10 $\bar{1}$ 0) quelque soient les intensités utilisées.

Cette étude montre que :

- Les paramètres de dépôt, la composition du bain et la texture du substrat affectent la formation de la texture du zinc.
- Des dépôts sans orientation prédominante sont obtenus à partir d'électrolytes chlorurés sans inhibiteur. Le développement des textures des revêtements de zinc est affectée par un auto-inhibiteur qui est dans ce cas l'hydroxyde de zinc colloïdal, produit par la couche cathodique.
- L'addition d'inhibiteurs synthétiques donne des développements de textures diverses.

AMBLARD et collaborateurs ont mené des études sur les dépôts texturés de nickel en solution de WATTS /62/. Ce type de solution se caractérise par sa richesse en ions sulfates. La formule qu'ils ont utilisé est la suivante :

300 g de sulfate de nickel NiSO ₄ · 7H ₂ O	1,07 M
35 g de chlorure de nickel NiCl ₂ · 6H ₂ O	0,15 M
40 g d'acide borique H ₃ BO ₃	0,65 M

Le Ph de la solution est environ de 2,5.

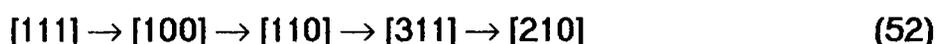
FINCH a montré qu'il existait deux phases dans le processus de développement de ces dépôts électrolytiques :

- 1 la phase d'épithaxie où le substrat induit sa propre orientation dans les premières couches de nickel déposé
- 2 dans son mode stable de croissance le dépôt possède une texture affranchie de cette influence, dépendant des seules conditions d'électrolyse.

Rappelons qu'il existe deux théories opposées :

- 1 Selon PANGAROV, la texture des dépôts épais résulte de la seule étape de nucléation au cours de laquelle se forment des germes bi-dimensionnels. L'orientation (hkl) de ces germes correspond au travail de formation minimum dans le domaine de surtension électrochimique considéré.
- 2 *A contrario* l'hypothèse de base des théories de la sélection géométrique est que la même texture résulte d'une compétition de croissance entre divers cristallites, selon leur orientation initiale sur le substrat cathodique. La relation intervient du fait de l'anisotropie des vitesses de croissance des différents plans cristallins. Cette anisotropie dépend, selon REDDY, du recouvrement plus ou moins grand de ces plans par l'hydrogène atomique co-déposé à la cathode.

Pour les CFC, la germination bi-dimensionnelle prévoit la séquence suivante :



à surtension cathodique η_c croissante.

La sélection géométrique donne quant à elle :



pour des croissances de plus en plus libres, c'est-à-dire de moins en moins perturbées par l'hydrogène atomique adsorbé (H_{ads}) ce qui intervient généralement lorsque la densité de courant augmente.

Cependant, les résultats expérimentaux montrent que cet ordre n'est pas respecté et que même certaines orientations non prévues apparaissent. En fait, les textures dépendent de plus de paramètres, dont le Ph ou la composition du bain. Le problème est plus complexe que supposé et les textures varient suivant un grand nombre de paramètres.

AMBLARD conclue que le choix de telle ou telle orientation préférentielle vient qu'à chaque orientation prédominante, on associe une espèce chimique déterminée, co-déposée, dont l'existence est provoquée par l'application de paramètres spécifiques à l'électrolyse.

WEIL précise que, en général les atomes électrodéposés diffèrent généralement de la taille de ceux du substrat du fait de la nature presque toujours différente des deux matériaux /16/. De ce fait, pour correspondre dans les vallées entre les atomes du substrat plus larges (par exemple dans le cas de dépôts de nickel sur du cuivre), les atomes de la première couche du revêtement (ici le nickel) sont dispersés. Cela est souvent la cause de hautes contraintes d'inadaptation dans les dépôts épitaxiés fins. Lorsque le dépôt devient plus épais, les atomes reprennent leur propre espacement inter-atomique et la contrainte est dissipée. Pour compenser la différence entre les espaces inter-atomiques, une rangée

supplémentaire d'atomes est introduite périodiquement. Ceci produit des dislocations dans le dépôt.

Dans les dépôts électrolytiques, les grains ont tendance à croître perpendiculairement à la surface. La croissance parallèle à la surface peut apparaître seulement quand il n'y a pas d'autres grains. Il est fréquent que des orientations croissent plus vite que d'autres. Par exemple, dans une solution de WATTS (cf. composition de ce type de solution en page xxxviii), les grains ayant une direction (100) perpendiculaire à la surface grossissent le plus vite. Les grains avec des orientations différentes peuvent être ceux qui exhibent une croissance rapide dépendant de la densité de courant, du Ph et de la composition du bain.

Les substances étrangères dans les solutions de dépôts tendent à limiter la taille des grains. Généralement, on ne trouve pas de gros grains dans les dépôts réalisés avec des substance inhibitrices de croissance. On a alors affaire à des structures en bandes.

SHAFFER, MORRIS et WENK ont caractérisé en texture 19 échantillons de provenances industrielles diverses /32/. Ils ont divisés les textures cristallographiques des revêtements, mesurées par diffraction des rayons X, en quatre types, d'après le plan cristallographique prédominant parallèle au plan du revêtement.

- 1 : type basal, pour lequel les plans basaux {0002} de la maille hexagonale du zinc se trouve dans le plan du revêtement.
- 2 : type pyramidale à angle faible, pour lequel les plans {10 $\bar{1}$ 4} ou {10 $\bar{1}$ 3} sont parallèles au revêtement,
- 3 : type pyramidale à angle élevée, pour lequel les plans {11 $\bar{2}$ 2} sont parallèles au revêtement,
- 4 : type prismatique où les plans {11 $\bar{2}$ 0} prédominent dans le plan du revêtement.

Parmi les 64 échantillons de zinc pur réalisés en laboratoire, 31 ont une texture basale importante, 12 une texture pyramidale à angle faible, 8 une texture à angle élevé et aucun n'a de texture prismatique.

Pour obtenir cette texture prismatique, 10 échantillons supplémentaires ont été déposés dans des bains contenant de 50 à 500 ppm. de cadmium d'étain et de nickel. L'ajout de Cd a permis la création d'un revêtement prismatique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- /1/ LUCAS.
Les différents produits revêtus à chaud pour l'industrie.
Séminaire CACEMI sur les revêtus - 1990.
- /2/ MARECHAL M.
Procédés nouveaux de protection des pièces automobiles.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Mai 1990 - n° 606 - pp. 445-454.
- /3/ Choix des revêtements anticorrosion sacrificiels en fonction des nouvelles normes automobiles.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Mai 1990 - n° 606 - pp. 403-407.
- /4/ PIERRE M.
Le zinc et la protection anticorrosion des carrosseries automobiles.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Sept. 1989 - Vol. 58 - n° 598 - pp. 687-688.
- /5/ BLACHIER G.
Problèmes de corrosion dans l'automobile.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Sept. 1989 - n° 598 - pp. 661-663.
- /6/ SAGIYAMA M. - URAKAWA T. - ADANIYA T. - HARA T.
Zinc - manganese alloy electroplated steel for automotive body.
Society of Automotive Engineers - Vol. 2 - pp. 122-132.
- /7/ QUANTIN D.
Les produits revêtus à chaud.
Séminaire CACEMI sur les revêtus - 1990.
- /8/ L'emploi des tôles zinguées chez Audi.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - 1990 - n° 606 - pp. 427-431.
- /9/ LANTAIRES Y.
Le point sur les zinc alliés.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Oct. 1989 - Vol. 58 - n° 599 - pp. 826-834.
- /10/ BERCOT P. - MESSIN G. - PAGETTI J.
Les revêtements nouveaux à base de zinc.
Matériaux et Techniques - Juil.-Août 1989 - Vol. 77 - n° 7-8 - pp. 23-26.
- /11/ SHIBUYA A. - KURIMOTO T. - HOBBOH Y. - USUKI N.
Development of Ni - Zn plated steel sheet.
Transactions of the Iron and Steel Institute of JAPAN - 1983 - Vol. 23 - n° 11 - pp. 923-929.
- /12/ BRAMAUD - CASANOVA P.
Tôles prépeintes dans l'automobile.
Comité de l'Acier - Commission Economique pour l'EUROPE - GENES - Mai 1990 - n° 16.
- /13/ LECLERCQ M.
Produits modernes à base de zinc métallique pour la protection de l'acier par revêtement.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - Avril 1990 - n° 605 - pp. 357-362.
- /14/ QUANTIN D. - CASANOVA P. - PERNES D. - KELLER J. - DE GOUVELLO F.
Les tôles revêtues de zinc : obtention, caractéristiques physico - chimiques et mécaniques.
Double liaison - Chimie des peintures - Mars-Avril 1988 - Vol. 35 - n° 389-390 - pp. 66-75.
- /15/ LINDSAY H.
Electrogalvanized automotive sheet steel and the manufacturing system.
pp. 25-43.

- /16/ WEIL R.
Structure and properties of electro-deposits.
Plating and Surface Finishing - Déc. 1987 - Vol. 74 - n° 12 - pp. 70-75.
- /17/ LACOURCELLE L.
Informations à l'usage du concepteur : caractéristiques du dépôt.
Galvano - Organo - Traitements de surfaces - 1990 - Fiches 21-25.
- /18/ MARTIN J.C.
Contribution à l'étude des relations substrat - revêtement dans le cas des tôles minces d'acier doux électrozinguées.
Mémoire pour le titre d'Ingénieur CNAM - Nov. 1986.
- /19/ COLIN G. - AUBRUN P.
La ligne d'électrozingage de SOLLAC après son extension.
Pascal Thema Surfaces - 1987 - Vol. 26 - n° 192 - p. 65.
- /20/ MILLON E.
Synthèse des essais visant à déterminer les paramètres qui régissent le phénomène de recristallisation, corrélation avec le comportement tribologique du SOLCAR.
Rapport Interne SOLLAC - 1989.
- /21/ Prix des matières premières.
L'Usine Nouvelle - Juil. 1991 - n° 2326 - pp. 63-69.
- /22/ POURBAIX M.
Réactions chimiques et réactions électrochimiques.
Leçons en Corrosion Electrochimique - 1974 - pp. 25-92.
- /23/ VAN OOIJ W.J. - SABATA A. - LOISON D. - JOSSIC T. - CHARBONNIER J.C.
Paint delamination from electrocoated automotive steels during atmospheric corrosion.
Part I : Hot-dip galvanized and electrogalvanized steel.
Journal Adhesion Science Technology - 1989 - Vol. 3 - n° 1 - pp. 1-27.
- /24/ TAKECHI H. - MATSUO M. - KAWASAKI K. - TAMURA T.
Textures and properties of metallic coatings on sheet steels.
ICOTOM 6 - TOKYO - 1981 - pp. 209-222.
- /25/ SHAFFER S.J. - NOJIMA W.E. - SKARPELOS P.N. - MORRIS J.W., Jr.
Research on the metallurgical determinants of formability in electrogalvanized sheet.
pp. 1-15.
- /26/ MEULEMAN D.J. - ZOLDAK J.J.
The interactions of coated steels, die materials and forming lubricants.
Society of Automotive Engineers - 1986 - Vol. 2 - n° 432 - pp. 1053-1059.
- /27/ POTAPIEFF I. - SOLOVIOV A. - CELOTTO T.
Poudrage des tôles électrozinguées.
Rapport interne SOLLAC - Août 1990.
- /28/ NINE H.D.
Friction measurement for forming of zinc - based coated sheet steel.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance, The MMMS Edition 1990 - pp. 233-242.
- /29/ SHAFFER S.J. - PHILIP A.M. - MORRIS J.W. Jr.
The micromechanisms of surface friction in zinc electrogalvanized steel sheets.
GALVATECH'89 - The Iron and Steel Institute of JAPAN - 1989 - pp. 338-344.
- /30/ VRABLE J.B.
Effect of forming deformation on corrosion test performance of electroplated zinc and iron - zinc alloy coatings for automotive sheet.
Society of Automotive Engineers - 1987 - Vol. 5 - pp. 1067-1074.
- /31/ IKE H.
Fundamental mechanisms of galling and other surface damage caused by sliding and / or plastic deformation.
Advanced Technology of Plasticity - 1984 - Vol. 1 - pp. 180-185.

- /32/ SHAFFER S.J. - MORRIS J.W. Jr. - WENK H.R.
Textural characterization and its applications on zinc electrogalvanized steels.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance - The MMMS Edition - 1990 - pp. 129-140.
- /33/ VLAD C.M.
Texture and corrosion resistance of metallic coatings.
Directional Properties of Materials - DGM Editor - 1988 - pp. 199-212.
- /34/ KAMEI K. - HINOTANI S.
Epitaxial growth of zinc alloy electrodeposits on steel sheets.
Sumitomo Metals - Avril 1990 - Vol. 42 - n° 2 - pp. 13-22.
- /35/ TOMOV I. - CVETKOVA Chr. - VELINOV V. - RIESENKAMPF A. - PAWLIK B.
Factors influencing the preferal orientations in zinc coatings electrodeposited from chloride baths.
Journal of Applied Electrochemistry - 1989 - Vol. 19 - n° 3 - pp. 377-382.
- /36/ GRONOSTAJSKI J. - ALI W.J. - GHATTAS M.S.
Effects of deformation on the damage to the coatings of sheet steels.
Journal of Materials Processing Technology - Janv. 1990 - Vol. 23 - pp. 321-332.
- /37/ RANGARAJAN V. - MATLOCK D.K. - KRAUSS G.
The effects of coating properties on the frictionnal response of zinc - coated sheet steels.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance, The MMMS Edition - 1990 - pp. 263-280.
- /38/ BUNGE H.J. - ESLING C.
Quantitative texture analysis.
DGM Metallurgy information, New-York - 1982.
- /39/ BUNGE H.J.
Texture analysis in material science. Mathematical method.
Butterworth, London - 1983.
- /40/ HUMBERT M.
Evaluations de certaines erreurs dues à la méthode tridimensionnelle d'analyse des textures.
Thèse de doctorat - 1976.
- /41/ PARNIERE R.
Détermination de la texture des tôles minces. Tracé automatique des figures de pôles complètes en réflexion et transmission.
IRSID - 1973.
- /42/ CULLITY B.D.
Elements of X-ray diffraction.
Addison Wesley - 3ème édition - 1967 - pp. 10-16.
- /43/ CULLITY B.D.
Elements of X-ray diffraction.
Addison Wesley - 3ème édition - 1967 - pp. 458-485.
- /44/ SAGYAMA - KAWABE - WATANABE.
Effects of electrolysis and bath conditions on the surface roughness, morphology and crystal orientation of zinc electrodeposit. (Résumé).
Tetsu-to-Hagane. - 1990 - Vol. 8 - n° 76.
- /45/ BARKEY D.P. - MULLER R.H. - TOBIAS Ch.W.
Roughness development in metal electrodeposition. 1 : Experimental Results.
J. Electrochemical Society - 1989 - Vol. 8 - n° 136 - pp. 2199-2207.
- /46/ BARKEY D.P. - MULLER R.H. - TOBIAS Ch.W.
Roughness development in metal electrodeposition. 2 : Stability Theory.
J. Electrochemical Society - 1989 - Vol. 8 - n° 136 - pp. 2207-2214.
- /47/ ROBERTS T.R. - GUZZETTA F.H. - LIN R.Y.
Morphology of right rate electrozinc.
Plating and surface finishing - 1988 - Vol. 9 - n° 75 - pp. 53-58.

- /48/ AULT A.R. - FRAZER E.J.
Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solution.
Journal of applied electrochemistry - 1988 - n° 18 - pp. 583-589.
- /49/ JORNE J. - LIU Y.J. - YEE K.E.
Suppression of dendrites and roughness during electrodeposition by impinging flow.
Electrochemical science and technology - 1987 - Vol. 6 - n° 134 - pp. 1399-1402.
- /50/ JIRICNY V. - CHOI H. - EVANS I.W.
Zinc electrodeposited morphology under conditions of fluctuating current density.
Journal of applied electrochemistry - 1987 - Vol. 1 - n° 17 - pp. 91-103.
- /51/ SCHWARZER R.A. - WEILAND H.
Electron diffraction polefigure measurements.
Experimental techniques of texture analysis - H.J. Bunge Editor - DGM - 1986 - pp. 301-313.
- /52/ WAGNER F. - DAHMS M.
Détermination of complete O.D.F.s with an optimized positivity method.
Advances and applications of quantitative texture analysis - Bunge and Esling Editors - DGM - 1991 - pp. 101-108.
- /53/ CIZEWSKI A. - MELMED A.J.
Epitaxy of metals on substrates : the contribution of field electron emission microscopy.
Progress in surface science - 1990 - vol. 32 - pp. 173-210.
- /54/ BOZORTH R.M.
The orientations of crystal in electrodeposited metals.
Orientations of crystal in metal films. Reported in part at the Washington meeting of the American Physical Society. - April 25, 1924.
- /55/ FINCH G.I. - WILMAN H. - YANG L.
Crystal growth at the cathode.
- /56/ PANGAROV N.A.
On the crystal orientations on electrodeposited metals.
Electrochimica Acta. - 1964 - Vol. 9 - pp. 721-726 - Pergamon press Ltd.
- /57/ VANCON D. - HERVY L. - ALLELY C.
Avancement des travaux électrodeposition du zinc.
Fiche de recherche : PPR 13 - I.R.SID. St Germain - 1990.
- /58/ VANCON D. - HERVY L.
Germination du zinc en milieu chlorure. Note intermédiaire n° 3.
Fiche de recherche : PPR 13 - I.R.SID. St Germain - 1991.
- /59/ VANCON D.
Techniques électrochimiques transitoires appliquées à l'étude des mécanismes de nucléation et de croissance des dépôts électrolytiques : revue bibliographique.
I.R.SID. St Germain - 91/349 - 1991.
- /60/ CAILLET D.
Etude des dépôts électrolytiques de zinc sur des tôles d'acier.
Rapport de DEA - 1989
- /61/ REDDY A.K.N.
Preferred orientations in nickel electrodeposits.
Journal electro analytical chemistry - 1963 - Vol. 6 - pp. 141-163.
- /62/ AMBLARD J. - FROMENT M. - SPYRELLIS M.
Origine des textures dans les dépôts électrolytiques de nickel.
Surface Technology - 1977 - Vol. 5 - pp. 205-234.
- /63/ FINCH G.I. - SUN. CH.
An electron-diffraction study on the structure of electrodeposited metals.
Trans. Faraday Soc. - 1936 - n° 32 - pp. 852-863.
- /64/ YOSHIDA K. - TAKECHI H.
The effect of texture on properties of materials.
Proceedings of ICOTOM 6, Tokyo - pp. 539-553.

- /65/ HUMBERT M.
Un nouveau modèle de transformation de texture avec sélection des variantes : application à la transformation martensitique.
Thèse de Doctorat ès Sciences - 1987.
- /66/ PEYRAC C. - QUENNEVAT C.
Observation en coupe d'échantillons électrozingués en provenance de SOLLAC LEDEPP.
Compte rendu d'essai, I.R.SID. - 1989.
- /67/ DAHMS M.
Determination of Complete ODF Using the Positivity Method.
Quantitative Texture Analysis, course of advanced instruction, Clausthal - Zellerfeld - 1989.
- /68/ MEULEMAN D.J. - DWYER T.E.
Die materials and treatments with electrogalvanized steels.
Society of automotive engineers - 1988 - n°369 - pp. 61-69.
- /69/ SATOH N.
Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet.
Surface and coatings technology - 1987 - Vol.. 2 - n°30 - pp. 171-181.
- /70/ DEITS S.A. - MATLOCK D.K.
Formability of coated sheet steels : an analysis of surface damage mechanisms.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance, The MMMS Edition 1990 - pp. 297-317.
- /71/ LINDSAY J.H. - PALUCH R.F. - NINE H.D. - MILLER V.R. - O'KEEFE T.J.
The interactions between electrogalvanized zinc deposit structure and the forming properties of sheet steel.
Plating and surface finishing - 1989 - Vol. 76 - n°3 - pp. 62-69.
- /72/ PAK S.W. - MESHII M.
Analysis of cracking behavior of electrogalvanized coatings.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance, The MMMS Edition 1990 - pp. 233-242.
- /73/ ALLAÏLI A. - MARCHAND J.L. - MULLER D.
Simulation de l'essai jovignot par éléments finis. Application à une tôle électrozinguée.
Rapport interne SOLLAC. - 1990.
- /74/ PAK S.W. - MESHII M.
Structure-Mechanical Property Relation in Zinc Electrogalvanized Coatings.
Zinc - Based Steel Coatings Systems Metallurgy and Performance, The MMMS Edition 1990 - pp. 357-369.
- /75/ RONSARD
Communication orale - Commission emboutissage - 21 Mars 1990.
- /76/ VENUMIERES M.
Communication orale - Commission emboutissage - 21 Mars 1990.
- /77/ RANGARAJAN V. - GIALLOURAKIS N. M. - MATLOCK D. K. - KRAUSS G.
The effect of texture and microstructure on deformation of zinc coatings.
J. Mater. Shaping Technology - 1989 - n° 6 - pp. 217-227.
- /78/ FRANCOIS D. - PINEAU A. - ZAOUÏ A.
Comportement mécanique des matériaux.
Editions Hermès, Paris - 1991 - vol. 1.