

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

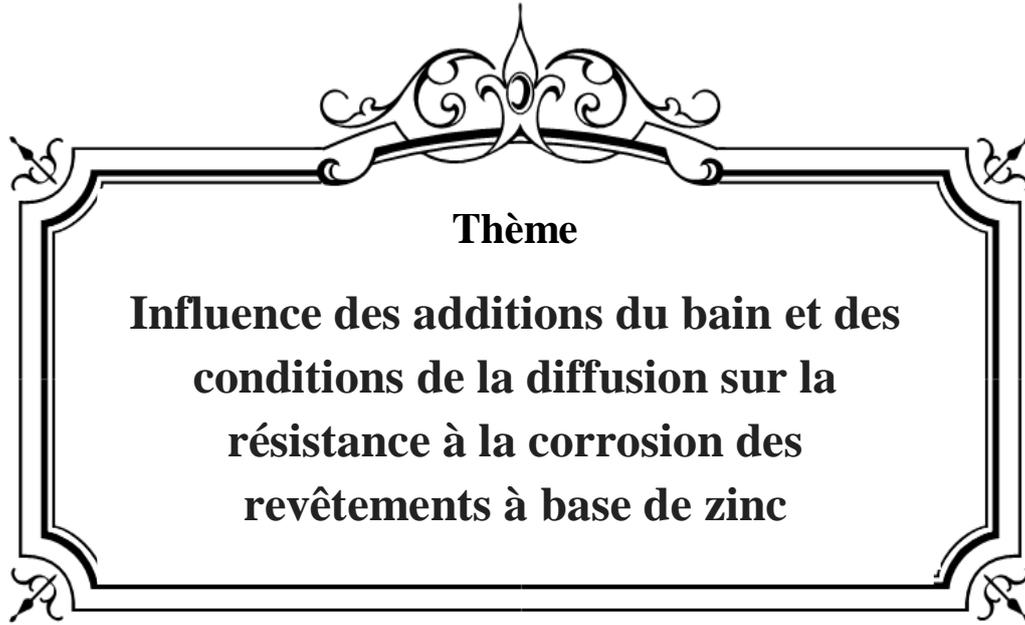


وزارة التعليم العالي
والبحرث العلمي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département de Métallurgie

**Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Métallurgie**



Proposé et dirigé par :
Mr. K. ABADLI

Réalisé par :
Mr. Abderrahmane TEBANI

Juin 2013

Ecole Nationale Polytechnique, Hacén Badi, B.P, El-Harrach, 16200 Alger
Tél: 021.52.53.01-03, Fax: 021.52.29.73, www.enp.edu.dz.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة يتمحور حول تحديد تأثير العوامل الفيزيوكيميائية على نوعية طبقة غطاء سبائك الزنك الموضوع على عينة من الفولاذ من جهة وإجراء مقارنة بين سرعة تآكل الفولاذ المحمي بطبقة من سبائك الزنك و الفولاذ المغطى زنكيا من جهة أخرى. لذلك قمنا بدراسة عينات مغطاة زنكيا باستعمال المجهر الضوئي وجهاز قياس القساوة. هذه الدراسة أثبتت أن سمك طبقة الزنك وقساوته تتأثر بتغير العوامل الفيزيوكيميائية (درجة حرارة حوض الزنك السائل). كذلك أثبتت الدراسة الإلكترود كيميائية أن سرعة تآكل غطاء سبائك الزنك أقل من سرعة تآكل الغطاء الزنكي العادي.

الكلمات الدلالية

غلفنة الغمس الساخن، التآكل، الفولاذ.

Résumé

L'objectif de ce travail s'articule d'une part, sur les effets des paramètres physico-chimiques sur la qualité du revêtement de galvanisation par immersion à chaud d'alliage Zn-5% Al, réalisé sur un acier de construction faiblement allié E36, et d'autre part sur la comparaison de la résistance à la corrosion de ce revêtement vis-à-vis celui du revêtement du zinc.

L'étude des revêtements réalisés par micrographie optique et essai de microdureté, montre que l'épaisseur et la dureté du revêtement augmentent avec l'évolution de la température du bain de galvanisation. Les essais électrochimiques montrent que la vitesse de corrosion de revêtements en alliage Zn-5% Al est plus petite que celle de revêtement par le zinc.

Mots clés

Acier de construction, galvanisation par immersion à chaud, corrosion atmosphérique,

Abstract

The objective of this work is based on the one hand, the effects of physicochemical parameters on the quality of the hot-dip galvanized coating of Zn-5% Al, produced on a structural steel micro-alloyed E 36 , and secondly on the corrosion resistance of this coating vis-à-vis that of the zinc coating.

The study of the coatings produced by optical micrograph and micro-hardness test, shows that the thickness and hardness of the coating increase with change in parameter (temperature). And the electrochemical tests show that the corrosion rate of Zn-alloy coatings 5% Al is smaller than that of the zinc coating.

Key words

Structural Steel, hot-dip galvanization, atmospheric corrosion.

REMERCIEMENT

Je rends grâce à Dieu ALLAH de m'avoir donné le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier, tous particulièrement mon encadreur Mr. ABADLI Kamel, pour son dévouement, ses conseils, son soutien moral, ces encouragements durant les moments difficiles et surtout dans la partie expérimentale, et pour toute l'attention qu'il m'a porté

Je remercie Mr. S. SALHI d'avoir accepté de présider le jury de notre thèse.

Je remercie Mr. M.E. DJEGHLAL et Mr. M. BOUABDELLAH d'avoir accepté de juger mon travail.

Je n'oublie pas de remercier les enseignants de l'école nationale polytechnique, en particulier ceux du département de métallurgie, pour m'avoir offert un agréable cadre de formation.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mon ange : ma très chère mère, qui sans Dieu et elle, je ne serai jamais arrivé à ce stade*
- *Mon cher PAPA.*
- *Ma sœur.*
- *Tous mes cousins et cousines*
- *Tous mes amis*
- *A tous ceux que j'aime et qui m'aiment, où qu'ils soient.*

Liste des Figures

Chapitre I. Corrosion atmosphérique des aciers de construction

Figure I. 1. Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone	4
Figure I. 2. . Microstructure des échantillons de l'acier :(a) X42 et (b) X52	6
Figure I. 3. . Coupe dans le sens longitudinal de la microstructure des échantillons de l'acier X60 :(a) dans l'état AR, (b) dans l'état HT	7
Figure I. 4. Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères	9
Figure I. 5. . Abaque de corrélation entre la teneur en eau de l'air, la température et le taux d'humidité relative	11
Figure I. 6. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte	11
Figure I. 7. Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier	14

Chapitre II. Galvanisation par immersion à chaud

Figure II. 1. Revêtement de zinc endommagé	19
Figure II. 2. Effet conjoint du silicium et du phosphore	21
Figure II. 3. Effet de silicium sur la structure des revêtements galvanisés	22
Figure II. 4. Processus de galvanisation.....	23
Figure II. 5. Diagramme de phase binaire Fe-Zn.....	27
Figure II. 6. Domaine riche en zinc du diagramme de phases binaires Fe-Zn.....	27
Figure II. 7. Diagramme d'équilibre Al-Zn.....	29
Figure II. 8. Diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn.....	29
Figure II. 9. Microstructure du revêtement Zn-5%Al.....	30
Figure II. 10. Succession des composés intermétalliques en galvanisation à chaud ...	31
Figure II. 11. Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn	32
Figure II. 12. La microstructure du revêtement du Galfan.....	33
Figure II. 13. Schéma de la solidification du revêtement de Galfan	33
Figure II. 14. Microstructure du revêtement du Galvalume.....	34
Figure II. 15. Schéma de la solidification du Galvalume ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$).....	35
Figure II. 16. Illustration schématique de l'action sacrificielle du revêtement de galvanisation.....	35
Figure II. 17. appareil de quadrillage	36
Figure II. 18. Comparatif du comportement aux blessures entre la galvanisation et les autres protections.....	36

Chapitre III. Procédure expérimental

Figure III. 1. La microstructure de l'acier E 36.....	39
Figure III. 2. Éprouvette galvanisée.....	39
Figure III. 3. Déroulement de préparation de surface.....	41
Figure III. 4. Four de galvanisation	42

Figure III. 5. Creuset de four de galvanisation	42
Figure III. 6. Microscope optique de département de métallurgie.	44
Figure III. 7. Le logiciel ImageJ2 utilisé.....	44
Figure III. 8. Principe de l'essai de dureté Vickers.....	45
Figure III. 9. Schéma d'une cellule atmosphérique pour mesures électrochimiques ..	45
Figure III. 10. Cellule typique de polarisation électrochimique.....	46

Chapitre IV. Résultats et discussion

Figure IV. 1. Structure du revêtement de galvanisation ordinaire.....	47
Figure IV. 2. <i>Structure de revêtement de galvanisation classique Pendant 3 min.</i>	49
Figure IV. 3. <i>L'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction de la température du bain.</i>	50
Figure IV. 4. L'évolution de la microdureté des revêtements en Zn en fonction de température du bain.....	50
Figure IV. 5. L'évolution de la dureté des revêtements de Zn en fonction de température du bain.....	51
Figure IV. 6. <i>Structure du revêtement de galvanisation d'alliage Zn-5% Al.</i>	51
Figure IV. 7. Structure de revêtement de galfan Pendant 3 min.....	51
Figure IV. 8. L'évolution de l'épaisseur du revêtement de galfan en fonction de la température du bain.	53
Figure IV. 9. L'évolution de la microdureté des revêtements en Zn-5% Al en fonction de température du bain.....	54
Figure IV. 10. L'évolution de la dureté des revêtements en Zn-5% Al en fonction de température du bain.....	55
Figure IV. 11. <i>Comparaison de la cinétique de croissance des couches des revêtements de zinc et de Galfan.</i>	56
Figure IV. 12. Comparaison des microduretés des revêtements de zinc et de Galfan.	56
Figure IV. 13. <i>Comparaison des duretés des revêtements de zinc et de Galfan.</i>	56
Figure IV. 14. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn à l'état initial.....	58
Figure IV. 15. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn-6%Al à l'état initial	58
Figure IV. 16. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn exposé pendant 7 jours....	59
Figure IV. 17. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn-6%Al exposé pendant 7 jours.	59
Figure IV. 18. image de la piece galvanisée de Zinc x200.....	59
Figure IV. 19. image de la piece galvanisée de Zinc x500.....	60
Figure IV. 20. image de la pièce galvanisée de Zn-5% Al x200.....	60
Figure IV. 21. image de la piece galvanisée de Zn-5% Al x500.....	61
Figure IV. 22. Courbe de polarisation du revêtement de Zinc dans une solution d'eau de mer à 25°C.....	61

Liste des Tableaux

Chapitre I. Corrosion atmosphérique des aciers de construction

Tableau I. 1. Règles générales de désignation des aciers	2
Tableau I. 2. La composition chimique (%) des aciers HSLA.....	6
Tableau I. 3. Les propriétés mécaniques des aciers HSLA	7
Tableau I. 4. Corrosivité de l'atmosphère selon la norme NF EN ISO 12500 en fonction des vitesses de corrosion.....	9

Chapitre II. Galvanisation par immersion à chaud dans un bain d'alliage de zinc

Tableau II. 1. Les principales normes et ses objets pour la galvanisation à chaud....	20
Tableau II. 2. Classification des aciers selon les teneurs de Si et de P.....	20
Tableau II. 3. Présentation d'une fiche de contrôle de préparation de surface.....	26
Tableau II. 4. Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn	28
Tableau II. 5. Échelle des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode à hydrogène...34	
Tableau II. 6. Durée d'immersion et produits de corrosion	37

Chapitre III. Procédure expérimental

Tableau III. 1. Composition chimique de l'acier E 36.....	38
Tableau III. 2. Caractéristiques mécaniques de l'acier E 36.....	38
Tableau III. 3. Composition chimique du bain de galvanisation.....	42
Tableau III. 4. Composition chimique du bain de galfan	
Tableau III. 5. Combinaison de différents paramètres étudiés.....	43

Chapitre IV. Résultats et discussion

Tableau IV. 1. Dureté des phases de la couche de zinc.....	55
--	----

SOMMAIRE

Introduction générale	1
I. Corrosion atmosphérique des aciers de construction	
I.1. Aciers de construction.....	1
I.1.1. Classification et désignation normalisée.....	1
A. Classification des aciers de construction.....	1
B. Désignation symbolique normalisée.....	1
I.1.2. Constitution des aciers de construction.....	3
A. Diagramme Fer-Carbone.....	4
B. Influence des éléments.....	4
I.1.3. Aciers de construction d'usage général.....	5
I.1.4. Aciers de construction pour traitements thermiques.....	5
I.1.5. Aciers à haute limite élastiques(HSLA).....	5
I.2. Corrosion atmosphérique des aciers	7
I.2.1. Classifications des atmosphères.....	7
I.2.1.1. Rurale	7
I.2.1.2. Industrielle	7
I.2.1.3. Marine	7
I.2.2. Influence de différents facteurs.....	11
I.2.2.1. Taux d'humidité.....	11
I.2.2.2. temps de mouillage (<i>time of wetness</i>)	12
I.2.2.3. Composition de l'électrolyte de surface.....	12
I.2.2.4. Température.....	13
I.2.3. Mécanisme de la corrosion atmosphérique des aciers.....	13
I.2.4. Méthodes de suivi de la corrosion atmosphérique	15
I.2.4.1. Méthodes de terrain.....	15
I.2.4.2. Méthodes de laboratoire	15
II. Galvanisation par immersion à chaud dans un bain d'alliage de zinc	
II.1. Préparation de surface.....	16
II.1.1. Dégraissage.....	16
II.1.2. rinçage après dégraissage	16
II.1.3. Décapage	16
II.1.4. Rinçage après décapage.....	17
II.1.5. Fluxage	17

II.1.6. Séchage et préchauffage	17
II.2. procede de galvanisation.....	18
A. Introduction	18
B. Principe et objectifs de la galvanisation.....	18
C.Normalisation et classification des aciers de galvanisation.....	20
D. Influence de la composition chimique de l'acier	21
E. Immersion dans le bain de galvanisation	23
II.3. parametre de la galvanisation.....	23
II.3.1. composition du bain de galvanisation	23
II.3.2. Température du bain de galvanisation	24
II.3.3. Durée d'immersion.....	24
II.3.4. La vitesse d'immersion et de retrait	24
II.3.5. Condition de refroidissement.....	25
II. 3.6. La vitesse de retrait	25
II.4. Les sous produits du bain de galvanisation.....	25
II.5. Contrôle et analyse des bains de préparation de surfaces	26
II.6. Structure et caractéristiques de revêtement de Zinc	27
II.6.1. Diagramme de phase binaire Fer-Zinc	29
II.6.2. Diagramme Zn-Al	29
II.6.3. Diagramme Fe-Zn-Al.....	29
II.7. Types d'alliages de galvanisation.....	30
II.7.1. Faible addition d'Al (<1% Al)	30
II.7.2. Galfan (5% Al)	30
II.7.3. Galvalume (55% Al).....	30
II.8. mécanisme de formation des alliages Fer-Zinc.....	31
II.9. Caractéristique de la protection.....	34
II.10. les proprietes de revêtement de Zinc	35
II.11. Contrôle des revetements	33
III. Procédure expérimentale	
III.1. Matériau étudié	38
III.1.1. Composition chimique de l'acier.....	38
III.1.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier :	38
III.1.3. Structure micrographique de l'acier :	38
III.1.4. Préparation des échantillons	40

III.2. Techniques expérimentales.....	39
II.2.1. Préparation de surface	39
II.2.1.1. Les bains de préparation de surface	41
II.2.1.2. Traitement de galvanisation	42
III.3. Analyse des revêtements	43
III.3.1. Analyse de l'aspect	43
III.3.2. Analyse micrographique	43
III.3.3. Mesure de l'épaisseur de revêtement	44
III.4. Mesure de la dureté	44
III.5. Étude de la résistance à de corrosion	45
III.5.1. Réalisation des essais	46
IV. Résultats et discussion	
IV.1. Galvanisation classique	47
IV.1.1. Structure micrographique du revêtement de zinc	47
IV.1.2. Influence de la température du bain de galvanisation	48
IV.1.3. Effet sur l'épaisseur.....	50
IV.1.4. Effet des conditions de galvanisation sur la microdureté du revêtement	50
IV.1.5. Effet des conditions de galvanisation sur la dureté du revêtement.....	51
IV.2. revêtements en alliage Zn-5% Al.....	51
IV.2.1. Structure micrographique du revêtement de Zn-5% Al.....	51
IV.2.2. Influence de la température du bain de Zn-5% Al	52
IV.2.3. Effets sur l'épaisseur.....	52
IV.2.4. Effet sur la microdureté du revêtement	54
IV.2.5. Effet des conditions de galvanisation sur la dureté du revêtement.....	55
IV.4. Comparaison des revêtements en Zinc et en Galfan	55
IV.4.1.Structures des revetemens	56
IV.4.2.epaisseur des revetements	56
IV.4.3. Microdureté des revetements	57
IV4.4. Dureté des revêtements	57
IV.4.5. Résistance à la corrosion.....	57
IV.5.Interpretations	63
IV.5.1. la composition chimique de l'acier.....	63
IV.5.2. La structure des revêtements.....	63
IV.5.3. Effets des conditions de galvanisation sur l'épaisseur	63
IV.5.4. La dureté des revêtements.....	63

IV.5.5. Résistance à la corrosion.....	64
Conclusion générale.....	65

Introduction générale

Les aciers de construction occupent une place importante dans tous les secteurs industriels. Ils sont destinés, entre autre, à la fabrication des installations de transport et de stockage des produits pétroliers, gaz naturel. La dégradation par corrosion de ses structures causée par le milieu dans lequel elles sont exposées, pose de sérieux problèmes sur le plan économique, technologique et sécuritaire. Plusieurs solutions peuvent être adaptées telles que : le choix des matériaux, le contrôle des facteurs de fonctionnement et la protection des surfaces.

Dans ces dernières années l'utilisation des matériaux revêtus, est en constante augmentation en raison de leurs bonnes propriétés physique, chimique, et mécanique (frottement, usure... etc.). Parmi les techniques de revêtement utilisés en vue de renforcer les surfaces de matériaux contre la dégradation chimique se trouvent, la déposition par voie thermique de zinc et ces alliages, qui s'appelle galvanisation à chaud qui s'effectue généralement par immersion dans un bain de zinc, à une température voisine de 460°C. Mais ce procédé nécessite une maîtrise sérieuse des différents facteurs qui ont une influence sur la qualité des dépôts tels que : la composition des bains, la température et la durée de séjours dans les bains. Le revêtement de zinc joue un rôle important dans la lutte contre la corrosion provoquée par les environnements industriels et urbains.

Les revêtements de zinc ont montré leur limite dans des milieux de corrosion très actifs, ce qui a poussé les chercheurs et les industriels a s'intéresser a des revêtements en alliages Zn-Al et Zn-Al-Mg. Actuellement des revêtements en alliage Zn 5%Al et Zn 55%Al sont utilisés dans l'industrie automobile.

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés, d'une part à l'optimisation des paramètres de revêtement en alliage Zn5%Al et d'autre part à la tenue de ses revêtement dans un milieu corrosif. Le présent mémoire est organisé selon le plan suivant :

- **la première partie : étude bibliographique**

Nous présentons une étude bibliographique dans laquelle le premier chapitre est consacré à la corrosion atmosphérique des aciers de construction. Le deuxième chapitre est axé sur certains aspects de la galvanisation par le zinc et les alliages zinc-aluminium, les étapes nécessaires de galvanisation et l'influence de différents facteurs.

- **la deuxième partie : étude expérimentale**

Cette partie comprend deux chapitres :

Le chapitre trois présente la procédure expérimentale et les moyens utilisés pour réaliser nos travaux. Le quatrième chapitre comprend les résultats obtenus et leurs interprétations.

Une conclusion finale récapitulera l'ensemble du travail.

Chapitre I
Corrosion
atmosphérique
des aciers de
construction

Les aciers de construction sont utilisés, pratiquement, dans tous les domaines de l'industrie sous forme de produits plats, de produits longs ou de composants. Parmi ces domaines, les industries automobiles, la chaudronnerie et l'industrie pétrolière sont les plus consommatrices. Les produits en aciers de construction, sont soumis, au cours de leur fonctionnement, à l'attaque de la corrosion qui conduit à leur dégradation et à la limitation de leur durée de vie. La corrosion atmosphérique est certainement la plus néfaste si on considère le volume utilisé et la diversité des produits exposés.

I. Aciers de construction

Les aciers de construction sont essentiellement des alliages fer-carbone dans lesquels certains éléments peuvent être ajoutés pour améliorer les propriétés mécaniques ou la résistance à la corrosion.

I.1. Classification et désignation normalisée

A. Classification des aciers de construction

Les aciers de construction sont classés en trois groupes selon leurs propriétés et leurs domaines d'utilisation :

- Aciers de construction d'usage général
- Aciers de construction a traitement thermique qui se divisent en sous groupes selon le type de traitement (dans la masse, nitruration et cémentation) et selon leur composition chimiques (non alliés et alliés).
- Aciers à haute limite élastique HSLA.

B. Désignation symbolique normalisée

- **Désignation des aciers de construction**

Les aciers de construction sont désignés, à partir de leur emploi et de leurs caractéristiques mécaniques selon les principes définis par la norme NF EN 10027-1 ; ils sont numérotés selon le système décrit par la norme NF EN 10027-2. Le nouveau système de désignation des aciers (applicable depuis 1992) qui donne le principe des règles de désignation selon les dispositions européennes récentes [application de la NF EN 10027 et documents complémentaires de l'ECISS (European Committee for Iron and Steel Standardization)]. Pour une bonne compréhension de ces appellations nouvelles, la lecture préalable du chapitre de la référence [1] est donc recommandée.

Dans la pratique, ces nouvelles désignations sont introduites au fur et à mesure des mises à jour ou révisions des normes européennes et françaises [1].

Tableau I. 1. Règles générales de désignation des aciers [1].

Type d'acier	Désignation acier actuelle	Désignation selon anciennes normes (*) correspondantes
Acier de construction non allié ou faiblement allié	S 235 JR (selon NF EN 10025)	E 24-2 (selon NF A 35-501) (*)
	<p style="text-align: center;">S 235</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre : S (Structural steel : acier de construction), suivie du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm^2 : 235.</p> <p style="text-align: center;">JR</p> <p>Symboles additionnels, avec J : niveau de résilience de 27 J et R = + 20 °C (Room température).</p>	<p style="text-align: center;">E 24</p> <p>Nuance, avec la lettre : E (limite d'élasticité), suivie du niveau minimal d'élasticité garanti en Kgf/mm^2 : 24 (soit 235 N/mm^2).</p> <p style="text-align: center;">2</p> <p>Qualité : 2 signifiant 3,5 daJ/cm² (27 J) à + 20 °C (par le passé dit aussi à l'ambiante).</p>

	S 355 K 2 G 3 (selon NF EN 10025)	E 36-4 (selon NF A 35-501) (*)
	<p>S 355</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre : S (structural steel : acier de construction), suivi du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm² : 355.</p> <p>K 2 G 3</p> <p>Symboles additionnels, avec K : niveau de résilience de 40 J et 2 = à -20 °C, G 3 = à l'état normalisé ou équivalent.</p>	<p>E 36</p> <p>Nuance, avec la lettre : E (limite d'élasticité), suivie du niveau minimal d'élasticité garanti en Kgf/mm² : 36 (soit 355 N/mm²).</p> <p>4</p> <p>Qualité, 4 signifiant 5 daJ/cm² (40 J) à -20 °C, à l'état normalisé ou équivalent.</p>
Acier de construction mécanique non allié ou faiblement allié	E 295 (selon NF EN 10025)	A 50-2 (selon NF A 35-501) (*)
	<p>E 295 A 50</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre E (acier de construction métallique), suivi du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm² : 295.</p> <p>Néant 2</p> <p>Symboles additionnels ici inexistant car seule nuance de son niveau dans la norme du produit.</p>	<p>A 50</p> <p>Nuance, avec la lettre : A (comme acier), suivie du niveau minimal de résistance garanti en Kgf/mm² : 50 (soit 490 N/mm²).</p> <p>2</p> <p>Qualité, signifiant niveau de qualité 2 malgré l'existence d'un unique niveau pour cette nuance.</p>
Acier à résistance améliorée à la corrosion atmosphérique	S 235 J 2 W (selon NF EN 10155)	E 24 W 4 (selon NF A 35-502)
	<p>S 235</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre : S (structural steel), suivi du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm² : 235.</p> <p>J 2 W</p> <p>Symboles additionnels, avec J : niveau de résilience de 27 J et 2 = à -20 °C ainsi que W = résistance améliorée à la corrosion atmosphérique.</p>	<p>E 24</p> <p>Nuance, avec la lettre : E (limite d'élasticité garanti en Kgf/mm² : 24 (soit 235 N/mm²).</p> <p>W 4</p> <p>Qualité. W signifiant résistance améliorée à la corrosion atmosphérique, et 4, niveau de qualité de 3,5 daJ/cm² à -20 °C.</p>
Acier de construction à grains fins, soudable	S 355 NL (selon NF EN 10113)	E 355 FP (selon NF A 36-201)
	<p>S 355</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre : S (structural steel : acier de construction), suivi du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm² : 355.</p> <p>NL</p> <p>Symboles additionnels, avec N = état normalisé ou laminage normalisant et L = pour basse température.</p>	<p>E 355</p> <p>Nuance, avec la lettre : E (limite d'élasticité), suivie du niveau minimal d'élasticité garanti en N/mm² : 355.</p> <p>FP</p> <p>Qualité, FP = niveau de qualité pour utilisation basse température.</p>
Acier non allié, soudable, à grains fins pour appareils à pression	P 355 NL 1 (selon NF EN 10028)	A 510 FP (selon NF A 36-207)
	<p>P 355</p> <p>Symboles principaux, avec la lettre : P (pressure steel : acier pour appareil à pression), suivi du niveau minimal de limite d'élasticité garanti en N/mm² : 355.</p> <p>N L 1</p> <p>Symboles additionnels, avec N = état normalisé ou laminage normalisant et L = pour basse température ; 1 = niveau de qualité.</p>	<p>A 510</p> <p>Nuance, avec la lettre : A (comme acier) suivie du niveau minimal de résistance garanti en N/mm² : 510.</p> <p>FP</p> <p>Qualité, FP = niveau de qualité pour utilisation basse température.</p>

I.2. Constitution des aciers de construction

A. Diagramme Fer-carbone

La partie du diagramme correspondante au domaine des aciers est située à gauche du point E, qui correspond aux alliages fer-carbone de concentration en carbone limitée à 1.9 % en poids (**Figure 1**). Les aciers de constructions sont des alliages hypoeutectoides. Ils sont ferrito-perlitiques avec des fractions de perlite déterminées par la composition « taux de carbone et éléments carburigènes présents » [2].

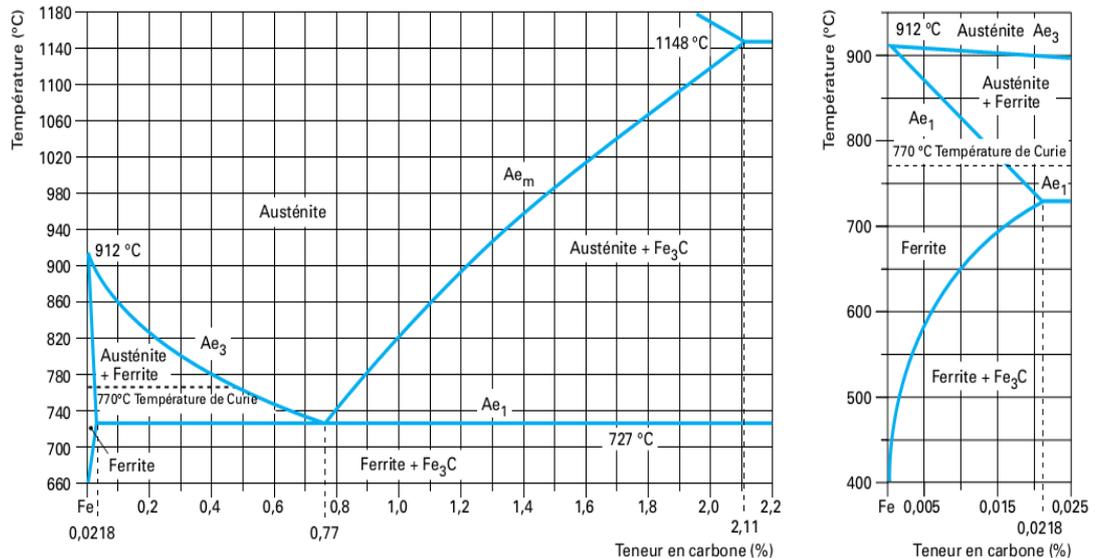


Figure I. 1. Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone [2].

B. Influence des éléments

- **Carbone(C)**

Dans les aciers, le carbone intervient pour modifier les conditions des transformations allotropiques du fer, pour former des solutions solides d'insertion (austénite et ferrite) et la précipitation d'un carbure (la cémentite). Ces modifications sont à l'origine des transformations perlitiques, bainitique et martensitique. Sur le plan mécanique, le carbone améliore la ténacité de l'acier [3].

- **Manganèse(Mn)**

Le manganèse, élément gammagène, stabilise l'austénite et favorise la formation de la perlite. Participant à la désoxydation en cours d'élaboration, il fixe en outre le soufre sous forme de sulfures et permet le forgeage et le laminage du métal à chaud. La proportion de Mn qui subsiste en solution solide joue plusieurs rôles : durcissement par effet de solution solide et affinement de la structure (et donc durcissement). Il permet au fer de conserver sa capacité au soudage [3].

- **Silicium(Si)**

Il est nécessaire à la désoxydation en cours d'élaboration. De ce fait, une certaine proportion est fixée sous forme d'oxydes dans les inclusions, la part non oxydée (et donc en solution solide) participe au durcissement [3].

- **Azote (N)**

Les aciers étant généralement élaborés en présence d'air contiennent une faible proportion d'azote résiduel, actuellement celle-ci peut varier de 0.002 à 0.008% environ, en présence d'Aluminium en solution solide, l'azote forme des précipités très fins de nitrures d'Aluminium. Ces précipités permettent de réduire le grossissement des grains au cours d'un réchauffage (à $T < 1000^\circ\text{C}$) et facilitent donc l'obtention finale de grains fins. Par ailleurs, en solution solide (d'insertion), l'azote durcit la ferrite, diminue sa résistance à la rupture fragile et engendre le processus de vieillissement après écrouissage [3].

- **Soufre (S)**

Impureté résiduelle, cet élément est fixé sous forme de sulfure de manganèse. Les progrès des procédés sidérurgiques ont permis d'abaisser très sensiblement les proportions présentes dans les aciers. Le soufre, abaisse la malléabilité de l'alliage [3].

- **Phosphore (P)**

Impureté résiduelle, cet élément est présent en solution solide de substitution. Il durcit la ferrite et dégrade sa résistance à la rupture fragile [3].

- **Niobium (Nb) et Vanadium (V)**

Ces éléments participent à la formation de carbures et carbonitrides. Ces précipités très fins et bien dispersés dans la ferrite engendrent un durcissement important qui est utilisé pour la fabrication des aciers à haute limite d'élasticité (à teneur en carbone identique le durcissement obtenu est plus important à caractéristiques de résistance identiques. Il est possible de diminuer la teneur en carbone) [3].

Les conditions particulières de mise en solution dans l'austénite (nécessité de porter le métal à haute température, ce qui engendre un grossissement des grains indésirables) et de précipitation (au cours de la transformation de l'austénite en ferrite) imposent le contrôle de la taille des grains qui est généralement réalisé à travers les opérations de laminage (dit alors « thermomécaniques ») et de refroidissement en sortie de laminage. Ces procédures conduisent à un produit prêt à l'emploi qui ne doit plus être soumis à une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ qui lui ferait perdre ses propriétés sans espoir de récupération.

I.3. Aciers de construction d'usage général

Les aciers de construction d'usage général sont des aciers au carbone. Ils contiennent du manganèse et du silicium comme éléments d'élaboration. Leur structure est ferrito-perlitique et ne nécessitent pas de traitements thermiques. Ces aciers sont utilisés sous forme de tôles, de produits long et de profilés dans les domaines de la chaudronnerie et de la charpente.

I.4. Aciers de construction pour traitements thermiques

Les aciers de construction pour traitements thermiques sont classés selon leur composition chimique en deux classes : aciers au carbone et aciers alliés. Les traitements thermiques appliqués sont : trempe et revenus, recuits, cémentation et nitruration. Ils sont utilisés sous forme de tôles, de tubes, de barres pleines pour fabriquer des pièces usinées.

I.5. Aciers à haute limite élastiques (HSLA)

La présence d'éléments en faible quantité tels que le niobium ou le titane permet une fine précipitation de carbonitride à l'origine d'un affinement du grain et un durcissement notable sans affecter la résilience.

Pour les aciers de la gamme HSLA (High Strength Low Alloy), le durcissement obtenu par précipitation et affinement de la taille de grains permet d'atteindre de hauts niveaux de résistance tout en limitant les teneurs en éléments d'alliage. Ceci favorise les propriétés fonctionnelles telles que soudabilité et choix de revêtement. En effet, ces aciers ne présentent ni adoucissement des zones soudées ni grossissement de grains. Ces produits sont particulièrement destinés aux pièces de structure telles que liaisons au sol, pièces de châssis ou de renfort. Ils présentent chacun, pour leur niveau de limite d'élasticité, d'excellentes propriétés de formage à froid et de résistance à la rupture fragile à basse température (à partir du grade 320).

L'ensemble de la gamme des aciers HSLA se caractérise par une bonne tenue en fatigue (bras de suspension, coupelle d'amortisseur) et une bonne résistance au choc (longerons, traverses, renforts). L'allongement des pièces de renfort et des pièces de structure est ainsi rendu possible par leurs caractéristiques mécaniques. La gamme des aciers HSLA est disponible en laminé à chaud et en laminé à froid. Les différents grades sont identifiés par leur niveau de limite d'élasticité. Les nuances HSLA laminées à chaud sont aptes à la galvanisation par trempe de classe 1 selon la norme EN 36503 (Post Galvanisation sur pièces). La composition chimique (%) des aciers HSLA est définie de la manière suivante :

Tableau I. 2. La composition chimique (%) des aciers HSLA [1].

Acier	C max	Mn max	Si max
HSLA 260	0.080	0.50	0.04
HSLA 300	0.080	0.50	0.04
HSLA 340	0.080	0.50	0.04
HSLA 380	0.080	0.90	0.35
HSLA 420	0.140	1.60	0.40
HSLA 320	0.080	0.50	0.03
HSLA 360	0.080	0.60	0.03
HSLA 420	0.080	0.60	0.03
HSLA 460	0.120	1.60	0.40
HSLA 500	0.090	1.50	0.03
HSLA 550	0.090	1.65	0.35

La microstructure de ces aciers, selon leur composition en éléments d'alliages, peut être ferritique, ferrito-perlitique ou bainitique. La structure ferritique de l'acier X42 est présentée dans la (**Figure 2.a**). La microstructure ferrito-perlitique dans l'état brut de livraison (nommé AR) est constituée généralement d'une alternance de rangées de ferrite et de perlite qui sont formées par ségrégation pendant la phase de solidification de l'acier en structure en bande par des grains de ferrite (F) et des rangées de perlite (P) disposées quasi régulièrement. A proximité de ces zones perlitiques on peut trouver de la martensite non-revenue (MNR). La structure ferrito-perlitique est obtenue dans l'acier X52 (**Figure 2.b**).

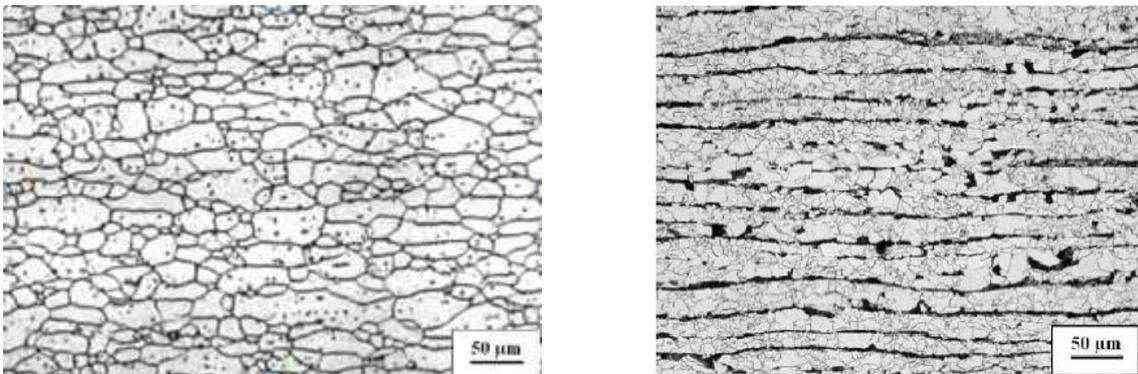


Figure I. 2. Microstructure des échantillons de l'acier (a) X42 et (b) X52[1].

La microstructure de l'acier X60 dans l'état brut après le laminage (AR) et après le traitement thermique (HT) effectué dans le laboratoire est présentée sur la (**Figure 3**). Dans l'état brut, la microstructure est formée par la ferrite (F) et la bainite (B) avec un peu de perlite. F et B sont disposés dans des rangées, comme dans le cas de l'acier X52 (visible sur le grossissement plus faible). La taille de grains ferritiques dans l'acier X60 est environ $8 \mu\text{m}$.

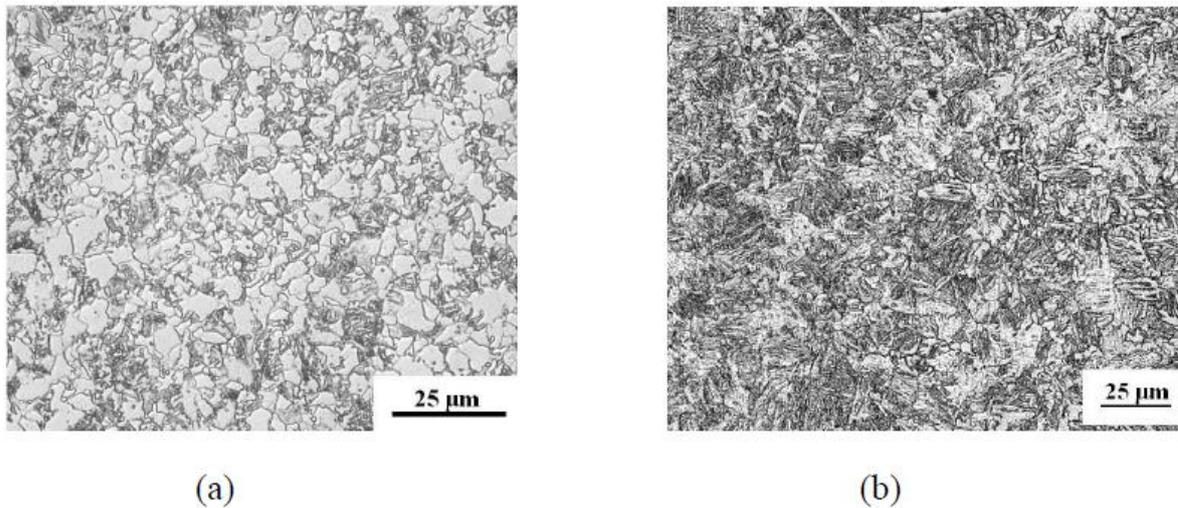


Figure I. 3. Coupe dans le sens longitudinal de la microstructure des échantillons de l'acier X60
(a) dans l'état AR, (b) dans l'état HT [1].

Le traitement thermique (HT) de trempe et revenu a été effectué de la façon suivante : 870°C / 30min / trempe à l'eau + 600 °C / 90 min / refroidissement à l'air. On obtient une microstructure fine de martensite et bainite revenue. Les propriétés mécaniques des aciers HSLA, garantie sur tôle nue selon sens travers de laminage, sont définies dans les limites suivantes :

Tableau I. 3. Les propriétés mécaniques des aciers HSLA [1].

	Re (MPa)	Rm (MPa)	A% L ₀ =80 mm
HSLA 260	260-320	350-410	≥ 28
HSLA 300	300-360	390-450	≥26
HSLA 340	340-400	420-490	≥23
HSLA 380	380-450	460-530	≥20
HSLA 420	420-520	470-590	≥17

I.2. Corrosion atmosphérique des aciers

La corrosion atmosphérique peut être définie par la corrosion des matériaux exposés à l'air et à ses polluants. Les éléments moteurs de la corrosion sont l'oxygène et l'eau, les polluants les plus fréquemment rencontrés sont les chlorures (typique du bord de mer), le dioxyde de soufre SO₂ (typique des zones urbaines et industrielles). Des polluants comme l'hydrogène sulfuré H₂S, l'ammoniaque NH₃ peuvent également se présenter sur certains sites.

La corrosion atmosphérique se développe lorsque les surfaces des matériaux métalliques sont recouvertes d'un film d'eau. Ce film se crée lors des pluies ou lorsqu'une variation de température (refroidissement de l'air dans la nuit par exemple) provoque une condensation de la vapeur d'eau.

Les paramètres affectant la vitesse de corrosion sont : la composition des matériaux, l'épaisseur du film humide et son temps de présence, la température, la composition du film humide (présence de polluants), les produits de corrosion et la présence d'un film passif [4].

I.2.1. Classifications des atmosphères

Puisque la corrosion est affectée par des conditions locales, les atmosphères sont généralement divisées en trois grandes catégories ou secteurs :

- Rurale ; - Industrielle ; - Marine.

D'autres secteurs, tels que les secteurs urbain, arctique, et tropical (humide et sec) peuvent être inclus. Cependant, les principales préoccupations restent les trois catégories mentionnées ci-dessous.

I.2.1.1. Rurale

Les atmosphères rurales sont typiquement les plus bénignes et ne contiennent pas les polluants chimiques forts.

Les atmosphères arides ou tropicales sont des variations spéciales de l'atmosphère rurale. Dans des climats arides il y a peu ou pas de précipitations, mais il peut y a une humidité relative élevée et une condensation occasionnelle. Dans les tropiques, en plus de la température moyenne élevée, le cycle quotidien inclut une humidité relative élevée. Dans des secteurs abrités, le mouillage à partir de condensation peut persister longtemps après lever de soleil. De telles conditions peuvent produire un environnement fortement corrosif [5].

I.2.1.2. Industrielle

Dans le secteur industriel, tous les types de contamination par les sulfures (sous forme SO_2 ou H_2S) sont importants. La combustion des combustibles fossiles produit une très grande quantité du dioxyde de soufre, qui en présence de l'humidité, donne les acides sulfurique (H_2SO_4), sulfureux (H_2SO_3) [6], nitrique (HNO_3), et les acides organiques tels que l'acide méthanoïque (HCOOH) et l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) [7].

En outre des polluants précédemment mentionnés, des polluants tels que le chlorure d'hydrogène (HCl), fluorure d'hydrogène (HF), et le bromure d'hydrogène (HBr) sont les produits de la brûlure des déchets chimiques.

La circulation routière et la production énergétique mènent à la formation du NO_x , qui peut être oxydé au HNO_3 . Les règlements contre la pollution qui ont été décrétés n'empêchent pas suffisamment l'évasion dans l'atmosphère des quantités de ces matériaux pour empêcher des problèmes de corrosion. La corrosivité d'une atmosphère industrielle diminue en éloignant de la zone [6].

I.2.1.3. Marine

Les environnements marins conduisent à l'attaque de chlorure résultant du dépôt des cristaux constitués par l'évaporation du jet qui a été porté par le vent de la mer. La quantité de dépôt de chlorure des environnements marins est directement proportionnelle à la distance du rivage. Plus cette distance est faible, plus le dépôt et l'effet corrosif sont grands. En plus de ces polluants généraux d'air, il peut également y avoir des polluants spécifiques trouvés dans un secteur localisé.

Ceux-ci peuvent être émis de façon continue d'une opération de fabrication et peuvent avoir comme conséquence un problème beaucoup plus sérieux de corrosion que cela provoqué par la présence des polluants atmosphériques généraux [6].

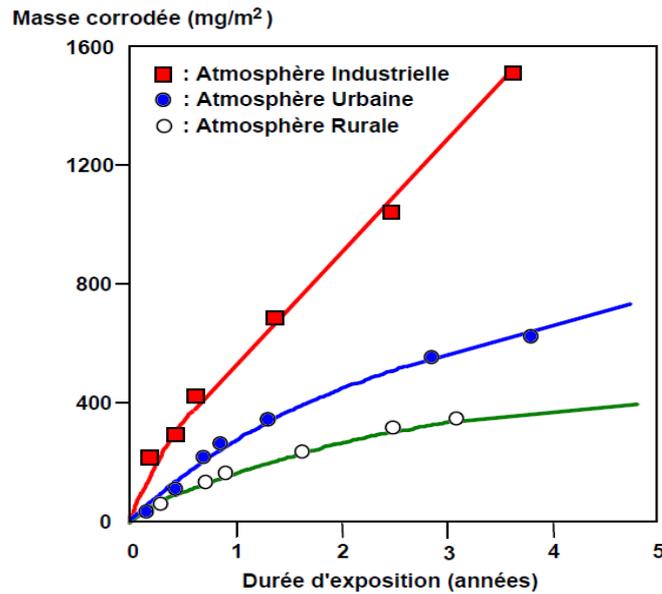


Figure I. 4. Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères [8].

La durabilité des structures en corrosion atmosphérique est complexe. Pour simplifier le problème, les organismes de normalisation ont créé des classifications d'atmosphère [9]. Parmi les classifications de corrosivité d'atmosphère existent dans les normes de protection anticorrosion celle basée sur les normes NF ISO 9223, 9224, 9225, 9226. Elle est reprise dans la norme NF NE 12500. Dans cette classification cinq atmosphères sont définies : de C1, la moins corrosive, à C5, la plus corrosive. Le tableau I.4 présente ces classes d'atmosphères [4].

Tableau I. 4. Corrosivité de l'atmosphère selon la norme NF EN ISO 12500 en fonction des vitesses de corrosion [9].

Catégorie de corrosivité	Perte de masse par unité de surface/perte d'épaisseur [10]		Exemple d'environnements	
	Perte de masse (g.m ⁻¹ .an ⁻¹)	Perte d'épaisseur (µm.an ⁻¹)	Extérieur	Intérieur
C1 Très faible	<10	<1.3		Bâtiments chauffés à faible humidité relative et pollution : bureau, écoles, musées...
C2 Faible	10 à 200	1.3 à 25	Zone tempérée, atmosphère faiblement polluée : SO ₂ <20 µg.m ⁻³ .	Bâtiment non chauffé à température et humidité relative variable. Faible

			régions rurales, petites villes, zone sèche ou froide, atmosphère peu humide : désert, régions subarctiques	risque de condensation et peu de pollution : stockage, grandes salles, salles de sports ...
C3 Moyenne	200 à 400	25 à 50	Zone tempérée, atmosphère moyennement polluée (SO_2 :20-40 $\mu\text{g.m}^{-3}$) ou moyennement affectée par les chlorures, régions urbaines, régions côtières à faibles dépôts de chlorures. Zone tropicale, atmosphère faiblement polluée	Bâtiments ou volumes à risque modéré de condensation, mais avec risque de pollution dû à un procédé de fabrication : usines agroalimentaires, brasseries, laiteries...
C4 Forte	400 à 650	50 à 80	Zone tempérée, atmosphère fortement polluée (SO_2 :40-80 $\mu\text{g.cm}^{-3}$) ou substantiellement affectée par les chlorures, régions urbaines polluées, régions industrielles, régions côtières sans embruns salins, régions fortement affectées par les sels de déneigement. Zone tropicale, atmosphère moyennement polluée	Bâtiments ou volume où les risques de condensation et de pollution due à un procédé de fabrication sont élevés : Usines, piscines ...
C5 Très forte	650 à 1500	80 à 200	Zone tempérée, atmosphères très fortement polluées (SO_2 :80-250 $\mu\text{g.m}^{-3}$) et/ou très fortement affectées par les chlorures : régions industrielles, régions côtières, atmosphères marines avec embruns salins. Zone tropicale, atmosphère fortement polluée et/ou affectée par les chlorures	Bâtiments (ou volumes) où la condensation est quasi permanente et/ou la pollution due à un procédé de fabrication est très élevée : mines, grottes pour installations industrielles, hangars de régions tropicales humides

I.2.2. Influence de différents facteurs

I.2.2.1. Taux d'humidité

On distingue l'humidité absolue (en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) représentant la masse d'eau contenue dans 1 m^3 d'air, de l'humidité relative (en %) qui représente le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau à une température donnée et la pression de vapeur saturante à la même température. C'est cette dernière notion qui est la plus utile pour prévoir la condensation, c'est-à-dire la possibilité de créer un film d'électrolyte à la surface d'un métal. L'abaque de **la figure I.7** permet de déterminer la valeur de l'humidité relative (HR) à une température donnée en fonction de la teneur en eau dans l'atmosphère. L'épaisseur du film d'eau à la surface du métal est alors d'une dizaine de nm. La vitesse de corrosion d'un métal sous un film mince d'électrolyte ne varie pas de manière continue en fonction de l'épaisseur d'eau. Ce comportement est illustré sur **la figure I.8** [10].

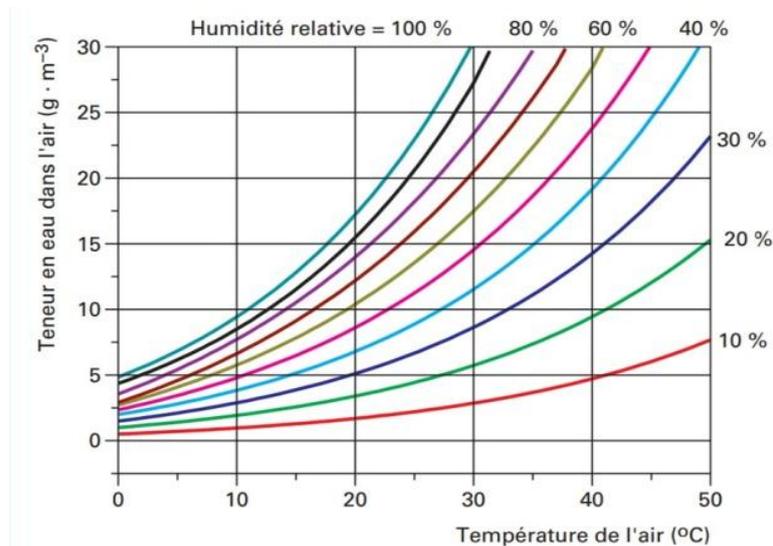


Figure I. 5. Abaque de corrélation entre la teneur en eau de l'air, la température et le taux d'humidité relative [10].

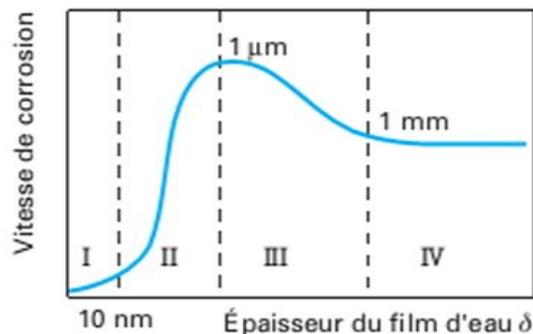


Figure I. 6. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte [10].

I.2.2.2. temps de mouillage (*time of wetness*)

Le temps de mouillage se rapporte à la durée pendant laquelle la surface du métal est couverte par un film de l'eau qui rend la corrosion atmosphérique la plus significative possible. La période réelle de mouillage varie avec les conditions atmosphériques de l'emplacement. Elle dépend de l'humidité relative de l'atmosphère (étant plus grand quand l'humidité relative $\geq 80\%$), de la température d'air et de surface du métal au-dessus de 0°C , de la durée et la fréquence de la pluie, brouillard, rosé, et de la neige, aussi bien que les heures du soleil et de la vitesse du vent [11].

I.2.2.3. Composition de l'électrolyte de surface

- Oxygène

La réduction de l'oxygène est la réaction cathodique principale à prendre en compte au cours du processus de corrosion atmosphérique. Dans le cas où c'est la diffusion de l'oxygène dissous qui contrôle le processus de corrosion, cette vitesse devient directement proportionnelle à la concentration en O_2 , autrement dit à la pression partielle en oxygène au-dessus de l'électrolyte [10].

- SO_x

La partie principale de pollution anthropogénique de SO_x est provoquée par la combustion des combustibles fossiles. La majeure partie du soufre dérivé de la brûlure des combustibles fossiles est émise en forme gazeuse comme SO_2 . La composition chimique et l'état physique des polluants changent pendant leur transport dans l'atmosphère. Le dioxyde de soufre (SO_2) est oxydé sur les particules moites ou dans les gouttelettes de l'eau à l'acide sulfurique de l'eau (H_2SO_4) [9].

- NO_x

Les émissions de NO_x proviennent principalement des processus de combustion, de la circulation routière, et de la production d'énergie. Depuis 1940, l'émission atmosphérique de NO_x par rapport à SO_2 a augmenté nettement, qui souligne l'importance des émissions de NO_x . Dans des processus de combustion, la plupart des oxydes d'azote sont émis sous forme de NO [11].

- Chlorure

Tout comme pour les autres polluants dissociés dans l'eau, la présence de chlorure augmente la conductivité de l'électrolyte aqueux et augmente donc la vitesse des réactions électrochimiques. Les chlorures métalliques précipités à la surface d'un matériau favorisent les phénomènes de condensation. En outre, s'il s'agit d'un métal passivable, tel que l'acier inoxydable, une forte concentration en ions chlorure réduit l'aptitude de la surface à se passiver [10].

I.2.2.4. Température

L'effet global de la température sur la vitesse de corrosion est complexe. Pendant l'exposition à longue durée dans une zone climatique tempérée, la température semble avoir peu ou pas d'effet sur la vitesse de corrosion.

À mesure que la température augmente, le taux d'attaque de corrosion augmente en raison d'une augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques et chimiques en plus de la vitesse de diffusion. Par conséquent, sous condition de l'humidité constante, une augmentation de la température favorisera la corrosion ; réciproquement, une augmentation de la température peut causer une diminution de la vitesse de corrosion en causant une évaporation plus rapide du film extérieur d'humidité créé par la pluie ou la rosée. Ceci réduit le temps de mouillage qui réduit alternativement la vitesse de la corrosion. En outre, à mesure que la température augmente, la solubilité de l'oxygène et d'autres gaz corrosifs dans le film d'électrolyte est réduite [6].

Quand la température de l'air tombe au-dessous de 0°C, le film d'électrolyte pourrait geler. Car la congélation se produit, il y a une diminution marquée de la vitesse de corrosion qui est illustrée par les basses vitesses de corrosion dans les régions subarctiques et arctiques [11].

I.2.3. Mécanisme de la corrosion atmosphérique des aciers

La corrosion atmosphérique a lieu au moyen d'un processus électrochimique en produisant une pile galvanique. Une pile galvanique doit avoir les composants essentiels suivants :

- Une anode.
- Une cathode.
- Un électrolyte (eau contenant des sels conducteurs) en contact avec l'anode et la cathode.

En outre, l'oxygène sera habituellement présent en tant qu'agent de dépolarisation. Pour la fonction de la cellule, il doit y avoir une différence de potentiel entre l'anode et cathode. La différence de potentiel est principalement due au contact entre les conducteurs métalliques différents ou aux différences de concentration de la solution. La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante



Le composé FeO(OH), qui peut être considéré comme de l'hématite Fe₂O₃ hydratée ($2 \text{ FeO(OH)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) (2) désigne globalement la rouille, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stœchiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale FeO(OH).

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion.

Cette réaction de formation de la rouille est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des polluants comme les ions de sulfates. Les différentes étapes du mécanisme sont décrites par la **Figure I.9** [8].

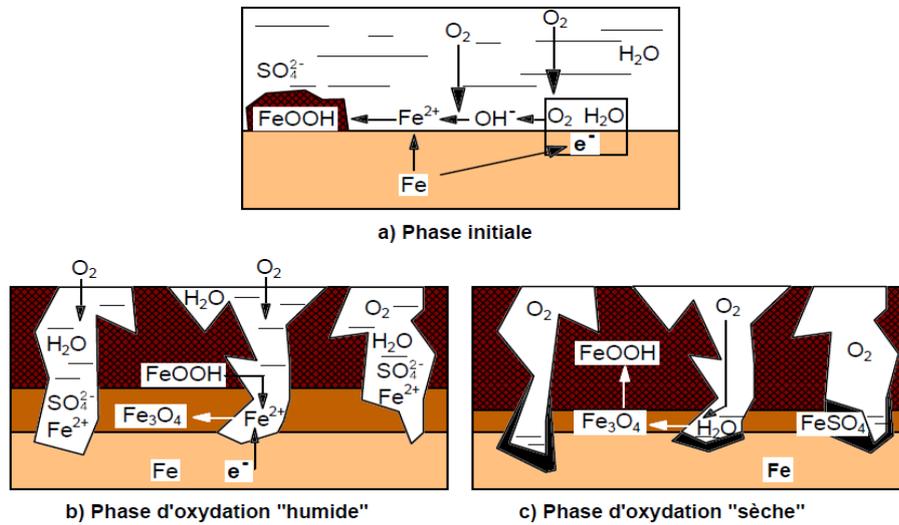
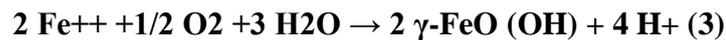
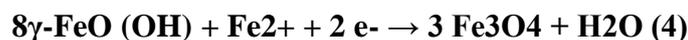


Figure I. 7. Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier [8].

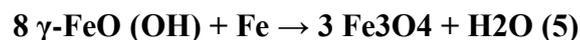
Dans un premier temps (**Figure I.9.a**), l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions OH⁻ à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe²⁺ qui passent en solution dans l'électrolyte. Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former γ-FeO(OH) selon la réaction :



Plus la couche de γ-FeO(OH) devient importante et plus la réaction se ralentit, car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la présence de la couche de γ-FeO(OH) (**Figure I.9.b**). Lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment faible, γ-FeO(OH) réagit à son tour avec les ions Fe²⁺ en phase aqueuse pour donner la couche de magnétite selon la réaction :



Soit globalement:



La "rouille" γ-FeO(OH) se comporte donc comme une oxydante vis-à-vis du fer de la même manière que l'oxygène. Selon (5), la réaction devrait s'arrêter lorsqu'elle a consommé toute la rouille, mais en fait la réduction du γ-FeO(OH) ne se produit qu'en phase aqueuse faiblement concentrée en O₂. Lors des phases "sèches" (film d'eau très mince et forte concentration en O₂), la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air (**Figure I.9.c**), pour reformer le γ-FeO(OH) selon la réaction :



On assiste donc à un phénomène cyclique entre les phases "humides" et "sèches" conduisant à une transformation de γ-FeO(OH) en magnétite Fe₃O₄ et réciproquement, avec consommation de métal durant la phase "humide" et on obtient une précipitation de FeSO₄ lors des phases de "séchage" (**Figure 6.c**).

Les cycles d'humidité (changement périodique entre phase de mouillage et de séchage) ont donc une très forte influence sur la vitesse moyenne de corrosion du métal [8].

I.2.4. Méthodes de suivi de la corrosion atmosphérique

Dans les méthodes de suivi, il faut distinguer celles que l'on fait sur le terrain et qui sont destinées à estimer la durée de vie d'une structure soumise à la corrosion atmosphérique, et celles que l'on réalise en laboratoire pour préciser un mécanisme de corrosion dans des conditions bien définies et comprendre d'un point de vue fondamental la nature des interactions entre un métal et son environnement. Enfin, les méthodes dites « de corrosion accélérée », très utilisées dans certains secteurs de l'industrie, sont censées simuler la corrosion atmosphérique en exposant des échantillons métalliques à une atmosphère plus corrosive que celle de l'exposition réelle, dans le but d'accélérer l'endommagement et donc de réduire la durée du test [10].

I.2.4.1. Méthodes de terrain

La corrosion uniforme se traduisant par une diminution d'épaisseur du matériau, il suffit, après exposition, de débarrasser celui-ci de la couche de produits de corrosion et de suivre par pesée la perte de masse au cours du temps. Et, outre le suivi de la perte de masse, ils sont examinés à intervalle de temps régulier pour évaluer la densité de piqûres ou autres altérations de la surface. Un suivi simultané des conditions climatiques est généralement effectué [10].

I.2.4.2. Méthodes de laboratoire

- Microravimétrie

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. En général, cette variation de masse est mesurée sur chaque échantillon après desquamation des oxydes adhérents ce qui, chaque examen étant destructif, nécessite un grand nombre d'échantillons. On trace ainsi la courbe " variation de masse – temps" que l'on convertit en épaisseur corrodée en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée [8].

- Méthodes de caractérisation des produits de corrosion

La microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de RX, les spectrométries infrarouges sont les méthodes d'analyse classiques des composés minéraux et donc des produits de corrosion [10].

- Méthodes électrochimiques

Le mécanisme de la corrosion atmosphérique étant de nature électrochimique, les méthodes électrochimiques classiques en solutions aqueuses peuvent être utilisées (tracé de courbes de polarisation, de diagrammes d'impédance) pour estimer la vitesse de corrosion [10].

Chapitre II
Galvanisation des
aciers de
construction

La galvanisation à chaud des alliages ferreux est une opération de revêtement par immersion dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc en fusion. Pour protéger les structures en aciers contre la corrosion atmosphérique, les procédés par revêtements de zinc ont démontré leur efficacité. Ils offrent des rendements très acceptables avec des coûts maîtrisables. Le procédé le plus employé est la galvanisation.

La première étape avant l'application du revêtement consiste à une bonne préparation de la surface des structures métalliques.

La qualité du revêtement dépendra de la réactivité de l'acier vis-à-vis du zinc, et des différentes étapes de préparation de sa surface. Elle dépendra également de la durée d'immersion des pièces dans le bain de zinc, de la température et la composition du bain, de la vitesse d'émersion et des traitements ultérieurs (centrifugation, vibrage, refroidissement, etc.).

II.1. Préparation de surface

La préparation de surface a pour but de mettre à nu la surface de l'acier et de la protéger jusqu'à son contact avec le zinc. Elle consiste en une série d'opérations adaptées [12]. Bien que ces opérations soient utilisées le plus souvent, pour la mise en condition des surfaces de façon à les rendre aptes à recevoir une finition, une couche, un dépôt [13].

II.1.1. Dégraissage

Cette étape est capitale pour la suite. En effet, les traitements se faisant dans des milieux aqueux, il convient d'éliminer toute trace de corps gras susceptible d'empêcher la mouillabilité des pièces par les liquides de traitement et de polluer les bains suivants (décapage, fluxage) [14]. Plusieurs moyens existent pour dégraisser les pièces.

- **Le dégraissage alcalin** : Il se fait dans des bains contenant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de la soude caustique (NaOH) additionnée de détergents et de tensio-actifs à une température comprise entre 60 et 80°C.
- **Le dégraissage acide** : Dans ce cas, on utilise des savons agissant en milieu acide [15]. Ces sont des liquides détergents, moussant, solubles dans l'eau. Elles s'emploient à des concentrations moyennes de 80 à 130 g/L [16]. Ils ont l'avantage de ne pas perturber le décapage en cas de mauvais rinçage et, de plus, d'initier le décapage.
- **Le dégraissage à la vapeur de solvant** : Dans ce procédé, on utilise des hydrocarbures et des solvants chlorés [16], bien qu'ayant une action sur les peintures, n'est plus utilisé de nos jours pour des raisons de pollution de l'environnement et de sécurité [14].

II.1.2. rinçage après dégraissage

Un rinçage à l'eau fait suite, en général, au dégraissage basique. Son rôle est d'éliminer de la surface de l'acier, le dégraissant chargé des produits de dégradation des huiles et graisses [16], et jouer le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives [15].

II.1.3. Décapage

Le décapage consiste à éliminer tous les oxydes pouvant recouvrir la surface des pièces.

Ces oxydes peuvent provenir des traitements métallurgiques à chaud (calamine), des conditions de stockage de l'acier ou des pièces (rouille) ou de la mise en forme à chaud ainsi que des assemblages par soudure.

Il est réalisé soit par voie sèche, par sablage ou grenailage, soit par voie humide en milieu acide chlorhydrique ou acide sulfurique en présence d'inhibiteurs de corrosion.

- **Décapage par voie sèche :** Il est réalisé généralement par grenailage. Il consiste à projeter de la grenaille métallique sur les pièces en acier ou en fonte. L'action est purement mécanique et permet d'éliminer toutes traces de peinture, de sable de coulée sur les pièces de fonderie ou les restants de laitier sur les cordons de soudure. Il est utilisé pour éliminer les pollutions de surface qui ne peuvent être éliminées par voie chimique.
- **Décapage par voie humide :** Il se fait par immersion des pièces dans un bain d'acide. Le plus utilisé est l'acide chlorhydrique dilué (concentration de 120 à 210 g/L). On l'emploie à température ambiante ou légèrement tiédie. Il a l'avantage de donner des chlorures de fer très solubles, un bon aspect de surface satiné et de ne provoquer qu'un faible risque de fragilisation du métal.
On peut utiliser l'acide sulfurique, mais celui-ci nécessite une température d'environ 70°C et une extraction rigoureuse de fumées [14].

II.1.4. Rinçage après décapage

Les pièces après décapage acide doivent être rincées pour éliminer avant fluxage l'acide chlorhydrique, les sels de fer et autres impuretés.

II.1.5. Fluxage

Le fluxage consiste à déposer sur la surface des pièces un mélange de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Le bain est préparé à partir de sel double $ZnCl_2, 2(NH_4Cl)$ ou de sel triple $ZnCl_2, 3(NH_4Cl)$. Le flux agit en fournissant une atmosphère décapante de gaz chlorhydrique par décomposition du chlorure d'ammonium lors de l'immersion dans le bain de zinc. L'opération de fluxage a trois objectifs :

- Parfaire la préparation de surface (dissolution des oxydes de fer reformés à la surface au cours de l'opération de rinçage) ;
- Protéger la surface de toute oxydation avant immersion dans le bain de zinc ;
- Assurer une bonne mouillabilité de la surface des pièces par le zinc fondu [14].

II.1.6. Séchage et préchauffage

En galvanisation à sec certains flux peuvent être utilisés à froid, mais il est évident, dans ce cas, que le séchage devra impérativement être assuré par passage en étuve avant immersion dans le bain de zinc en fusion. Dans cette étuve, il y aura intérêt à avoir la température la plus élevée possible compatible avec les sels de fluxage utilisés, donc de préchauffer les pièces, ce qui améliorera le rendement thermique du four de galvanisation par diminution de l'inertie thermique, avec des durées d'immersion plus courtes.

Il est évident aussi que plus la température est élevée, plus le temps de séjours des pièces dans l'étuve est abrégé. Les solutions modernes de fluxage offrent des produits qui résistent à des températures élevées et, dans certaines étuves, la température a été portée jusqu'à 550°C pour une température sur les pièces de 150°C [17].

II.2. Procédé de Galvanisation

A. Introduction

La galvanisation à chaud est un revêtement métallique de Zinc sur de l'acier ou de la fonte obtenue par diffusion Zinc-Fer à une température d'exécution 450-460°C.

Le revêtement ainsi obtenu doit avoir les meilleures qualités de continuité, de régularité d'épaisseur (qui est généralement comprise entre 50 et 250 µm), et d'adhérence au métal de base. C'est la recherche de ces qualités qui conditionne les techniques d'exécution du procédé [18].

La galvanisation à chaud est un procédé de revêtement anticorrosion traditionnel, inventé par le Français J. Malouin en 1742, il a connu de nombreux développements techniques grâce à Crawford et Sorel au XIXe siècle (brevets 1837). La première usine fut construite en Allemagne à Solingen en 1847. Le nom de galvanisation, donné au procédé par S. Sorel en l'honneur du savant italien Galvani, recouvre en fait la propriété fondamentale offerte par tout revêtement de zinc, l'effet galvanique qui peut s'appliquer également aux autres procédés d'application du zinc (shérardisation, zingage électrolytique...). [19]. De tous les procédés d'application du zinc employés dans le monde pour protéger les aciers, la galvanisation à chaud est le procédé le plus courant.

Il consomme à lui seul 87 % du zinc utilisé pour la protection des métaux.

La durée de vie d'une galvanisation à chaud est directement liée à l'épaisseur de zinc du revêtement. D'où l'importance de choisir le procédé d'application le mieux adapté afin de répondre aux exigences de durabilité.

B. Principe et objectifs de la galvanisation

La corrosion est certainement le pire ennemi des biens d'équipement et des infrastructures. Elle est considérée comme la principale cause de panne, de dysfonctionnement et de défauts prématurés des composants et systèmes. La protection de l'acier contre la corrosion était habituellement assurée par la galvanisation qui constitue une défense dans la plupart des milieux en consommant sa couche de zinc au profit de l'acier [21].

➤ Le principe de la galvanisation

Lorsque deux métaux sont en contact, un courant électrique est généré. Lorsque le courant passe, l'un des métaux se corrode plutôt que l'autre. Ce comportement est dû aux propriétés atomiques des métaux, qui ne peuvent pas être modifiées, de telle sorte que ces effets sont déterministes. En ce qui concerne l'acier, composé en majorité de fer, le zinc est un métal protecteur électrochimique [21].

La galvanisation assure, par le recouvrement de l'acier par le Zinc une double protection (*Figure 1*) :

-Physique : exposé à l'atmosphère, le Zinc réagit rapidement pour former une mince couche de carbonate basique de Zinc. Cette couche isole l'acier de l'atmosphère.

-Electrochimique : la réaction électrochimique entre le Zinc et le fer est d'une importance déterminante pour le comportement à long terme du revêtement galvanisé.

Dans la plupart des cas, la Zinc est attaqué par la corrosion de préférence au fer qui est un métal noble. Cette protection provoque un effet complémentaire contre une détérioration progressive.

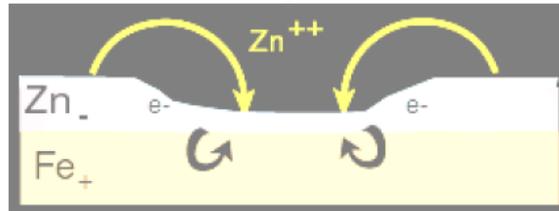


Figure II. 1. Revêtement de zinc endommagé [21].

➤ **Les objectifs de la galvanisation**

- a) **Un choix esthétique et durable qui met en valeur un ouvrage** : la galvanisation brute est une matière esthétiquement appréciée pour répondre à un souci d'harmonie architecturale, elle peut être peinte dans la teinte de votre choix.
- b) **Des produits directement prêts à l'emploi** : une fois galvanisée, une pièce se transporte et se met en œuvre facilement, quelles que soient les conditions météorologiques.
- c) **Une industrie qui offre une assistance technique** : la galvanisation c'est un industriel à votre écoute, faites-le intervenir dès la conception de votre pièce ou de votre ouvrage afin de vous conseiller les bons matériaux et les mises en œuvre adéquates.
- d) **Une solution économique très intéressante** : sur une durée de vie de l'ordre de 30 ans, galvaniser à chaud revient environ 2 fois moins cher que d'autres systèmes, quelque soit leur coût initial.
- e) **Une longévité exceptionnelle sans entretien** : une pièce galvanisée à chaud ne demande aucun entretien pendant plus de 30 ans, dans les conditions normales d'utilisation.
- f) **Une protection intégrale des pièces** : une pièce galvanisée à chaud est entièrement protégée à l'extérieur, à l'intérieur, et aux endroits inaccessibles (corps, creux, tubulaires,...) que les autres procédés ne peuvent atteindre. Ce qui lui garantit une protection complète.
- g) **Des propriétés mécaniques remarquables** : la surface d'une pièce en acier galvanisée à chaud est constituée de plusieurs couches intermétalliques zinc-fer plus dures que l'acier. Ce revêtement offre une résistance exceptionnelle ainsi qu'une bonne adhérence.
- h) **Des produits doublement protégés** : la galvanisation à chaud offre une double protection à l'acier une protection physique et une protection électrochimique.
- i) **Des garanties anticorrosion efficaces** : la galvanisation à chaud après fabrication est garantie plus de 10 ans contre la corrosion. Certains constructeurs automobiles qui utilisent l'acier galvanisé accordent une garantie de 12 à 15 ans. D'autres envisagent de l'étendre à 30 ans.
- j) **Des produits parfaitement recyclables** : comme l'acier, le zinc utilisé pour protéger ce métal au travers de la galvanisation est recyclable. Il provient de la nature et peut être réutilisé indéfiniment tout en conservant ses propriétés [22].

C. Normalisation et classification des aciers de galvanisation

Les aciers étant destinés à la galvanisation à chaud, les teneurs de Si et de P devront être conformes à la classe de la norme NF A-35-503, le tableau suivant représente les différentes normes et ses objets :

Tableau II. 1. Les principales normes et ses objets pour la galvanisation à chaud [22].

Normes	Objet
<p>NF EN ISO 1461</p> <p>Juillet 1999</p>	<p>Elle définit les propriétés et les caractéristiques du revêtement de galvanisation par immersion, avec les méthodes d'essai permettant de contrôler :</p> <ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur de zinc par unité de surface ; - L'aspect et l'adhérence ; - Les critères de conformité.
<p>NF EN ISO 1473</p> <p>Juillet 1999</p>	<p>Elle complète la norme NF EN ISO 1461 concernant les précautions à prendre sur la conception des pièces pour obtenir les revêtements galvanisés de bonne qualité et précise les techniques connexes après galvanisation.</p>
<p>NF A-35-503</p> <p>Novembre 1994</p>	<p>Elle fixe les caractéristiques chimiques auxquelles doivent satisfaire les aciers destinés à être galvanisés par immersion à chaud. Elle spécifie 3 classes de qualités d'aciers aptes à la galvanisation.</p>

➤ **Classification des aciers de galvanisation**

C'est en 1942 que Sandelin a montré la première fois, que la présence de Si dans l'acier soulève un certain nombre de difficultés dans la pratique du procédé de galvanisation : une couche de galvanisation très épaisse, une couleur grise, aspect mat, absence de brillance et revêtement fragile [23]. La classification des aciers se fait selon la teneur en Si et en P, hypo-Sandelin, semi- Sandelin, Sandelin et hyper-Sandelin, le tableau suivant représente les différentes classes :

Tableau II. 2. Classification des aciers selon les % de Si et % P [23].

Classe	%Si	%P	Caractéristiques du revêtement.
Hypo-Sandelin	%Si <0,035	%P<0,025	Structure et croissance normale
Semi-Sandelin	0,035<%Si<0,045	0,025<%P<0,035	Réactivité n'est pas remarquable
Sandelin	0,045<%Si<0,135	%P>0,035	- Prise de Zinc importante. - ζ représente 90% de la couche.
Hyper-Sandelin	%Si>0,135	%P≠0	-prise de zinc très importante - ζ représente 75% de la couche. - couche extérieure est de zinc pur

D. Influence de la composition chimique de l'acier

Sur l'ensemble des éléments d'addition ou impuretés présents dans l'acier (Carbone, Manganèse, ...), seuls les éléments silicium et phosphore ont réellement un impact important sur la réaction Zinc-Fer.

➤ Influence de silicium

L'effet néfaste du silicium sur la réaction de galvanisation avait déjà été mis en évidence dès les années 50 par DANDELIN.

Cet effet se traduit par une augmentation anormale de la réactivité, ainsi que le montre la courbe ci-dessous :

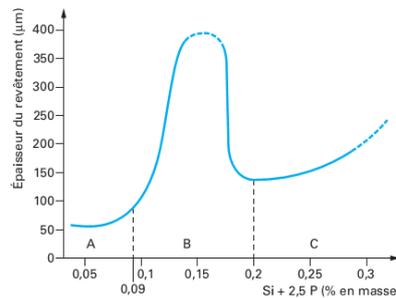


Figure II. 2. Effet conjoint du silicium et du phosphore [12].

Jusqu'à une teneur de l'ordre de 0.03-0.04 %, l'épaisseur de revêtement augmente légèrement. Au delà de cette valeur, on constate une brusque accélération de la réaction Zinc-Fer se traduisant par une épaisseur de revêtement pouvant atteindre plusieurs centaines de microns aux environs de 0.10% Si (Pic de Sandelin), dans des conditions de galvanisation normales.

Au delà de cette valeur, la réactivité diminue, tout en restant importante et atteint un minimum aux environs de 0.20%. A cette valeur, elle représente en valeur absolue environ le double de celle obtenue avec un acier sans silicium.

Au delà de 0.20%, la réactivité redémarre et augmente en fonction d'une concentration croissante en silicium.

Le mécanisme d'action du silicium n'est pas très bien connu à ce jour. Une des hypothèses réside dans la formation de fines particules de composés Fe-Si dans la couche Zêta, du fait d'une grande affinité du fer vis-à-vis du silicium et d'une faible solubilité de ces composés dans la couche Zêta.

Ces composés Fe-Si pourraient agir comme des sites de germination pour la formation de cette phase et augmenter ainsi la vitesse de germination et de diffusion. Au delà d'une certaine concentration en silicium, les composés Fe-Si atteignent une taille plus importante et ne pourraient plus diffuser aussi aisément au travers de la couche Zêta, freinant ainsi la croissance de la couche [22].

➤ Les revêtements obtenus

Les 3 figures ci-dessous montrent des faciès-types de revêtements obtenus en fonction de la teneur en silicium dans des conditions de galvanisation identiques dans un bain de zinc normal.

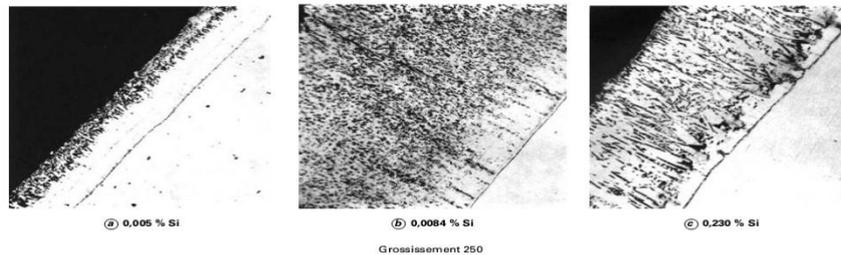


Figure II. 3. Effet de silicium sur la structure des revêtements galvanisés [22].

- ✓ Cas d'un acier bas silicium ($Si = 0.005\%$)
Le revêtement est normalement constitué des 4 couches classiques à partir de l'acier : Gamma, Delta, Zêta et Eta. L'épaisseur totale du revêtement est normale.
- ✓ Cas d'un acier dans le pic Sandelin ($Si = 0.084\%$)
Le revêtement n'est quasiment constitué que de la phase Zêta, qui se présente sous forme de très fins cristaux. L'épaisseur du revêtement est très importante.
- ✓ Cas d'un acier aux environs de 0.20% Si (0.230%)
Le revêtement est constitué en grande partie de la phase Zêta, avec de gros cristaux noyés dans la couche Eta. Une couche Delta est visible, irrégulière et discontinue, reste importante [22].

➤ Influence du phosphore

L'influence négative du phosphore a été mise en évidence plus tard dans les années 70. Le phosphore est ajouté dans certains cas à l'acier pour obtenir des caractéristiques mécaniques plus élevées. L'effet du phosphore s'avère nettement plus important que celui du silicium, et un facteur multiplicateur d'environ 2.5 a été mis en évidence, ce facteur ayant été pris en compte dans la norme française sur les aciers (NFA 35 503) [22].

➤ Caractéristiques des revêtements obtenus

En résumé, les aciers calmés au silicium ou légèrement alliés au phosphore galvanisés en bain de zinc normal présentent des revêtements :

- ✓ Epais, qui vont influencer directement sur la consommation de zinc,
- ✓ D'aspect généralement non brillant (gris, voire noirâtres, marbrures), du fait de l'absence d'une couche Eta ou d'une couche Zêta affleurante,
- ✓ D'une adhérence souvent médiocre, parfois mauvaise, liée à la structure grossière des couches intermétalliques (mauvaise résistance au choc lors des manipulations des pièces : écaillages)[22].

E. Immersion dans le bain de galvanisation

Avant d'avoir faire l'immersion dans le bain de zinc fondu, les échantillons subissent d'abord une série d'opérations de préparation de surface pour avoir un meilleur revêtement.

La température du bain est située entre 420 et 460 °C. La durée d'immersion, qui dépend du volume de la pièce, doit être suffisante pour permettre d'obtenir l'épaisseur nécessaire de protection, c'est-à-dire jusqu'à la fin de l'évolution (instant où la pièce aura atteint la même température que le zinc, soit environ 450°C). Ce temps varie également entre 3 et 10 minutes et peut dépasser 15 minutes pour des pièces massives.

Lorsque l'on immerge un élément en acier dans le zinc liquide et qu'on le retire du bain, il n'y a pas simplement entraînement et solidification du zinc en surface de l'acier, mais réaction métallurgique de diffusion entre le zinc et le fer, avec formation de couches d'alliage Fer-Zinc. La dureté des différents composés Fer-Zinc formés en surface contribue à améliorer la résistance au frottement et à l'abrasion [24].

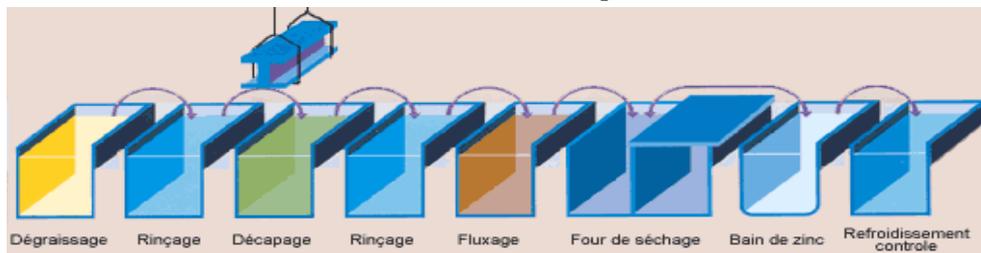


Figure II. 4. Processus de galvanisation.

II. 3. Paramètres de la galvanisation

La qualité d'un revêtement de zinc dépend aussi bien des conditions de préparation de surface que des conditions de déroulement de la galvanisation. Les paramètres qui interviennent dans le procédé de galvanisation sont : la composition du bain, la température du bain, la durée du traitement et les vitesses d'immersion et d'émersion. [25]

II. 3. 1. Composition du bain de galvanisation

Le bain de galvanisation est constitué essentiellement de zinc avec de faibles additions d'aluminium (maxi : 0.25%) et de plomb environ (1%). L'aluminium est ajouté sous forme d'alliage de Zn (Zamak 5), le zinc utilisé doit être suffisamment pur pour des nuances Z8, Z9 [99.99% et plus] livré en lingot en conformité avec la norme NF A55-101. L'influence des autres éléments se présente comme suit :

1-L'aluminium : l'aluminium ajouté volontairement au bain de zinc permet de diminuer la vitesse d'oxydation superficielle du bain de zinc par formation d'une très fine pellicule d'alumine. Un bain sans aluminium s'oxyde très vite, ce qui donne un reflet à la surface du bain.

L'aluminium augmente donc de ce fait, la brillance de revêtement galvanisé mais n'a pas d'effet sur la réaction zinc-fer dans la gamme des teneurs habituelles à 0.01% à des teneurs plus importantes de l'ordre de 0.04% d'Al, il a un effet sur la réaction zinc-fer des aciers au silicium.

2-Le plomb : le plomb a un bon pouvoir mouillant sur l'acier et sur la décantation des mattes ; son effet commence de 0.1% à 0.15%. Le plomb n'a pas d'influence sur la réaction de galvanisation fer-zinc. Il agit sur le fleurage, notamment lorsqu'il est associé à l'étain à la température de 450°C, sa limite de solubilité dans le zinc est de l'ordre de 1.2%.

Au-delà de cette concentration, il se trouve à l'état liquide au fond de la cuve de galvanisation, on l'ajoute parfois volontairement pour limiter la corrosion du fond de la cuve par zinc [25].

Suivant la nature et l'origine des zincs utilisés. Les bains peuvent contenir certains éléments tel que : cadmium, étain, antimoine, cuivre et le fer. En général, les teneurs en ces éléments des bains de galvanisation sont assez faibles, d'où une incidence assez peu marquée des effets sur le bain lui-même ou le revêtement, sauf pour l'étain qui associé au plomb accentue la cristallisation du zinc à la surface des pièces (fleurage) [25].

Suivant la norme NF A07.830, les teneurs des éléments pour le bain de galvanisation sont les suivants :

Al de 0.01% à 0.25% ;
Cd de 0.01% à 0.50% ;
Cu de 0.005% à 0.25% ;
Fe de 0.005% à 0.15% ;
Pb de 0.01% à 1.25% ;
Sn de 0.01% à 1.50% [26].

II. 3. 2. La température du bain de galvanisation

La température du bain est extrêmement importante car les résultats peuvent être différents si elle n'est maintenue constante, la température utilisée dans l'industrie varie de 445°C à 460°C. La réaction fer-zinc formant les couches d'alliages est quasiment en fonction de la température linéaire en fonction de la température pour les intervalles suivants :

-de 420°C à 480°C ;
-au-delà de 520°C.

On doit procéder à la température la plus basse possible pour obtenir une fluidité suffisante et un revêtement d'épaisseur acceptable, car l'épaisseur croît rapidement avec la température du bain. Entre 480°C et 520°C on constate une accélération brutale de l'attaque de l'acier par le zinc, ce qui provoque la dégradation de la cuve [26].

II. 3. 3. Le temps de séjour dans le bain de galvanisation

Ce facteur a une grande influence sur les résultats obtenus. Il varie dans le même sens que la température normale de la galvanisation (vers 450°C) dans le bain de zinc classique, un acier galvanisé présente une réaction de galvanisation d'allure parabolique en fonction du temps. Signalons qu'une durée prolongée dans le bain engendre la formation des mattes [26].

III. 3. 4. La vitesse d'immersion dans le bain de galvanisation

La vitesse d'immersion est très importante au niveau opératoire puisqu'on doit tenir compte de la masse des pièces, de la température et de l'état de surface.

La vitesse d'immersion de pièces galvanisées a une influence sur l'épaisseur finale du revêtement et sur la régularité du dépôt. Elle conditionne essentiellement l'épaisseur de la couche Eta. L'immersion lente et régulière est recommandée pour éviter le choc thermique tandis que la vitesse d'immersion doit être grande pour favoriser un écoulement de zinc et une bonne vitesse des solidifications.

II. 3. 5. Conditions de refroidissement

Lorsqu'une pièce sort du bain de galvanisation jusqu'à son refroidissement au environ de 300°C, le fer continu à diffuser pour former les alliages delta (δ) et dzêta (ξ).

Un refroidissement rapide empêche la diffusion du fer et aussi des couches d'alliages trop épaisses ayant pour conséquence la fragilité du revêtement au choc.

II. 3. 6. La vitesse de retrait

La vitesse de retrait, conditionne la quantité de prise au bain par effet mécanique et aussi la régularité du dépôt. L'immersion lente et régulière est à recommander, par contre la vitesse de retrait doit être grande.

II. 4. Les sous produits du bain de galvanisation

La galvanisation génère trois types de sous produits qui sont : les cendres, les mattes et les mattes flottantes.

▪ Les cendres

Les cendres sont des oxydes de zinc formés par l'action de l'oxygène de l'air sur le zinc fondu, et mélangés à des chlorures provenant de la remontée des sels de flux qui ont remplis leurs fonctions de protection. Elles contiennent également du fer lorsque le flux n'est pas épuré et qu'il contient des sels de fer. La formation des cendres est fonction de plusieurs facteurs importants en galvanisation :

- La température de galvanisation : elle intervient pour beaucoup dans l'oxydation du zinc ;
- La surface de la cuve ou surface de contact du zinc avec l'oxygène de l'air ;
- Stockage défectueux du zinc : lorsque les lingots sont entreposés dans un endroit humide ou l'air n'est pas renouvelé.

La composition des cendres est la suivante :

- Zinc total environ 80 à 90% ;
- Chlore environ 2 à 3% ;
- Le reste est des oxydes de fer et de zinc.

▪ Les mattes

Dans la galvanisation, les sources de production des mattes sont multiples. Elles proviennent principalement d'un :

- a. Décapage insuffisant qui donne une très mince couche d'oxyde de fer subsistant après décapage qui se dissout dans le zinc en fusion et qui forme ainsi des mattes ;
- b. Rinçage insuffisant qui laisse sur la surface à galvaniser une couche de sels de fer qui formera des mattes ;
- c. Bain de fluxage souillé par des pièces mal rincées, ce qui entrainera le même phénomène que précédemment ;
- d. On peut, entre autres causes, citer une température de galvanisation trop élevée ou une immersion trop prolongée [22].

La production de mattes en galvanisation est un élément important dans l'appréciation du prix de revient ; puisque le zinc sous forme de mattes voit sa valeur marchande abaissée d'environ 50%. Les mattes trouvent leur utilisation dans la fabrication des produits chimiques et depuis quelques années dans la fabrication du zinc de bonne qualité.

II. 5. Contrôle et analyse des bains de préparation de surfaces

Pour obtenir un rendement optimal du procédé, on procède au contrôle des bains quotidiennement selon le tableau suivant :

Tableau II. 3. Présentation d'une fiche de contrôle de préparation de surface [27].

Type de bain	Résultats d'analyse	Paramètres d'exploitation	Observation
1-Dégraissage - Alcalinité libre - Température	ALC= T°=	30 à 50 g/l 70 à 90 °C	
2-Rinçage - Température	T°=	Max 50 °C	
3-Décapage - Acidité - Fer - Température	ACD= Fe= T°=	180 à 220 g/l Max 90 g/l 60 à 70 °C	
4-Rinçage - Acidité - Fer - pH	ACD= Fe= pH=	Max 40 g/l Min 5	
5-Fluxage - Densité - pH - Fer - Température	P= pH= Fe= T°=	28 à 32 °Be 4 à 4.5 Max 4 g/l 50 à 60 °C	

- **Bain de dégraissage**

On introduit 10 ml de bain de dégraissage dans un erlenmeyer, on lui ajoute quelques gouttes de phénolphaléine jusqu'à coloration rose, après on tire avec la solution d'acide sulfurique (H₂SO₄ à N/10) jusqu'à la disparition de la coloration. Le nombre de ml versé correspond à l'alcalinité du bain exprimé en point, un bain qui est constitué de 50 g/l titre environ 41.5 points.

- **Bain de décapage**

Pour maintenir le bain à sa concentration voulue, il est nécessaire de vérifier quotidiennement son acidité libre, ainsi que sa teneur en fer de la manière suivante :

-Acidité ACD : on prélève 10 ml de bain de décapage par pipetage, on les verse dans un bêcher contenant 25ml d'eau distillée, après on titre avec une solution de soude caustique (NaOH à 1N) jusqu'à la coloration verte, le nombre de ml de (NaOH) versé nous indique l'acidité du bain [30], la teneur obtenue en acide est :

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = n (\text{volume NaOH versé}) \times 10$$

-Teneur en fer : on prend la solution déjà titrée, on lui ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 50% jusqu'à la disparition de la coloration verte, on ajoute quelque ml d'eau distillée pour refroidir la solution, ensuite on ajoute quelque ml du permanganate de potassium (Kmn O₄ à N/10), goutte à goutte jusqu'au virage de l'incolore à l'orange, la teneur obtenue en fer est :

$$T (\text{fer}) = n (\text{volume Kmn O}_4 \text{ N/10}) \times 5.6$$

- **Bain de fluxage**

La teneur en fer, la densité et le pH sont les paramètres à contrôler en bain de fluxage.

-Densité : le calcul de la densité se fait un densimètre, on prélève 1l du bain de fluxage dans un bêcher, on immerge de densimètre, jusqu'à la stabilité, ensuite on lit la valeur indiquée
-pH : On utilise un papier pH.

-Teneur en fer : on prélève 1l du bain de fluxage dans un bêcher, on prend un papier filtre, on le pèse on filtre la solution prélevée, après on fait sécher le papier filtre dans un four, puis on le pèse à nouveau, la différence des deux poids nous indique la teneur en fer [27].

II. 6. Structure et caractéristiques du revêtement de zinc

II. 6. 1. Diagramme de phase binaire Fer-Zinc

Le diagramme Fe-Zn (*Figure 4*) a été établi depuis 1938 [28], et aussi était sujet de recherche par plusieurs auteurs [28] surtout dans la partie riche en zinc (*Figure 5*) où la présence des différentes phases (Gamma, Zêta, Delta, Eta).

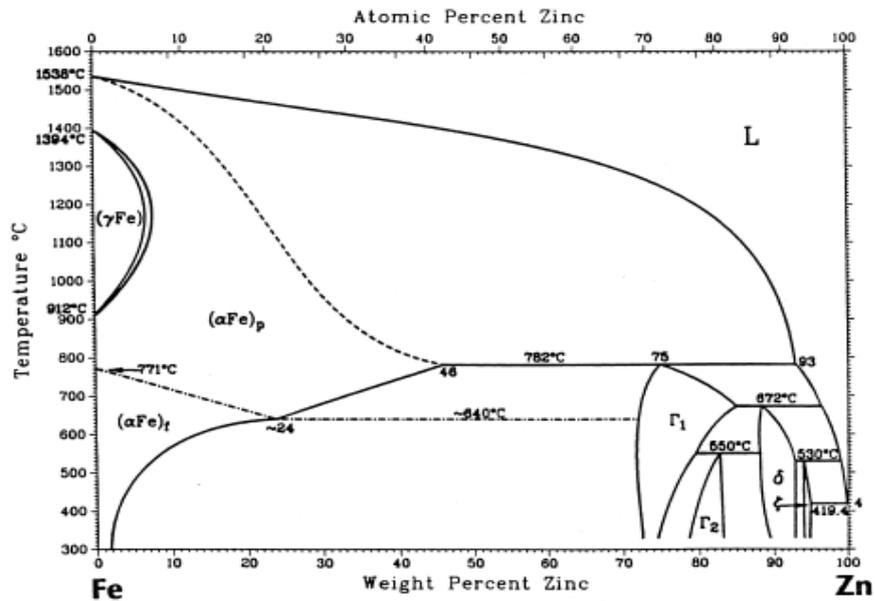


Figure II. 5. Diagramme de phase binaire Fe-Zn [28].

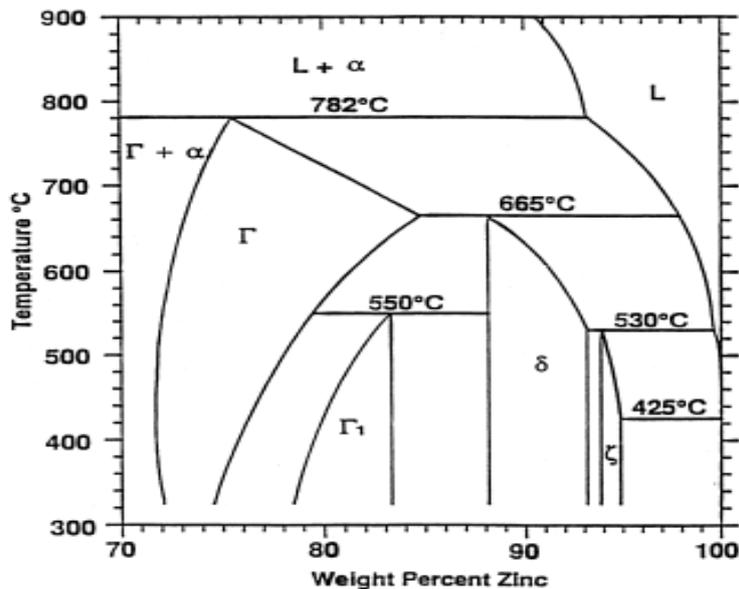


Figure II. 6. Domaine riche en zinc du diagramme de phases binaires Fe-Zn [28].

A la température 460°C, d'après le diagramme de phases binaires Fe-Zn les composés intermétalliques Γ_1 , Γ_2 , δ et ξ sont présents et peuvent se former à la surface de la pièce métallique par diffusion, tout comme la solution solide α Fe et le zinc liquide.

Lorsqu'on retire l'acier du bain, il y a entrainement du zinc qui se solidifie à la surface des composés intermétalliques fer-zinc et forme ainsi la couche η . Le revêtement dans toute son épaisseur, est ainsi métallurgiquement lié à l'acier de base.

Cette succession de couches de composés intermétalliques forme la couche de la galvanisation. La (**Figure 5**), représentant un revêtement caractéristique de la galvanisation à chaud, nous permet de bien distinguer les différents composés intermétalliques énumérés précédemment. La sous-couche Γ est effectivement très fine, et la sous-couche δ se divise bien en δ_k et δ_p . Cette succession de composés intermétalliques n'est valable que pour la galvanisation à chaud [29]

Les compositions, les structures ainsi que les duretés des différentes phases Fe-Zn sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau II. 4. Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn [29].

Phase Fe-Zn	Symbole	Structure	Formule stœchiométrique	Fer (% masse) à 450 °C	Dureté Vickers (HV)
Fer	A	CC	Fe	95	150
Gamma	Γ_1	CC	Fe_3Zn_{10}	23.5 à 28	326 à 496
	Γ_2	CFC	Fe_5Zn_{21}	17 à 19.5	505
Delta	δ	Hexagonal	$FeZn_7$	7 à 12	244
Zêta	ζ	Monoclinique	$FeZn_{13}$	5 à 6	179
Êta	η	Hexagonal	Zn	$\leq 0,03$	70

○ **La phase Gamma 1 (Γ_1)**

La phase Gamma Γ_1 , Fe_3Zn_{10} , a une structure cubique centrée avec un pourcentage de fer 17 à 19.5% à 450°C. Elle est le résultat d'une réaction péritectique entre la phase α de Fe et zinc liquide à 728°C, et représente une grande solubilité de fer dans le zinc à la température péritectique de la formation de la phase (δ) 665°C.

○ **La phase Gamme 2 (Γ_2)**

La phase Gamma 2 (Γ_2), Fe_5Zn_{21} , a une structure cubique à faces centrées avec un pourcentage de fer 23.5 à 28.0% à 450°C. Elle est le résultat d'une réaction peritectoïde entre la phase gamma Γ et la phase delta δ à 550°C, caractérisée par une forte dureté (505 HV).

○ **La phase Delta (δ)**

Phase Delta (δ), $FeZn_{10}$, a une structure hexagonale, le pourcentage de fer représente 7.0 à 12%, elle est formée d'une réaction péritectique entre Gamma et le zinc liquide à une température 665°C. La dureté de cette phase est de l'ordre 244 HV.

○ **La phase Zêta (ζ)**

La phase ζ zêta ($FeZn_{13}$) a une structure monoclinique, elle est le résultat d'une réaction péritectique entre la phase delta et le zinc liquide à une température de 530°C.

Le pourcentage massique du fer représente 5 à 6%. Cette phase a une dureté de 179 HV.

○ **La phase Eta (η)**

La phase η Eta représente la phase extérieure, elle est formée de 100% zinc, caractérisée par une faible dureté 70 HV.

II. 6.2. Diagramme Zn-Al

À l'état liquide, il y a miscibilité totale des deux métaux. À l'état solide, le système est biphasé avec absence de composés intermétalliques ; les deux phases sont α (solution solide riche en Al) et β (solution solide riche en Zn). On constate la présence d'un eutectique à 5% d'aluminium. À l'état solide, la solubilité de l'aluminium est de 0,05% dans le zinc [30].

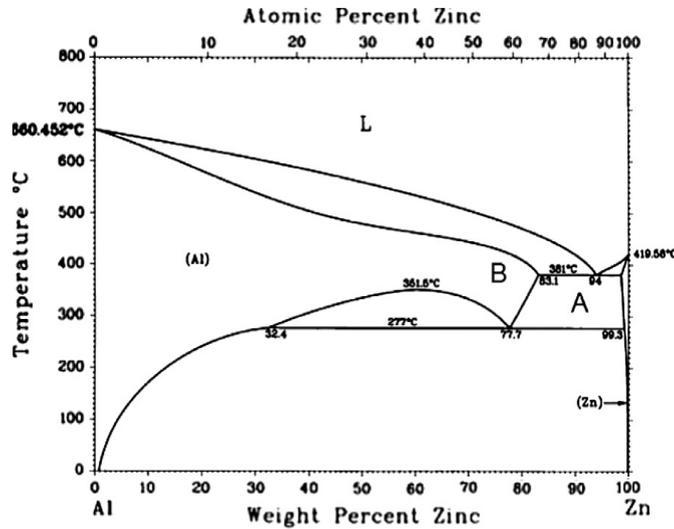


Figure II. 7. Diagramme d'équilibre Al-Zn [30].

II. 6.3. Diagramme Fe-Zn-Al

On constate de la figure II.8 qu'il existe une grande affinité entre Fe et Al conduisant à la formation d'un grand nombre de composés intermétalliques ; Fe_2Al_3 et $FeAl_3$ peuvent contenir du zinc en solution solide en quantité notable (10 à 15%). La solubilité de l'aluminium dans les phases Γ et ζ est faible, contrairement à la solubilité dans δ_1 . La phase δ (Fe-Zn), n'existant qu'au-dessus de 600°C, aurait sa température d'apparition abaissée vers 500°C en présence d'aluminium [30].

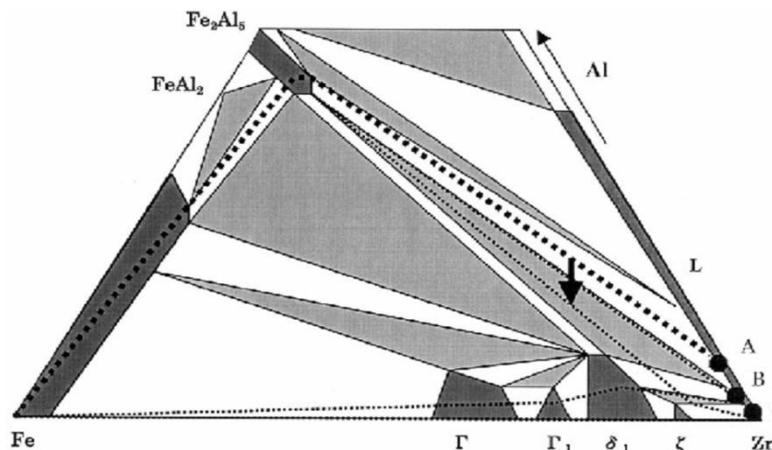


Figure II. 8. Diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn [30].

II.7. Types d'alliages de galvanisation

II.7.1. Faible addition d'Al (<1% Al)

Une quantité d'aluminium est délibérément ajoutée au bain de zinc pour réduire l'oxydation du bain de zinc, et pour obtenir un revêtement ductile par l'empêchement de la formation des phases Fe-Zn fragiles. Dans la pratique, 0,1-0,3 % Al est ajouté au bain de galvanisation pour inhiber les composés intermétalliques Fe-Zn de se former. L'inhibition est transitoire, et se produit dans une période d'incubation qui peut augmenter avec l'augmentation de la teneur d'aluminium dans le bain, trempé à basse température, une basse teneur en fer dans le bain, et la diminution de la rugosité de la surface [31].

II.7.2. Galfan (5% Al)

Selon le diagramme d'équilibre des phases Zn-Al, figure II.7, un alliage eutectique à bas point de fusion se produit à 5% Al. Lorsqu'elles sont testées par des essais de corrosion accélérés dans un laboratoire ou dans une atmosphère marine sévère.

Les pièces d'acier revêtu à proximité de cette composition (c.-à-d., 4 à 7% Al) sont plus résistantes à la corrosion que celles revêtues par le zinc pur.

Les produits de galvanisation Zn-5% Al ont des petites additions d'autres éléments. Galfan contient environ 0,1 % des terres rares (cérium et lanthane), qui sont ajoutés pour augmenter la mouillabilité du bain et de réduire l'existence des points nus dans le revêtement. Superzinc contient 0,1% Mg, qui est ajouté pour neutraliser les effets nocifs des impuretés sur la corrosion inter-granulaire et l'adhésion de la peinture.

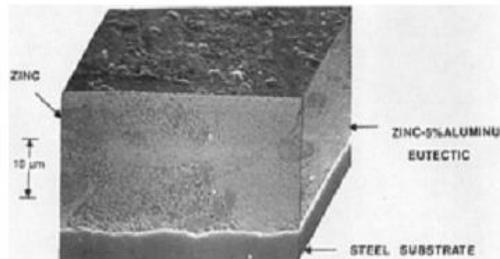


Figure II. 9. Microstructure du revêtement Zn-5%Al [32].

La microstructure de revêtement d'alliage Zn-5 % Al est caractérisée par une matrice de 5% d'aluminium eutectique et des régions dispersées de zinc primaire (figure II.9). Aucune couche intermétallique n'est visible sur la pièce d'acier revêtu d'alliage eutectique, car la température du bain est faible et la teneur en aluminium est plus grande que celle de la galvanisation ordinaire [31].

II.7.3. Galvalume (55% Al)

Le but de revêtement en alliage Zn-55% Al est de combiner l'excellente résistance à la corrosion à long terme de l'aluminium avec les caractéristiques sacrificielles d'une seule couche. Les études ont montré que l'alliage Zn-55 % Al est la composition optimale du système aluminium-zinc. Les pièces d'aciers revêtus par cet alliage ont été produites pour la première fois en 1927 aux États-Unis portant la marque Galvalume. Les épaisseurs de revêtement sont en général de l'ordre de 20 à 25 µm [31].

Environ 1,5% de Si est ajouté au bain de zinc dans le but de minimiser la croissance de la couche du revêtement au cours de la trempe dans le bain fondu [33], et pour empêcher une très forte réaction exothermique entre le bain liquide et l'acier par formation d'une couche solide qui agit comme une barrière de diffusion ou une couche d'inhibition pour les espèces réactives et particulièrement l'aluminium, sans Si, l'attaque rapide du fer par la grande teneur d'aluminium contenue dans le bain est contrôlée par le taux de diffusion d'Al dans le bain liquide en contact avec le fer [31]. La corrosion atmosphérique de revêtement d'alliage Zn-55Al est généralement deux à quatre fois moins qu'un revêtement ordinaire [33].

II. 8. Mécanisme de formation des alliages Fer-Zinc

○ Galvanisé (< 1% Al)

Lorsque du fer pur est immergé dans un bain de zinc liquide à une température comprise entre 450 et 490°C, le revêtement est composé d'une suite de sous-couches :

Γ , δ , ξ et η (*Figure 6*).

C'est par la germination de la phase ξ que débute la formation du revêtement de galvanisation (*Figure 7*), suivie par la phase δ et après un temps d'incubation par la phase Γ . Cette figure montre ainsi la chronologie du développement des composés intermétalliques formant les sous-couches du revêtement avec t_0 le temps correspondant à l'immersion de la tôle dans le bain de galvanisation et $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Au temps t_1 la phase ξ se forme au niveau du substrat en fer, suivie juste après, à t_2 par la formation de la phase δ à l'interface fer α/ξ . Ces deux phases, ξ et δ forment alors une couche continue après seulement 5 secondes d'immersion. Ensuite, après un temps d'incubation de 30 secondes, une fine couche Γ se forme à l'interface $\delta / \text{fer}\alpha$.

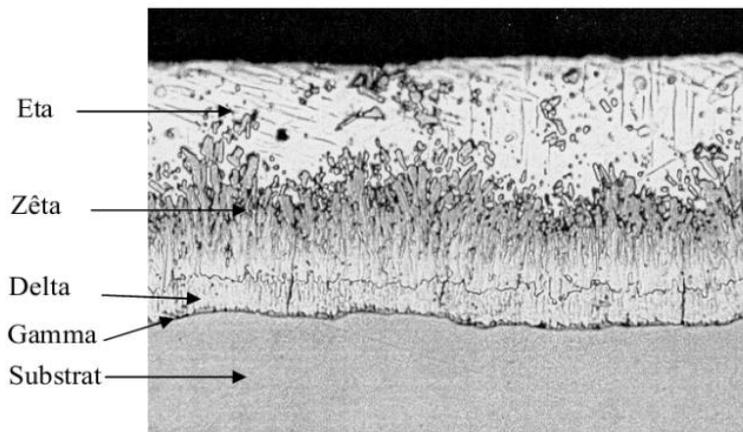


Figure II. 10. Succession des composés intermétalliques en galvanisation à chaud [22].

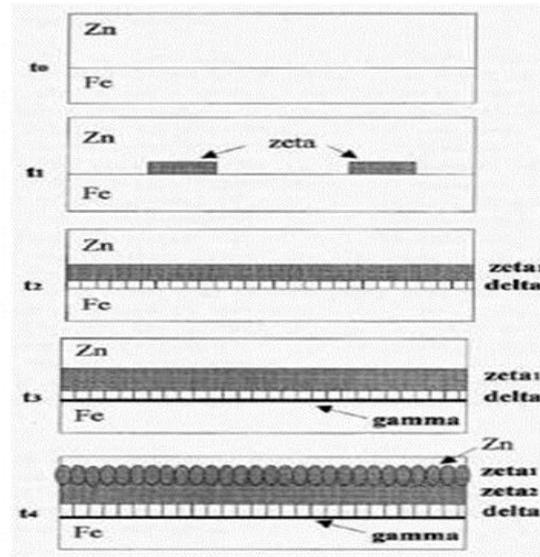


Figure II. 11. Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn [34].

○ **Galfan (5% Al)**

Galfan est un revêtement d'alliage Zn-5% Al, une teneur proche du point eutectique du diagramme d'équilibre Al-Zn (Figure II.7). La microstructure du Galfan est caractérisée par une structure à deux phases, une phase éta (η) riche en zinc proeutectoïde entouré par une phase eutectique composée d'une phase riche en aluminium bêta (β) et une phase éta (η) lamellaire, (Figure II.11). Cependant, la microstructure peut être modifiée en fonction de la vitesse de refroidissement.

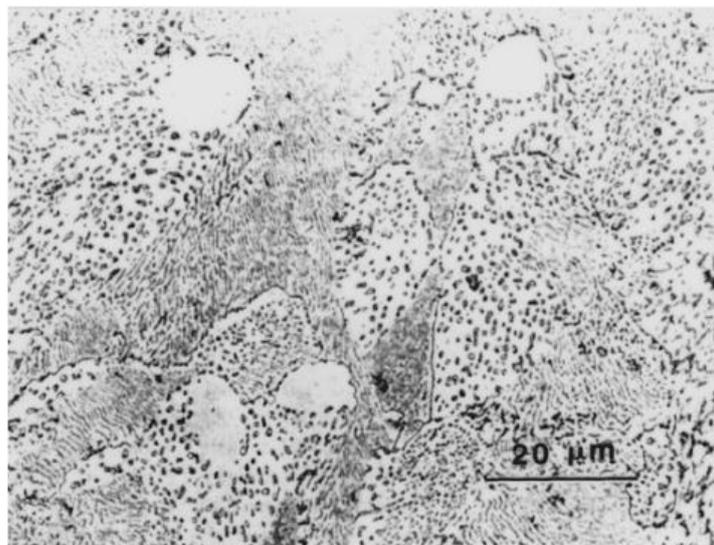


Figure II. 12. La microstructure du revêtement du Galfan [35].

Dans les premiers stades de solidification, les particules de zinc proeutectique se forment en premier et la solidification de la matrice eutectique se déroule à partir de ces particules. Un schéma de la séquence de solidification est montré dans la figure II.12. Chaque grain est divisé en de nombreux sous-grains plus petits ou des colonies d'environ 22,5 μm de taille, chaque colonie contient des lamelles des couches alternées d'aluminium bêta (β) et du zinc éta (η), (figure II.12).

Dans la gamme des températures du bain normale, 420-460°C, il est montré qu'il n'y a pas des couches intermétalliques visibles ou au moins il y a une couche extrêmement mince ($< 0,5 \mu\text{m}$) à l'interface entre le substrat en acier et le revêtement. Cela implique la présence d'un effet d'inhibition pour empêcher la formation de composé intermétallique Fe-Zn.

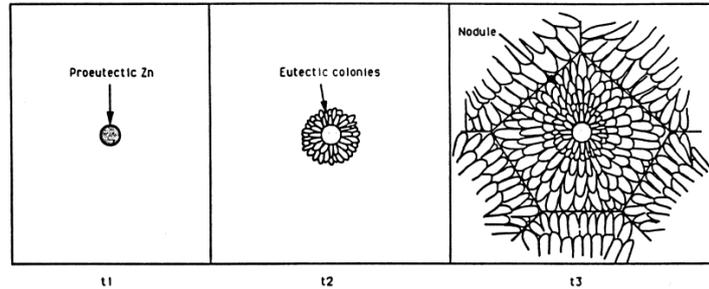


Figure II. 13. Schéma de la solidification du revêtement de Galfan [35].

○ **Galvalume (55% Al)**

Galvalume est un revêtement d'alliage Zn-55% Al contenant environ 1,5% de Si. Le silicium est ajouté dans le but d'empêcher une réaction exothermique à l'interface acier/couche de revêtement. Pendant le processus, une couche intermétallique Fe-Al-Zn se forme à l'interface entre le substrat d'acier et la couche de revêtement. La surface du revêtement Galvalume contient des paillettes caractéristiques (figure II.13.a), cela consiste d'aluminium dendritique avec espace interdendritique (figure II.13.b). Dans la section transversale, trois caractéristiques du revêtement sont définies (figure II.13.b) : le revêtement contient l'aluminium bêta (β) dendritique, des régions interdendritiques riches en zinc et une fine dispersion des particules de silicium. Il été montré que les dendrites d'aluminium contiennent approximativement 18% Zn et environ 1.8% Si.

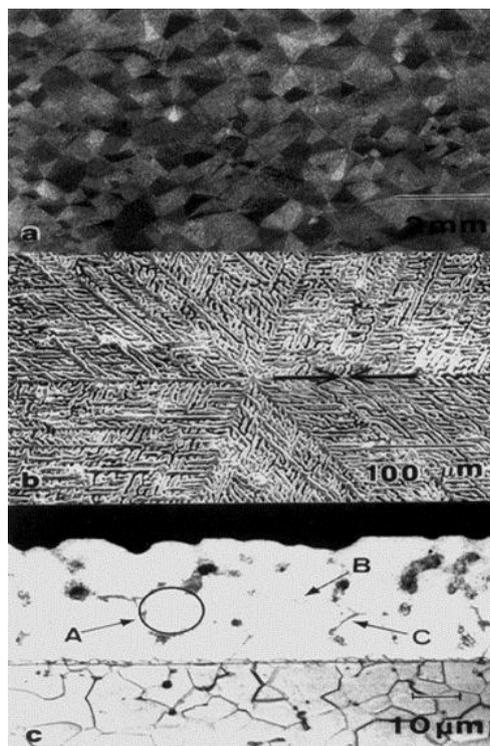


Figure II. 14. Microstructure du revêtement du Galvalume [35].

A- l'aluminium bêta (β) dendritique, B- Des régions interdendritiques riches en zinc C- une fine dispersion des particules de silicium.

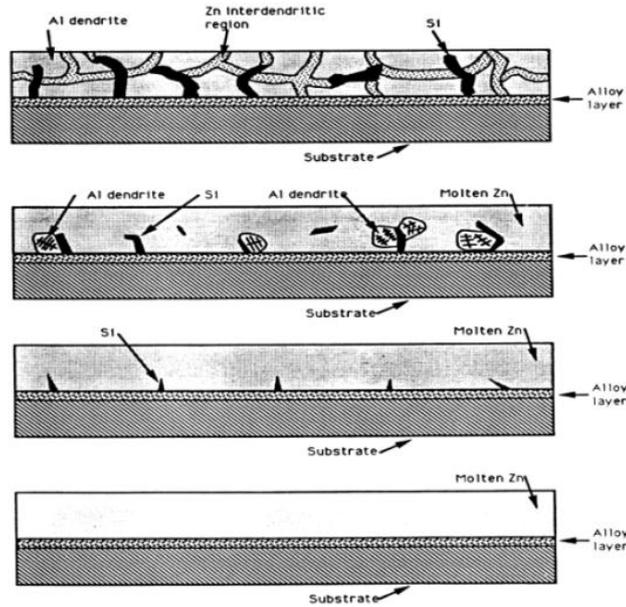


Figure II. 15. Schéma de la solidification du Galvalume ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$) [35].

II. 9. Caractéristiques de la protection

La corrosion étant la résultante d'un phénomène électrochimique, dû à la différence de potentiel existant entre deux métaux de natures différentes lorsqu'ils sont reliés électriquement, on note la position du zinc sur cette échelle des potentiels d'équilibre : placé électronégativement, son potentiel est de -0.760 V. celui de fer est de -0.44 V par rapport au zéro attribué à l'électrode à hydrogène.

Tableau II. 5. Échelle des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode à hydrogène [36].

Réaction	Potentiel standard d'équilibre E_0 par rapport à l'électrode à hydrogène, à 25°C (V)
$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{+3} + 3\text{e}^-$	+ 1,50
$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+ 1,23
$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 1,19
$4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	+ 0,40
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^-$	+ 0,34
$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 0,13
$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 0,25
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 0,44
$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^-$	- 0,74
$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$	- 0,76
$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$	- 1,67

Cela signifie que le zinc a un pouvoir sacrificiel, et qu'il protégera l'acier par une réaction cathodique lente qui définira la cinétique de protection.

Par sa propre corrosion, le zinc produira une diffusion d'ions zinc et d'ions OH^- qui formeront par réaction des hydrocarbonates ou oxydes de zinc suivant l'atmosphère ambiante, sels insolubles qui retarderont la corrosion du zinc pur sous-jacent par polarisation de la pile de zinc-fer.

Un revêtement par galvanisation à chaud assure, grâce au recouvrement de l'acier par le zinc, une double protection :

- physico-chimique : effet barrière isolant l'acier de l'atmosphère, cette barrière perdurant à cause de la formation de sels de zinc protecteurs ;
- électrochimique : due à l'effet de protection cathodique apporté par le zinc vis-à-vis du fer qui se fait sentir à l'aplomb des blessures de revêtement. Cette effet est décrit par le processus ci-dessus et illustré par la figure II.15, représentant un revêtement neutre ou cathodique par rapport au zinc. Dans ce cas, l'acier sous-jacent mis à nu par la blessure, sera protégé par formation de sels de zinc due à la création de la pile galvanique zinc-fer (protection cathodique de l'acier) [11].

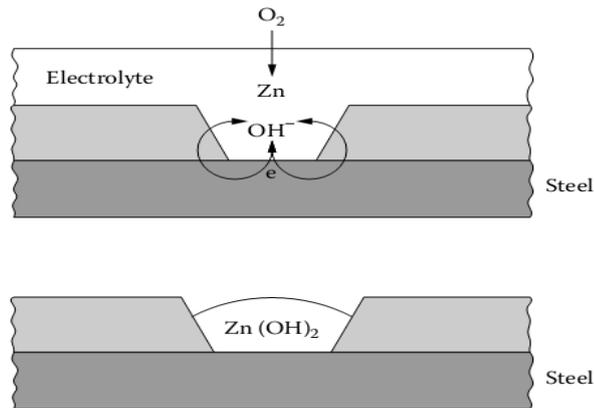


Figure II. 16. *Illustration schématique de l'action sacrificielle du revêtement de galvanisation [37].*

II. 10. Les propriétés du revêtement de zinc

Parmi les propriétés recherchées dans une pièce galvanisée à chaud, on peut citer l'aspect, l'épaisseur et l'adhérence du film du zinc.

1-Aspect

Le revêtement doit être exempt des rugosités, picots, résidus du flux ou de cendre et des zones non revêtues. Cependant, la rugosité ou l'aspect lisse sont des notions relatives et dépendent essentiellement de l'état de surface du substrat avant traitement.

En effet, par exemple l'aspect des produits semi-finis (tôles et fils) est meilleur que celui des pièces galvanisées après fabrication (produits finis).

2-Epaisseur

L'épaisseur de la tôle d'une pièce galvanisée à chaud influe directement sur l'épaisseur de la couche du zinc déposé. Parmi les méthodes les plus utilisées pour mesurer l'épaisseur de la couche du zinc, on a la méthode gravimétrique et la méthode magnétique.

La méthode gravimétrique : cette méthode conforme à la norme ISO 1461 ; soit m_f la masse (g) de l'éprouvette galvanisée, m_0 la masse (g) finale après dézingage dans l'acide chlorhydrique et chlorure d'antimoine.

$m_z = m_f - m_0$. La masse de zinc déposée (m_z) par unité de surface (A_s), la formule utilisée est la suivante :

$y = m_z / A_s$ (g/m²) avec, m_z : masse du zinc déposée (g) ;

A_s : surface totale de la pièce (m²).

La méthode magnétique : cette méthode conforme à la norme ISO 2178, fréquemment utilisée dans les industries de revêtement de surfaces. C'est une méthode de contrôle non destructive et elle convient pour un contrôle périodique de la qualité.

3-Adhérence

L'adhérence du revêtement de zinc sur les aciers conformément à la norme NF A 35-503 est contrôlée par l'essai de quadrillage. En trois endroits différents de la surface galvanisée, on trace au moyen d'une pointe à tracer en acier trempé ou au moyen d'un outil tranchant à pastille de carbure de tungstène de type analogue. Une bonne adhérence ne correspond à aucun décollement d'un seul carré du quadrillage [38].

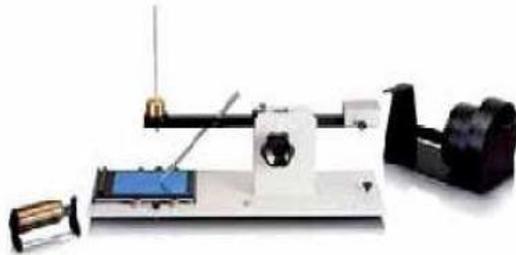
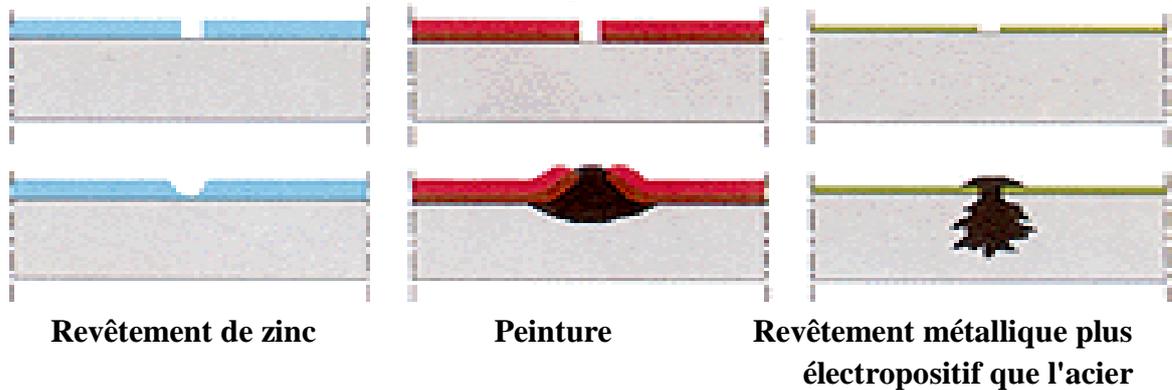


Figure II. 17. appareil de quadrillage [38].

4- Résistance contre la corrosion des aciers revêtus

Le but premier du revêtement par le zinc est de recouvrir l'acier d'une couche de zinc qui agira contre la corrosion.

En effet, l'oxydation du zinc est lente, comparativement à celle de l'acier. Il est aussi possible d'ajouter de l'aluminium au zinc. Cet ajout produit un enduit qui procure une résistance accrue contre la corrosion en plus de mieux résister à la micro fissuration et le fendillement lors du façonnage ou suite aux impacts. Mais ce produit reste néanmoins peu utilisé. Le zinc constitue également une protection sacrificielle en cas de blessure ou de discontinuité de revêtement, grâce à l'effet de pile produit entre l'acier et le zinc. Cette protection cathodique très efficace est spécifique à la galvanisation. Les revêtements organiques (peintures) ou les autres revêtements métalliques n'offrent pas cette seconde protection.



Une pile fer-zinc fonctionne en présence d'humidité. Les sels de zinc produits par la réaction anodique polarisent la pile : pas de corrosion de l'acier.

L'acier rouille à l'endroit de la rayure. L'oxydation se propage sous le film de peinture, qui se soulève. En l'absence de réparation, la corrosion de l'acier continue.

Par exemple : nickel, chrome, cuivre. L'acier protège cathodiquement le revêtement et s'oxyde à l'endroit du défaut sous forme de corrosion par piqûre.

Figure II. 18. Comparatif du comportement aux blessures entre la galvanisation et les autres protections [39].

II. 11. Contrôle des revêtements

1. Brouillard salin

Les tests de corrosion accélérée sont souvent utilisés dans le but de déterminer la résistance à la corrosion de métaux et de revêtements métalliques. Un des tests les plus utilisés est le test au brouillard salin selon la norme ASTM B-117 (Standard Practice for Operating Salt Spray Testing Apparatus). Pour l'acier galvanisé cependant, il y a une différence substantielle et systématique entre la durée de vie calculée au départ des résultats du test au brouillard salin et les performances véritables lors d'une exposition aux conditions atmosphériques. Le zinc est bien connu pour sa très bonne résistance à la corrosion. Ce qui est souvent moins bien connu est que cette propriété est le résultat de la formation d'une « patine de zinc » à la surface galvanisée exposée à l'atmosphère. Cette patine de zinc est composée d'hydroxycarbonate de zinc qui se forme par réaction du zinc avec le CO₂ de l'atmosphère dans une atmosphère humide. La patine de zinc est un couche très dense et impénétrable qui – en outre - présente une très grande stabilité chimique (peu soluble). Ce n'est que lorsque cette patine a eu l'occasion de se former que la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé à chaud atteint son niveau maximal.

Dans le test au brouillard salin, les cycles surface sèche / surface humide qui donnent naissance à la patine sont inexistantes. La surface du revêtement de galvanisation est en permanence humide et la solution saline, très agressive, attaque le zinc de manière continue. Cet environnement artificiel de laboratoire donne dès lors des indications très fautives concernant la véritable durée de vie de l'acier galvanisé à chaud.

Le tableau ci dessus repris de l'ouvrage « Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys » de Frank

Porter démontre la discordance entre les consommations de zinc (g/m²) dans le test au brouillard salin et dans le cas d'une exposition atmosphérique naturelle [8].

2. Tests de corrosion

Les essais de corrosion nécessitent des temps d'exposition en atmosphère naturelle relativement longs, incompatibles avec les impératifs d'un contrôle qualité industriel. Aussi a-t-on recours aux tests de corrosion accélérée censés simuler, en un temps réduit, la dégradation du revêtement observée dans différentes conditions d'exposition naturelle. Les tests de corrosion accélérés sont nombreux. Certains sont normalisés, à l'instar du brouillard salin (NF EN ISO 9227, mars 2007), des tests cycliques (NF EN 60068-2-30, août 1999 ; NF EN ISO 11507, novembre 2001), du test de Kesternich (NF EN ISO 3231, avril 1998), d'autres font référence à des spécifications propres à un secteur industriel d'activité [8].

Tableau II. 6. Durée d'immersion et produits de corrosion [8].

Electrolyte contenant du CO ₂ , H ₂ O ₂	Durée d'immersion avant perforation de la couche de zinc (h)	Produits de corrosion	Pouvoir protecteur
NaCl	20 à 21	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O	Faible
Na ₂ SO ₄ ²⁻	Au moins 90	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆ .5H ₂ O	Très fort
NaCl+Na ₂ SO ₄ ²⁻	85	NaZn ₄ Cl(OH) ₆ SO ₄ .6H ₂ O	fort

Chapitre III
Procédure
expérimentale

Dans ce chapitre nous allons présenter les principales techniques en vue d'obtenir une couche de galvanisation sur du substrat en acier. Nous allons caractériser ensuite les revêtements. Les différents procédés expérimentaux utilisés sont :

- Technique de préparation des surfaces ;
- Technique de déposition d'une couche de galvanisation conditionnée par des paramètres choisis qui sont :
 1. Nature de l'acier ;
 2. Composition du bain ;
 3. Température du bain ;
 4. Temps de séjours dans le bain
- Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée ;
- Techniques de caractérisation des produits obtenus (Structure, dureté et résistance à la corrosion).

III.1. Matériau étudié

L'acier à revêtir E 36 est un acier de construction faiblement allié, largement utilisé aux températures ambiantes : éléments de construction soudés, axes, arbres de transmission, visserie ...

III.1.1. Composition chimique de l'acier

La composition chimique de l'acier étudié est présentée dans le tableau ci- dessous.

Tableau III. 1. *Composition chimique de l'acier E 36.*

Élément	C	Si	Mn	S	P	N
E 36 (% m)	0,200	0,550	1,600	0,040	0,040	0,009

III.1.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier :

Le tableau suivant représente les caractéristiques mécaniques de l'acier E 36 : la limite élastique, résistance à la traction, l'allongement et la dureté.

Tableau III. 2. *Caractéristiques mécaniques de l'acier E 36.*

Caractéristique	$R_{e0.02}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Dureté HB
E 36	335	680	22	225

III.1.3. Structure micrographique de l'acier :

L'examen métallographique a permis la mise en évidence la structure de l'acier E36 qui se présente dans un état normalisé « recuit de normalisation » après le traitement de laminage à chaud, d'après la figure on constate que l'acier possède une structure ferrito-perlitique, la perlite est de couleur noire située au niveau des joints de grains, tandis que la ferrite est de couleur blanche. La ferrite libre apparait en grains fins isotropes qui prouvent l'application d'un traitement de recuit (figure III.1.)

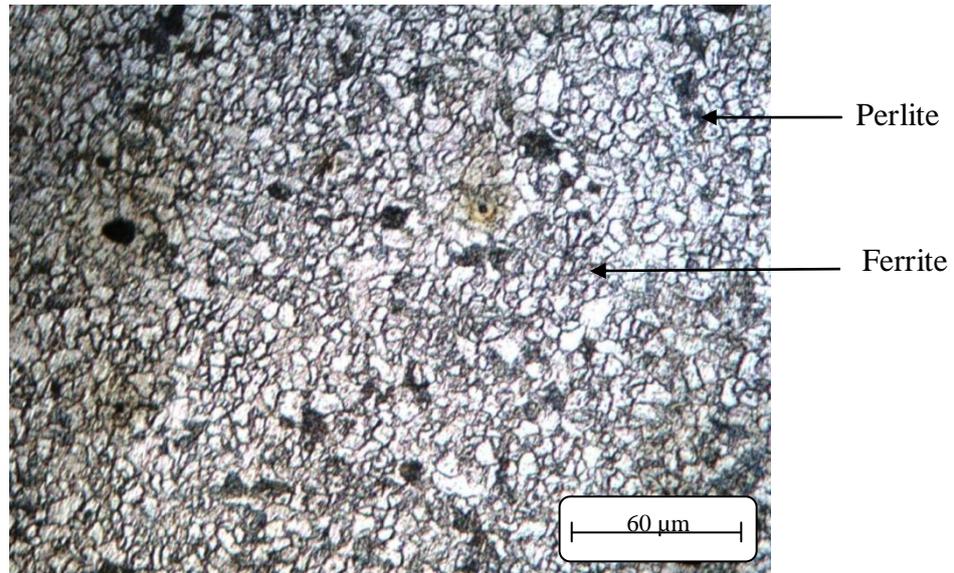


Figure III. 1. La microstructure de l'acier E 36.

III.1.4. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été prélevés d'une tôle. Les échantillons sont obtenus par le passage de la tôle à la cisaille. On a découpé des échantillons d'épaisseur 4mm et de dimension 20x40 mm², on a fait deux fentes au bord de l'éprouvette pour permettre l'accrochage durant l'opération de galvanisation. Les éprouvettes ont subi un dressage et une rectification pour éliminer les bavures.



Figure III. 2. Éprouvette galvanisée.

III.2. Techniques expérimentales

III.2.1. Préparation de surface

Au niveau du laboratoire, la préparation de surfaces a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans les industries. En effet nous avons réalisé les différentes opérations (dégraissage, décapage, et fluxage...).

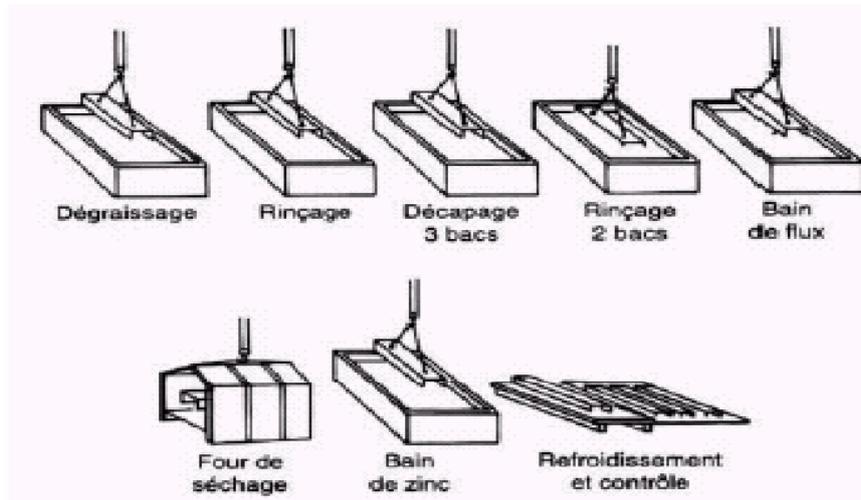


Figure III. 3. Déroulement de préparation de surface [42].

III.2.1.1. Les bains de préparation de surface

La chaîne de traitement est formée d'une série de bains en matière pyrex, le volume de chaque solution est de 100 ml.

- **Bain de dégraissage**

Le bain utilisé est un dégraissage par solution alcaline à chaud de composition chimique NaOH, plus Na_2CO_3 , chauffé à une température 70°C , pour un temps de 10 min et avec une concentration de [5g/100ml].

- **Bain de rinçage après dégraissage**

Le rinçage après le dégraissage se fait dans deux bains le premier contient de l'eau chaude à 50°C , et le deuxième de l'eau froide courante, 3min pour chacun.

- **Bain de décapage**

Le bain utilisé est un décapage acide avec HCl dilué à 50% à l'ambiante, pour un temps de 15min.

- **Bain de rinçage après décapage**

Le rinçage après le décapage se fait avec de l'eau courante.

- **Bain de fluxage**

Le bain de fluxage utilisé est constitué d'un mélange de 56% ZnCl_2 et 44% NH_4Cl , la concentration de la solution est [70g/100ml], à une température de 80°C et pour un temps d'une minute jusqu'à 2 min, le $\text{pH}=4$ est contrôlé par papier pH.

Ces étapes sont suivies d'un séchage à l'aide d'un séchoir pour évaporer l'eau, ensuite l'éprouvette a été mise dans une étuve à une température de 120°C , pour 20min pour ne pas avoir une trempe lors de l'immersion dans le bain de galvanisation.

III.2.1.2. Traitement de galvanisation

La galvanisation s'est faite au niveau du laboratoire du département de métallurgie à l'École Nationale Polytechnique dans un four à creuset en matière réfractaire de 2Kg de poids.



Figure III. 4. Four de galvanisation **Figure III. 5.** Creuset de four de galvanisation

Les échantillons ont été galvanisés par immersion dans le bain de zinc à différentes plages de températures (420, 430, 440, 450, 460 °C), dès que les pièces séchées.

L'immersion se fait peu à peu dans le bain (on risque de l'explosion de zinc quand il touche une pièce humide. Les différents paramètres étudiés sont :

- Température du bain : températures différentes 420°C, 430°C, 440, 450, 460 °C.
- Temps d'immersion :3 min.
- Composition chimique du bain de zinc :

Le bain de galvanisation utilisé est composé de Zn et Al. Le zinc et l'aluminium sont introduits sous forme de morceaux de plaques à l'état pur. Le tableau suivant représente la composition du bain.

Tableau III. 3. Composition chimique du bain de galvanisation.

Élément	Zn	impuretés
%	99,995	0,005
Masse (g)	299,985	0,015

Tableau III. 4. Composition chimique du bain de galfan.

Élément	Zn	Al
%	99, 5	5
Masse (g)	285	15

La masse de chaque élément est prise à l'aide d'une microbalance au niveau du labo de l'école avec une incertitude de précision de 0,001g.

La combinaison de différents paramètres étudiés (température du bain et temps d'immersion) est indiquée sur le tableau III.4. On attaché l'échantillon dans un fil d'acier, et on divise l'ensemble des échantillons en 2 groupes de 5 échantillons, pour chaque groupe, on fait la plonge à des températures varies de 420 à 460 °C pendant 3 min.

Le refroidissement est effectué à l'air pour tous les échantillons.

Tableau III. 5. *Combinaison de différents paramètres étudiés.*

Réf	Température du bain (°C)	Durée d'immersion (min)
1(galva) , 1'(galfan)	420	3
2(galva) , 2'(galfan)	430	3
3(galva), 3'(galfan)	440	3
4(galva), 4'(galfan)	450	3
5(galva), 5'(galfan)	460	3

III.3. Analyse des revêtements

III.3.1. Analyse de l'aspect

L'aspect du revêtement est contrôlé à l'œil nu, la couche de zinc doit être exempte de discontinuité et de défauts qui portent préjudice à l'utilisation du produit fini.

III.3.2. Analyse micrographique

L'étude au microscope de la structure micrographique des revêtements permet de relever la structure et l'épaisseur de la couche ou de sous-couches. Les pièces galvanisées ont été préparées dans le laboratoire comme suite :

- Découpage à l'aide d'une scie à métaux ;
- Enrobage à chaud à froid ;
- Polissage aux papiers abrasifs (120 à 1200) ;
- Finition au tissu avec de l'alumine 3µm ;
- Attaque chimique au Nitale (acide nitrique + alcool éthylique) 4% ;
- Observation au microscope.

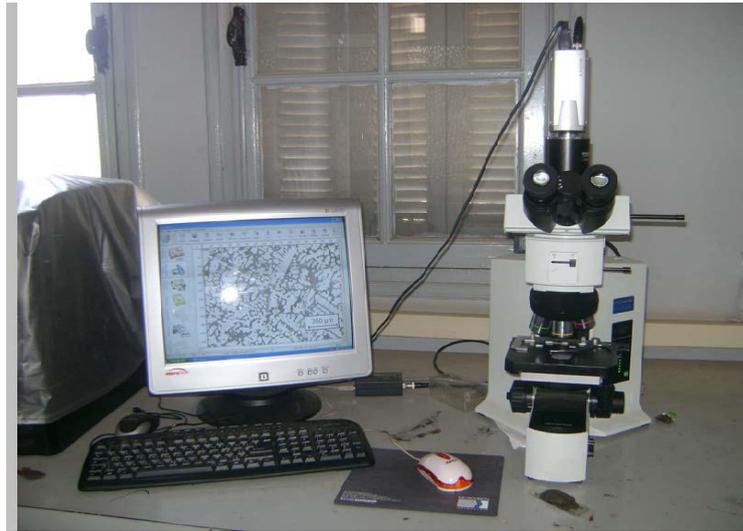


Figure III. 6. Microscope optique de département de métallurgie.

III.3.3. Mesure de l'épaisseur de revêtement

L'épaisseur de revêtement de zinc est déterminée en utilisant le logiciel ImageJ2, en prenant plusieurs valeurs d'épaisseur de la couche de dépôt de zinc pour chaque pièce galvanisée, et faisant la moyenne.

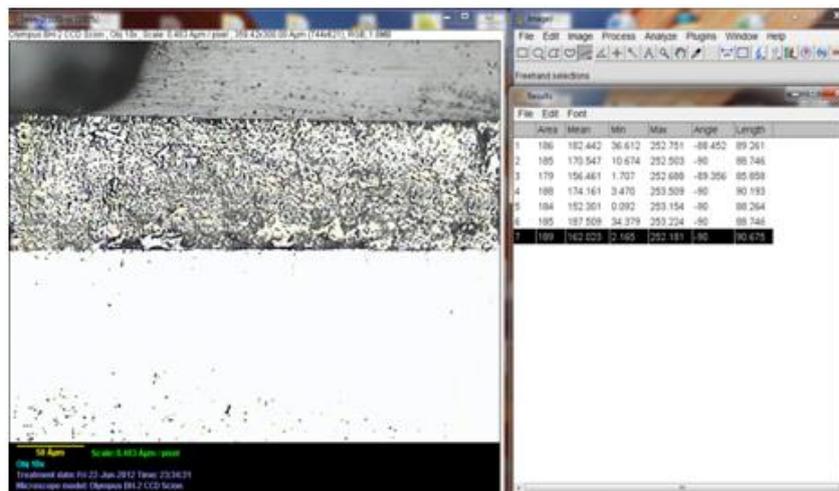


Figure III. 7. Le logiciel ImageJ2 utilisé.

III.4. Mesure de la dureté

Les mesures de micro-dureté ont été effectuées avec un microduremètre de marque BUEHLER. Nous avons pris la dureté de revêtement du zinc. Le pénétrateur est une pyramide droite à base carrée et d'angle au sommet de 136°. Sous une charge F, la pyramide est imprimée dans l'échantillon. On mesure les diagonales « d » de l'empreinte et on calcule la valeur de la dureté Vickers à partir de la formule suivante :

$$HV = 0.1892 \left(\frac{F}{d_m^2} \right)$$

Où F est le niveau de la charge appliquée, d est le diamètre de l'empreinte et d_m est la moyenne des deux diagonales de l'empreinte ; $d_m = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$.

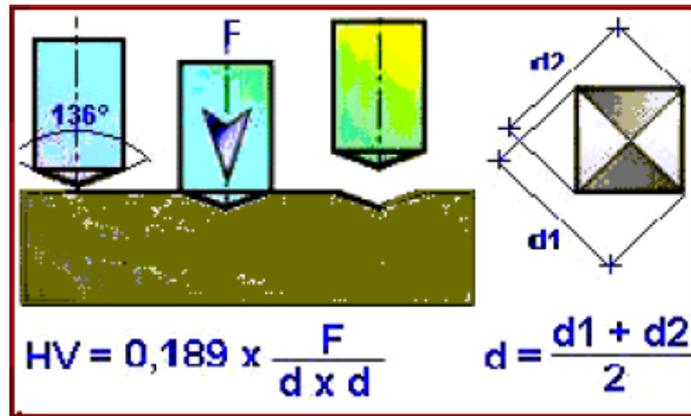


Figure III. 8. Principe de l'essai de dureté Vickers [2].

Dans notre étude, nous avons effectué un balayage le long de l'échantillon, en prenant pour chaque échantillon trois (3) valeurs, et après ça on calcule la moyenne en HV, et pour cela, on a appliqué une charge de 25 gf sur le revêtement pendant 5 à 10 secondes, sans choc ou vibration.

III.5. Étude de la résistance à de corrosion

La méthode permet d'étudier la résistance à la corrosion par l'exploitation des courbes de polarisation liant les variations du potentiel d'électrode E_m à la densité de courant i résultant des réactions de l'électrode dans un milieu donné.

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire) [37].

Dans son principe, un potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes de travail (ET) et de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes (figure III.9), fait passer un courant dans la cellule par l'intermédiaire du contre électrode (CE) et mesure le courant à l'aide de la chute ohmique aux bornes de la résistance. L'amplificateur opérationnel sert à maintenir la différence de potentiel entre la référence et l'électrode de travail aussi proche que possible du potentiel d'entrée de la source.

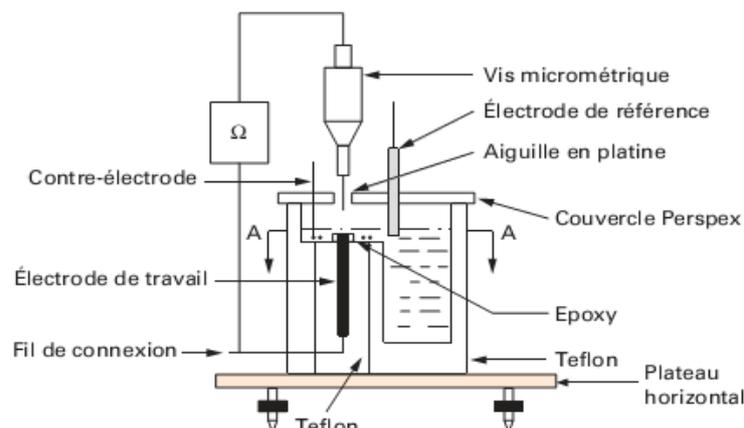


Figure III. 9. Schéma d'une cellule atmosphérique pour mesures électrochimiques [11].

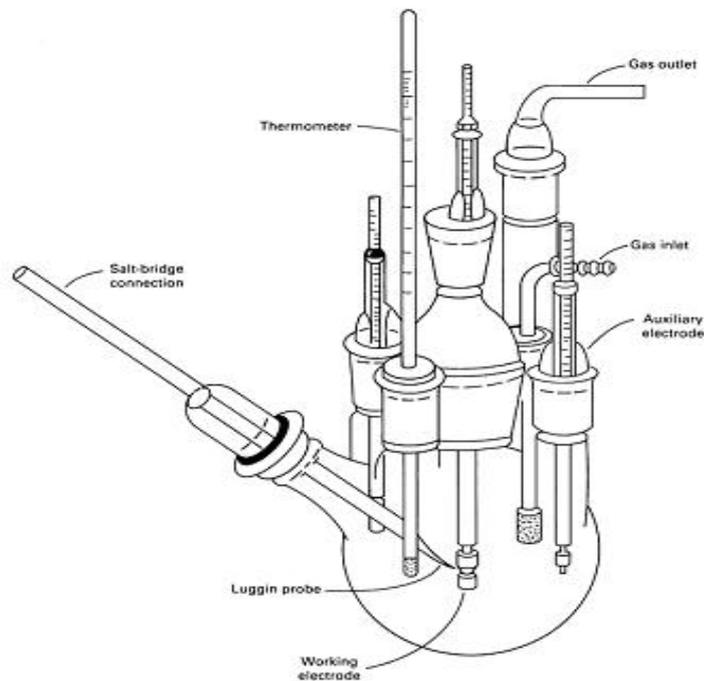


Figure III. 10. Cellule typique de polarisation électrochimique [43].

III.5.1. Réalisation des immersions dans l'eau de mer pendant 7 jours

On a mis les échantillons galvanisés dans l'eau de mer et on a marqué l'évolution d'état de surface pendant 7 jours à l'œil nu et par le microscope optique.

Dont les principaux composés de l'eau de mer sont :

- Chlorures (Cl⁻) = 24 g/l
- Sodium (Na⁺) = 11,6 g/l
- Fluor (F⁺) = 1 Mg/l
- pH = 8,4

III.5.2. Réalisation des essais

Nos essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type piloté par un micro-ordinateur, connecté à une cellule à trois électrodes fabriquée en verre et possédant une contenance de 500 ml. Les électrodes utilisées sont : une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence, une contre électrode de platine et l'électrode de travail constituée par l'échantillon.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET

DISCUSION

Les propriétés de dépôt dépendent nécessairement des paramètres de galvanisation qui conditionnent les caractéristiques de dépôts sur le substrat. La Température du bain, le temps de séjour de la pièce dans le bain, et la composition chimique des matériaux de revêtement sont les paramètres que nous avons choisi de traiter dans ce travail. La fusion du matériau de galvanisation dépend généralement de sa nature et de sa composition chimique. La température du bain de zinc joue un rôle prépondérant sur les propriétés des dépôts. Dans ce chapitre, nous présentons successivement les effets des conditions de galvanisation produits sur les revêtements obtenus, ainsi qu'une étude comparative de la résistance à la corrosion des revêtements sans et avec l'ajout de l'aluminium. Une étude expérimentale a été entreprise afin d'apporter une contribution nouvelle à l'étude des différents paramètres influençant sur la galvanisation à chaud.

IV.1. Galvanisation classique

Après la préparation des échantillons pour l'observation micrographique, l'examen des photographies des différentes pièces a donné les résultats ci-dessous.

IV.1.1. Structure micrographique du revêtement de zinc

Les structures micrographiques des revêtements obtenues montrent, avec identification avec la littérature, que le revêtement de galvanisation ordinaire est constitué de quatre sous-couches. L'ordre de ces sous-couches partant de l'acier se présente comme suit (figure IV.1)

- Première sous-couche Gamma (Γ) ;
- Deuxième sous-couche Delta (δ) ;
- Troisième sous-couche Dzêta (ζ) ;
- Quatrième sous-couche Êta (η).

Les épaisseurs des sous-couches sont différentes, la couche de la phase Γ est plus fine et la couche de la phase η apparait la plus épaisse.

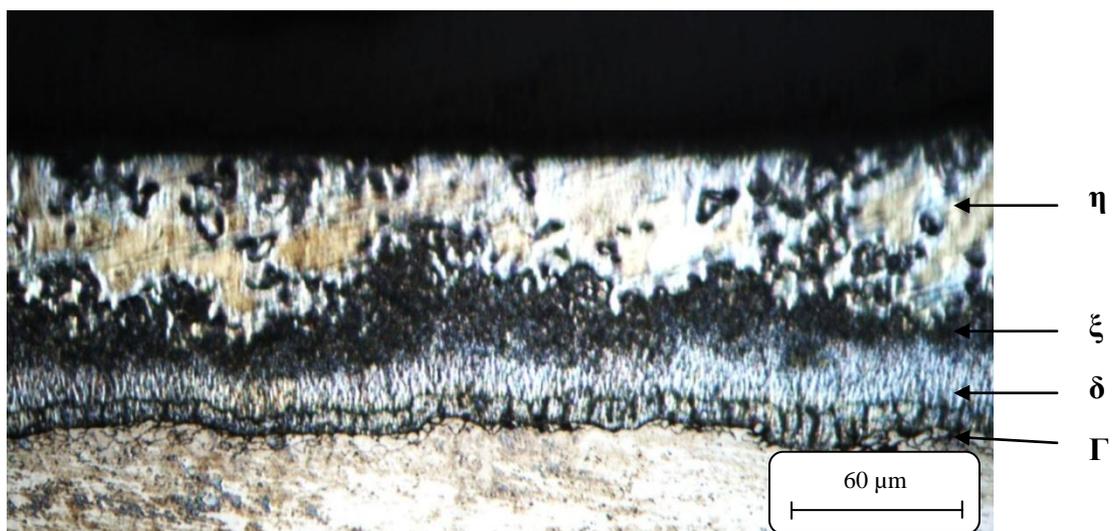
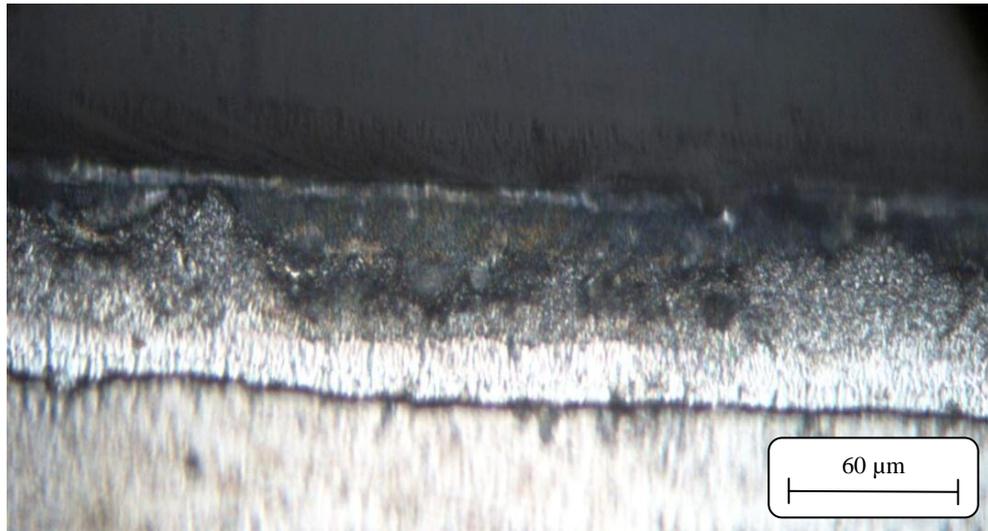


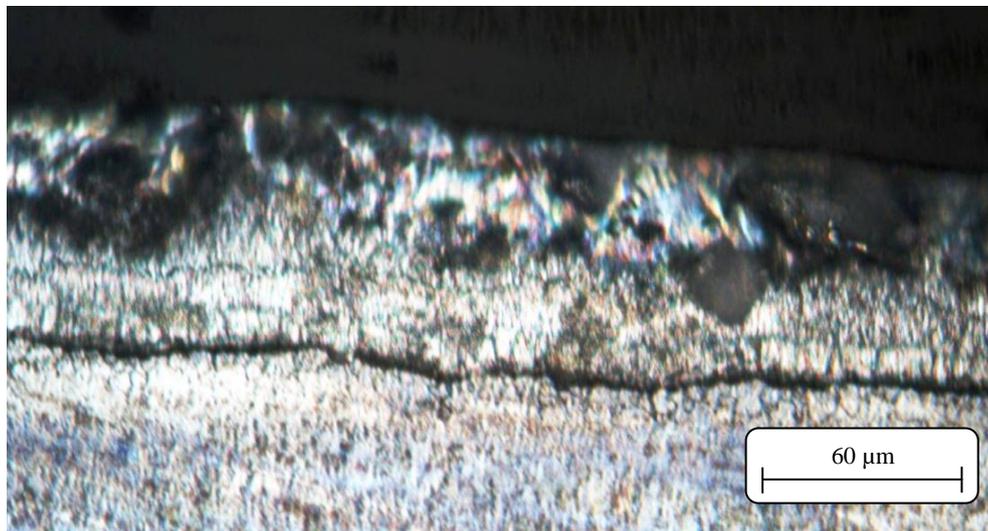
Figure IV. 1. Structure du revêtement de galvanisation ordinaire.

IV.1.2. Influence de la température du bain de galvanisation

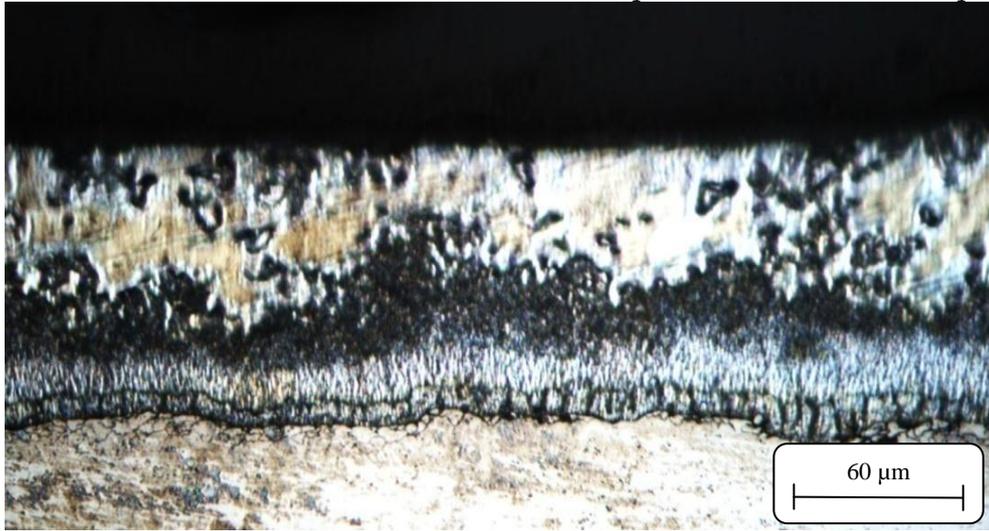
La température du bain a une influence considérable sur la croissance de la couche du revêtement. En effet, nous pouvons constater l'augmentation importante de l'épaisseur lorsque la température varie de 10 °C seulement. La structure micrographique du dépôt n'a pas subi de modification (figure IV.10).



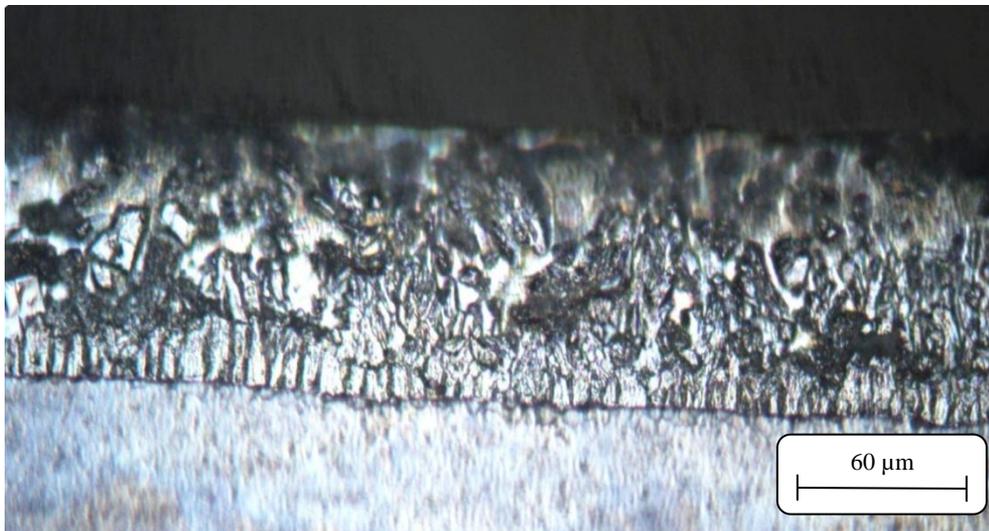
420 °C



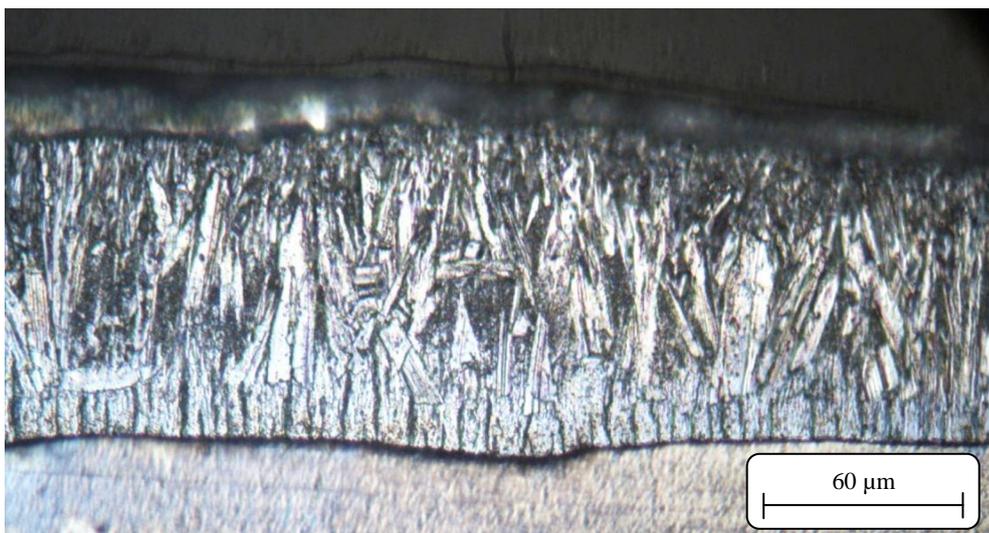
430 °C



440 °C



450 °C



460 °C

Figure IV. 2. *Structure de revêtement de galvanisation classique Pendant 3 min.*

IV.1.3. Effets sur l'épaisseur

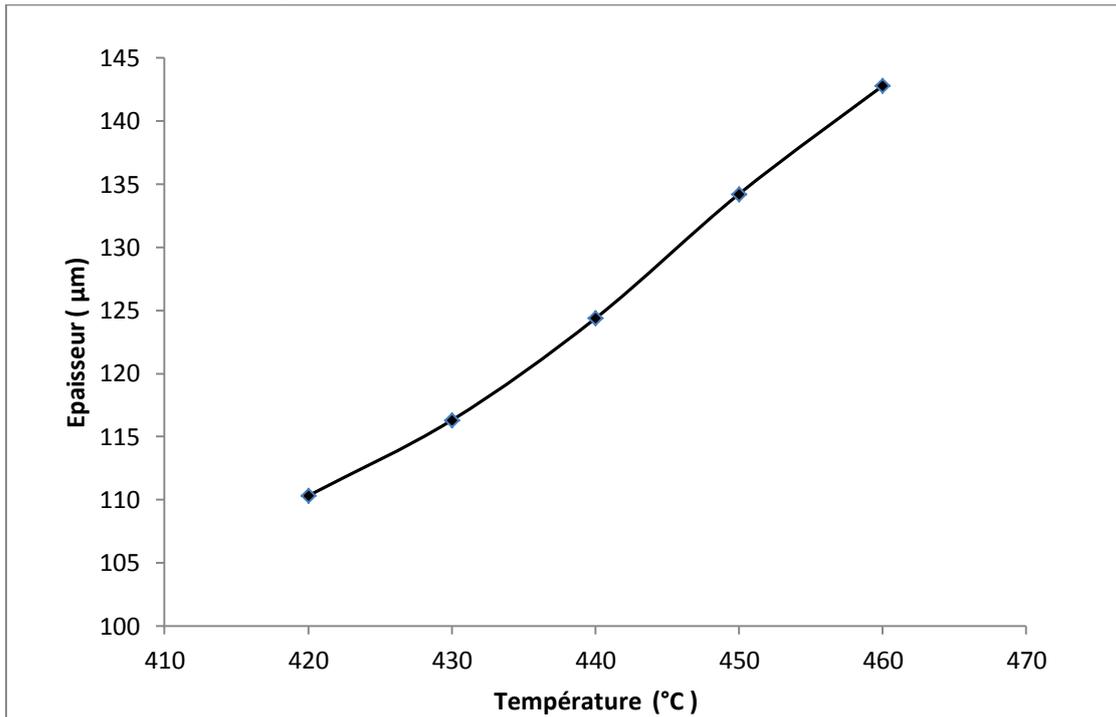


Figure IV. 3. L'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction de la température du bain.

IV.1.4. Effet des conditions de galvanisation sur la micro-dureté du revêtement

Les conditions de la galvanisation (température du bain et durée d'immersion) engendrent un dépôt plus dur. Les variations de la dureté atteignent 70 HV pour une augmentation de 40 °C. (Figure IV.12)

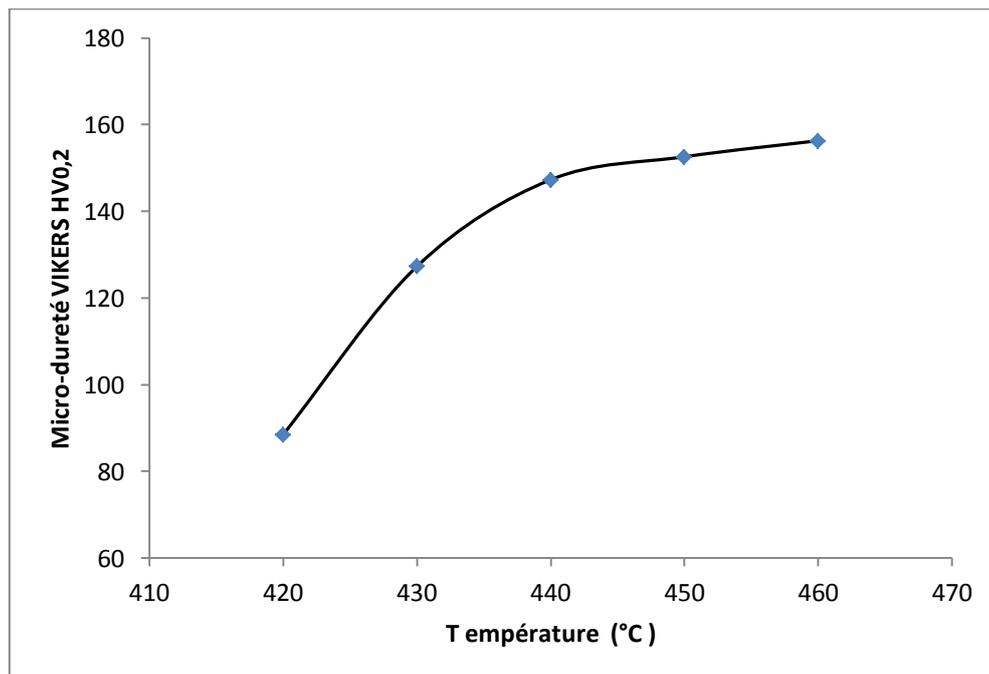


Figure IV. 4. L'évolution de la micro-dureté des revêtements en Zn en fonction de température du bain.

IV.1.5. Effet des conditions de galvanisation sur la dureté du revêtement

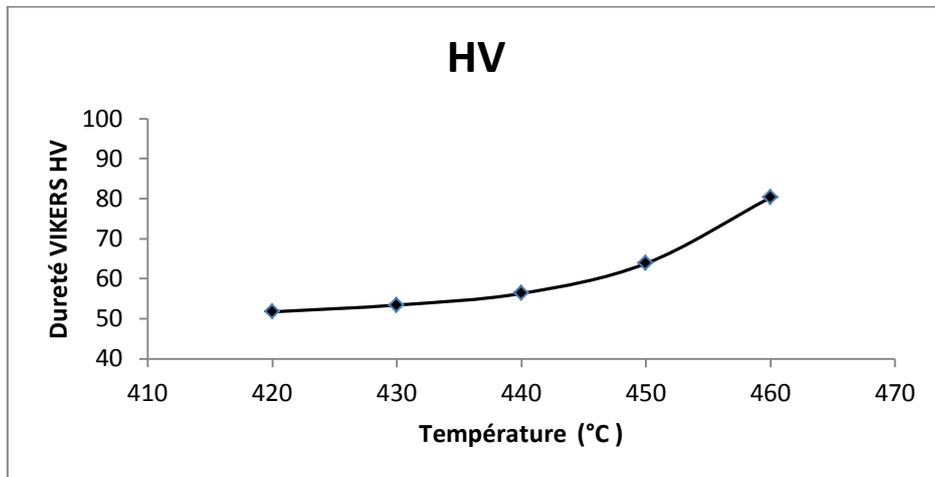


Figure IV. 5. L'évolution de la dureté des revêtements de Zn en fonction de température du bain.

IV.2. revêtements en alliage Zn-5% Al

IV.2.1. Structure micrographique du revêtement de Zn-5% Al

La microstructure des revêtements du Galfan est constituée d'une seule couche. Cette couche est caractérisée par deux phases ; une phase proeutectique riche en zinc entouré par un eutectique composé de l'aluminium bêta (β) et le zinc éta (η) lamellaire. À travers la structure du revêtement, chaque grain est divisé en plusieurs petites colonies, chaque colonie contient de petites lamelles alternées de l'aluminium bêta (β) et le zinc éta (η). (Figure IV.2).

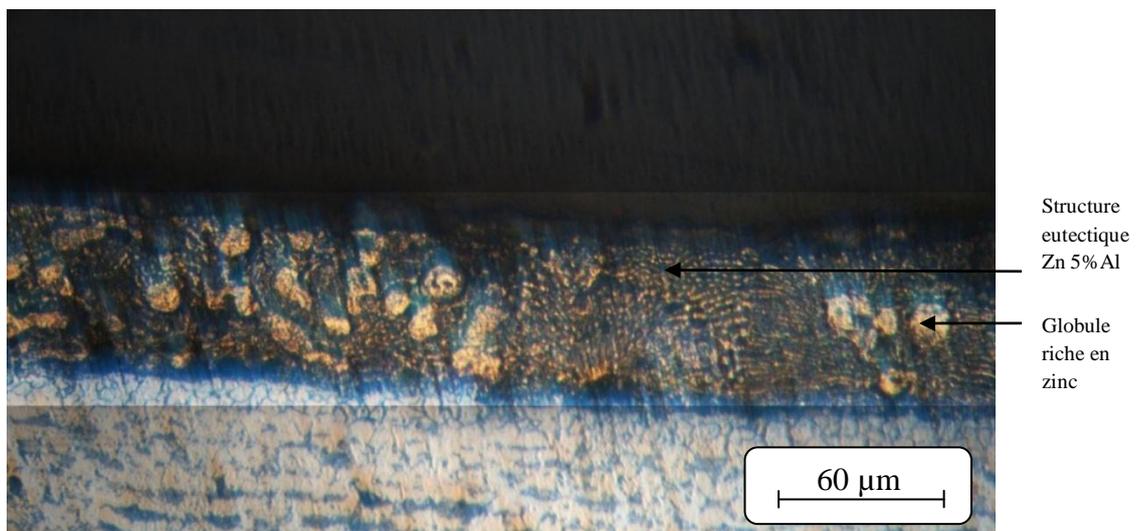
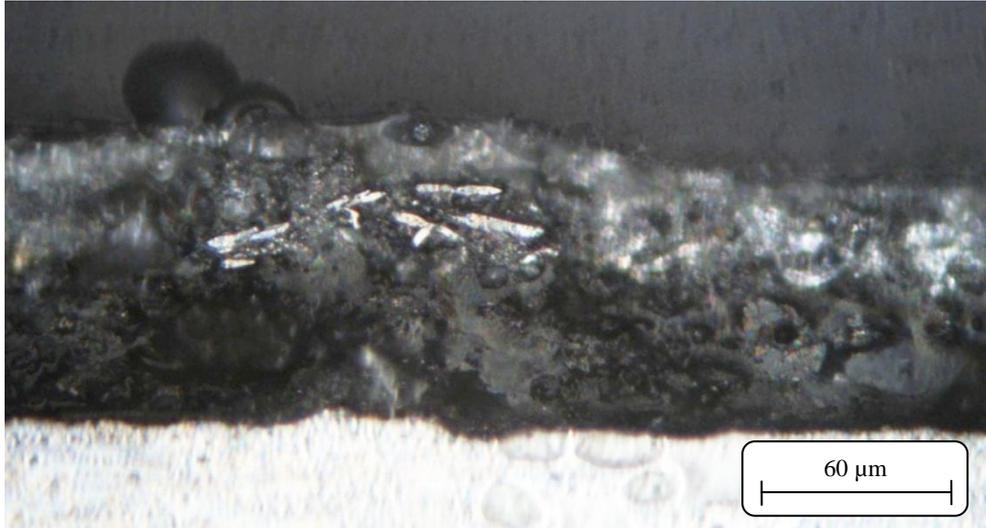


Figure IV. 6. Structure du revêtement de galvanisation d'alliage Zn-5% Al.

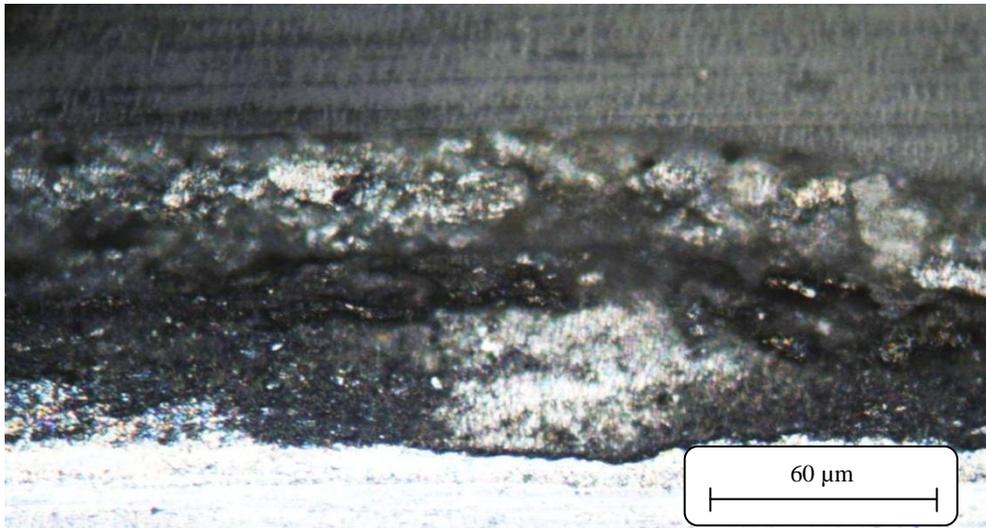
IV.2.2. Influence de la température du bain de Zn-5% Al

IV.2.3. Effets sur l'épaisseur

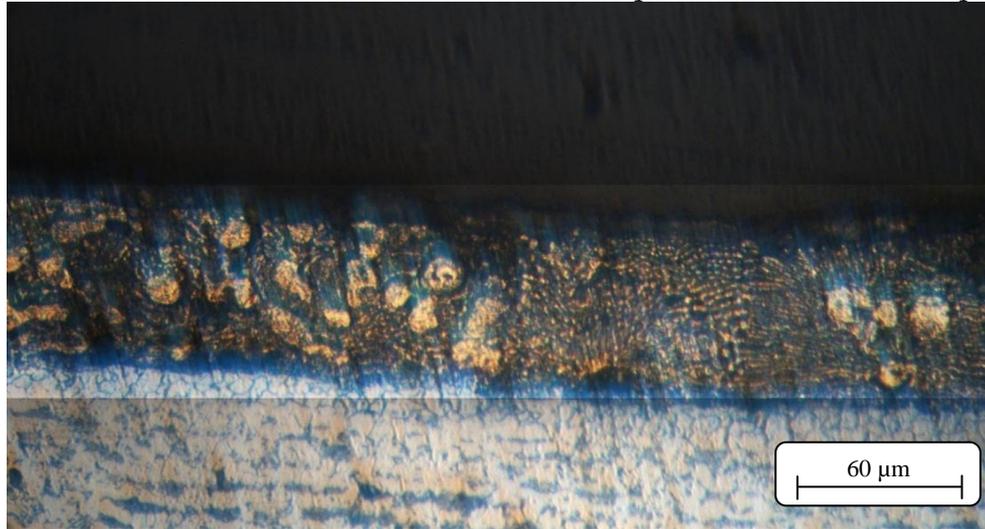
Nous avons réalisé des traitements de dépôt de galvanisation et de Galfan aux températures 420, 430, 440, 450 et 460 °C de l'acier de construction E 36 pendant 3 minute pour chaque température.



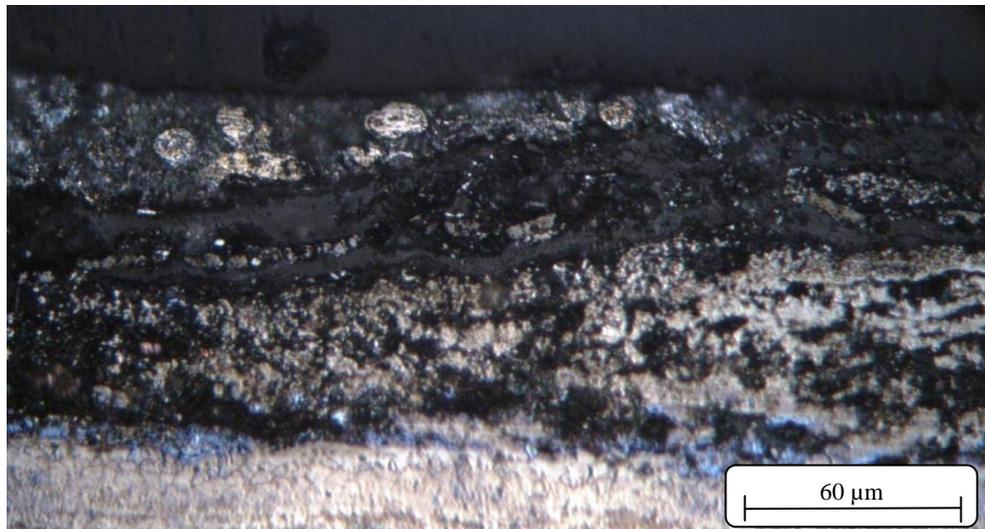
420 °C



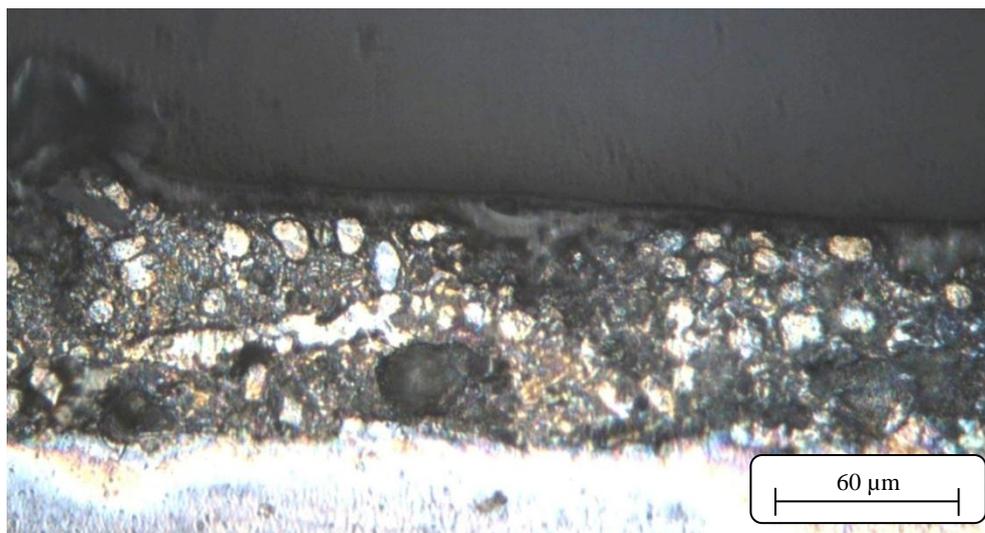
430 °C



440 °C



450 °C



460 °C

Figure IV. 7. Structure de revêtement de galfan Pendant 3 min.

L'épaisseur du revêtement a été mesurée par la microscopie quantitative en utilisant le logiciel Image J2. Les photographies de la figure IV.3 présentent des micrographies obtenues sur des échantillons traités par galvanisation à des températures de 420 à 460 °C d'alliage Zn-5% Al. Les résultats montrent que l'épaisseur de la couche de galvanisation déposée augmente avec la durée d'immersion.

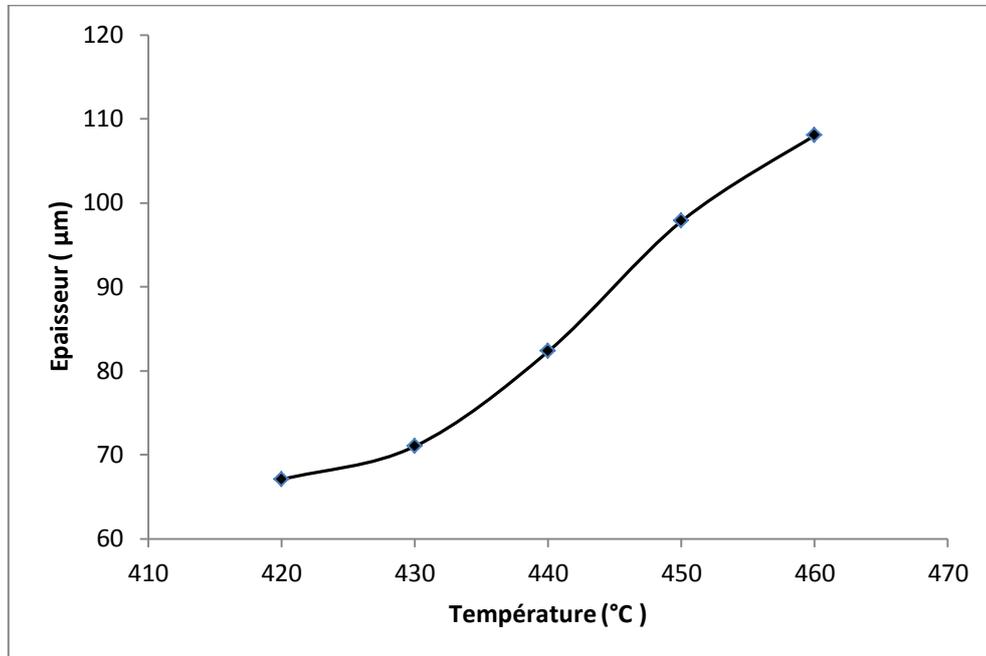


Figure IV. 8. L'évolution de l'épaisseur du revêtement de Galfan en fonction de la température du bain.

IV.2.4. Effet sur la micro-dureté du revêtement

Les conditions de la galvanisation (température du bain et durée d'immersion) engendrent un dépôt plus dur. La variation de la dureté atteint 55 HV pour une variation de 40 °C.

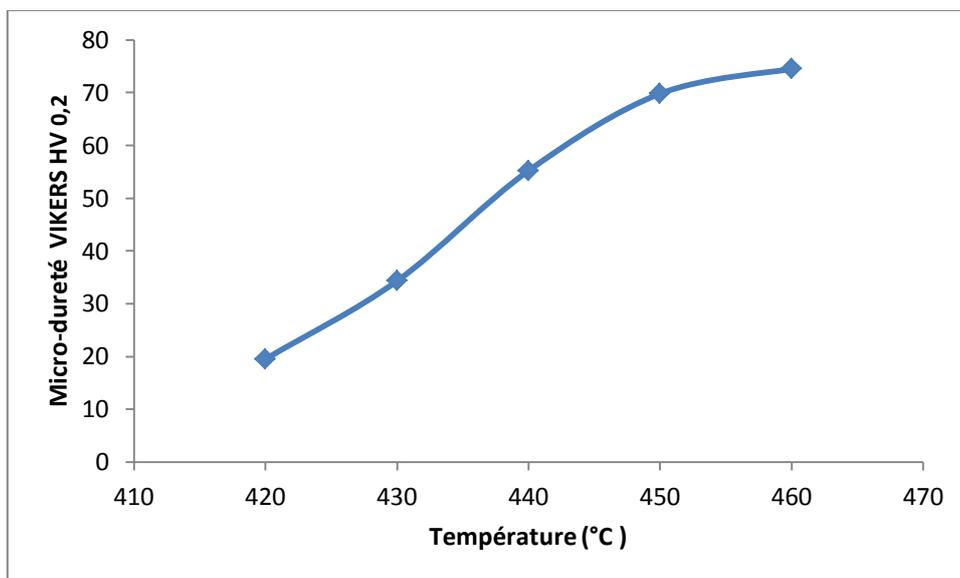


Figure IV. 9. L'évolution de la micro-dureté des revêtements en Zn-5%Al en fonction de température du bain.

IV.2.5. Effet des conditions de galvanisation sur la dureté du revêtement

Les conditions de la galvanisation (température du bain et durée d'immersion) engendrent un dépôt plus dur. Les variations de la dureté atteignent 22 HV pour une augmentation de 40 °C.

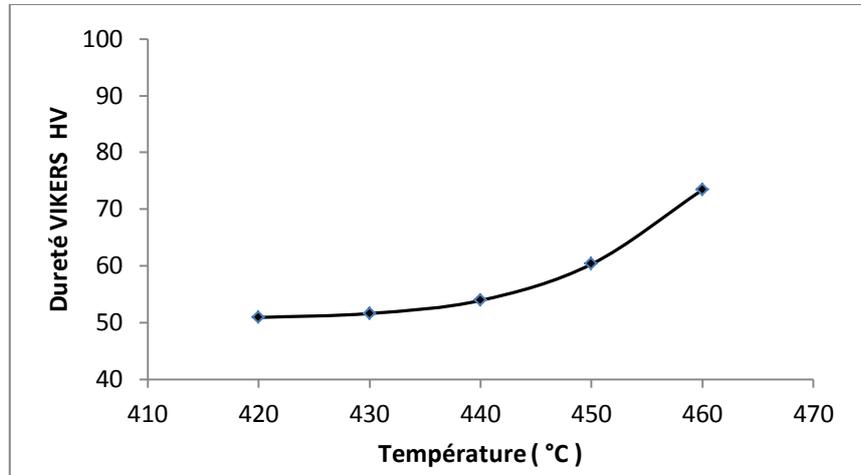


Figure IV. 10. L'évolution de la dureté des revêtements en Zn-5%Al en fonction de température du bain.

IV.3. Comparaison des revêtements en zinc et en Galfan

IV.3.1. Structure des revêtements

Le revêtement de zinc classique est constitué d'une succession de quatre sous-couches monophasées. L'ordre de ces sous-couches partant de l'acier se présente comme suit (**figureIV.1**)

- Première sous-couche Gamma (Γ) ;
- Deuxième sous-couche Delta (δ) ;
- Troisième sous-couche Dzêta (ζ) ;
- Quatrième sous-couche Êta (η).

Ces phases possèdent des propriétés de dureté et de résistance à la corrosion différentes. La dureté des phases constitutives de la couche du revêtement :

Tableau IV. 1. Dureté des phases de la couche de zinc.

Phases	Formules	Structure	Microdureté (HV25 mg)
α (Fe)	Fe	CC	114
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	CC	322
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	CFV	497
Δ	Fe Zn_{10}	HC	361
Z	FeZn_{13}	Monoclinique	211
η (Zn)	Zn	HC	65

Le revêtement en Galfan (Zn-5%Al) a une structure proche de l'eutectique (des précipites proeutectoïde dans une matrice eutectique)

IV.3.2.Épaisseur des revêtements

Nous avons comparé les épaisseurs des deux types de revêtements obtenus del'acier E 36. Les résultats montrent que les revêtements de galfan sont plus épais que de Zn. D'après la figure IV. 13, nous constatons que l'écart des épaisseurs reste constant en fonction de la durée d'immersion.

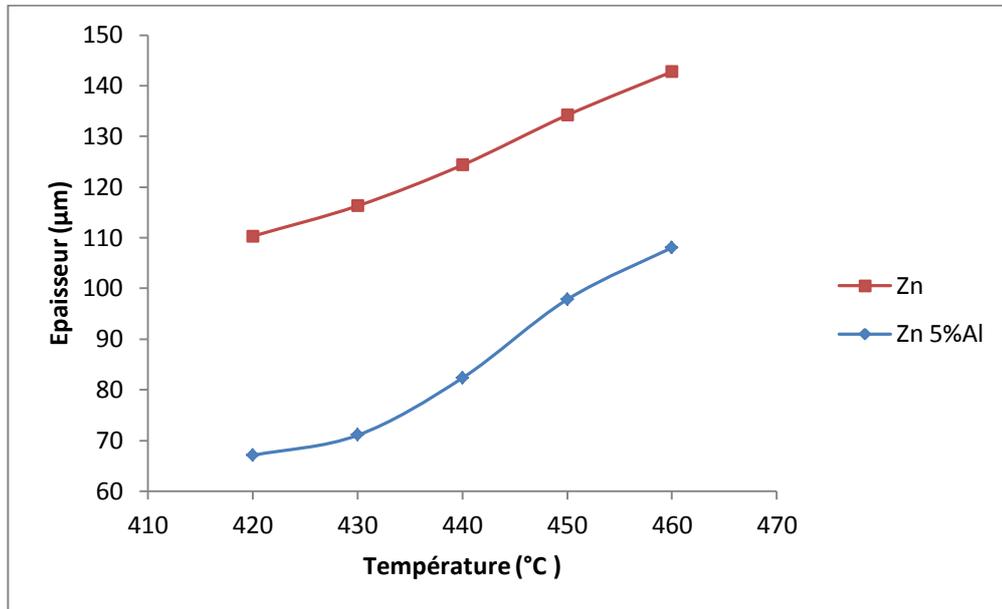


Figure IV. 11. Comparaison de la cinétique de croissance des couches des revêtements de zinc et de Galfan.

IV.3.3.Micro-dureté des revêtements

Les revêtements de Zinc possèdent une micro-dureté plus élevée que celle du Galfan. L'écart de dureté, de 70 points, reste pratiquement constant pour les différentes températures de bain.

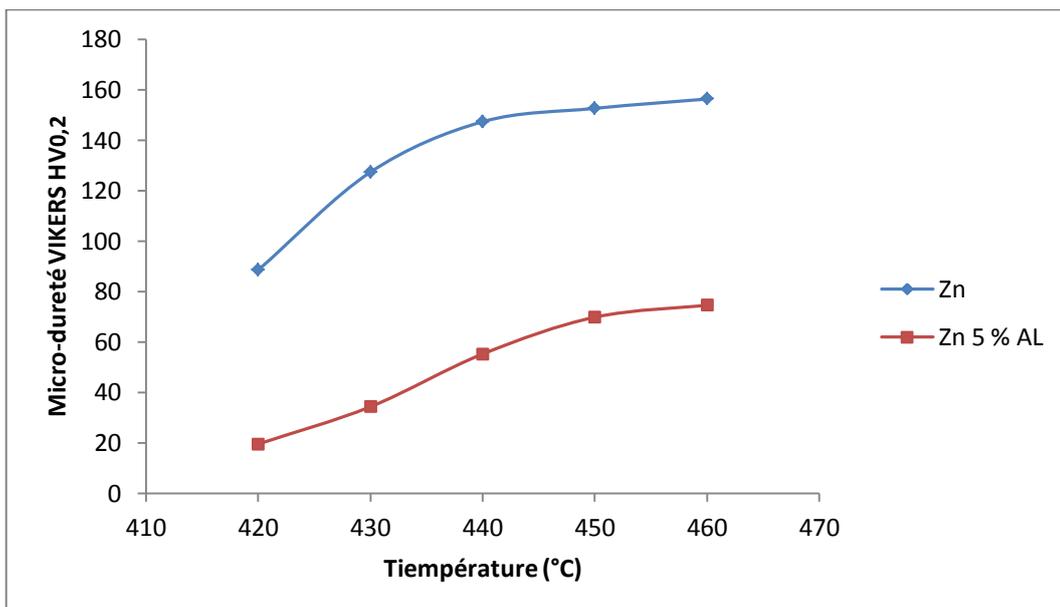


Figure IV. 12. Comparaison des micro-duretés des revêtements de zinc et de Galfan.

IV.3.4. Dureté des revêtements

Les revêtements de Zinc possèdent une dureté plus élevée que celle du Galfan.

Avec l'augmentation de la température du bain de galvanisation, l'écart de dureté augmente jusqu'à 10 HV.

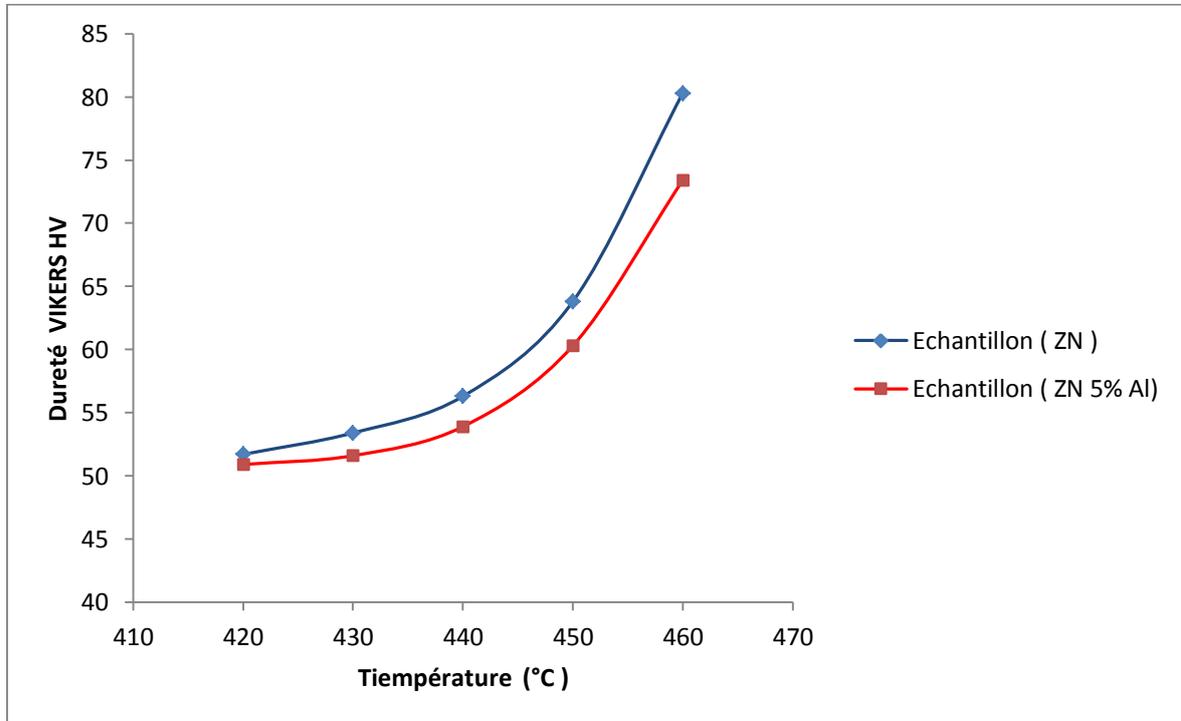


Figure IV. 13. Comparaison des duretés des revêtements de zinc et de Galfan.

IV.3.5. Résistance à la corrosion

Etat initial

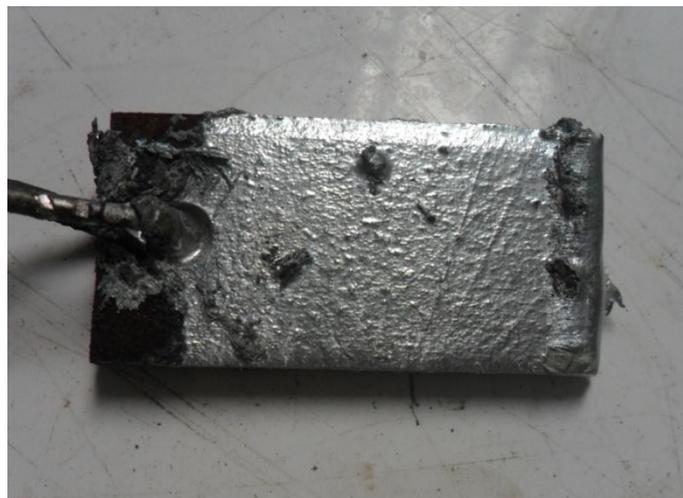


Figure IV. 14. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn à l'état initial



Figure IV. 15. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn-6%Al à l'état initial.

On remarque que l'échantillon galvanisé de l'alliage de Zn 5%Al est plus brillant que celui galvanisé par l'alliage du Zinc.

Après 7 jours dans l'eau de mer

On constate après 7 jours d'immersion des échantillons dans l'eau de mer l'apparition de quelques taches sur la surface de l'échantillon galvanisé par l'alliage du Zinc qui représentent la corrosion contrairement à l'échantillon galvanisé par l'alliage Zn 5%Al avec une diminution de la brillance pour les 2 cas.



Figure IV. 16. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn exposé pendant 7 jours.



Figure IV. 17. Profil de la pièce galvanisée d'alliage de Zn-6%Al exposé pendant 7 jours.

Image par microscope optique

L'analyse du revêtement exposé pendant 7 jours par microscope optique à des différents grossissements (x200 et x500) montre une corrosion importante de l'échantillon galvanisé par l'alliage du Zinc au contraire que l'échantillon galvanisé par l'alliage du Zn 5%Al. La corrosion est de type généralisé.

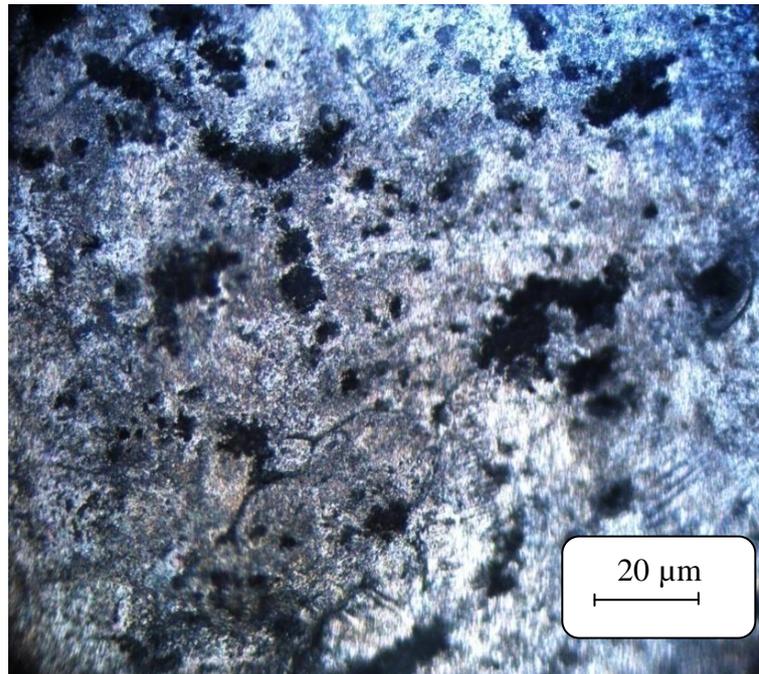


Figure IV. 18. image de la pièce galvanisée de Zinc x200

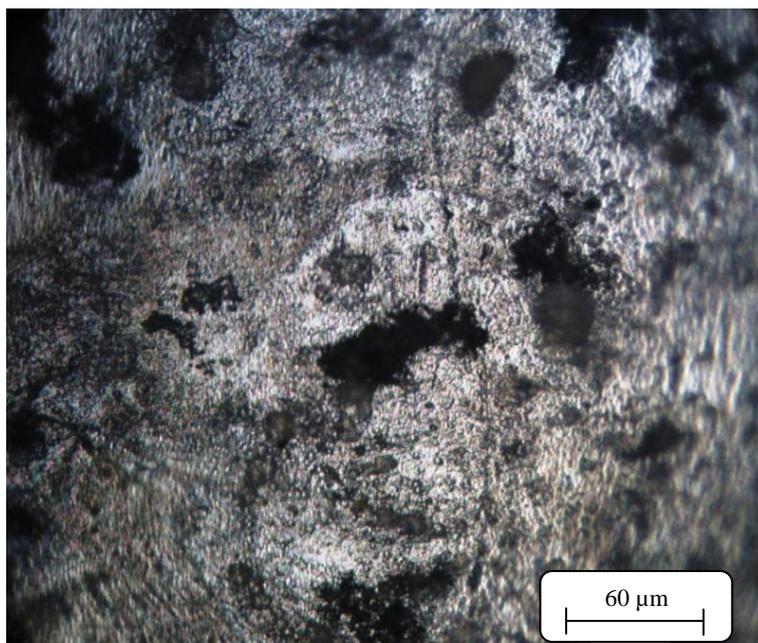


Figure IV. 19. image de la pièce galvanisée de Zinc x500

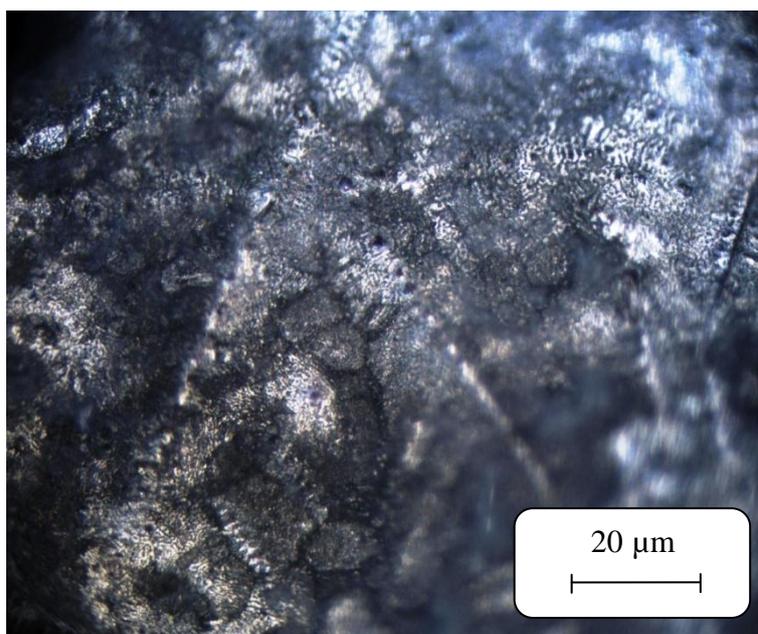


Figure IV. 20. image de la pièce galvanisée de Zn-5%Al x200

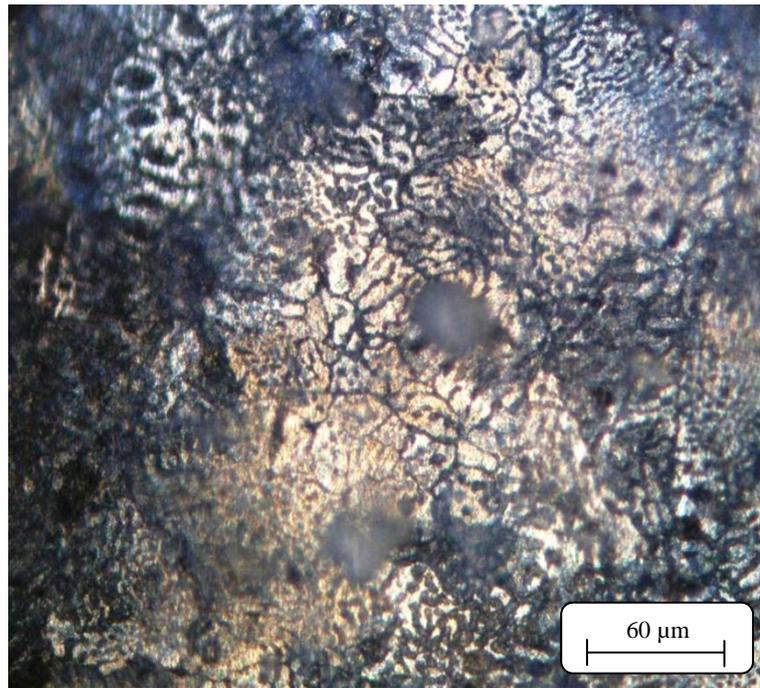


Figure IV. 21. image de la pièce galvanisée de Zn-5% Al x500

Les effets des attaques de la solution de l'eau de mer sur les deux revêtements sont décrits par la courbe de polarisation présentée ci-dessous.

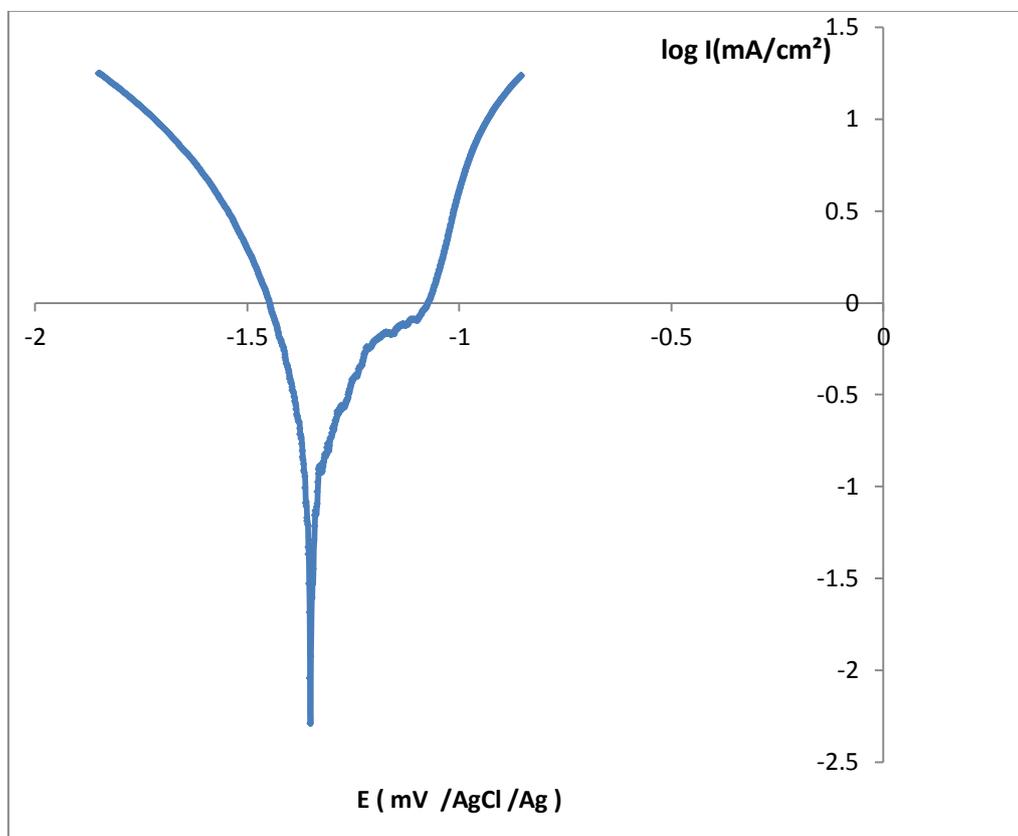


Figure IV. 22. Courbe de polarisation du revêtement de Zinc dans une solution d'eau de mer à 25°C

A partir de cette courbe nous trouvons les valeurs du potentiel et de la densité de courant de corrosion correspondantes au comportement du revêtement dans l'eau de mer.

Ces valeurs sont :

$$I_{\text{corr}} = 2,4520 \text{ mA}$$

$$E_{\text{corr}} = - 1372 \text{ mV}$$

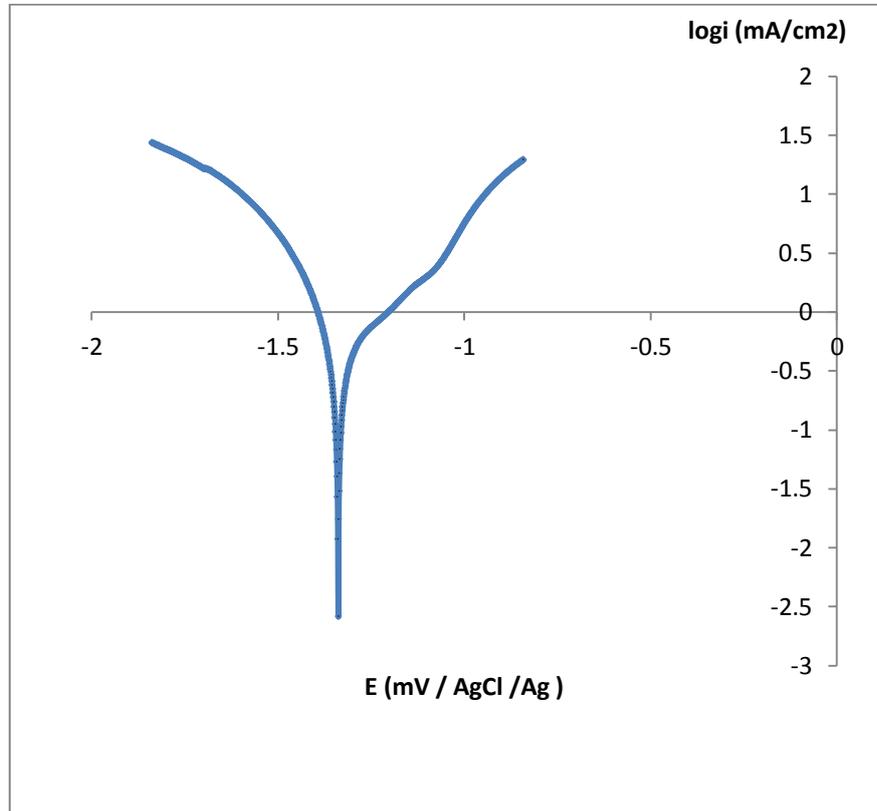


Figure IV. 23. Courbe de polarisation revêtement Zn 5 % Al dans une solution d'eau de mer à 25 °C

La courbe de polarisation correspondante au comportement électrochimique du revêtement de l'alliage Zn 5 % Al dans l'eau de mer a permis de déterminer les valeurs du potentiel et de la densité de courant de corrosion. Ces valeurs sont :

$$I_{\text{corr}} = 2,0467 \text{ mA}$$

$$E_{\text{corr}} = - 1348 \text{ mV}$$

La comparaison des comportements des deux revêtements dans l'eau de mer montre que le revêtement en alliage Zn 5 % Al possède une meilleure résistance à la corrosion. En effet, pour ce revêtement, le potentiel de corrosion est plus élevé et la vitesse de corrosion est plus faible.

IV.4. Interprétations

IV.4.1. la composition chimique de l'acier

L'acier E 36 est un acier de construction possède un taux en Si=0,550 et en P=0,040. Ces compositions permettent de le classer dans la classe quatre selon la classification de l'effet de Sandelin, qui se caractérise par des dépôts de zinc très épais, moins adhérents, et n'ont pas une forte brillance par rapport aux aciers à faible taux de silicium et de phosphore.

IV.4.2. La structure des revêtements

- Le revêtement du zinc

La structure est composée de quatre sous-couches monophasées (Γ , δ , ζ , η), cela est dû à la nature du diagramme d'équilibre Fe-Zn qui met en évidence des phases intermétalliques. Ces phases par diffusion se forment selon l'ordre d'écrit par le diagramme d'équilibre.

Chaque phase (sous-couche) a une épaisseur propre, cela est dû à la cinétique de croissance de la phase.

- Le Galfan

La composition de l'alliage est très proche de l'eutectique, ce qui explique la Structure eutectique lamellaire contenant des cristaux primaires d'une phase riche en zinc

IV.4.3. Effets des conditions de galvanisation sur l'épaisseur

L'épaisseur croît par diffusion avec l'augmentation de la température du bain.

La comparaison des épaisseurs des deux alliages montre que le Galfan donne un revêtement moins épais. Ceci peut expliquer par :

- ✓ La facilité de diffusion du zinc par rapport à l'aluminium.
- ✓ Dans le cas du Galfan, c'est un alliage qui diffuse et cet alliage contient des inclusions d'aluminium ce qui traduit la difficulté de diffusion donc une croissance limitée et plus lente de revêtement.
- ✓ il existe une grande affinité entre *Fe* et *Al* conduisant à la formation d'un grand nombre de composés intermétalliques.
- ✓ Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ peuvent contenir du zinc en solution solide en quantité notable (10 à 15 %).
- ✓ on assiste à un phénomène d'inhibition de la croissance des couches Fe- Zn par formation d'une barrière de type Fe_2Al_5 contenant 10 à 15 % de zinc, cette barrière présente un temps d'inhibition qui dépendant de la température et de la quantité d'aluminium dans le bain (a une température et Quantité d'aluminium élevé correspond une durée d'inhibition élevé).

IV.4.4. La dureté des revêtements

Le revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al est moins dur que celui de la galvanisation du zinc parce cette teneur élevée en aluminium freine la formation des différentes couches d'alliage Fe-Zn donnant lieu à un revêtement avec des caractéristiques mécaniques bien déterminées notamment une grande ductilité.

IV.4.5. Résistance à la corrosion

L'addition de l'aluminium au bain de la galvanisation provoque l'abaissement de i_{corr} . La vitesse de corrosion du Galfan est plus faible que celui du revêtement du zinc à cause de la formation d'une couche protectrice passive temporaire d'oxyde d'aluminium suivi par une étape pendant laquelle une couche de sulfate de zinc se forme sur la surface de la couche d'oxyde. La dernière étape est plus lente que la première à cause de la nécessité de diffuser à travers la couche d'oxyde ce qui explique pourquoi le revêtement d'alliage Zn-5%Al se corrode plus lentement que le revêtement du zinc.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'intérêt capital recherché dans ce travail, a été de fixer les conditions optimales qui permettent d'obtenir des revêtements d'alliage de zinc Zn-5%Al sur l'acier de construction E36. A l'issue de cette étude et des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La cinétique de croissance de la couche de revêtement augmente avec la température du bain.
- La micro-dureté du revêtement augmente avec l'augmentation de même paramètre.
- Le dépôt en alliage Zn-5%Al est moins épais et plus adhérent que celui du zinc dans les mêmes conditions de galvanisation.

Ce travail, dont les résultats sont intéressants sur le plan technologique, pourra être poursuivi. Les études doivent menés dans les domaines suivants :

- Améliorer la qualité du dépôt par l'affinement de la composition en aluminium et par l'addition des éléments tels que les terres rares, le magnésium.
- Utiliser des moyens de caractérisation plus adéquats pour l'étude structurale du revêtement pour identifier les précipités et les inclusions se trouvant dans le revêtement.
- Etudier le rôle de la microstructure du revêtement sur la résistance à la corrosion

Références bibliographiques

- [1]. **J.P.BARET.** « **Aciers de construction non alliés ou faiblement alliés** ». Techniques de l'ingénieur, M308, (Année 2000).
- [2]. **H.OUADI.** « **Etude métallurgique de dépôts obtenus par soudage sur fonte grise** ». Mémoire de PFE. ENP (2008).
- [3]. **G.MARRY, J.P.PESCATORE.** « **Aciers de construction métallique** ». Techniques de l'ingénieur, C2501, (Année 2003).
- [4]. **Centre technique des industries mécaniques.** « **La corrosion atmosphérique, Protection anticorrosion des équipements** ». Centre technique des industries mécaniques, 2008.
- [5]. **PIERRE R. ROBERGE.** « **Corrosion Engineering, Principales and practice** ». Mc Graw Hill, 2008.
- [6]. **Philip A. Schweitzer.** « **Fundamentals of corrosion, Mechanisms, Causes, and Preventative Methods** ». CRC Press, 2010.
- [7]. **R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig.** « **Corrosion and corrosion control, An introduction to corrosion science and engineering, 4th Edition** ». WILEY-INTERSCIENCE, 2008.
- [8]. **N.CHELLABI, Z. KEBBABI.** « **Effets des conditions de revêtement du zinc sur les aciers de construction par galvanisation et par électrozingage** ». Mémoire de PFE. ENP, 2011.
- [9]. **Philip A. Schweitzer.** « **Fundamentals of metallic corrosion, Atmospheric and media corrosion of metals, 2nd Edition** ». CRC Press, 2007.
- [10]. **G. Béranger, H. Mazille.** « **Corrosion des métaux et alliages** ». Lavoisier, Paris, 2002.
- [11]. **E. SUTTER.** « **Corrosion atmosphérique** ». Technique de l'ingénieur, COR50.
- [12]. **D. QUANTIN.** « **Galvanisation à chaud, Principe** ». Technique de l'ingénieur, m1530.
- [13]. **J. DERUELLE.** « **Préparation de surface, Introduction** ». Technique de l'ingénieur, M1435.
- [14]. **D. QUANTIN.** « **Galvanisation à chaud, Procédés** ». Technique de l'ingénieur, M1531.
- [15]. **M. WERY.** « **Dégraissage** ». Technique de l'ingénieur, M1450.
- [16]. **Document BATCIM.** « **La préparation de surface GalvaConseils** ». Partie I, (1982).

- [17]. **M. PUECH**. « **Galvanisation par immersion à chaud** ». Technique de l'ingénieur, M1534, (1974).
- [18]. **M.PUECH**. « **Galvanisation par immersion à chaud** ». Techniques de l'ingénieur, (Année 1974).
- [19]. **D.QUANTIN**. « **Traitements de surface des métaux-Galvanisation à chaud** ». Techniques de l'ingénieur, M1534, (Année 2001).
- [20]. **BEZINAL 2000**, page2, PDF.
- [21]. **ASSOCIATION BELGE POUR LA PROMOTION DE LA GALVANISATION A CHAUD**, Fiche Technique N°20, « **La galvanisation à chaud et la protection cathodique** », PDF.
- [22]. **Document BATICIM** « **Galvanisation à chaud** ».Galvazinc Association (1901).
- [23]. **R.W. Sandelin**. «**Wire and wire product**», (1940), 15(11), 655(12), 722(1941), 16(1), 28.
- [24]. **Lewis. G. P, Pedersen .J.** « **Optimizing the Nickel-Zinc process for hot dip galvanizing** ». Cominico Ltd, 2001.
- [25]. **F.SAIB, H.SEROUTI, H.SLIMANI**. « **Etude des effets des paramètres de la galvanisation sur la qualité du revêtement de zinc** ». Mémoire de fin d'études, Université de Mouloud MAMMARI, Tizi Ouzou, (2000).
- [26]. **D.HORSTMANN**. «**Formation and growth of iron-zinc alloy layers** ». in proceedings of 14th International Hot Dip Galvanization Conference London: Zinc Development Association 1886.p.6/1.
- [27]. **S.A.REMMOUCHE**. « **Etude de l'influence de la composition du bain de galvanisation sur la longévité de la cuve utilisée** ». Mémoire de PFE. ENP (1997).
- [28]. **B.P. BURTON, P.PERROT**. «**Alloy phase diagrams**». Handbook. volume3. (1992).
- [29]. **CE.JORDAN, AR.MARDER**. « **Fe-Zn phase formation in interstitial free steels hot-dip Galvanized at 450°C** ». Part I, 0.00wt% Al-Zn baths. J. Mater. Sci 32 (1997) 5593.
- [30]. **A.KRIBA**. « **Etude du revêtement de l'acier microallié X 42 par l'alliage Zn-5%Al (Galfan)** ». Mémoire de PFE. ENP, 2012.
- [31]. **R. SOUSKE**. « **La galvanisation à chaud** ».Dunod, Paris (1963).
- [32]. **A.FERRIER, F.GALDON**. « **Relation entre état de surface et comportement de l'acier à la galvanisation à chaud** ». Journée d'automne SFM 1981-IRSID. RF.916.

- [33]. **E. HERBERT.** « **Surface Engineering, Continuous hot dip coatings** ». ASM Handbook, volume 5, 1983.
- [34]. **CE.JORDAN, AR.MARDER.** « **Fe-Zn phase formation in interstitial free steels hot-dip Galvanized at 450°C** ». Part I, 0.00wt% Al-Zn baths. J. Mater. Sci 32 (1997) 5593.
- [35]. **A.R. MARDER.** The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science 45, p. 191-271, 2000.
- [36]. **ENSPM.** « **Corrosions rencontrées dans l'industrie** ». contrôle et prévention.
- [37]. **P. A. SCHWEITZER, P.E.** Paint and coating, Applications and corrosion resistance. CRC, New York (2006).
- [38]. **N.Y. TANG.** «**Thermodynamics and Kinetics of alloy formation in galvanized, coating systems** ». protection and performance. Warrendale, PA, TMS, 1998.p.3.
- [39]. **J.P. BOUILLITTE.** « **Construction métalliques-Protection des constructions en acier contre la corrosion** ». Technique de l'ingénieur, C2505.