

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la recherche scientifique



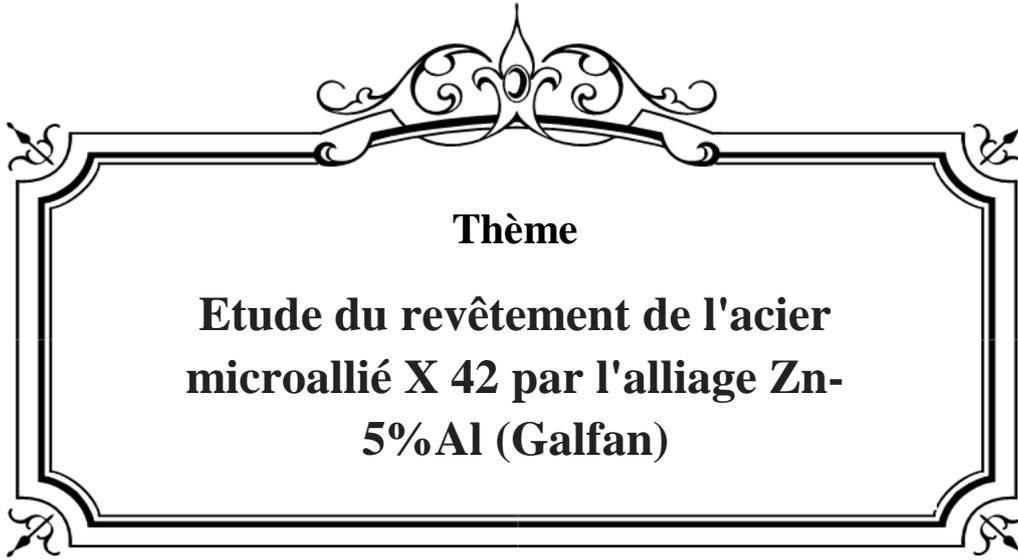
وزارة التعليم العالي
والبحوث العلمي

Ecole Nationale Polytechnique

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. Amir KRIBAA

Juin 2012

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 هذا الدراسة يتمحور حول تحديد تأثير العوامل الفيزيوكيميائية على جودة طبقة غطاء سبائك الزنك كالموضوع على عينات
من الفولاذ المنجته وإجراء مقارنات بين نتائج اختبار الفولاذ المحمي بطبقة من سبائك الزنك و الفولاذ المغطى زنكيا من جهة
أخرى.

لذلك تم إجراء دراسة عينات مغطاة زنكيا باستخدام المجهر الضوئي وجهاز قياس السماوة. هذه الدراسة أثبتت أن سماكة طبقة الزنك وقساوة
تهتئاتر بتغير العوامل الفيزيوكيميائية (الحرارة، ومدة البقاء داخل حوض الزنك الساخن). كذلك أثبتت الدراسة الإلكترونية
كيميائية أن سماكة طبقة سبائك الزنك أقل من سماكة طبقة الزنك العادية.

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 microallié X42, 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 des paramètres (température, temps d'immersion). 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 X42, 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 changes in parameters (temperature, immersion time). 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 **M^{me} N. KECHOUD** d'avoir accepté de présider le jury de notre thèse.*

*Je remercie **Mr. M.E. DJEGHLAL** et **Mr. A. DELLALI** 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 et ma grand-mère.*
- *Mes frères : Ahmed, Aymen, Sifou.*
- *Mes sœurs.*
- *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. Influence des éléments d'alliage sur la teneur en carbone de l'eutectoïde dans chaque système fer-carbone-élément d'alliage.....	5
Figure I. 3. Influence des éléments d'alliage sur la température de l'eutectoïde dans chaque système fer-carbone-élément d'alliage	6
Figure I. 4. Microstructure de l'acier 20NC6	6
Figure I. 5. Microstructure de l'acier A37	6
Figure I. 6. Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères.....	9
Figure I. 7. Abaque de corrélation entre la teneur en eau de l'air, la température et le taux d'humidité relative	11
Figure I. 8. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte	12
Figure I. 9. Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier	14

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

Figure II. 1. Processus de galvanisation.....	20
Figure II. 2. Effet de silicium sur la structure des revêtements galvanisés.....	23
Figure II. 3. Effet conjoint du silicium et du phosphore	23
Figure II. 4. Diagramme d'équilibre de phase Fe-Zn	25
Figure II. 5. La section riche en zinc de diagramme d'équilibre Fe-Zn	25
Figure II. 6. Revêtement galvanisé : bain de zinc pur	26
Figure II. 7. Diagramme d'équilibre Al-Zn	27
Figure II. 8. Diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn.....	27
Figure II. 9. Microstructure du revêtement Zn-5% Al.....	28
Figure II. 10. Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain	30
Figure II. 11. La microstructure du revêtement du Galfan	30
Figure II. 12. Schéma de la solidification du revêtement de Galfan.....	31
Figure II. 13. Microstructure du revêtement du Galvalume	32
Figure II. 14. Schéma de la solidification du Galvalume ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)	32

Figure II. 15. Illustration schématique de l'action sacrificielle du revêtement de galvanisation	34
--	----

Chapitre III. Procédure expérimental

Figure III. 1. La microstructure de l'acier X42.....	36
Figure III. 2. Éprouvette galvanisée.....	36
Figure III. 3. Déroulement de préparation de surface.....	37
Figure III. 4. Four de galvanisation	38
Figure III. 5. Creuset de four de.....	38
Figure III. 6. Microscope optique de département de métallurgie.....	40
Figure III. 7. Le logiciel ImageJ2 utilisé.....	41
Figure III. 8. Principe de l'essai de dureté Vickers.....	41
Figure III. 9. Schéma d'une cellule atmosphérique pour mesures électrochimiques ..	42
Figure III. 10. Cellule typique de polarisation électrochimique	43

Chapitre IV. Résultats et discussion

Figure IV. 1. Structure du revêtement de galvanisation ordinaire.....	45
Figure IV. 2. Structure du revêtement de galvanisation d'alliage Zn-5% Al.	45
Figure IV. 3. Structure du revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al de l'acier X42 à 425 °C.....	48
Figure IV. 4. Structure de revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al à 445 °C. (A- 1 min, B-3 min, C-5 min).....	49
Figure IV. 5. Structure de revêtement en alliage Zn-5% Al obtenu à 465°C (A. 1 min B. 3 min C.5 min).....	51
Figure IV. 6. Effets de la durée d'immersion à 425°C sur l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al.	51
Figure IV. 7. Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al en fonction de la durée d'immersion à 445°C.....	52
Figure IV. 8. Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al en fonction de la durée d'immersion à 465°C.....	52
Figure IV. 9. Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al en fonction de la durée d'immersion à différentes températures.....	53
Figure IV. 10. Structure de revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al Pendant 3 min.	55
Figure IV. 11. L'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction de la température du bain.....	55
Figure IV. 12. L'évolution de la microdureté des revêtements en alliage Zn-5% Al en fonction de température du bain pour différentes durées d'immersion.	56
Figure IV. 13. Comparaison de la cinétique de croissance des couches des revêtements de zinc et de Galfan.	57
Figure IV. 14. Comparaison des duretés des revêtements de zinc et de Galfan.	58
Figure IV. 15. Polarisation des revêtements de zinc et de l'alliage Zn-5%Al dans une solution 5% NaCl.....	59

Liste des Tableaux

Chapitre I. Corrosion atmosphérique des aciers de construction

Tableau I. 1. Caractéristiques mécaniques selon API Line Pipe-5L.....	3
Tableau I. 2. Caractéristiques mécaniques selon EN 10219-1.....	4
Tableau I. 3. 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.....	22
Tableau II. 2. Classification des aciers selon les teneurs de Si et de P.....	22
Tableau II. 3. Caractéristiques des phases Fe-Zn	26
Tableau II. 4. Échelle des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode à hydrogène	33

Chapitre III. Procédure expérimental

Tableau III. 1. Composition chimique de l'acier X 42.	35
Tableau III. 2. Caractéristiques mécaniques de l'acier X42.	35
Tableau III. 3. Composition chimique du bain de galvanisation.	38
Tableau III. 4. Combinaison de différents paramètres étudiés.	39

Chapitre IV. Résultats et discussion

Tableau IV. 1. Dureté des phases de la couche de zinc.	57
---	----

SOMMAIRE

Introduction générale	1
I. Corrosion atmosphérique des aciers de construction	
I.1. Acier de construction.....	2
I.1.1. Classification des aciers de construction	2
I.1.1.1. Aciers de construction d'usage courant	2
I.1.1.2. Aciers de construction soudables à grains fins.....	2
I.1.1.3. Aciers à haute limite d'élasticité	3
I.1.2. Désignation des aciers de construction	3
I.1.3. Constitution des aciers de construction.....	4
I.1.3.1. Diagramme Fer-carbone.....	4
I.1.3.2. Éléments d'alliage dans les aciers de construction	5
I.2. Corrosion atmosphérique des aciers	7
I.2.1. Classifications des atmosphères.....	7
I.2.1.1. Rurale	8
I.2.1.2. Industrielle.....	8
I.2.1.3. Marine	8
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	18
II.1.1. Dégraissage.....	18

II.1.2. rinçage après dégraissage	19
II.1.3. Décapage	19
II.1.4. Rinçage après décapage.....	19
II.1.5. Fluxage	19
II.1.6. Séchage et préchauffage	20
II.2. Étapes principales d'une opération de galvanisation	20
II.2.1. Trempé dans le métal fondu	20
II.2.2. Sortie du bain.....	21
II.2.3. Le post-traitement.....	21
II.3. Influence des différents facteurs en galvanisation	21
II.3.1. Qualité de l'acier	21
II.3.2. Température du bain de zinc	23
II.3.3. Durée d'immersion.....	24
II.3.4. La vitesse d'immersion et de retrait	24
II.3.5. Condition de refroidissement.....	24
II.4. Galvanisation par alliage de zinc	24
II.4.1. Diagrammes d'équilibres. Caractérisation des phases	24
II.4.1.1. Diagramme Fe-Zn.....	25
II.4.1.2. Diagramme Zn-Al.....	26
II.4.1.3. Diagramme Fe-Zn-Al.....	27
II.4.2. Types d'alliages de galvanisation.....	27
II.4.2.1. Faible addition d'Al (<1% Al).....	27
II.4.2.2. Galfan (5% Al).....	28
II.4.2.3. Galvalume (55% Al).....	28
II.4.3. Formation des couches de revêtement.....	29
II.4.3.1. Galvanisé (< 1% Al)	29
II.4.3.2. Galfan (5% Al).....	30
II.4.3.3. Galvalume (55% Al)	31
II.4.4. Caractéristiques de la protection.....	32
III. Procédure expérimentale	
III.1. Matériau étudié	35
III.1.1. Composition chimique de l'acier	35
III.1.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier :	35
III.1.3. Structure micrographique de l'acier :	36

III.1.4. Préparation des échantillons.....	36
III.2. Techniques expérimentales.....	37
II.2.1. Préparation de surface.....	37
II.2.1.1. Les bains de préparation de surface.....	37
II.2.1.2. Traitement de galvanisation.....	38
III.3. Analyse des revêtements.....	40
III.3.1. Analyse de l'aspect.....	40
III.3.2. Analyse micrographique.....	40
III.3.3. Mesure de l'épaisseur de revêtement.....	40
III.4. Mesure de la dureté.....	41
III.5. Étude de la résistance à de corrosion.....	42
III.5.1. Réalisation des essais.....	43
IV. Résultats et discussion	
IV.1. Structure micrographique des revêtements.....	44
IV.1.1. Structure micrographique du revêtement de zinc.....	44
IV.1.2. Structure micrographique du revêtement de Galfan.....	45
IV.2. Influence de la durée d'immersion.....	46
IV.2.1. Effet sur l'épaisseur du revêtement.....	46
IV.3. Influence de la température du bain de galvanisation.....	53
IV.3.1. Structure du revêtement de Galfan.....	53
IV.3.2. Effets sur l'épaisseur.....	55
IV.4. Effet des conditions de galvanisation sur la microdureté du revêtement.....	56
IV.4. Comparaison des revêtements en zinc et en Galfan.....	56
IV.4.1. Structure des revêtements.....	56
IV.4.2. Epaisseur des revêtements.....	57
IV.4.3. Dureté des revêtements.....	58
IV.4.4. Résistance à la corrosion.....	58
IV.5. Interpretations.....	59
IV.5.1. la composition chimique de l'acier.....	59
IV.5.2. La structure des revêtements.....	59
IV.5.3. Effets des conditions de galvanisation sur l'épaisseur.....	60
IV.5.4. La dureté des revêtements.....	60
IV.5.5. Résistance à la corrosion.....	60
Conclusion générale.....	61

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers de construction occupent une place importante dans tous les secteurs industriels. Ils sont destinés, entre autres, à la fabrication des installations de transport et de stockage des produits pétroliers, gaz naturel et tout ce qui est produits chimiques. 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 chimique 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.

Le revêtement anticorrosif des aciers par métallisation (galvanisation) a conduit au développement de produits finis. Les bains de zinc peuvent contenir d'autres éléments d'addition telle que, l'aluminium qui occupe une place importante, celui-ci peut changer les différents caractères de revêtement obtenus. L'ajout d'aluminium au bain de zinc conduit aux trois types importants des revêtements, Galvanized, Galfan et Galvalume, et produire une réaction complexe à la surface acier/couche de revêtement.

Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés, d'une part, à l'optimisation des paramètres de revêtement des alliages de zinc obtenu par galvanisation à chaud et d'autre part à la tenue de ses revêtements dans un milieu corrosif.

Le présent mémoire est organisé selon le plan suivant :

Au début, dans les deux premiers chapitres nous présentons une étude bibliographique de la corrosion atmosphérique des aciers de construction dans le premier chapitre, le deuxième chapitre est axé sur certains aspects de galvanisation, les étapes nécessaires de galvanisation et l'influence de différents facteurs.

Le troisième chapitre présente le procédé expérimental et les moyens d'essais ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans le chapitre quatre.

On terminera avec une conclusion afin d'extraire les particularités de ce travail.

CHAPITRE I
CORROSION ATMOSPHERIQUE
DES ACIERS DE CONSTRUCTION

I.1. Acier de construction

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Le carbone a un effet prononcé sur les propriétés mécaniques de l'acier. En plus du carbone, certains éléments sont ajoutés pour améliorer les propriétés mécaniques, la soudabilité et la résistance à la corrosion. Selon le taux des additions, on distingue trois familles d'aciers :

- Aciers microalliés (moins de 0,1%) ;
- Aciers faiblement alliés (moins de 5%) ;
- Aciers alliés (plus de 5%).

I.1.1. Classification des aciers de construction

Il existe des centaines de nuances d'aciers de construction. Il n'est pas possible de citer ici tous les aciers employés, et ce, pour toutes les utilisations possibles.

I.1.1.1. Aciers de construction d'usage courant

Pour la fabrication d'éléments de construction courante, soudés ou assemblés par rivets ou boulons et utilisés à des températures de service dites ambiantes, les deux normes de références sont :

- la norme de base NF EN 10025 pour les aciers plats ou longs laminés à chaud en aciers de construction non alliés ou faiblement alliés ;
- la norme spécifique NF EN 10155, pour les aciers ayant une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique.

Ces normes définissent des aciers au travers de leurs caractéristiques permettant de couvrir l'essentiel des besoins de la construction métallique courante et de répondre aux exigences de base des constructeurs. Ces aciers sont répertoriés (désignation selon la NF EN 10027) selon leur niveau de limite d'élasticité, l'utilisation et les conditions de service [1].

I.1.1.2. Aciers de construction soudables à grains fins

Les aciers concernés sont destinés à la fabrication d'éléments de construction des parties fortement sollicitées de structures soudées pour utilisation à des températures de service ambiantes ou basses, la norme française s'y rapportant porte la référence NF EN 10113. Entrée en vigueur en juin 1993, elle se substitue entre autres, désormais, aux deux normes (NF A 35-504 pour les produits longs et NF A 36-201 pour les produits plats) relatives aux aciers à haute limite d'élasticité pour construction soudée.

Cette norme comporte trois parties : la première donne les conditions générales de livraison avec, en particulier, la liste des options couvrant les diverses exigences prévues par la norme (élaboration, carbone équivalent, essais, et conditions de contrôle...). Les deux autres parties sont relatives aux nuances et qualités d'aciers :

- soit livrés à l'état normalisé ;
- soit obtenus par laminage thermomécanique [1].

La norme américaine API et la norme européenne équivalente EN 10219-1 définissent une classe d'aciers micro-alliés au V,Nb et Ti à grain fin qui rentrent dans cette catégorie d'aciers. Ces aciers sont désignés selon leurs limites élastiques par X42,X52,X56,X60,X65,X70, X80 et X100 (voir tableau I.1)

I.1.1.3. Aciers à haute limite d'élasticité

La gamme de ces aciers est reprise dans la norme NF A 36-204 et couvre les limites d'élasticité minimales de 420 à 960 N/mm² pour des tôles d'épaisseur allant de 3 à 70 mm d'épaisseur.

Ces aciers sont non-alliés ou faiblement alliés, soudables, emboutissables à froid et destinés à être utilisés dans des parties fortement sollicitées de constructions soudées [1].

I.1.2. 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)]. 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. *Caractéristiques mécaniques selon API Line Pipe-5L [4].*

Nuance	Limite d'élasticité minimale R _{eH}	Résistance à la traction minimale R _m	EN 10219-1: 1997
	N/mm ²	N/mm ²	
Gr. B	245	415	S 235
X-42	290	415	S 275
X-46	320	435	
X-52	360	460	S 355
X-56	390	490	
X-60	415	520	S 415
X-65	450	535	S 460
X-70	485	570	

Tableau I. 2. Caractéristiques mécaniques selon EN 10219-1[4].

Norme de référence: norme européenne EN 10219-1				
	Limite d'élasticité minimale R_{eH} ($D \leq 16$ mm) ¹⁾	Limite d'élasticité minimale R_{eH} ($16 < D \leq 40$ mm) ¹⁾	Résistance à la traction minimale R_m ($3 \leq D \leq 40$ mm) ¹⁾	Allongement minimal ($D \leq 40$ mm)
	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²	%
S235JRH	235	225	340-470	24
S275JOH	275	265	410-560	20
S355JOH	355	345	490-630	20
S420MH	420	400	500-660	19
S460MH	460	440	530-720	17

¹⁾ D = épaisseur d'acier.

I.1.3. Constitution des aciers de construction

I.1.3.1. Diagramme Fer-carbone

La partie du diagramme correspondant au domaine des aciers est située à gauche du point E, qui correspond aux alliages fer-carbone de concentration en carbone limitée à 2,11 % en poids (*Figure I.1*). Les aciers de constructions sont des alliages hypoeutectoïdes. Ils sont ferrito-perlitiques avec des fractions de perlite déterminées par la composition [2].

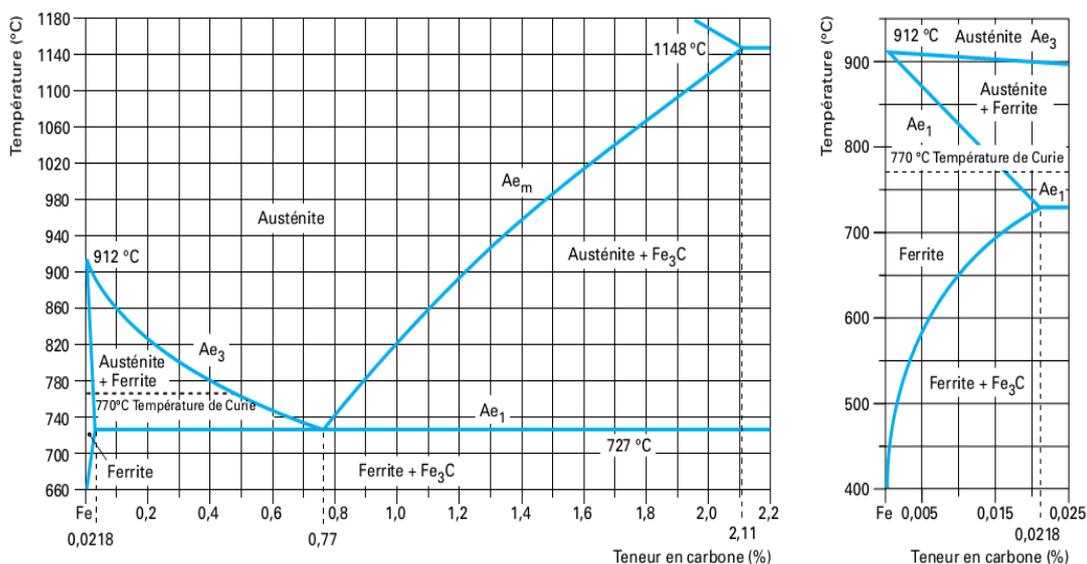


Figure I. 1. Détails du diagramme d'équilibre fer-carbone [3].

I.1.3.2. Éléments d'alliage dans les aciers de construction

Les aciers contiennent souvent des éléments d'alliage qui sont susceptibles de modifier leurs états d'équilibre. Une première indication concernant ces effets peut être tirée de l'examen des diagrammes binaires fer-éléments d'alliage.

En effet, certains éléments d'alliage, tel le chrome, augmentent la stabilité de la phase α au point que l'alliage, au-delà d'une certaine teneur, reste CC à toutes températures ; un tel élément est dit alphasgène. La liste des éléments alphasgènes comprend presque tous les éléments d'alliage habituels tels que Si, Al, Cr, Mo, Ti, W.

D'autres éléments d'alliage, tel le nickel, augment au contraire la stabilité de la phase γ au point que l'alliage, au-delà d'une certaine teneur, l'alliage puisse rester CFC quelle que soit la température. Un tel élément est dit gammagène ; la liste des éléments gammagènes est assez limitée puisqu'elle ne comporte que Ni, Mn et Cu [3].

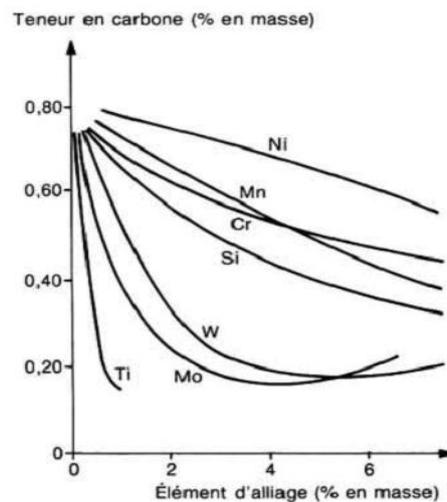


Figure I. 2. Influence des éléments d'alliage sur la teneur en carbone de l'eutectoïde dans chaque système fer-carbone-élément d'alliage [4].

Une façon de quantifier l'effet des éléments d'alliage sur les domaines de stabilité des phases α et γ consiste à présenter deux diagrammes qui en fonction de la teneur en élément d'alliage et cela pour chacun d'eux, représentent :

- Pour le premier (figure I.4), les variations de la teneur en carbone de l'eutectoïde.
- Pour le seconde (figure I.5), l'évolution de la température eutectoïde [4].

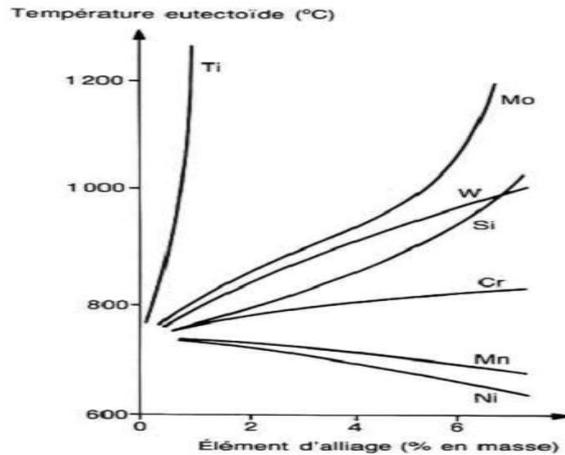


Figure I. 3. Influence des éléments d'alliage sur la température de l'eutectoïde dans chaque système fer-carbone-élément d'alliage [4].

Par ailleurs, certains éléments d'alliage engendrent des modifications des carbures précipités à l'état d'équilibre ; en leur présence, le carbone ne précipite plus sous la forme de carbure de fer mais sous d'autres espèces. On est ainsi amené à considérer les éléments dits carburigènes, éléments qui ont pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer. Ce sont Mn, Cr, Mo, V, W, Nb, Ti.

Dans le cas des aciers micro-alliés au V, Nb et Ti, les additions de ces éléments en très faibles quantités a pour but la formation d'une précipitation très fine de carbures, de nitrures (VC, TiC, NbC, TiN, VN, NbN) et de carbonitrures dans les joints de l'austénite à haute température. Ces précipitations empêchent la croissance du grain d'austénitique et conduit donc, au refroidissement, à une structure ferritique très fine.

Cette structure ferritique très fine et cette micro-précipitation des carbures, des nitrures et des carbonitrures confèrent à l'acier une résistance mécanique et, plus particulièrement, une limite élastique plus élevée que dans le cas des aciers de construction d'usage général.

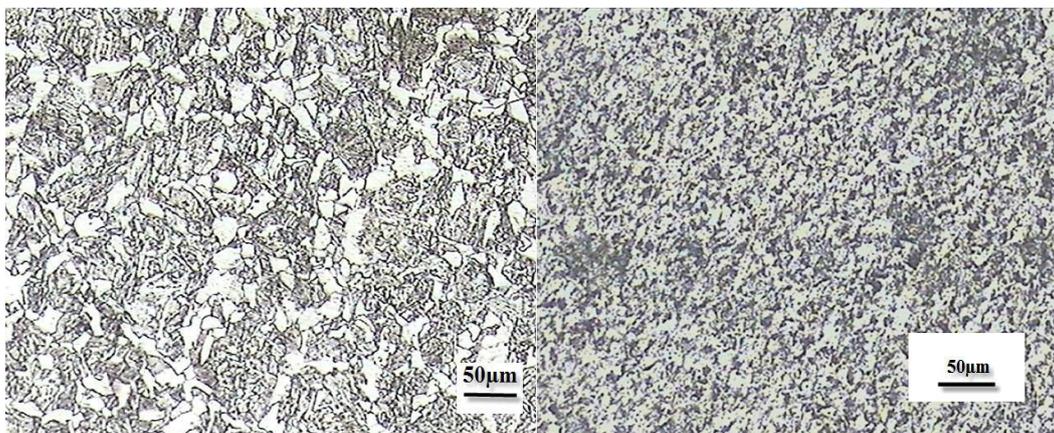


Figure I. 4. Microstructure de l'acier 20NC6 [2]. **Figure I. 5.** Microstructure de l'acier A37 [2].

Enfin, il faut rappeler que certains éléments d'alliage peuvent contribuer à la formation de composés tels que :

- Les oxydes ; l'oxygène est une impureté des aciers ; la désoxydation, qui a pour objet de l'éliminer, l'inclut dans des composés séparables du métal liquide formés avec des éléments d'addition ayant pour l'oxygène une affinité supérieure à celle du carbone et à celle du fer ; ce sont généralement M, Si et Al.
- Les sulfures ; le soufre est une impureté issue des matières premières ; sa présence peut provoquer la formation de sulfures ou d'oxysulfures de fer fusibles à relativement basse température et susceptibles de ce fait d'engendrer des difficultés de mise en forme à chaud (métal rouverin) ; la part qui n'a pas été éliminée lors de l'élaboration est fixée à l'aide du manganèse qui a, pour cet élément, une affinité plus grande que celle du fer et forme des sulfures non fusibles aux températures de laminage et de forgeage ; le manganèse ainsi utilisé demeure insoluble dans l'austénite.
- Les composés intermétalliques ; dans certains aciers très alliés, il est possible de provoquer la précipitation de composés intermétalliques à base de fer tels FeTi, Fe₃Al, FeCr, Fe₂Mo ou formé à partir de deux éléments d'alliage tels Ni₃Al ou Ni₃Ti ; ces composés judicieusement précipités peuvent apporter un durcissement important [3].

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 [5].

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 avoir 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 [6].

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 de dioxyde de soufre, qui en présence de l'humidité, donne les acides sulfurique (H_2SO_4), sulfureux (H_2SO_3) [7], nitrique (HNO_3), et les acides organiques tels que l'acide méthanoïque (HCOOH) et l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) [8].

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 de NO_x , qui peut être oxydé en HNO_3 . Les règlements contre la pollution qui ont été décrétés n'empêchent pas suffisamment l'évasion dans l'atmosphère de quantités de ces matériaux pour empêcher des problèmes de corrosion. La corrosivité d'une atmosphère industrielle diminue en éloignant de la zone [7].

I.2.1.3. Marine

Les environnements marins conduisent à l'attaque de chlorure résultant du dépôt de 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 [7].

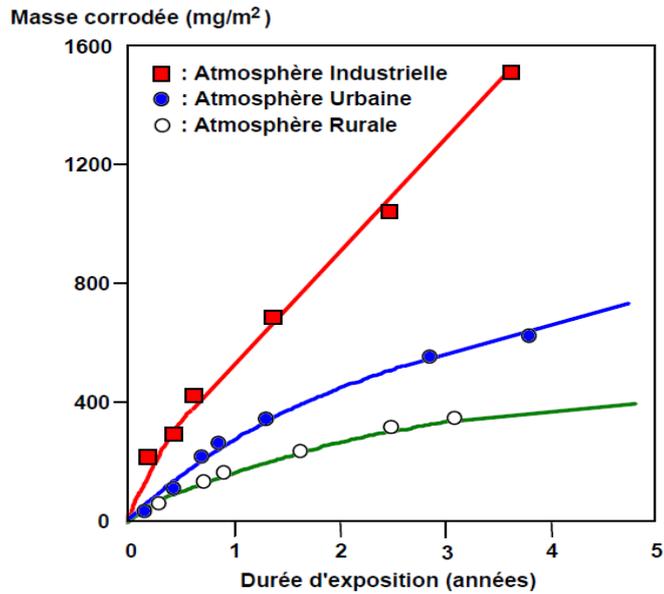


Figure I. 6. Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères [2].

La durabilité des structures en corrosion atmosphérique est complexe. Pour simplifier le problème, les organismes de normalisation ont créé des classifications d'atmosphère [10]. 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.3 présente ces classes d'atmosphères [5].

Tableau I. 3. Corrosivité de l'atmosphère selon la norme NF EN ISO 12500 en fonction des vitesses de corrosion [10].

Catégorie de corrosivité	Perte de masse par unité de surface/perte d'épaisseur [11]		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 . régions rurales, petites	Bâtiment non chauffé à température et humidité relative variable. Faible risque de condensation

			villes, zone sèche ou froide, atmosphère peu humide : désert, régions subarctiques	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,	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

			atmosphère fortement polluée et/ou affectée par les chlorures	
--	--	--	---	--

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[11].

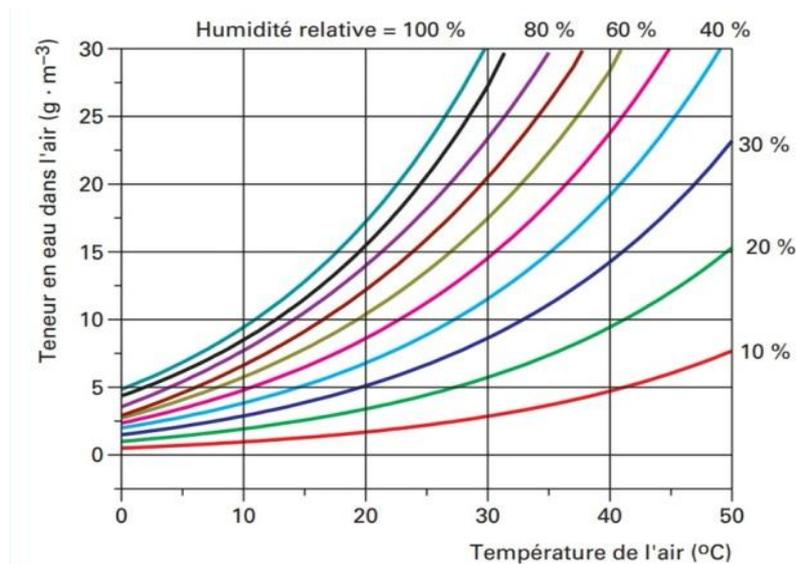


Figure I. 7. *Abaque de corrélation entre la teneur en eau de l'air, la température et le taux d'humidité relative [11].*

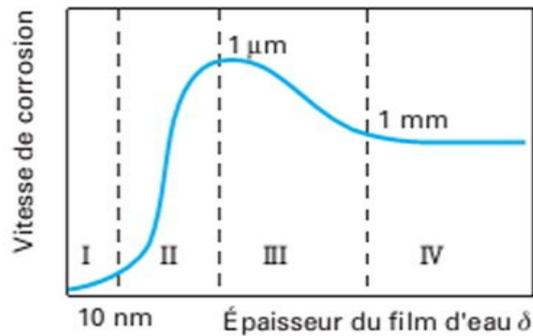


Figure I. 8. *Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte [11].*

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 [9].

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 [11].

- *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 du 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 [9].

- *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 [11].

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 [7].

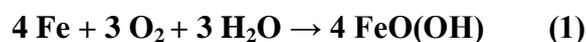
Quand la température de l'air tombe au-dessous de 0°C, le film d'électrolyte pourrait geler. Car la congélation se produit, il y a une diminution marquée de la vitesse de corrosion qui est illustrée par les basses vitesses de corrosion dans les régions subarctiques et arctiques [9].

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[2].

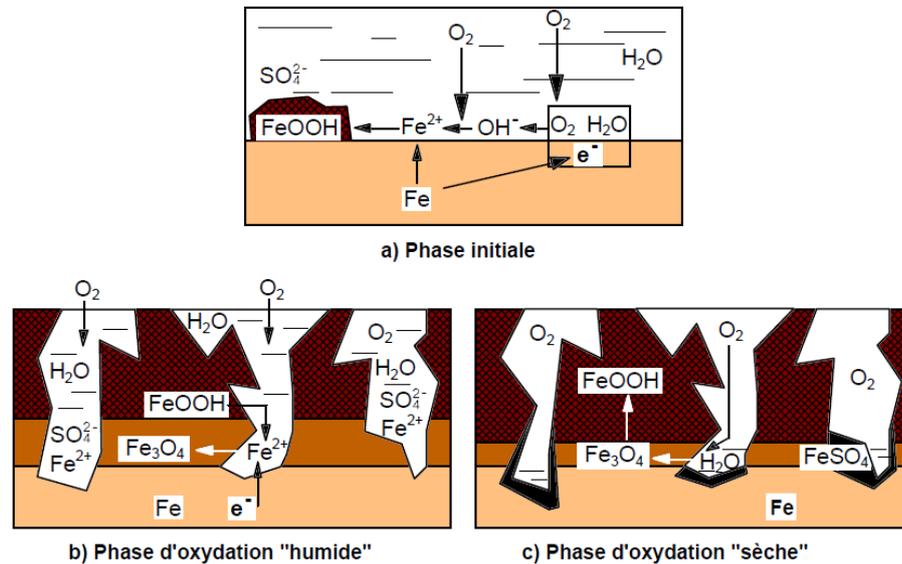
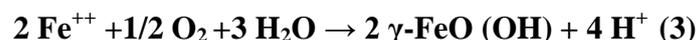


Figure I. 9. Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier [2].

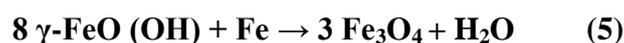
Dans un premier temps (Figure I.9.a), l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions OH⁻ à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe²⁺ qui passent en solution dans l'électrolyte. Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour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



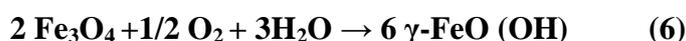
Plus la couche de γ -FeO(OH) devient importante et plus la réaction se ralentit, car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la présence de la couche de γ -FeO(OH) (Figure I.9.b). Lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment 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 [2].

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 [11].

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 [11].

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 [2].

- ***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 [11].

- ***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 [11].

- ***Essais accélérés de la corrosion en laboratoire***

Des tests en chambre climatique sont également utilisés pour estimer la résistance à la corrosion atmosphérique. Ils présentent un avantage certain par rapport aux tests d'exposition à l'extérieur, car les paramètres environnementaux tels que le taux d'humidité, la température, la composition de l'air sont bien contrôlés. Ainsi, si on veut connaître l'influence d'un paramètre donné sur la vitesse de corrosion, il est aisé de garder tous les autres paramètres constants. En outre, ils permettent la comparaison entre les tenues à la corrosion de plusieurs matériaux différents, dans des conditions climatiques bien définies. La durée de tests est déterminée par la sévérité des conditions environnementales et l'expérience montre qu'un test reproduisant les conditions réelles rencontrées par exemple en atmosphère urbaine nécessite souvent plusieurs semaines, voire plusieurs mois d'exposition pour provoquer des amorces de dégradation significatives [11].

C'est la raison pour laquelle, la plupart des secteurs industriels ont développé des tests dits « accélérés ». L'objectif est de rendre l'atmosphère de la chambre climatique plus agressive que le milieu réel, en augmentant les concentrations en polluants et/ou la température, afin de provoquer en un temps beaucoup plus court, des dégradations que l'on suppose identiques à celles observées dans l'atmosphère ambiante, pour des durées plus longues [11].

Il existe toutefois quelques types d'essais accélérés dont les protocoles de mise en œuvre font en général l'objet d'une norme et que l'on peut classer parmi les trois catégories suivantes :

- ***Les essais en armoire à brouillard salin*** : ils consistent à placer les échantillons dans une enceinte spéciale à l'intérieur de laquelle un brouillard salin est généré par pulvérisation d'une solution de NaCl. Ce type d'essai ne tient toutefois pas compte des cycles d'humidité ni de l'action d'espèces comme le SO₂, bien que parfois certains polluants puissent être ajoutés à la solution de NaCl ;

- **Les essais en armoire climatique** : assez semblables aux précédents, ils permettent toutefois de simuler les cycles d'humidité et ajouter des polluants comme le SO_2 à l'atmosphère d'essais. Afin d'accélérer les résultats, on augmente en général la teneur en polluants par rapport à celle d'une atmosphère réelle ;
- **Les essais d'immersion alternée** : dans ce type d'essais, les échantillons sont soumis à une immersion cyclique dans une solution d'électrolyte afin de simuler les phases " d'humidité " et de " séchage " que nous avons évoqué. L'inconvénient de ce type de test est que les produits de corrosion formés peuvent être " lavés " lors des cycles d'immersion dans l'électrolyte, contrairement à ce que l'on observe en situation réelle [2].

CHAPITRE II

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

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. Elle concerne les pièces finies (par exemple : tirefonds), pour la « galvanisation à chaud au trempé », les tôles (cavaliers, plaquettes) et les fils revêtus (tiges et crochets), pour la « galvanisation à chaud en continu ». Le mot « galvanisation » est souvent employé à tort, l'effet galvanique pouvant s'appliquer aux autres applications du zinc, (shérardisation, zingage électrolytique...). L'ambiguïté sur le mot « galvanisation » a conduit à de nombreux problèmes d'interprétation, et la norme française NF A 91-010 interdit l'emploi du mot « galvanisé » lorsqu'il s'agit de pièces électrozinguées (le terme « galvanisation à chaud » est réservé exclusivement au recouvrement par « immersion dans un bain de zinc fondu »).

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, vibration, 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].

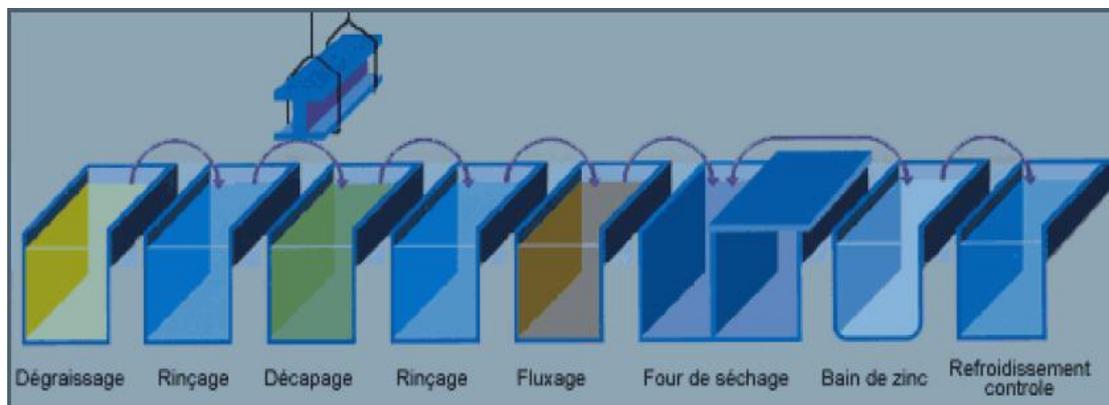


Figure II. 1. *Processus de galvanisation [33].*

II.2. Étapes principales d'une opération de galvanisation

Quel que soit le procédé, certaines opérations de base ont les mêmes fonctions, appliquées à la galvanisation à chaud avec des technologies différentes. Les principales étapes sont :

II.2.1. Trempé dans le métal fondu

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). 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 Fe-Zn formés en surface contribue à améliorer la résistance au frottement et à l'abrasion [18].

II.2.2. Sortie du bain

L'adaptation de la quantité de zinc libre entraîné permet de répondre au cahier des charges demandé par le produit sans surplus. Les technologies sont très variées : égouttage, vibrage, essorage par jets de gaz, par électromagnétisme... etc. et permettent de contrôler l'épaisseur du revêtement [19]. L'émersion peut être assortie d'un vibrage qui contribue :

- À un détachement des sels brûlés ou des oxydes qui retombent dans le bain de zinc ;
- À un meilleur égouttage à l'émersion, régularisant le dépôt ;
- À éviter des collages de pièces entre elles. Ce vibrage peut être réalisé par des moyens mécanique, électrique ou pneumatique [20]

II.2.3. Le post-traitement

Les conditions de refroidissement donnent la cristallisation superficielle, des post-traitements chimiques, améliorent la tenue dans le temps du produit et l'aspect du revêtement. Le refroidissement, en général effectué à l'air ambiant, est important voire critique dans certains cas :

- Celui des pièces massives pour lesquelles le refroidissement lent conduit à une augmentation des alliages Fe-Zn au détriment de la phase η (éta) par continuation de la diffusion du fer. Une immersion à l'eau peut stopper ces réactions si toutefois les caractéristiques métallurgiques et géométriques des pièces le permettent ;
- Celui des pièces galvanisées à haute température pour permettre une plus grande fluidité du zinc (exemple : petites pièces centrifugées) qui doivent subir une immersion à l'eau après centrifugation. On peut utiliser cette opération de refroidissement à l'eau pour des post-traitements (huiles solubles pour revêtement brillant, chromatisation anti-rouille blanche...) [21].

II.3. Influence des différents facteurs en galvanisation

La qualité de revêtement de zinc dépend aussi bien des conditions de préparation de surface que des conditions de déroulement de la galvanisation.

II.3.1. Qualité de l'acier

Le revêtement d'une pièce galvanisée à chaud (épaisseur, structure et aspect) varie principalement suivant la composition de l'acier. Sa teneur en silicium et en phosphore joue un rôle important sur sa réactivité vis-à-vis du zinc liquide [22]. L'effet des deux éléments est cumulatif, de telle manière que la présence de silicium à certainesteneurs dans l'acier, connu par les aciers réactifs, peut conduire à une croissance rapide de la couche du revêtement, produisant un revêtement très épais, et ayant une grise apparence et une mauvaise adhérence[23]. On l'appelle l'effet de

Sandelin. D'où l'importance de bien choisir l'acier que l'on va galvaniser. La norme NF A 35-503 (1994) définit trois classes d'acier aptes à la galvanisation, suivant la teneur de ces deux éléments [22].

Tableau II. 1. *Les principales normes et ses objets pour la galvanisation à chaud [40].*

Normes	Objet
NF EN ISO 1461 Juillet 1999	Elle définit les propriétés et les caractéristiques du revêtement de galvanisation par immersion, avec les méthodes d'essai permettant de contrôler : <ul style="list-style-type: none"> - L'épaisseur de zinc par unité de surface ; - L'aspect et l'adhérence ; - Les critères de conformité.
NF EN ISO 1473 Juillet 1999	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.
NF A-35-503 Novembre 1994	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.

Tableau II. 2. *Classification des aciers selon les teneurs de Si et de P [42].*

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
--	--	--	--

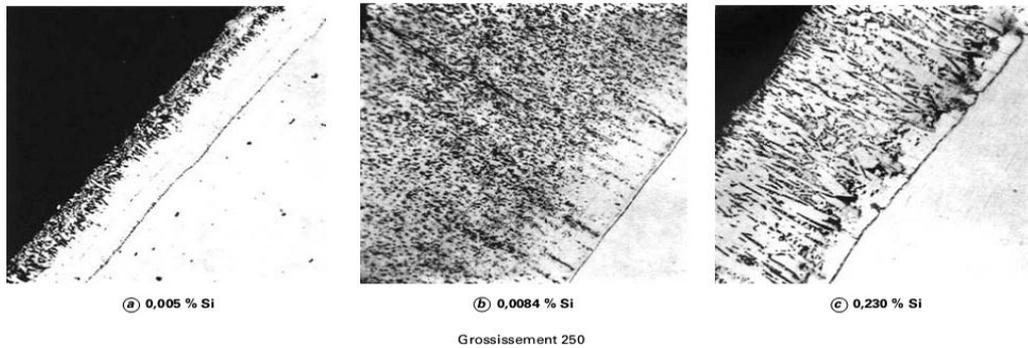


Figure II. 2. Effet de silicium sur la structure des revêtements galvanisés [34].

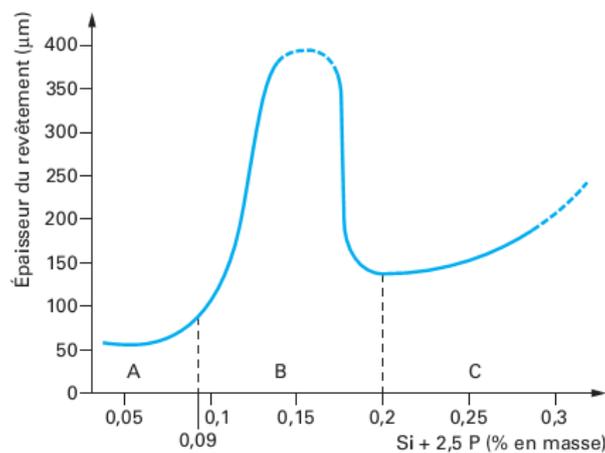


Figure II. 3. Effet conjoint du silicium et du phosphore [12].

II.3.2. Température du bain de zinc

La température du bain de zinc est extrêmement importante car les résultats peuvent être différents si elle n'est pas maintenue constante pour un travail considéré. On considère que la température la plus basse possible est la meilleure, compte tenu d'une fluidité suffisante du zinc pour son écoulement au moment de l'émersion. Moins la température sera élevée, moins se formeront les mattes et les cendres, et une plus grande longévité du creuset en acier assurée. La réaction fer-zinc formant les couches d'alliages étant d'autant plus forte que la température est élevée [17].

La température du bain dépend de la composition du revêtement, le point de fusion de l'alliage du bain et la température de la pièce avant le trempé dans le bain. Un bain galvanisé de Zn (< 0,3% Al) est gardé entre 445°C et 455°C. Puisque la

composition du Galfan (Zn-5%Al) est un eutectique, une basse température (425 °C) est généralement utilisée, et pour un bain de Galvalume (Zn-55% Al), la température du bain est proche de 660 [24].

II.3.3. Durée d'immersion

En pratique la durée d'immersion d'une pièce à galvaniser doit être fonction de sa forme et surtout de l'épaisseur de l'acier utilisé. Elle doit être suffisamment longue pour que l'échange thermique complet puisse se faire entre la pièce à galvaniser et le bain de zinc fondu. Lorsque cette durée est très courte, mais suffisante pour que la prise de zinc puisse se faire, un poids de zinc sera retiré par la pièce qui sera supérieure au poids courant retiré par cette même pièce avec une durée d'immersion plus grande permettant l'échange thermique complet. Si l'immersion de la pièce est prolongée au-delà de la durée nécessaire pour l'échange thermique total, un abaissement de poids se produit du fait qu'une partie de l'alliage fer-zinc se formant pendant l'immersion par diffusion, peut, surtout dans le cas de températures de galvanisation élevées [25]. Signalons qu'une durée prolongée dans le bain engendre la formation des mattes [26].

II.3.4. La vitesse d'immersion et de retrait

La vitesse d'immersion des 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 η (êta). 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 [27].

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 recommandée, par contre la vitesse de retrait doit être grande [28].

II.3.5. Condition 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 (ζ) [29]. 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 [30].

II.4. Galvanisation par alliage de zinc

II.4.1. Diagrammes d'équilibres. Caractérisation des phases

Quand la pièce en acier est immergée dans le bain de zinc fondu, un certain nombre de réactions se produisent selon la composition du bain et les éléments contenants dans l'acier. Avant de discuter les effets de composition, il sera utile de développer une compréhension des réactions entre le fer et le zinc.

II.4.1.1. Diagramme Fe-Zn

Le système Fe-Zn a été le sujet d'un certain nombre d'exposés synoptiques. Le diagramme de phase a été modifié plusieurs fois, particulièrement la section riche en zinc, lorsqu'il a été présenté en 1938.

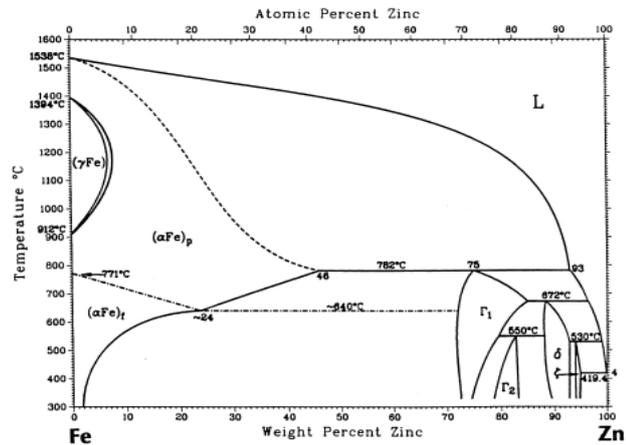


Figure II. 4. Diagramme d'équilibre de phase Fe-Zn [41]

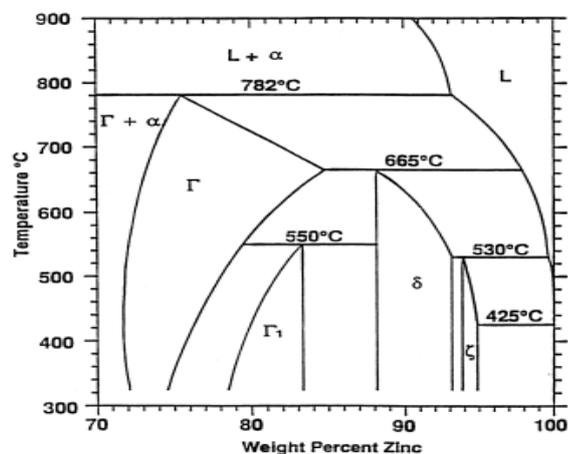


Figure II. 5. La section riche en zinc de diagramme d'équilibre Fe-Zn [41].

Le diagramme d'équilibre de phase fer-zinc le plus largement admis est celui de Kubachewski (figure. II.4) ; la partie riche en zinc du diagramme est représentée dans la figure II.5. Les phases trouvées dans le diagramme courant sont décrites dans le tableau II.3 [24]. Sur un revêtement du type de la figure II.6, on distingue successivement plusieurs phases (tableau II.3) [12], zêta (ζ), delta (δ), gamma₁ (Γ_1) et gamma (Γ).

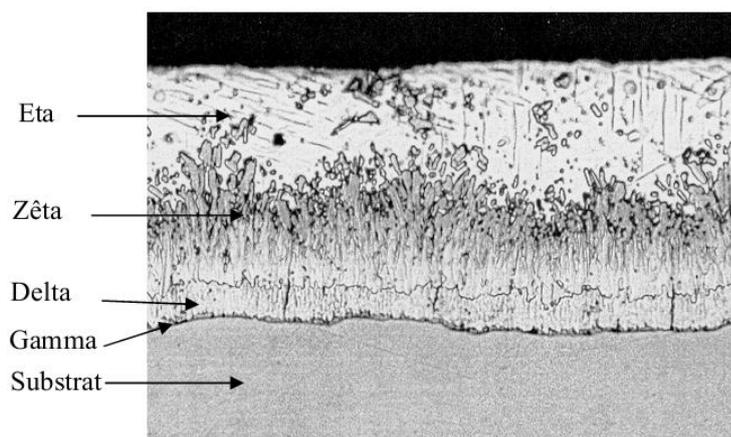


Figure II. 6. Revêtement galvanisé : bain de zinc pur [35].

Bien qu'elle n'est pas représentée dans le diagramme d'équilibre (figure II.4 et II.5), la phase êta (η) est une solution solide du fer dans le zinc avec une solubilité de fer de 0.03%. Une brève description de chaque phase intermétallique de fer-zinc trouvée dans les couches de revêtement de galvanisation à chaud apparaît ci-dessous par ordre de contenu de fer croissant. [24].

Tableau II. 3.Caractéristiques des phases Fe-Zn [12].

Phase	Composé	Fer (% masse)	Système cristallin	Masse volumique (g/cm ³)	Dureté Vickers HV
Êta (η)	Zn	$\leq 0,03$	Hexagonal	7,14	37
Dzêta (ζ)	FeZn ₁₃	5 à 6		7,80	270
Delta (δ)	FeZn ₇	7 à 12	Hexagonal	7,25	450 à 470
Gamma (Γ)	FeZn ₃	21 à 28	Cubique	7,36	510 à 550
	Fe ₅ Zn ₂₁				
	Acier	100	CFC	7,85	150

II.4.1.2. 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 [12].

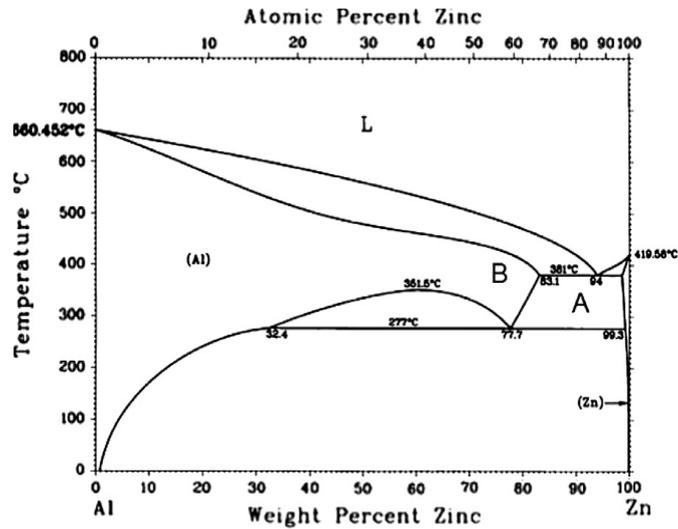


Figure II. 7. Diagramme d'équilibre Al-Zn [31].

II.4.1.3. 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 intermétallique ; Fe_2Al_5 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 [12].

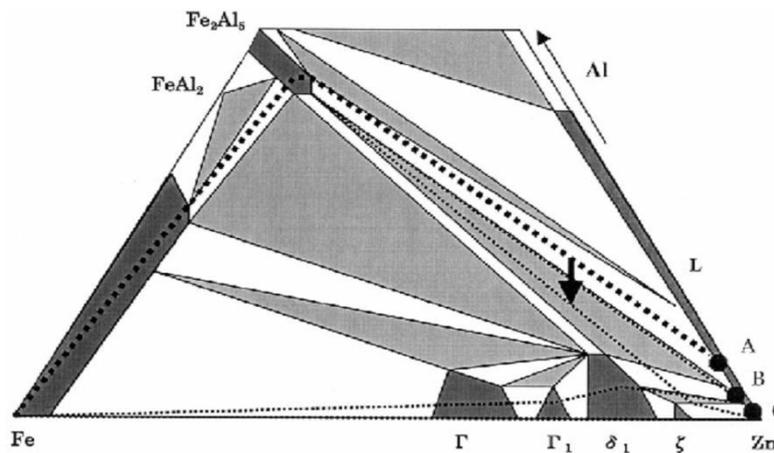


Figure II. 8. Diagramme d'équilibre Fe-Al-Zn [32].

II.4.2. Types d'alliages de galvanisation

II.4.2.1. 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 [24].

II.4.2.2. 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 intergranulaire et l'adhésion de la peinture.

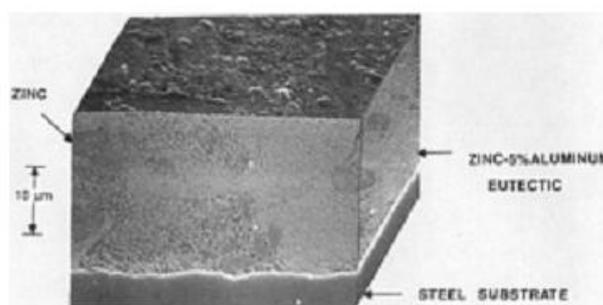


Figure II. 9. *Microstructure du revêtement Zn-5%Al [29].*

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 [36].

II.4.2.3. 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 [36].

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 [36], 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 [24]. La corrosion atmosphérique de revêtement d'alliage Zn-55Al est généralement deux à quatre fois moins qu'un revêtement ordinaire [36].

II.4.3. Formation des couches de revêtement

II.4.3.1. Galvanisé (< 1% Al)

L'aluminium est probablement l'élément d'addition le plus ajouté pendant la galvanisation par immersion à chaud avec différents niveaux requis afin d'introduire différentes propriétés au bain. Une teneur de l'ordre de 0,005-0,02% est ajoutée au bain dont l'effet est lié à la formation d'une couche continue (Al_2O_3) dans la surface de revêtement qui inhibe l'oxydation en agissant comme une barrière de protection. Cet effet est aussi le responsable de la réduction de l'oxydation atmosphérique du bain du zinc. En plus, l'aluminium dans l'ordre de 0,1-0,3% est ajouté au bain pour inhiber la croissance des phases intermétalliques fragiles (Fe-Zn) à l'interface du revêtement par la formation de la couche d'inhibition (Fe_2Al_5Zn). La fin de cette période d'incubation est marquée par la perturbation de la première couche, suivie par une attaque rapide de l'acier. Ainsi, pendant la galvanisation, le temps d'immersion est gardé au-dessus de la période d'incubation afin d'obtenir un produit hautement ductile [24].

Lorsque l'acier 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 , ζ , η (Figure II.6). C'est par la germination de la phase ζ que débute la formation du revêtement de galvanisation (figure II.10), 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 ζ se forme au niveau du substrat en fer, suivi juste après, à t_2 par la formation de la phase δ à l'interface fer α/ζ . Ces deux phases, ζ et α forment alors une couche continue après seulement 5 secondes d'immersions. Ensuite, après un temps d'incubation de 30 secondes, une fine couche Γ se forme à l'interface $\delta/fer\alpha$ [38].

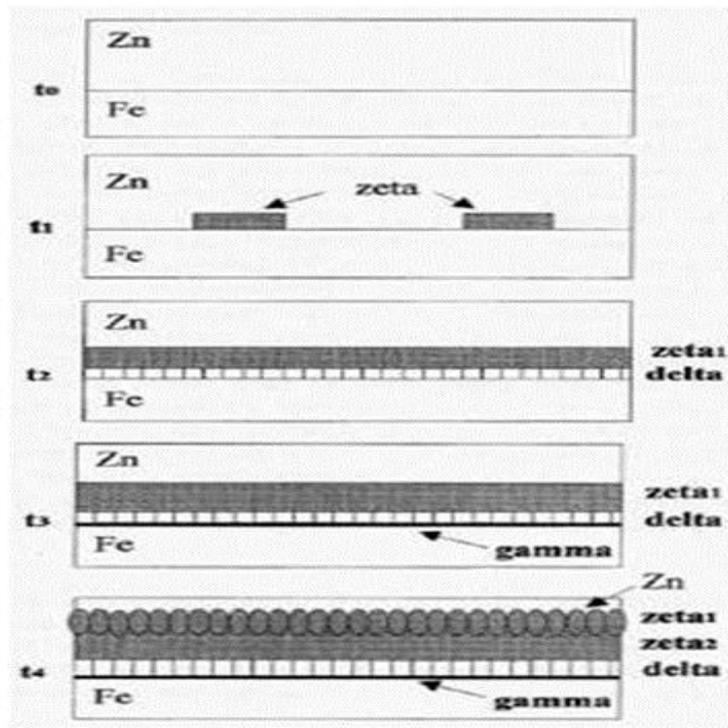


Figure II. 10. Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain [38].

II.4.3.2. 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.

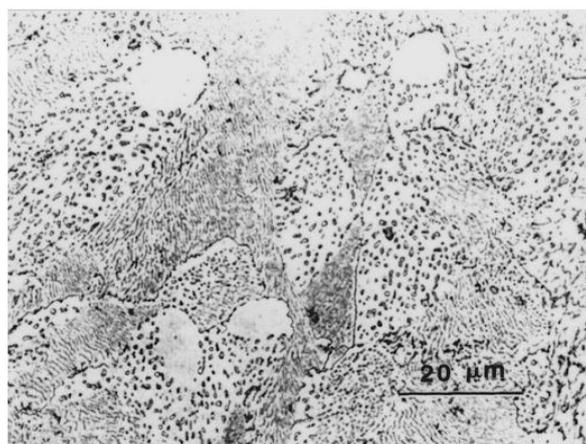


Figure II. 11. La microstructure du revêtement du Galfan [24].

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 η (η), (figure II.11), dans la gamme des températures du bain normales, 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.

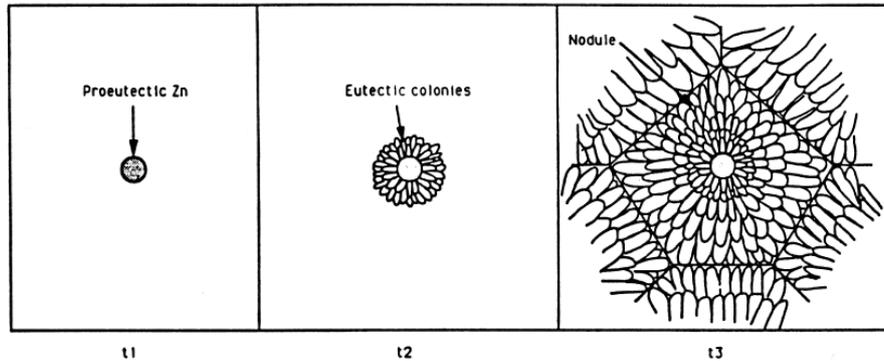


Figure II. 12. Schéma de la solidification du revêtement de Galfan [24].

II.4.3.3. 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.

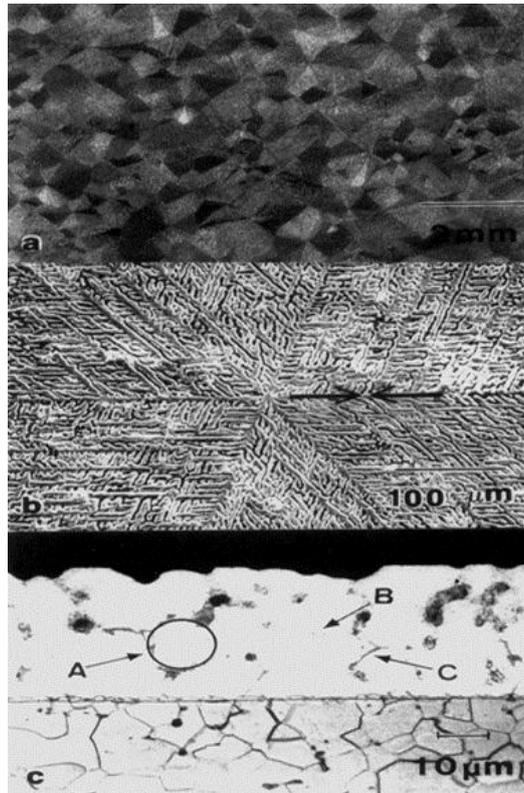


Figure II. 13. *Microstructure du revêtement du Galvalume [24].*

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

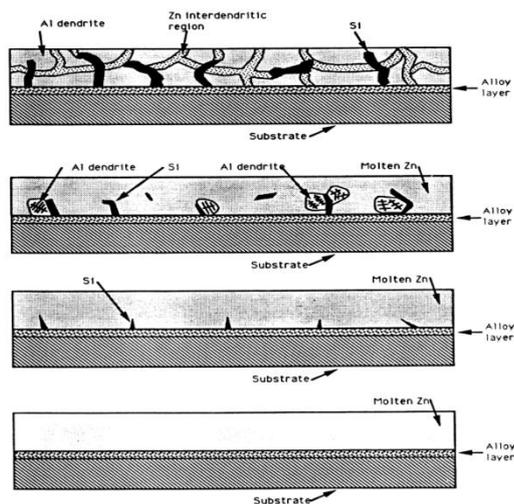


Figure II. 14. *Schéma de la solidification du Galvalume ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$) [24].*

II.4.4. 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. 4. Échelle des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode à hydrogène [39].

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
$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,80
$4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	+ 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
$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{+2} + 2 \text{e}^-$	- 0,14
$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{+2} + 2 \text{e}^-$	- 0,25
$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{+2} + 2 \text{e}^-$	- 0,40
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2 \text{e}^-$	- 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
$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{+2} + 2 \text{e}^-$	- 2,37
$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2,71

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].

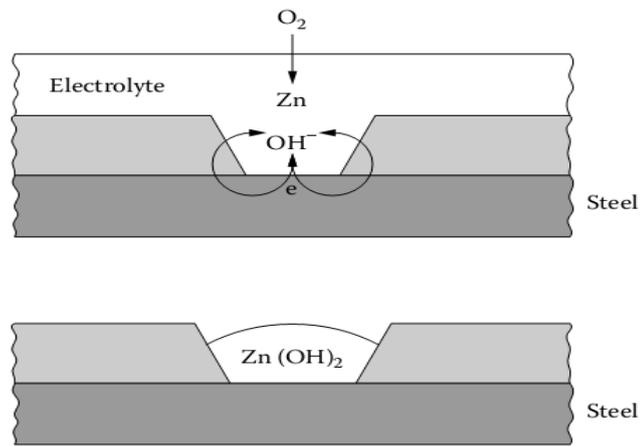


Figure II. 15. *Illustration schématique de l'action sacrificielle du revêtement de galvanisation [44].*

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 dépôt 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 X 42 est un acier de construction microallié, très largement utilisé dans la construction métallique et la chaudronnerie (tuberie, bacs et réservoirs,...).

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 X 42.*

Élément	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P	NB	V	Ti
X 42 (% m)	0,104	0,246	1,010	0,011	0,058	0,004	0,004	0,011	0,026	0,002	0,001

III.1.2. Caractéristiques mécaniques de l'acier :

Le tableau suivant représente les caractéristiques mécaniques de l'acier X 42 la limite élastique, résistance à la traction, l'allongement et la dureté.

Tableau III. 2. *Caractéristiques mécaniques de l'acier X42.*

Caractéristique	$R_{e0.02}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Dureté HB
X 42	343	476	32	145

III.1.3. Structure micrographique de l'acier :

L'examen métallographique a permis la mise en évidence la structure de l'acier X42 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 apparaît en grains fins isotropes qui prouvent l'application d'un traitement de recuit (figure III.1.)

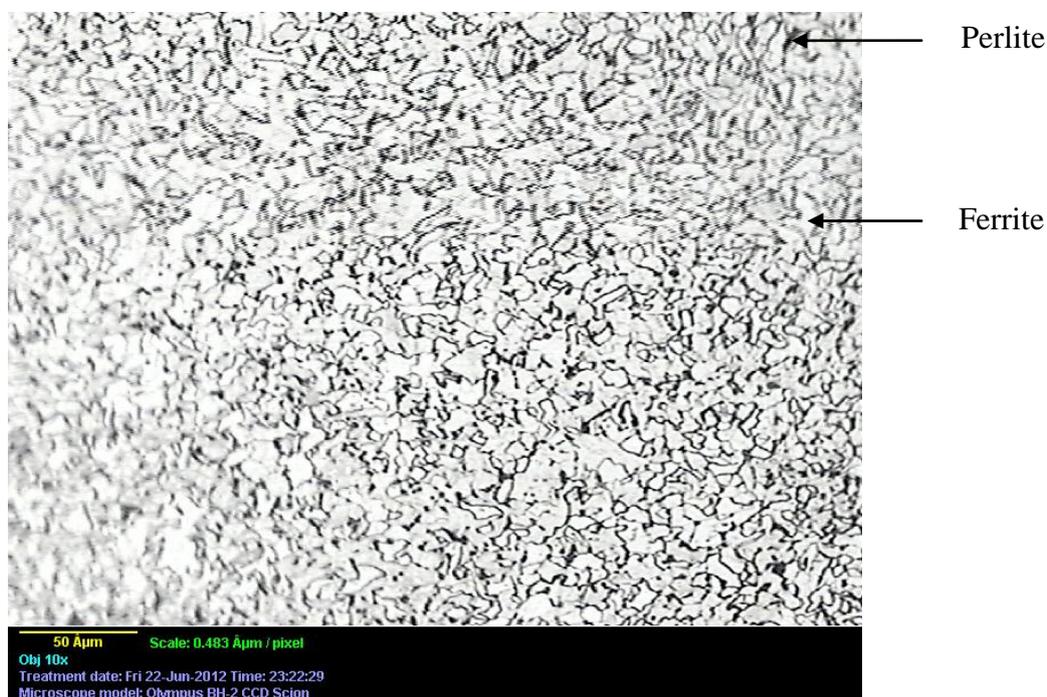


Figure III. 1. La microstructure de l'acier X42.

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

II.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...).

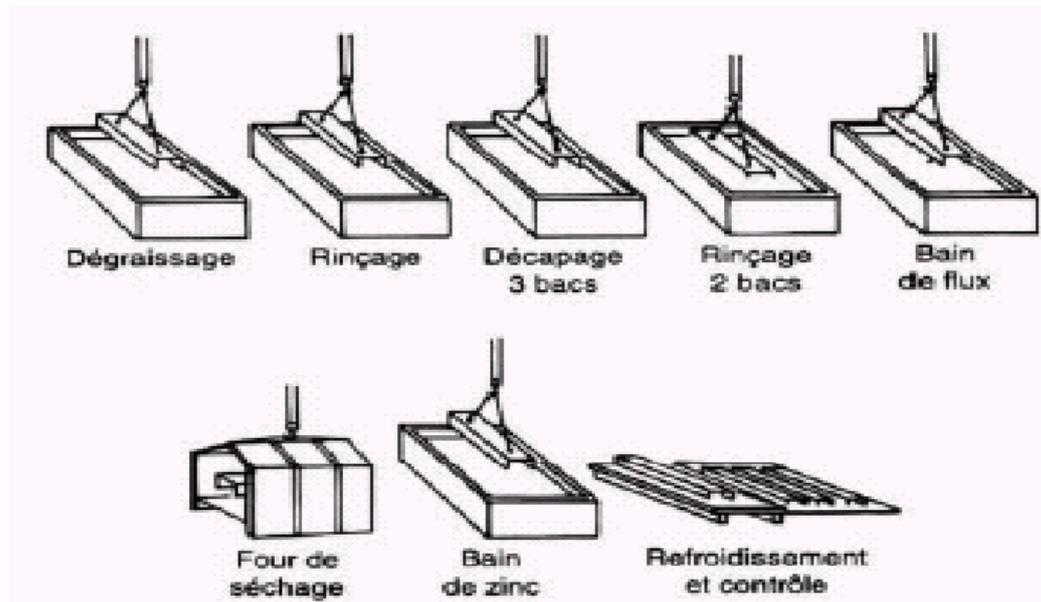


Figure III. 3. Déroulement de préparation de surface [42].

II.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 $80^\circ C$ et pour un temps d'une minute jusqu'à 2 min, le $pH=4$ 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 $120^\circ C$, pour 20min pour ne pas avoir une trempe lors de l'immersion dans le bain de galvanisation.

II.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

Les échantillons ont été galvanisés par immersion dans le bain de zinc à différentes plages de températures ($425, 445, 465^\circ C$), 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 : Trois températures différentes $425^\circ C, 445^\circ C, 465^\circ C$.
- Temps d'immersion : Cinq temps d'immersion 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 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	Al
%	95	5
Masse (g)	275	25

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 3 groupes de 5 échantillons, pour chaque groupe, on fait la plonge à une température fixe pendant des temps d'immersion varient d'une minute jusqu'à 5 min. Le refroidissement est effectué à l'air pour tous les échantillons.

Tableau III. 4. *Combinaison de différents paramètres étudiés.*

Réf	Température du bain (°C)	Durée d'immersion (min)
1	425	1
2		2
3		3
4		4
5		5
6	445	1
7		2
8		3
9		4
10		5
11	465	1
12		2
13		3
14		4
15		5

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 $3\mu\text{m}$;
- Attaque chimique au Nitale (acide nitrique + alcool éthylique) 4% ;
- Observation au microscope.

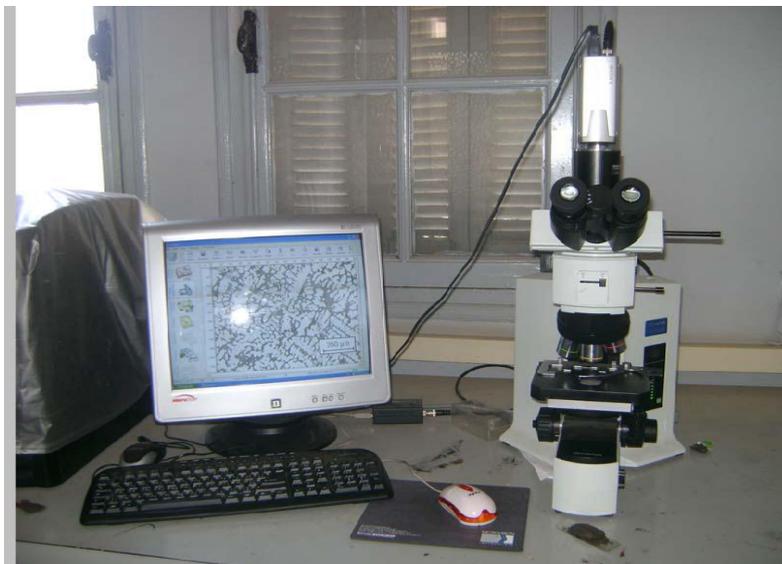


Figure III. 6. *Microscope optique de département de métallurgie.*

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.

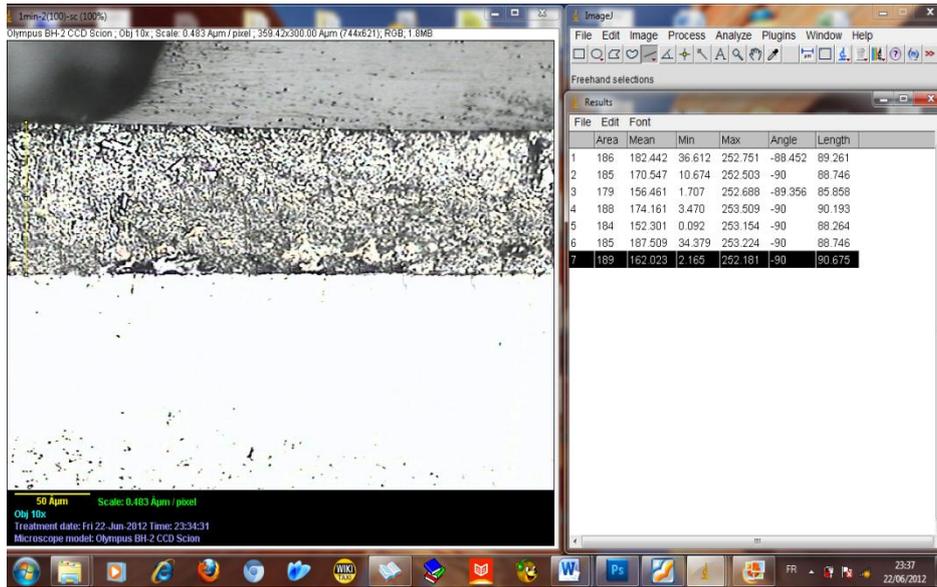


Figure III. 7. Le logiciel ImageJ2 utilisé.

III.4. Mesure de la dureté

Les mesures de microdureté ont été effectuées avec un microduromètre 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 $d_m = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$.

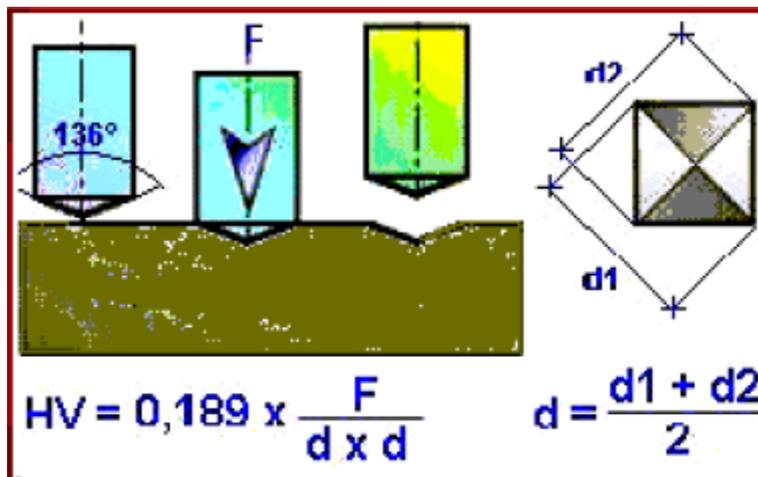


Figure III. 8. Principe de l'essai de dureté Vickers [2].

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 25g 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.

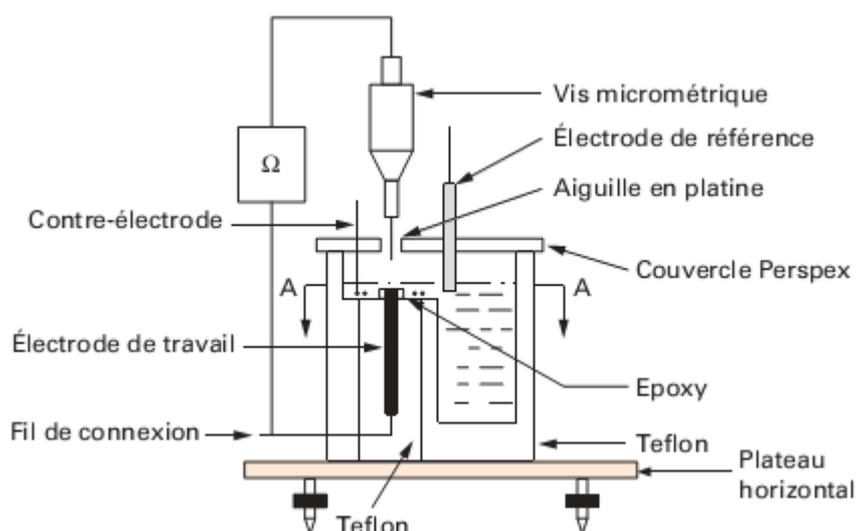


Figure III. 9. Schéma d'une cellule atmosphérique pour mesures électrochimiques [11].

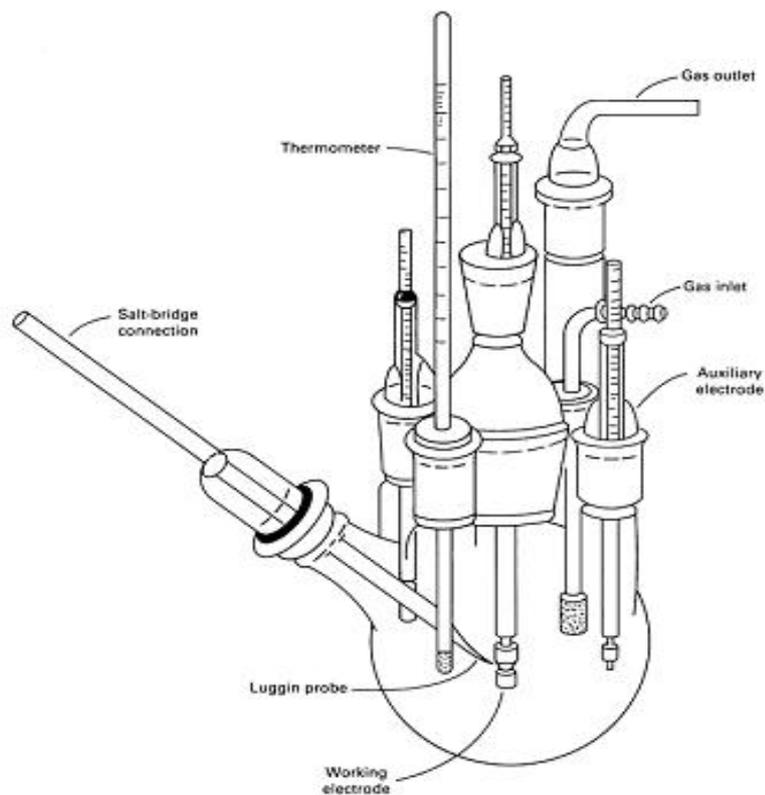


Figure III. 10. *Cellule typique de polarisation électrochimique [43].*

III.5.1. Réalisation des 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 DISCUSSION

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. Structure micrographique des revêtements

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.

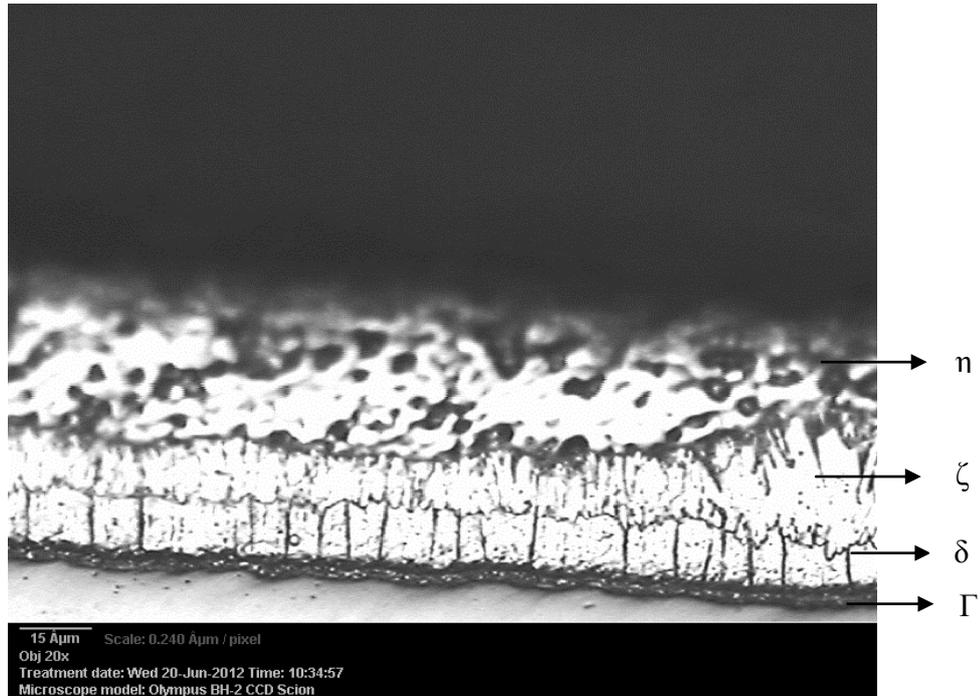


Figure IV. 1. *Structure du revêtement de galvanisation ordinaire.*

IV.1.2. Structure micrographique du revêtement de Galfan

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 devisé en plusieurs petites colonies, chaque colonie contient de petites lamelles alternées de l'aluminium bêta (β) et le zinc éta (η). (Figure IV.2).

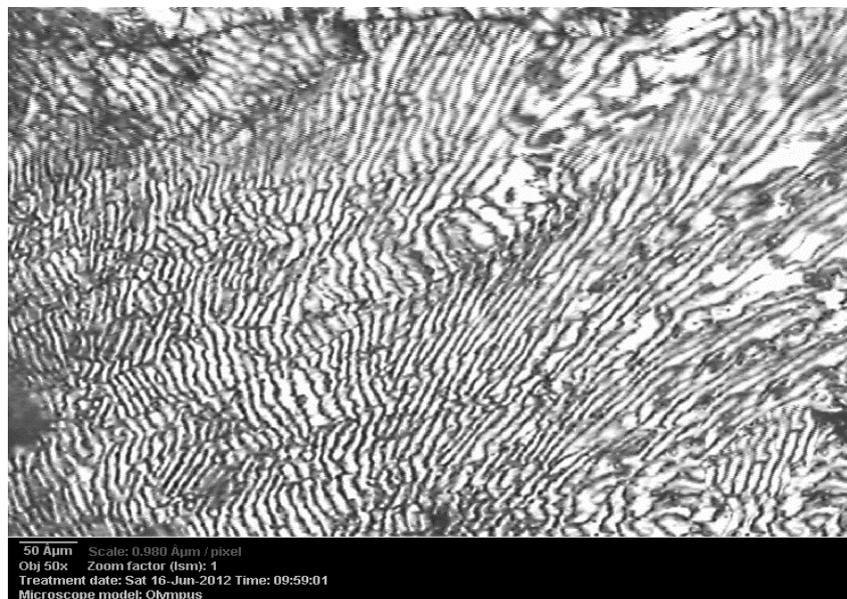


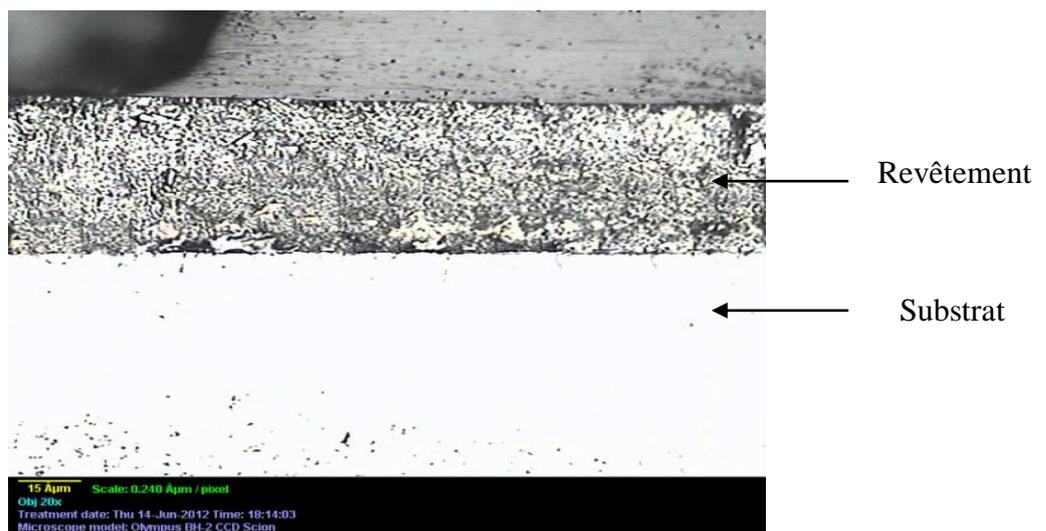
Figure IV. 2. *Structure du revêtement de galvanisation d'alliage Zn-5% Al.*

IV.2. Influence de la durée d'immersion

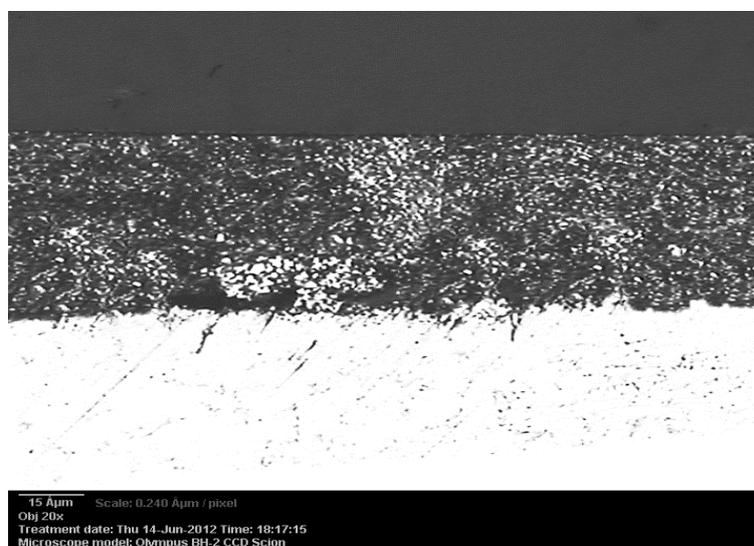
Nous avons réalisé des traitements de dépôt de galvanisation et de Galfan aux températures 425, 445 et 465°C de l'acier de construction X42. Les durées de séjours des pièces dans le bain de galvanisation sont variées d'une minute à cinq minutes pour chaque température.

IV.2.1. Effet sur l'épaisseur du revêtement

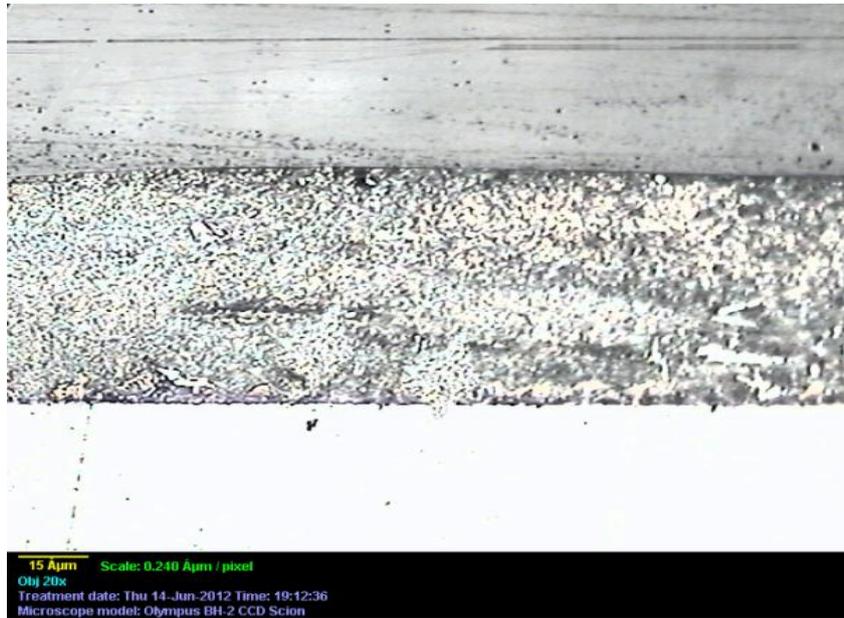
L'épaisseur du revêtement a été mesurée par la microscopie quantitative en utilisant le logiciel Image J2. Les photographies de la figure IV.3 présentent des micrographies obtenues sur des échantillons traités par galvanisation à 425 °C d'alliage Zn-5% Al pour des temps d'immersion de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min. Les résultats montrent que l'épaisseur de la couche de galvanisation déposée augmente avec la durée d'immersion.



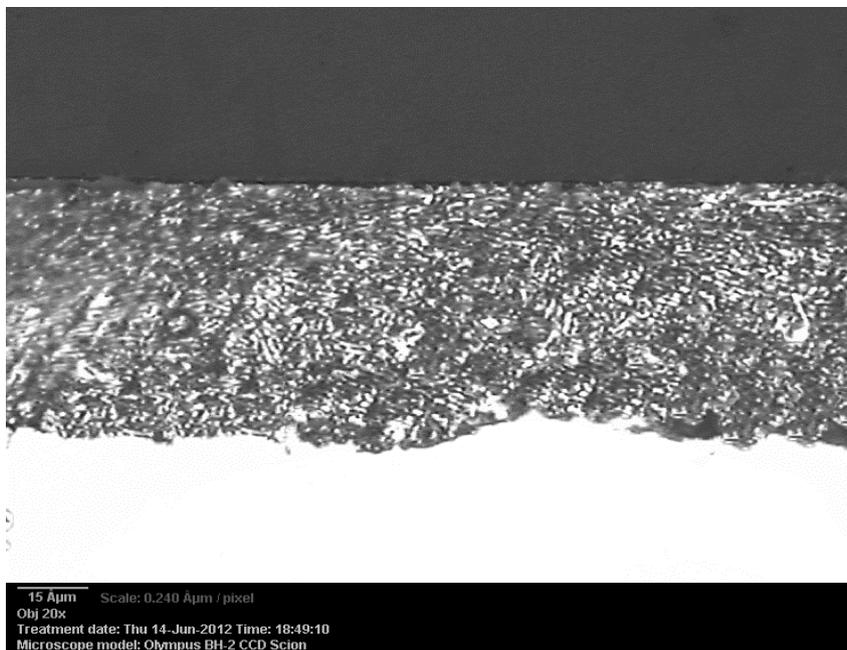
-1 min-



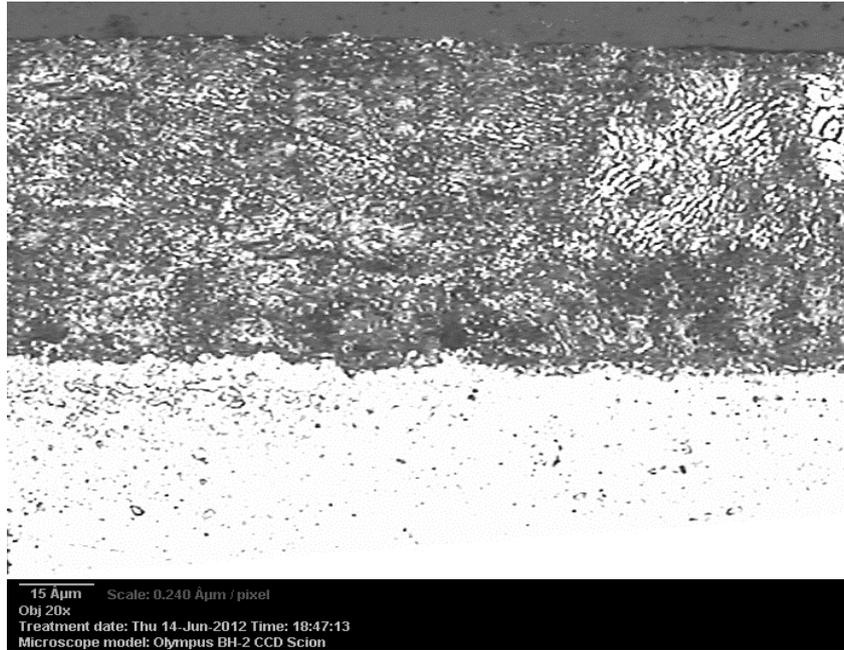
-2 min-



-3 min-



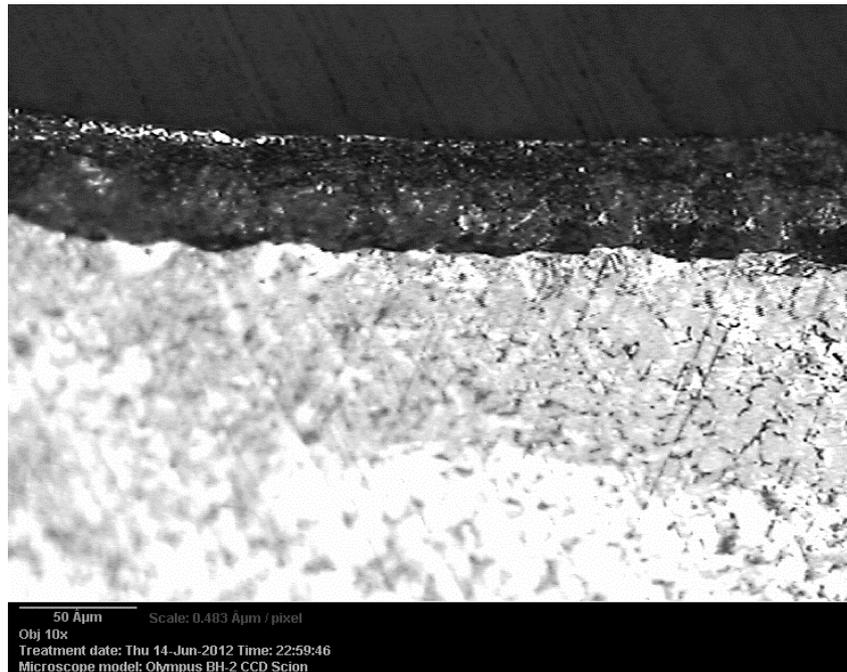
-4 min-



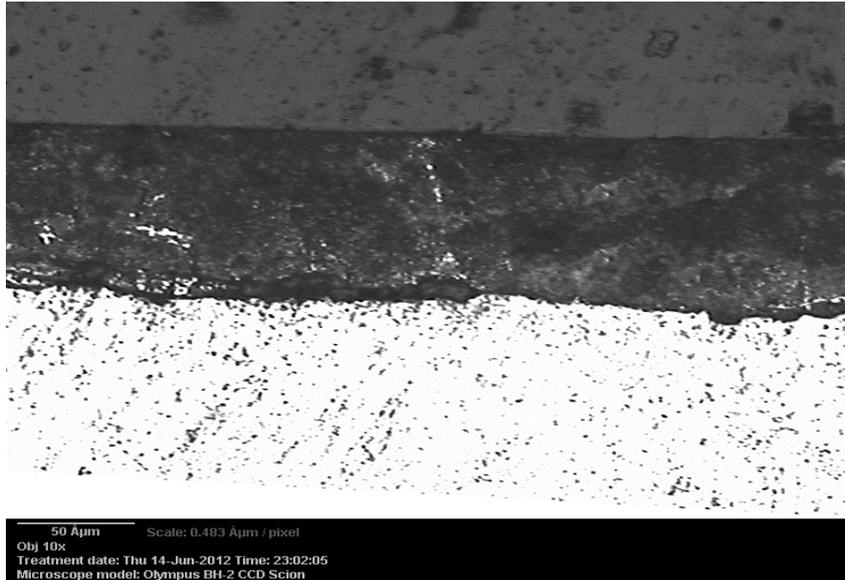
-5 min-

Figure IV. 3. *Structure du revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al de l'acier X42 à 425 °C.*

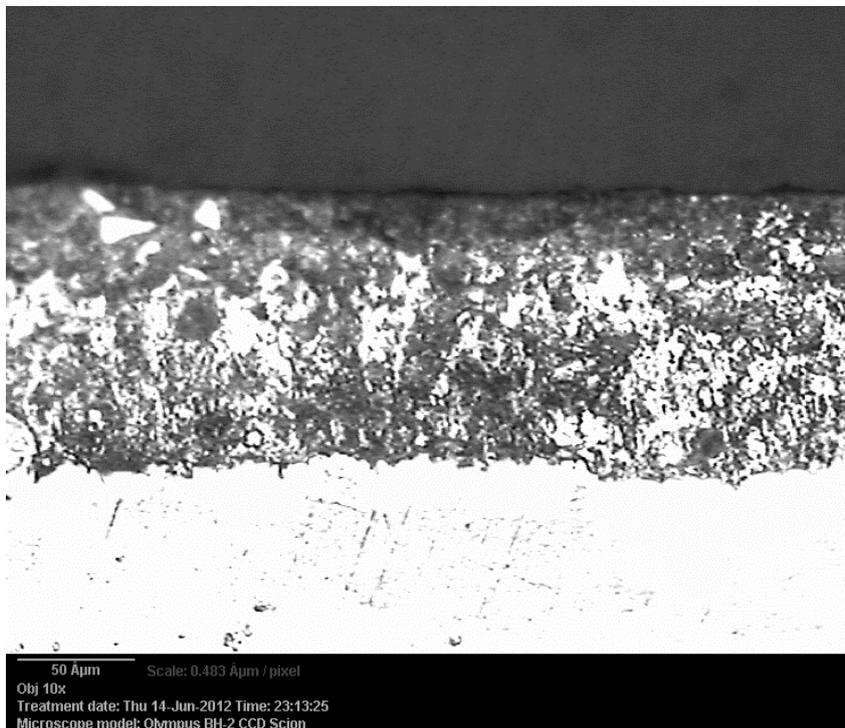
La même tendance est observée aux températures 445 et 465 °C. La figure IV.5 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction du temps d'immersion aux températures 445°C respectivement. Nous constatons que l'épaisseur de la couche de galvanisation croît avec la durée d'immersion.



-1 min-

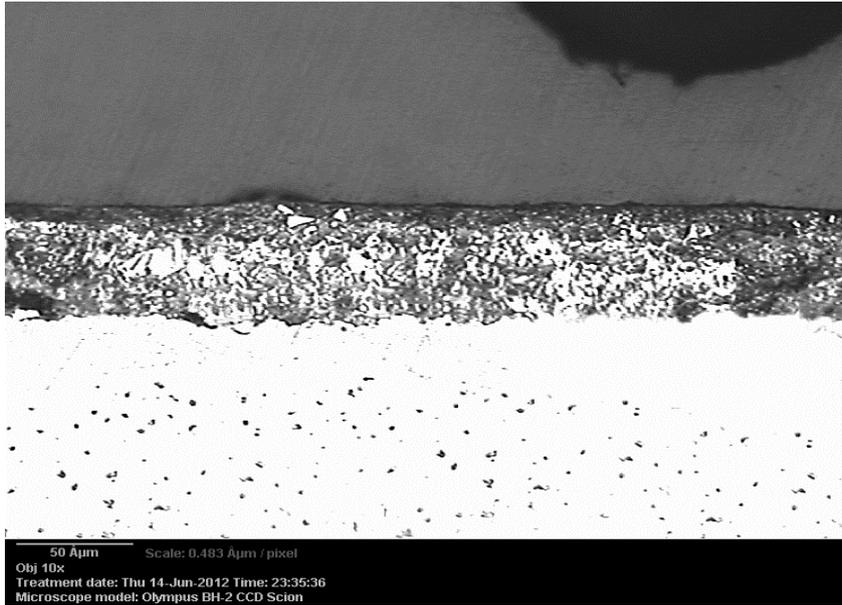


-3 min-

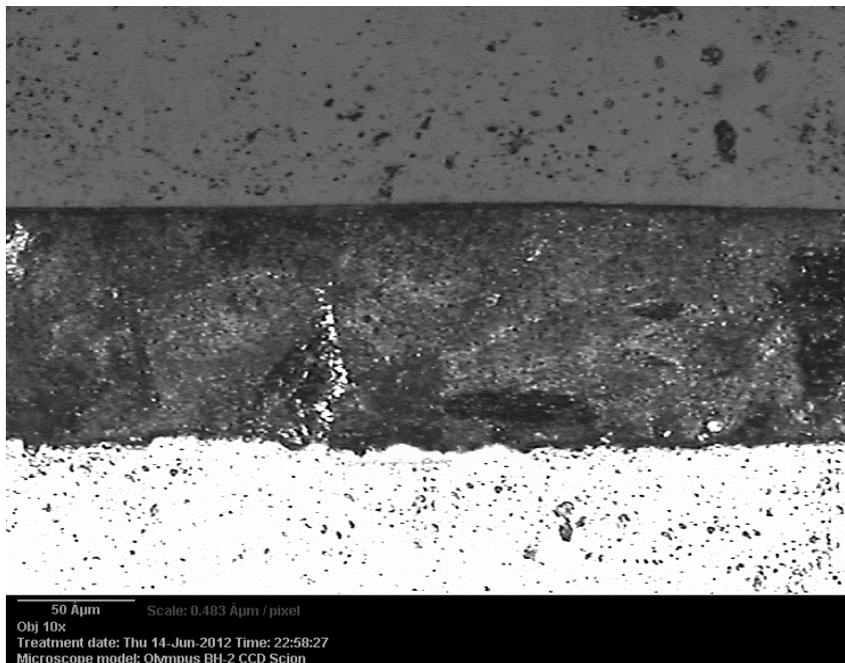


-5 min-

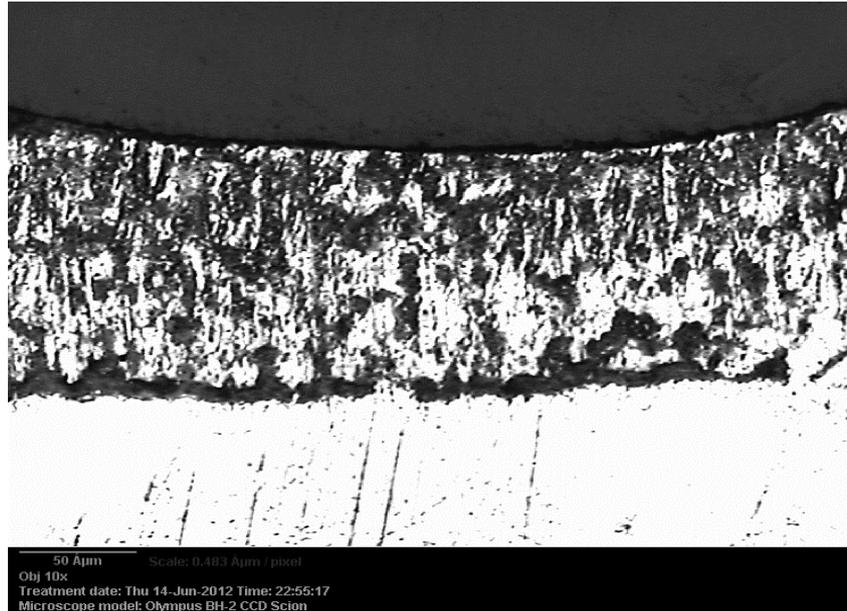
Figure IV. 4. *Structure de revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al à 445 °C.*



-1 min-



-3 min-



-5 min-

Figure IV. 5. *Structure de revêtement en alliage Zn-5% Al obtenu à 465°C.*

Les variations de l'épaisseur de la couche de Galvan avec la durée d'immersion dans le bain fondu sont bien présentées par les figures IV.6, IV.7 et IV.8. L'épaisseur subit une variation selon l'équation $E = k.t^n$ en première approximation.

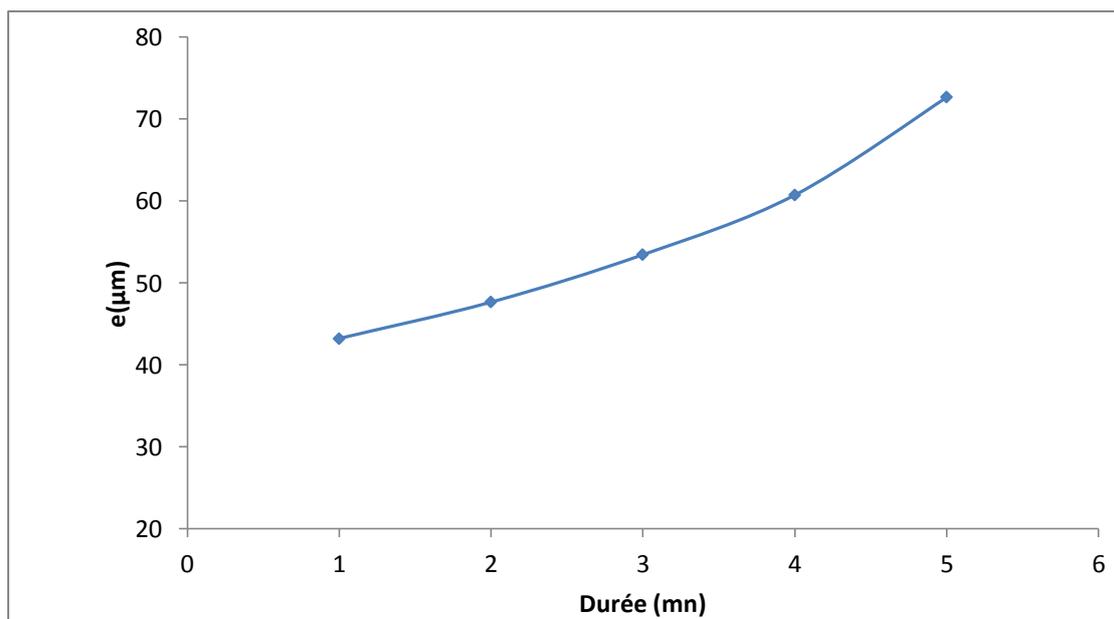


Figure IV. 6. *Effets de la durée d'immersion à 425°C sur l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al.*

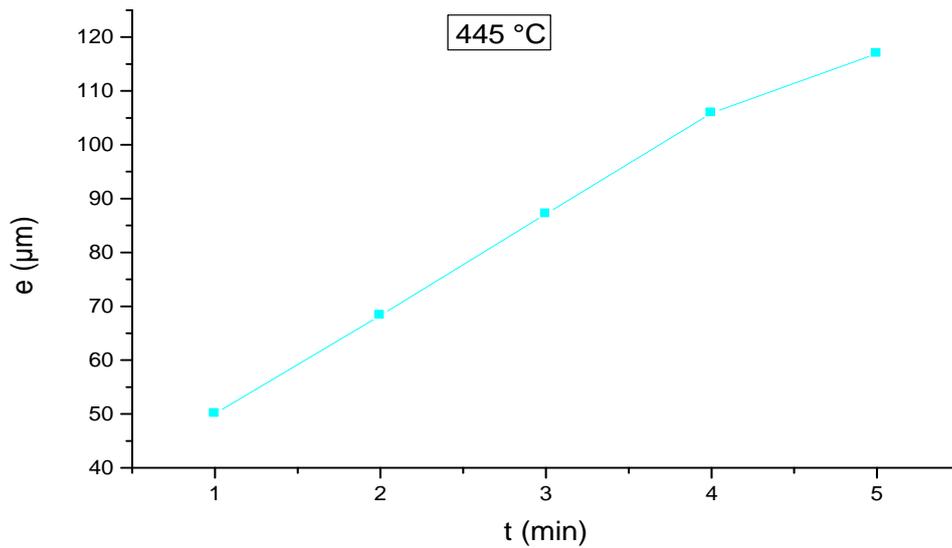


Figure IV. 7. Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al en fonction de la durée d'immersion à 445°C.

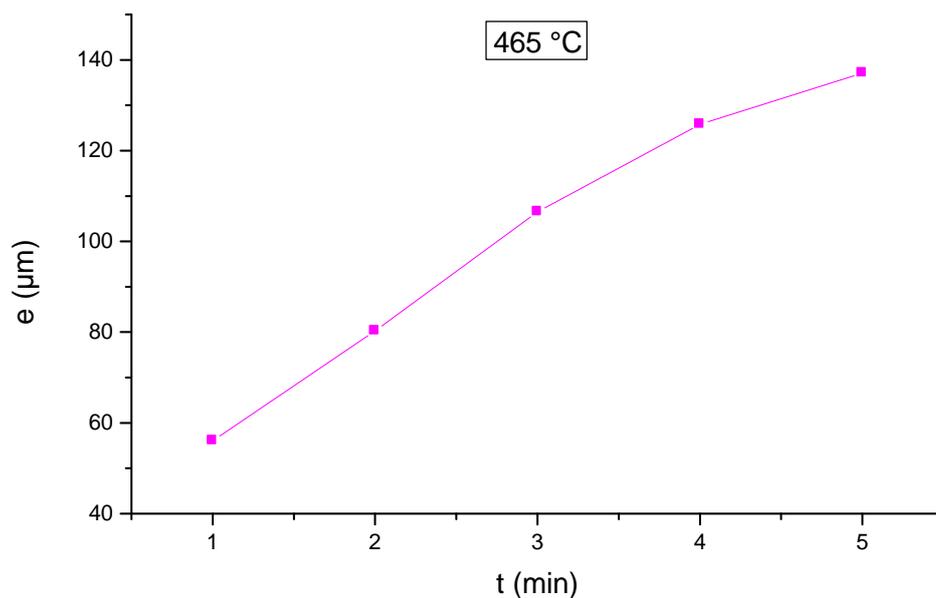


Figure IV. 8. Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5% Al en fonction de la durée d'immersion à 465°C.

Cette croissance de la couche de revêtement est d'autant plus importante que la température de galvanisation est élevée (figure IV.9)

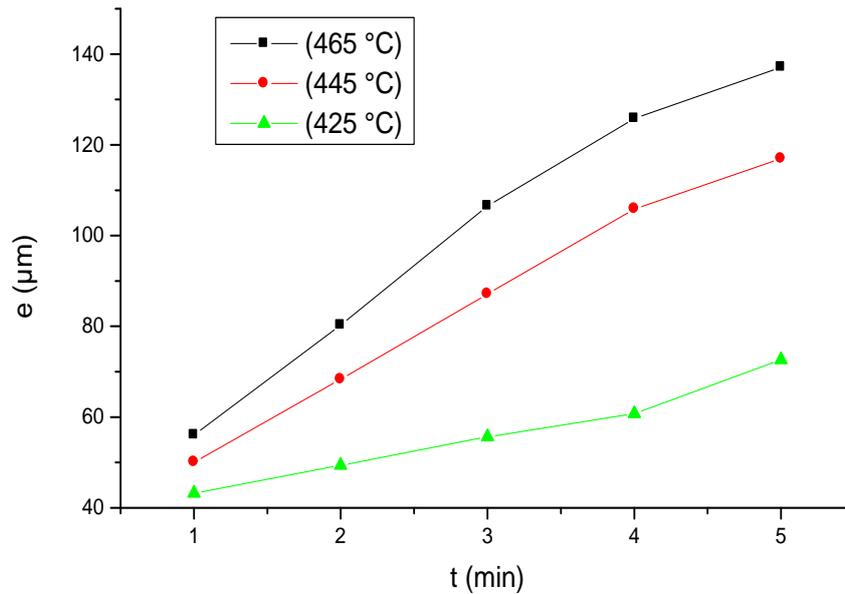


Figure IV. 9. *Évolution de l'épaisseur de revêtement en alliage Zn-5%Al en fonction de la durée d'immersion à différentes températures.*

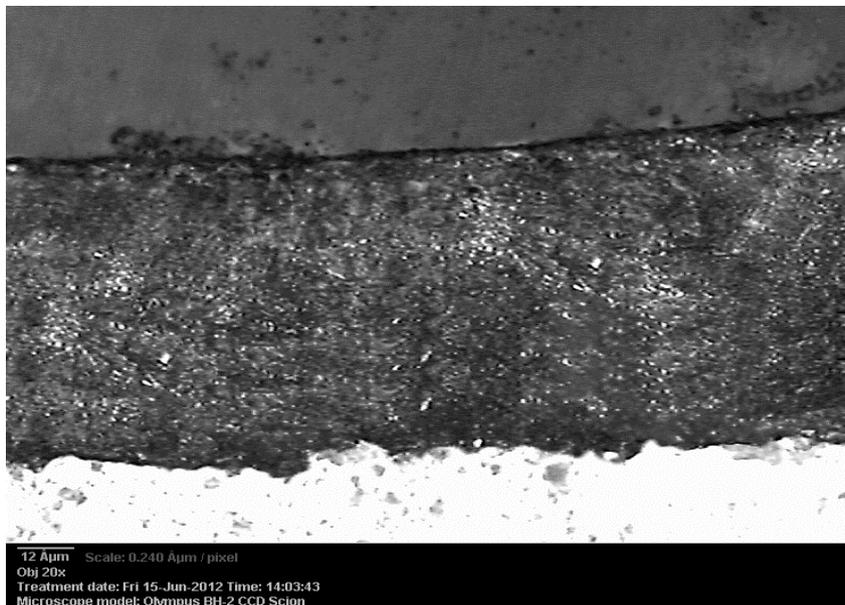
IV.3. Influence de la température du bain de galvanisation

IV.3.1. Structure du revêtement de Galfan

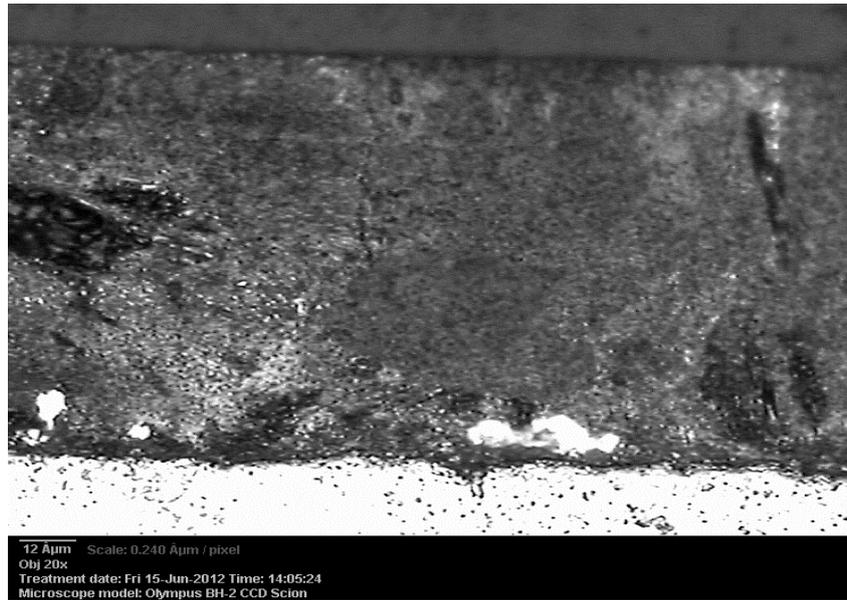
La température du bain a une influence considérable sur la croissance de la couche du revêtement. En effet, nous pouvons constater l'augmentation importante de l'épaisseur lorsque la température varie de 20 °C seulement. La structure micrographique du dépôt n'a pas subi de modification (figure IV.10).



-425°C-



-445°C-



-565°C-

Figure IV. 10. *Structure de revêtement de galvanisation en alliage Zn-5%Al Pendant 3 min.*

IV.3.2. Effets sur l'épaisseur

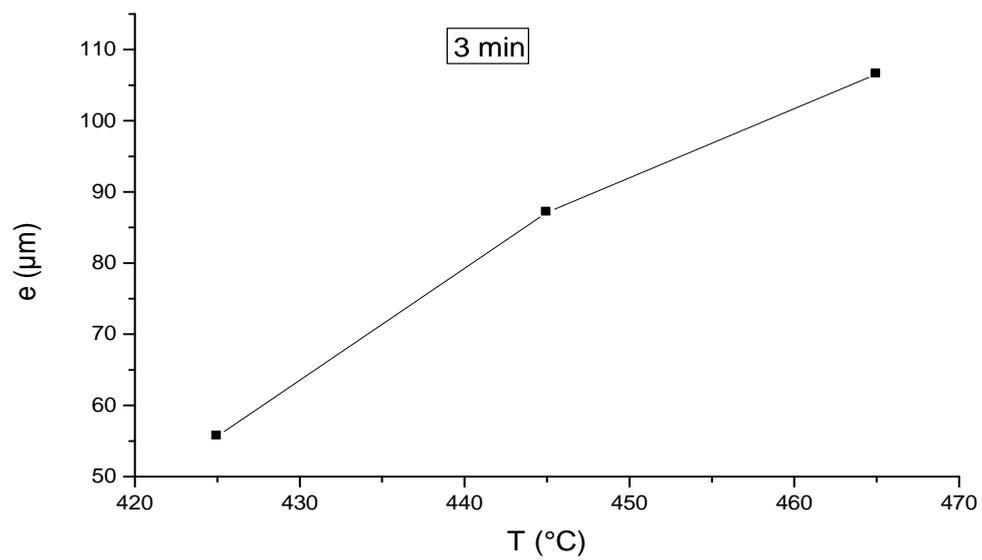


Figure IV. 11. *L'évolution de l'épaisseur du revêtement en fonction de la température du bain.*

IV.4. Effet des conditions de galvanisation sur la microdureté du revêtement

Les conditions de la galvanisation (température du bain et durée d'immersion) engendrent un dépôt plus dur. Le taux de durcissement atteint 14 % lorsque la durée d'immersion passe d'une à cinq minutes. Et les variations de la dureté atteignent 10 HV pour une augmentation de 40 °C. (Figure IV.12)

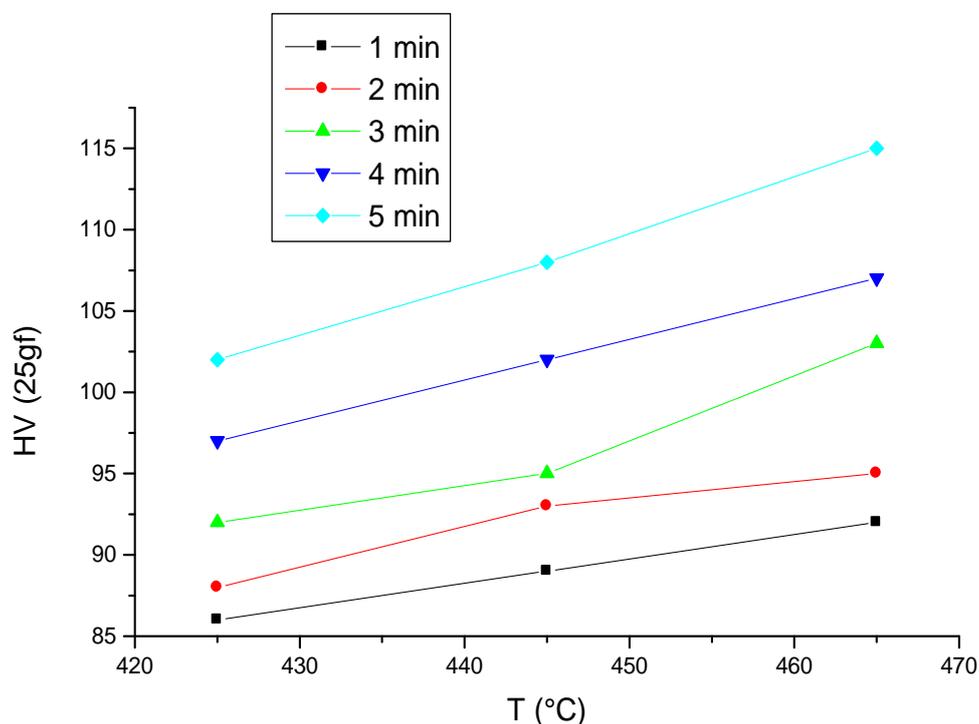


Figure IV. 12. L'évolution de la microdureté des revêtements en alliage Zn-5% Al en fonction de température du bain pour différentes durées d'immersion.

IV.4. Comparaison des revêtements en zinc et en Galfan

IV.4.1. 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 précipités proeutectoïde dans une matrice eutectique)

IV.4.2.Épaisseur des revêtements

Nous avons comparé les épaisseurs des deux types de revêtements obtenus à la température 445°C sur l'acier X42. Les résultats montrent que les revêtements de zinc sont plus épais et donc moins adhérents comparés au Galfan. D'après la figure IV. 13, nous constatons que l'écart des épaisseurs reste constant en fonction de la durée d'immersion.

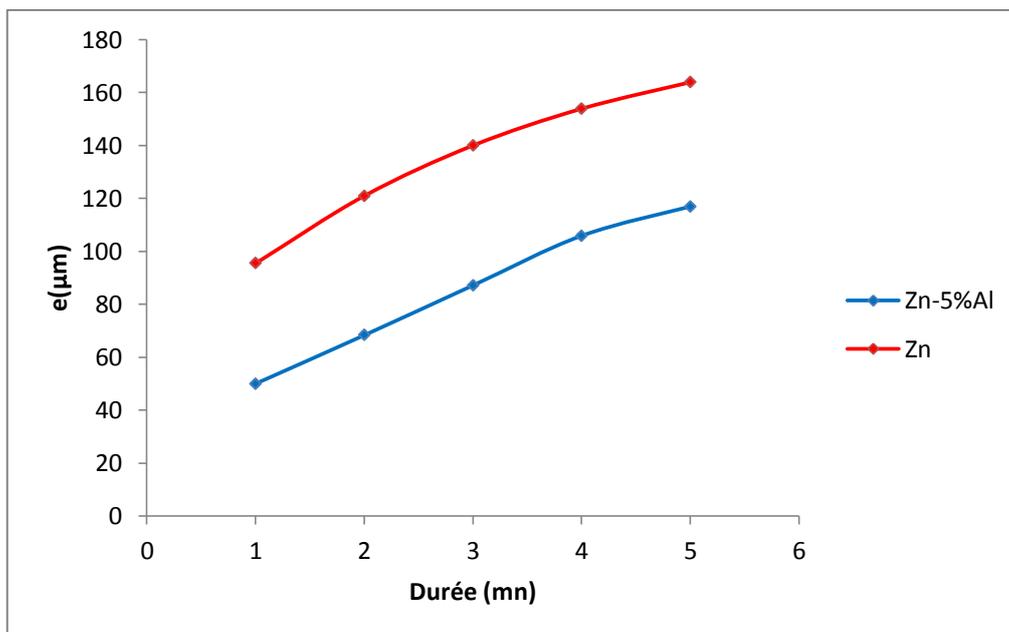


Figure IV. 13. Comparaison de la cinétique de croissance des couches des revêtements de zinc et de Galfan.

IV.4.3. Dureté des revêtements

Les revêtements de Galvan possèdent une dureté plus élevée que celle du zinc. L'écart de dureté, de 10 points, reste pratiquement constant pour les différentes durées d'immersion. (Figure IV.14)

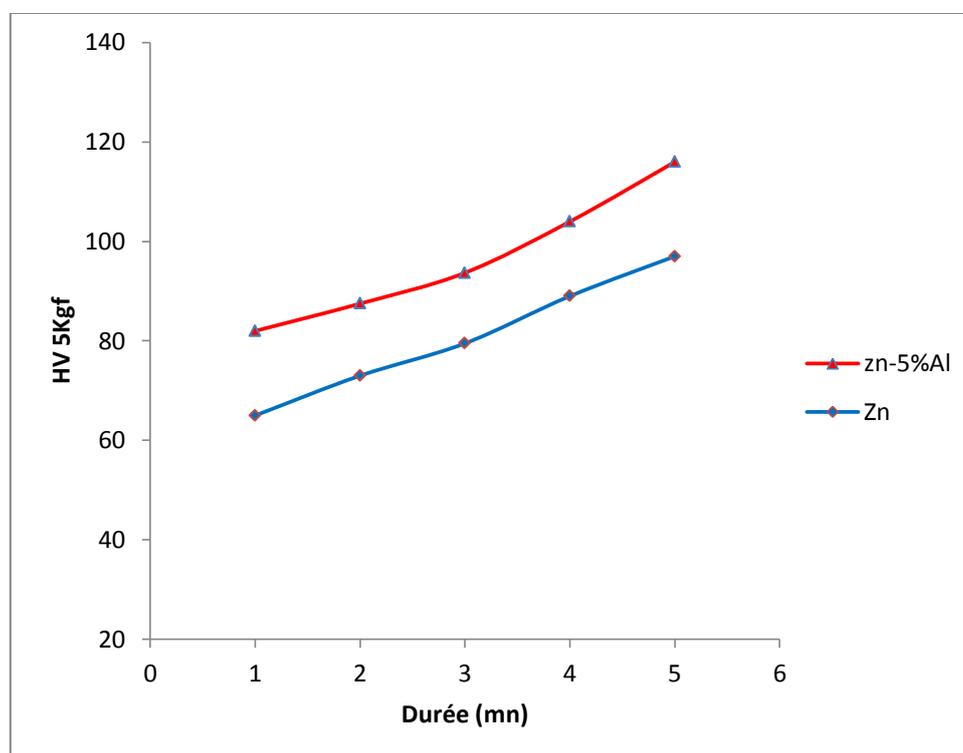


Figure IV. 14. Comparaison des duretés des revêtements de zinc et de Galvan.

IV.4.4. Résistance à la corrosion

Les effets des attaques de la solution de 5% de NaCl pendant 3 heures sur les deux revêtements sont décrits par la courbe de polarisation présentée ci-dessous (figure IV.15). Nous constatons que le courant de corrosion du Galvan est plus faible que celui du zinc.

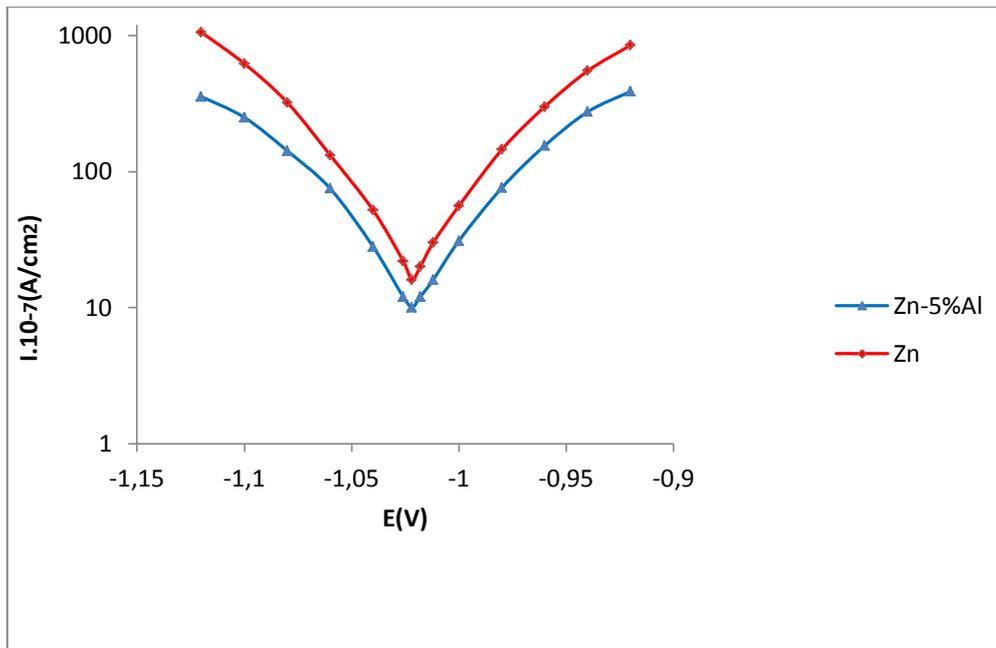


Figure IV. 15. Polarisation des revêtements de zinc et de l'alliage Zn-5%Al dans une solution 5% NaCl.

IV.5. Interpretations

IV.5.1. la composition chimique de l'acier

L'acier X42 est un acier de construction possède un taux en Si=0,246 et en P=0,035. Ces compositions permettent de le classer dans la classe trois 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.5.2. 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 décrit 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 formation d'une phase proeutectique dans une matrice eutectique.

IV.5.3. Effets des conditions de galvanisation sur l'épaisseur

L'épaisseur croît par diffusion avec l'augmentation de la température du bain et le prolongement de la durée d'immersion de sorte que la croissance de l'épaisseur obéit à une loi de la forme :

$$E=K.t^n$$

Où

E : épaisseur de la couche.

K : constante de taux de croissance;

n : constant du temps.

t : temps d'immersion.

La comparaison des épaisseurs des deux alliages montre que le Galfan donne un revêtement plus fin et plus adhérent. Ceci peut s'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.

IV.5.4. La dureté des revêtements

Le revêtement de galvanisation en alliage Zn-5% Al est plus dur que celui de la galvanisation du zinc à cause de la présence des inclusions sous forme d'une d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et de la structure aciculaire de revêtement.

IV.5.5. 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 celle 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 X42. 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 durée d'immersion et la température du bain.
- La microdureté du revêtement augmente avec l'augmentation des mêmes paramètres.
- Les résultats obtenus permettent de fixer les paramètres de température et de durée qui permettent d'obtenir une épaisseur acceptable.
- 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 être menées 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.
- Faire soumettre les revêtements aux essais de corrosion et par les méthodes potentiométriques.
- 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. Acier de construction non alliés ou faiblement alliés. Technique de l'ingénieur, M308, année 2008.
- [2]. N.CHELLABI, Z. KEBBEBI. Effets des conditions de revêtement du zinc sur les aciers de construction par galvanisation et par électrozingage. Mémoire de PFE. ENP, 2011.
- [3]. G. MURRU. Transformations dans les aciers. Technique de l'ingénieur, M1115.
- [4]. G. MURRY. Aciers, Généralités. Technique de l'ingénieur, M300.
- [5]. Centre technique des industries mécaniques. La corrosion atmosphérique, Protection anticorrosion des équipements. Centre technique des industries mécaniques, 2008.
- [6]. PIERRE R. ROBERGE. Corrosion Engineering, Principales and practice. Mc Graw Hill, 2008.
- [7]. Philip A. Schweitzer. Fundamentals of corrosion, Mechanisms, Causes, and Preventative Methods. CRC Press, 2010.
- [8]. R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig. Corrosion and corrosion control, An introduction to corrosion science and engineering, 4th Edition. WILEY-INTERSCIENCE, 2008.
- [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 BATICIM. La préparation de surface GalvaConseils. Partie I, (1982).

- [17]. M. PUECH. Galvanisation par immersion à chaud. Technique de l'ingénieur, M1534, (1974).
- [18]. D. ANDRIEUX, M. FAURE, J.LEFEUVRE. La corrosion des pieux en milieu marin, maîtrisé IUP GCI de Saint Mazaire, 2003.2004.
- [19]. Lewis. G. P, Pedersen .J. Optimizing the Nickel-Zinc process for hot dip galvanizing. Cominico Ltd, 2001.
- [20]. Sylvain. A, Marcel. G, Alain. G, Henri. M. Revêtement et traitement de surface. CNRS et l'INSA de Lyon, 2004.
- [21]. D. QUANTIN. Traitement de surface des métaux, Galvanisation à chaud. Technique de l'ingénieur, M1534, 2005.
- [22]. Nishimoto. A, Inagaki. J, et Nakaoka. K. Influence de la composition de l'acier sur l'adhérence et la vitesse d'alliage en galvanisation à chaud. Testu to Hagné, vol 65, p. 1404 à 1410, 1982.
- [23]. Lu Jintang, Che Chunshan, Kong Gang, Xu Qiaoyu, Chen Jinhong. Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels. Surface & coatings technology 200, p. 5277 à 5281, 2006.
- [24]. A.R. Marder. The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Science 45, p. 191-271, 2000.
- [25]. R. SOUSKE. La galvanisation à chaud. Dunod, Paris (1963).
- [26]. N. GHINOUS. Morphologie de la corrosion. INI. Boumerdes.
- [27]. Document BATI CIM. Galvanisation à chaud. Galvazinc association.
- [28]. J.BEN NASR. L'importance de la vitesse d'émersion dans la galvanisation à chaud des aciers réactifs. Thèse de doctorat. Université de SFAX, faculté des sciences de SFAX, 2008.
- [29]. 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.
- [30]. Document BATI CIM. Zinc formation-la galvanisation à chaud,1981.
- [31]. L. Yang, Y. Xuduo Zeng, Z. Song. Corrosion behaviour of superplastic Zn-Al alloys in simulated acid rain, corrosion science, p 229 à 237, 2012.
- [32]. Yoshitaka. A, Masahiro. A. Transformation of Fe-Al phase to Fe-Zn phase on pure iron during galvanizing. Materials Science and Engineering A254, p 305 à 310, 1998.

- [33]. J.P. BOUILLITTE. Construction métalliques-Protection des construction en acier contre la corrosion. Technique de l'ingénieur, C2505.
- [34]. M. BRETEZ. Rôle du silicium et de l'aluminium dans la réaction Fe-Zn application à la galvanisation des aciers. Thèse Université de Lille, 1986.
- [35]. R.P. KREPSKI. The role of interface energies in galvanized coating development. Solid films Vol 72, p. 229 à 235, 1980.
- [36]. E. HERBERT. Surface Engineering, Continuous hot dip coatings . ASM Handbook, volume 5, 1983.
- [37]. V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini. Corrosion prevention and protection, Practical solutions. Wily, 2007.
- [38]. R. FOURMENTIN. Modélisation thermodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C, et son impact sur les procédés de galvanisation. Thèse de doctorat. Université des sciences et technologies de Lille, 2004.
- [39]. ENSPM. Corrosions rencontrées dans l'industrie, contrôle et prévention.
- [40]. Y. Berthier, C. Columbié, G. Lofficial, L.Vincent, M. GODET. Corrosion et corrosion de contact, 7 th congrès Européen de Corrosion. Fédération Européenne de la corrosion, 19-24 Novembre, Nice, France, 1985.
- [41]. P. PELERIN. Contribution à l'étude de la réaction Fe-Zn dans le cas de la galvanisation d'aciers effervescents, semi-calmés et calmés au silicium dans des bains de zinc avec et sans ajout d'aluminium. Thèse Université de Lille, 1983.
- [42]. R.W. Sandelin. Wire and wire product, 1940.
- [43]. J. R. SCULLY, David W. Corrosion, Electrochemical Methods of corrosion testing. ASM Handbook, volume 13, 1987.
- [44]. P. A. Schweitzer, P.E. Paint and coating, Applications and corrosion resistance. CRC, New York (2006).