

12100 9/97

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE



SUJET

**ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION
DU BAIN DE GALVANISATION SUR LA
LONGEVITE DE LA CUVE UTILISEE**

Proposé par : ANABIB

Petits Tubes Soudés

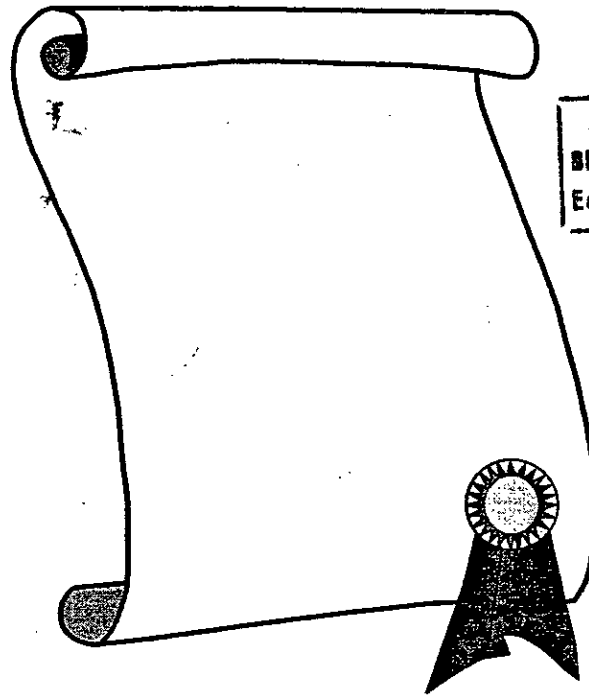
Dirigé par : Mr. MESRATI Nadir

Mr. BOUTCHEBAK Mohamed

Etudié par : Mr. REMMOUCHE Sid-ahmed

PROMOTION SEPTEMBRE 1997

E.N.P 10 Avenue Hassen Badi – EL-HARRACH - ALGER



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE
 Ecole Nationale Polytechnique

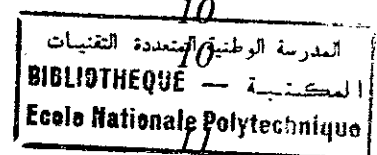
SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

I. GALVANISATION A CHAUD

| | | |
|--------|--|---|
| I.1. | <i>Introduction</i> | 3 |
| I.2. | <i>Caractéristique du revêtement</i> | 4 |
| I.3. | <i>Propriétés de la protection</i> | 5 |
| I.4. | <i>Préparation du métal avant galvanisation</i> | 5 |
| I.4.1. | <i>Dégraissage</i> | 5 |
| I.4.2. | <i>Rinçage après dégraissage</i> | 6 |
| I.4.3. | <i>Décapage</i> | 6 |
| I.4.4. | <i>Rinçage après décapage</i> | 7 |
| I.4.5. | <i>Fluxage</i> | 7 |
| I.4.6. | <i>Séchage et préchauffage</i> | 8 |
| I.5. | <i>Les facteurs influant sur la qualité de galvanisation</i> | 9 |
| I.5.1. | <i>La température du bain de zinc</i> | 9 |

| | | |
|--------|--|----|
| I.5.2. | <i>La durée d'immersion</i> | 10 |
| I.5.3. | <i>La vitesse d'immersion et de retrait</i> | 10 |
| I.5.4. | <i>La composition du zinc dans le bain de galvanisation</i> | 10 |
| I.5.5. | <i>Le refroidissement suivant le retrait</i> | 12 |
| I.6. | <i>Propriétés physico-chimiques des éléments d'addition et leurs influences sur le bain de galvanisation</i> | 12 |
| I.6.1. | <i>Le zinc</i> | 12 |
| I.6.2. | <i>Le plomb</i> | 13 |
| I.6.3. | <i>L'aluminium</i> | 14 |
| I.7. | <i>Les sous produits du bain de zinc</i> | 14 |
| I.7.1. | <i>Les cendres</i> | 14 |
| I.7.2. | <i>Les mattes</i> | 15 |
| I.7.3. | <i>Les mattes flottantes</i> | 15 |



II. GENERALITES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION

| | | |
|-----------|--|----|
| II.1. | <i>Historique</i> | 17 |
| II.2. | <i>Les différents types de corrosion</i> | 18 |
| II.2.1. | <i>Corrosion régulière</i> | 20 |
| II.2.2. | <i>Corrosion irrégulière où localisée</i> | 20 |
| II.2.2.a. | <i>Les hétérogénéités provenant de la phase métallique</i> | 20 |
| II.2.2.b. | <i>Les hétérogénéités provenant de la phase aqueuse</i> | 24 |
| II.3. | <i>Protection contre la corrosion</i> | 25 |
| II.3.1. | <i>Principe du choix du matériau</i> | 25 |
| II.3.2. | <i>Influence du milieu</i> | 26 |
| II.3.3. | <i>Revêtement et protection électrochimique</i> | 26 |

III. EQUIPEMENTS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

| | | |
|----------|--|----|
| | <i>Introduction</i> | 28 |
| III.1. | <i>Description de l'installation des bains de traitements de surface</i> | 29 |
| III.2. | <i>Contrôle des bains de traitements de surface</i> | 32 |
| III.3. | <i>Analyses des bains de traitement de surface</i> | 32 |
| III.4. | <i>Cuve de galvanisation</i> | 36 |
| III.4.1. | <i>Remplissage de la cuve</i> | 41 |
| III.4.2. | <i>Mise à feu de la cuve</i> | 43 |

III.5. *Analyses du bain de galvanisation* 44

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES



| | | |
|-----------------|--|----|
| <i>Annexe 1</i> | <i>Présentation de l'unité Petits Tubes Soudés (ANABIB)</i> | 53 |
| <i>Annexe 2</i> | <i>Description du diagramme binaire fer-zinc</i> | 54 |
| <i>Annexe 3</i> | <i>L'influence de la température sur la durée de vie d'une cuve de galvanisation</i> | 56 |

BIBLIOGRAPHIE



DEDICACES

A la mémoire de mon très cher père et grand-père reposant dans leurs tombes qui tant souhaiter assister à ce jour, que Dieu bénisse leurs âmes, qu'ils trouvent ici, l'expression de mon attachement profond.

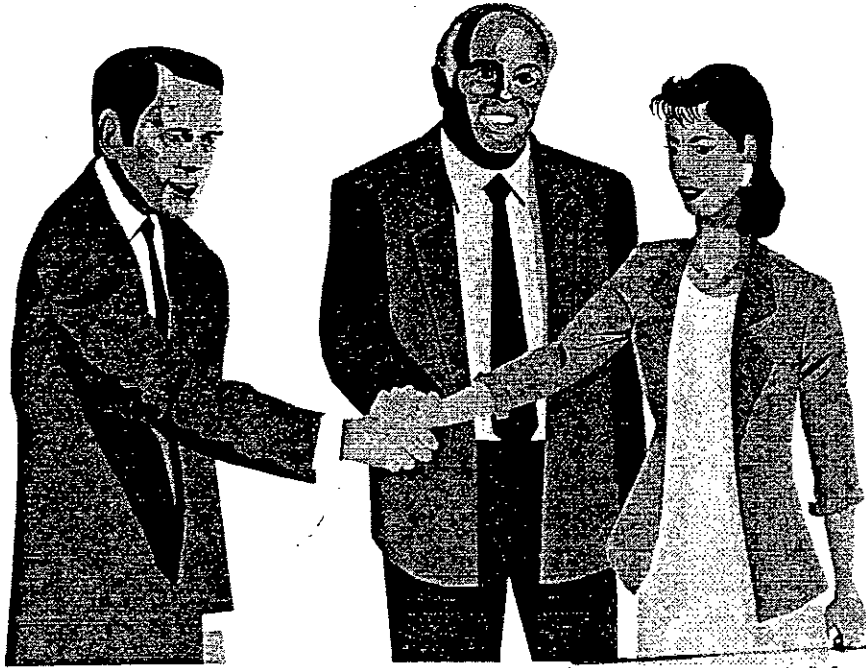
A ma très cher Mère, qui n'a pas cessée de me prodigué ses soins et ses conseil, tout au long de mes études et surtout la cinquième année.

Que cet ouvrage leurs soit (Père et Mère) témoins de ma reconnaissance éternelle, de mon respect, mon affection et toute ma gratitude.

A mes frères : KAMEL, MOHAMED et sa femme HAMIDA, HAMID, RAFIK, SOFIANE, MOURAD, LOTFI et à ma sœur RADIA, son mari MOHAMED ainsi, à toute ma famille surtout mes grands-parents et mes cousins et mes deux oncles SAID et BOUDJEMAA.

A mes amis : MOUNIR, REDOUANE, REDHA, AMINE, ISLAME.

A mes amis de l'ENP, particulièrement ceux du département métallurgie.



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur N.MESRATI qui a proposé le thème de cette étude et on en a guidé la progression avec un soin constant sans jamais hésiter à me consacrer de son temps, la confiance qui m'en a toujours témoigné ; les critiques et les conseils qui m' * a prodigué ont contribué pour une part importante à la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurais comment remercier Monsieur M.BOUTCHEBAK pour le suivi constant et les critiques constructives ainsi que pour Ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement, tous les membres du jury qui ont bien voulu juger mon travail.

Je ne saurais oublier mes enseignants à l'ENP qui ont contribué à ma formation, qu'ils voient dans ce travail notre humble hommage à leur égard.

Un remerciement particulier à MEROUANE et à M.MOUHALBI.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont apporté leurs aides et leurs soutien de près ou de loin pour l'élaboration de ce travail en particulier à l'équipe de la bibliothèque, KRIMO et SALAH.

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

| Symboles | Le sens | L'unité |
|----------|-------------------------|---------|
| v | Vitesse | m/s |
| N | Normalité | mole/l |
| V | Volume | l |
| C | Concentration massique | g/l |
| M | Masse molaire | g |
| m | Quantité de fer enlevée | g |

RESUME

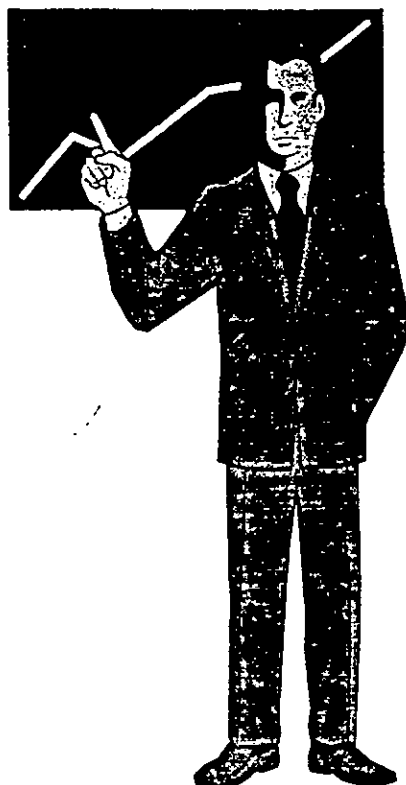
Toutes les usines de fabrication des tubes d'aciers (tubes soudés et tubes étirés sans soudure) possèdent des installations de galvanisation très importante. L'efficacité de ce traitement de surface, dépend essentiellement de l'état de la cuve de galvanisation.

A cet effet, et à travers notre étude, nous nous sommes intéressés aux facteurs responsables de la détérioration de cette cuve. La composition chimique du bain de galvanisation était l'un des paramètres à étudier.

Les résultats obtenus, ont confirmé nos considérations prédictives (présence d'ions corrosifs Cl^- dans le bain de galvanisation responsables de la dégradation de la cuve), ce qui nous a permis de proposer des recommandations nécessaires pour prolonger la durée de vie de la cuve de galvanisation.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE



La cuve est certainement un des éléments les plus importants d'une installation de galvanisation.

Sa mise hors service préalable, paralyse le travail et peut occasionner des frais incomparablement plus élevés que le coût d'une cuve.

La durée de vie normale de la cuve et en particulier les précautions à prendre pour éviter sa dégradation sont d'une importance capitale pour toute unité de galvanisation. C'est le cas pour l'entreprise ANABIB qui nous a sollicité pour étudier les causes principales de ce problème.

Lorsqu'une cuve de galvanisation est endommagée, il s'agit dans la plupart des cas d'une rupture par déchirure de la paroi en acier ou de la formation d'un trou due à une réaction localement très forte entre l'acier et la couche de zinc.

Souvent, on ignore que la durée d'usage d'une cuve de galvanisation dépend non seulement de sa propre constitution mais aussi d'autres facteurs d'une importance au moins égale à la qualité de la cuve elle-même. De plus, la manière dont on se sert de la cuve en cours d'exploitation, ainsi que son chauffage pendant la galvanisation ont une influence sur la durée de vie de celle-ci.

Notre étude, consiste à déterminer les causes principales de la dégradation prématurée des flancs supérieurs de la cuve, et de proposer des solutions adéquates pour minimiser les conséquences de ce problème.

Par souci de clarté, nous avons jugé utile de départager le présent travail en deux parties principales qui consistent en premier lieu à présenter le procédé de galvanisation à chaud et de faire un rappel des différents mécanismes et phénomènes qui gouvernent la corrosion.

La deuxième partie (partie expérimentale), concerne essentiellement le contrôle des bains des différents traitements de surface (température, pH, ...etc.) y compris celui de la galvanisation. Les analyses ainsi effectuées nous permettront d'identifier et de déterminer les causes de la dégradation de la cuve.

CHAPITRE I

GALVANISATION A CHAUD

Si l'homme de science de nos jours trouvait le temps et le courage d'examiner sa situation et sa tâche d'une manière calme et critique et d'agir en conséquence, les perspectives d'une solution raisonnable et satisfaisante de la situation internationale actuelle, très dangereuse, seraient profondément améliorées.»

A. Einstein,
« Comment je voit le monde »
(1958)





1.1. Introduction

La galvanisation à chaud comme moyen de protection contre la corrosion, est décrite depuis 1792 par le scientifique français MALOUIN [1]. Elle n'a commencé à prendre son essor et à développer des applications intéressantes qu'avec SOREL, ingénieur à Paris, qui prit un brevet en 1837 et découvrit progressivement de 1837 à 1842, les caractères techniques essentiels du procédé [2]. En 1921, un produit est mis en place pour être utilisé comme moyen de fluxage en galvanisation à chaud, il s'agit du chlorure de zinc ammoniacal sel double. Ce sont les mêmes flux qui sont utilisés avec succès aujourd'hui.

La galvanisation à chaud est un revêtement métallique de zinc sur de l'acier ou de la fonte obtenue par diffusion zinc-fer à une température d'exécution 450-460°C [3].

Le revêtement ainsi obtenu doit avoir les meilleures qualités de continuité, de régularité d'épaisseur (qui est généralement comprise entre 50 et 100 μ), et d'adhérence au métal de base [4]. C'est la recherche de ces qualités qui conditionne les techniques d'exécution du procédé.

I.2. Caractéristiques du revêtement

La température de fusion du zinc est de 419°C . La galvanisation à chaud s'effectue normalement de 450 à 460°C .

Lors de l'immersion, il se produit une réaction entre le fer et le zinc par diffusion; cette réaction donne naissance à plusieurs phases (composés intermétalliques) entre le fer et le zinc disposées en couche.

L'examen de micrographies de coupes des revêtements, permet de différencier les phases qui se succèdent du fer vers la surface extérieure (fig 1) [2] :

- Phase gamma ou couche d'adhérence (γ) ; alliage de 21 à 28 % de fer.
- Phase delta (δ) de 7 à 21 % de fer.
- Phase dzeta (ζ) de 5 à 6 % de fer.
- Phase eta (η) de couche de zinc pur.

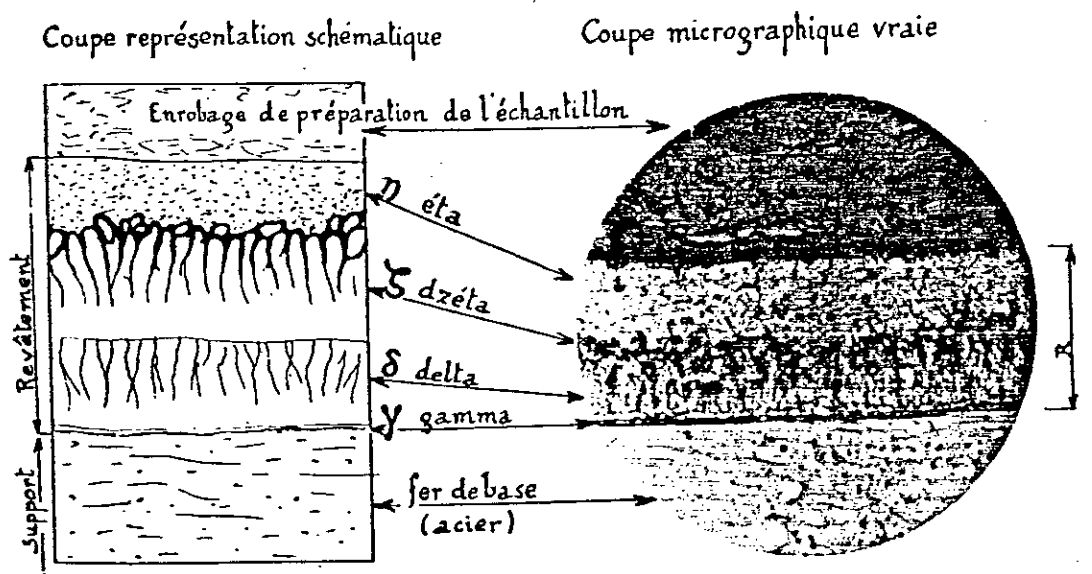


Fig 1 : Coupe micrographique d'un revêtement [2].

Les différences d'épaisseur de ces couches et l'épaisseur totale du revêtement, dépendent d'un certain nombre de facteurs influencés par l'intensité et la durée de la réaction provoquée par l'opération d'immersion dans le bain de zinc.

I.3. Propriétés de la protection

La galvanisation assure, par le recouvrement de l'acier par le zinc une double protection :

- Physique : exposé à l'atmosphère, le zinc réagit rapidement pour former une mince couche de carbonate basique de zinc. Cette couche isole l'acier de l'atmosphère.
- Electrochimique : la réaction électrochimique entre le zinc et le fer est d'une importance déterminante pour le comportement à long terme du revêtement galvanisé. Dans la plupart des cas, le zinc est attaqué par la corrosion de préférence au fer qui est un métal noble. Cette protection provoque un effet complémentaire contre une détérioration progressive.

I.4. Préparation du métal avant galvanisation

La galvanisation à chaud nécessite un traitement de préparation de surface particulier de façon à ce que le contact fer-zinc, se réalise intimement en tous points des pièces traitées.

Les opérations préliminaires sont dans l'ordre : dégraissage, rinçage, décapage, rinçage, fluxage, séchage et préchauffage [2].

I.4.1. Dégraissage

Cette opération a pour but d'enlever les graisses, les huiles, les lubrifiants et les traces des manipulations précédentes.

L'élimination de ces corps gras est une nécessité pour ne pas entraver l'action des bains de décapage lors du traitement ultérieur de désoxydation, ce qui aurait pour conséquence les manques dans le revêtement de zinc.

Le dégraissage peut s'envisager de plusieurs façons. L'opération la plus utilisée est le dégraissage avec des solutions aqueuses chaudes de lessives alcalines, de détersifs et d'émulsifiants. Leur action se situe au niveau des interfaces métal/salissures/détergents.

Des constituants organiques appelés agents tensioactifs apportent le pouvoir des propriétés émulsifiantes, mouillantes et détergentes.

La température favorise l'abaissement de la tension superficielle, elle est dans la pratique de l'ordre de 80°C à 90°C, et les temps opérationnels peuvent varier de 1 à 20 minutes ; normalement moins de cinq minutes suffisent et moi encore si l'on agite le bain [3].

I.4.2. Rinçage après dégraissage

Un bon rinçage des échantillons après dégraissage est absolument nécessaire. La meilleure solution consiste en un rinçage en eau chaude, suivi d'un rinçage à l'eau froide courante.

Le but de cette étape est d'éliminer la totalité de la solution de dégraissage, car l'entraînement de ces produits dans le bain de décapage cause une consommation d'acide supplémentaire et la formation d'écumes en surface.

I.4.3. Décapage

Le décapage est l'opération destinée à débarrasser le métal des oxydes qui peuvent le recouvrir. Les oxydes de fer qui recouvrent le produit en acier ont pour origine les traitements métallurgiques à chaud : laminage, forgeage, etc. La couche complexe des oxydes sur les aciers est appelée communément la CALAMINE, d'aspect noir ou gris bleuté, dure et plus ou moins adhérente.

Les oxydes de fer comprennent [2] :

- L'oxyde ferreux FeO (Wustite) : couche au contact du métal de base.
- L'oxyde magnétique Fe_3O_4 (Magnétite) : couche intermédiaire.
- L'oxyde ferrique Fe_2O_3 (Hématite) : couche extérieure.

En galvanisation, le décapage par voie humide, concerne l'emploi de solutions aqueuses d'acides ; il constitue le procédé, largement le plus utilisé. Les deux principaux acides exploités en décapage sont : l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Pour le décapage, l'acide chlorhydrique est dilué à 50% à température ambiante (18 à 22°C) [3]. Ce procédé est simple, mais il est lent sur aciers fortement calaminés car il n'y a que dissolution, alors que l'acide sulfurique (H_2SO_4) mis en œuvre à 75-80°C, élimine la calamine par effet mécanique du à une production violente d'hydrogène qui réduit les sels ferriques et fait éclater cette calamine (Fe_2O_3) difficilement soluble, diminuant considérablement le temps de décapage.

La concentration pratique de décapage est de l'ordre de 9 à 12 %, ce qui revient à une teneur de 160 à 210g d'acide par litre de solution aqueuse [2].

Le but de l'opération de décapage est d'éliminer la calamine et autres oxydes, mais l'attaque doit être arrêtée au niveau de l'acier sous-jacent, c'est pourquoi une addition d'inhibiteur d'attaque est toujours faite avec d'excellents résultats. Leur utilisation prolonge d'une façon sensible la durée de vie des bains de décapage. Ces inhibiteurs appelés aussi limiteurs d'attaque, réalisent une économie importante d'acide et réduisent le phénomène d'adsorption d'hydrogène par le métal qui est une source de fragilisation de l'acier.

I.4.4. Rinçage après décapage

Le but de cette opération est d'éliminer les chlorures et les sulfates de fer avant immersion dans la solution fluxante.

Le rinçage se fait dans deux bacs distincts. Dans le cas de décapage avec l'acide sulfurique, le premier rinçage doit se faire à l'eau chaude pour dissoudre le sulfate de fer hydraté [3].

Avant rinçage, on peut utiliser s'il y a lieu, un bac contenant un léger lait de chaux pour neutraliser les traces d'acide résiduel.

I.4.5. Fluxage

L'opération de fluxage a pour but essentiel de protéger le métal (acier) contre tout risque d'oxydation avant sa galvanisation (protection vis à vis de l'air) par l'effet barrière de la couche de sel cristallisé en surface.

Il permet de dissoudre les oxydes de fer reformés à la surface de l'acier au cours du rinçage.

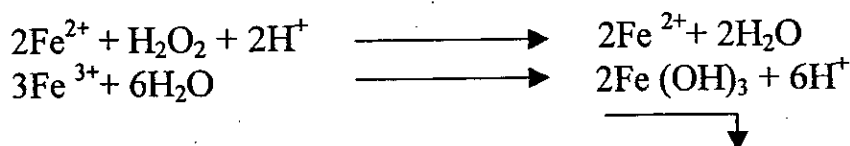
Il améliore la réaction fer-zinc lors de l'immersion dans le zinc en fusion, par dissolution des oxydes de zinc pouvant se former à cet instant précis.

Le bain de fluxage est constitué d'une solution fluxante composée de chlorure de zinc (ZnCl_2) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl). La température de sublimation de ces sels de fluxage se situe entre 330 et 380°C, et leur élimination est assurée par la température du bain qui est de l'ordre de 450°C [1].

Le fluxage se fait généralement à chaud 75 à 80°C [3]. Toute immersion des pièces humides dans le zinc, provoque des projections de métal qui peuvent être dangereuses pour les opérations aux alentours. Ce sont donc toujours des pièces séchées qui doivent être apportées à la cuve de galvanisation.

Pour l'entretien du bain de fluxage, on doit contrôler périodiquement le pH, la densité et la teneur en fer de ce dernier. Un pH trop acide du flux est rectifié par addition d'une base à savoir l'ammoniaque pour ramener la valeur de pH à environ 3.8 qui est la valeur exacte d'une solution fraîche du flux.

La purification d'une solution de fluxage s'effectue par addition d'eau oxygénée suivant les réactions qui précipitent les sels de fer sous forme ferrique hydraté au fond de la cuve de fluxage ; après un repos de quelques heures, leur extraction pourra se faire par siphonnage.



La réaction finale :



Toutes les installations modernes sont équipées d'un système de filtration continu ou de cuve de décantation.

I.4.6. Séchage et préchauffage

Le séchage des pièces doit être impérativement assuré par passage en étuve avant immersion dans le bain de zinc en fusion.

Le préchauffage a pour but d'améliorer le rendement thermique du four de galvanisation. Il évite ou minimise les projections de zinc lors de l'immersion de l'acier dans le bain (moins de risque pour le personnel et économie de zinc).

Le préchauffage facilite l'élimination du flux, et réduit aussi les cendres. Il est assuré par étuvage avant l'immersion de la pièce dans le bain de zinc dont la température varie entre 80°C et 120°C. Le temps d'étuvage est de 5 à 20 minutes [5].

I.5. Les facteurs influant sur la qualité de galvanisation

La qualité d'une galvanisation dépend de la préparation de surface qu'on vient de voir, et dont le rôle est important sur ce qu'on appelle la «prise de zinc» résultant du contact Fe-Zn. Elle dépend aussi d'un nombre appréciable de facteurs dont les principaux sont :

- La température du bain de zinc.
- La durée d'immersion.
- La vitesse de retrait des pièces.
- La composition du zinc dans le bain.
- Le refroidissement suivant le retrait.

I.5.1. La température du bain de zinc

Le procédé utilisé pour le chauffage du bain est le chauffage par convection forcée. Il consiste à faire circuler de l'air le long des parois d'échange, cet air est chauffé par des brûleurs. Moins la température sera élevée, moins se formeront les mattes et les cendres, et une plus grande longévité de la cuve en acier sera assurée.

La température de galvanisation est comprise entre 445°C et 460°C.

La fig 2 montre que :

- La réaction fer-zinc formant les couches d'alliages est quasiment linéaire en fonction de la température pour les intervalles suivants : de 420°C à 480°C, et 520°C et au-delà.
- Entre 480°C et 520°C, on constate une accélération brutale de l'attaque de l'acier par le zinc.

Le chauffage doit être aussi parfaitement réparti que possible sur la surface des parois d'échange afin d'éviter les points chauds, sources de risque de percements et zones de surchauffes, sources de tension, de déformation avec risque de rupture préférentielle dans les cordons de soudure.

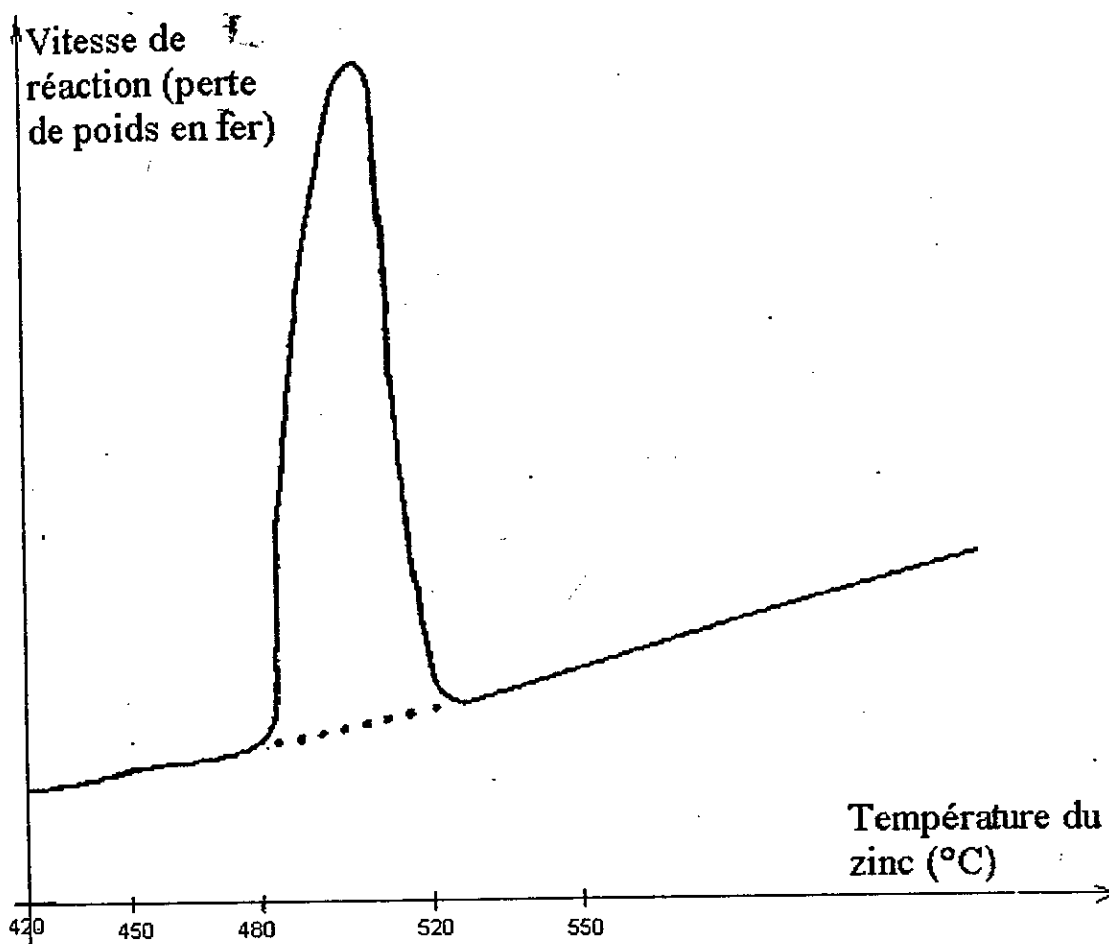


Fig 2 : Influence de la température sur la vitesse de réaction fer-zinc [6].

I.5.2. La durée d'immersion

Les pièces séchées et préchauffées pourront être introduites plus vite dans le zinc en fusion et y séjourneront moins longtemps. Si l'immersion est prolongée jusqu'à l'échange thermique complet, le dépôt sera moins épais, une partie de l'alliage fer-zinc est transformée en mattes déposées au fond de la cuve.

I.5.3. La vitesse d'immersion et de retrait

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

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

1.5.4 La composition du zinc dans le bain de galvanisation

Un zinc extra pur (99.99% Zn) ne permet pas une galvanisation convenable, faute de pouvoir mouillant.

Le zinc utilisé dans le bain de galvanisation est de la classe Z7 ou Z8 suivant la norme NFA55.101 (Tableau 1) [7].

| Désignation des types normaux | Teneur minimale en zinc % | Teneur maximale en matières étrangère (1) % | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | Pb | Cd | Fe | Sn | Cu |
| Z9 | 99.995 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| Z8 | 99.95 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.001 | 0.002 |
| Z7 | 99.50 | 0.50 | 0.15 | 0.02 | 0.002 | 0.002 |
| Z6 | 98.50 | 1.25 | 0.25 | 0.05 | 0.02 | 0.01 |
| Z5 | 98 | 1.60 | | 0.08 | (2) | |
| 2 Z 6 | 98.75 | 1.250 | 0.100 | 0.080 | 0.050 | 0.020 |
| 2 Z 5 | 98.50 | 1.500 | 0.100 | 0.100 | 0.100 | 0.040 |
| 2 Z 4 | 97.75 | 1.750 | 0.100 | 0.100 | 0.500 | 0.100 |

(1) Les autres éléments pouvant se rencontrer sont notamment : l'Arsenic, l'Aluminium, le Nickel, le Cobalt, l'Argent, l'Indium, le Germanium, le Bismuth, etc. Ces éléments ne figurant en général qu'à l'état de trace, leur dosage doit donner lieu à une clause spéciale à la commande.

(2) Cette teneur maximale est ramenée à 0.003 pour le zinc destiné aux lamineurs.

Tableau 1 : Teneur en zinc et matières étrangères des types normaux selon la norme AFNOR A55-110 [3].

Les impuretés présentes dans le zinc ont des actions nettement marquées sur l'adhérence, le poids du revêtement, son aspect, sa composition ainsi que sa résistance à la corrosion.

Suivant la Norme NFA 07.830, les teneurs des éléments pour le bain de galvanisation sont les suivantes :

| | | |
|----|-----------|----------|
| Al | de 0.01% | à 0.25%. |
| Cd | de 0.01% | à 0.50%. |
| Cu | de 0.005% | à 0.25%. |
| Fe | de 0.005% | à 0.15%. |
| Pb | de 0.01% | à 1.25%. |
| Sn | de 0.01% | à 1.50%. |

I.5.5. Le refroidissement suivant le retrait

Lorsqu'une pièce sort du bain de galvanisation, jusqu'à son refroidissement, aux environs de 300°C, le fer continue à diffuser pour former les alliages delta (δ) et dzeta (ζ) [2].

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.

I.6. Propriétés physico-chimiques des éléments d'addition et leurs influences sur le bain de galvanisation

I.6.1. Le zinc

Le zinc occupe une place importante parmi les métaux non ferreux et ses applications progressent régulièrement.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre. Il cristallise dans le système hexagonal compact.

- Les propriétés physiques et mécaniques du zinc sont les suivantes :
 - Numéro atomique : 33.
 - Masse atomique : 65.38g.
 - Densité : 7.14g/cm³.
 - Température de fusion : 419°C.

- Température d'ébullition : 907°C.
 - Résistance à la traction en long : de 18 à 22 kg/mm².
 - Allongement en long : de 22 à 30 %.
- Les propriétés chimiques du zinc
 - Le zinc est un métal divalent.
 - Dans l'eau de mer, le zinc se recouvre de sels de zinc difficilement solubles.
 - A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc, insoluble, qui isole le métal sous-jacent et freine la progression de la corrosion.
 - La propriété fondamentale du zinc est son potentiel d'oxydoréduction qui place ce métal anodiquement par rapport, en particulier au fer, ce qui explique l'intérêt capital du zinc dans la protection contre la corrosion des métaux ferreux, avec principalement les aciers.

1.6.2. Le plomb

Le plomb est un métal très mou, malléable mais sa très faible résistance à la traction le rend non ductile.

- Caractéristiques du plomb
 - Numéro atomique : 82.
 - Masse atomique : 207g.
 - Température de fusion : 327°C.
 - Température d'ébullition : 1755°C.

Le plomb résiste bien à la corrosion, l'ajouter à un bain de galvanisation, il permet d'obtenir les avantages suivants :

- Un bon pouvoir mouillant sur l'acier et sur la décantation des mattes ; son effet commence à partir d'une teneur de 0.1% à 0.15%.
- Pas d'influence sur la réaction de galvanisation Fe-Zn.
- L'action sur le fleurage, notamment lorsqu'il est associé à l'étain (Sn) à la température de 450 C°. Sa limite de solubilité dans le zinc est de l'ordre de 1.2%. Au-delà de cette concentration, il se trouve à l'état liquide au fond de la cuve de galvanisation ; on l'ajoute parfois volontairement pour limiter la corrosion du fond de la cuve par le zinc.

- Les revêtements de Pb ou alliages Pb-Sn résistent de façon efficace à l'attaque atmosphérique.

I.6.3. L'aluminium

L'aluminium est un métal blanc légèrement bleuâtre, susceptible de recevoir un beau poli.

- caractéristiques de l'aluminium
 - Numéro atomique : 13.
 - Masse atomique : 26.97g.
 - Point de fusion : 660°C.
 - Température d'ébullition : 2500°C.
 - Structure cristalline : cubique à face centrée (C.F.C).

L'aluminium, ajouté volontairement au bain de zinc, permet de diminuer la vitesse d'oxydation superficielle du bain de zinc par formation d'une très fine pellicule d'alumine (Al_2O_3).

- Un bain sans aluminium s'oxyde très vite, ce qui donne un reflet à la surface du bain.
- Il augmente donc de ce fait, la brillance du revêtement galvanisé.
- Il améliore les caractéristiques des revêtements sur le plan de ductilité.
- L'alliage Al-Fe confère une bonne résistance à l'oxydation à l'air à haute température (supérieure à 850°C - 950°C) [4].

I.7 Les sous produits du bain de zinc

La galvanisation génère trois types de sous produits qui sont : les cendres, les mattes, les mattes flottantes [7].

I.7.1 Les cendres

Les cendres sont des oxydes de zinc formés par l'action de l'oxygène de l'air sur le zinc fondu, et mélangés à des chlorures provenant de la remontée des sels de flux qui ont remplis leurs fonctions de protection.

Elles contiennent également du fer lorsque le flux n'est pas épuré et qu'il contient des sels de fer.

La formation des cendres est fonction de plusieurs facteurs importants en galvanisation :

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

La composition des cendres est la suivante [4] :

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

I.7.2. Les mattes

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

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

La production de mattes en galvanisation est un élément important dans l'appréciation du prix de revient ; puisque le zinc sous forme de mattes voit sa valeur marchande abaissée d'environ 50%.

Les mattes trouvent leur utilisation dans la fabrication des produits chimiques et depuis quelques années dans la fabrication du zinc de bonne qualité.

I.7.3. Les mattes flottantes

Elles sont aussi appelées cendres. Elles sont riches en fer et en aluminium. Elles flottent à la surface du bain de galvanisation.

Elles se produisent lorsque des quantités trop importantes d'aluminium sont additionnées au bain de galvanisation. Selon certains auteurs, les mattes flottantes se produisent lorsque ces additions entraînent dans le bain une teneur de 0.14% d'aluminium.

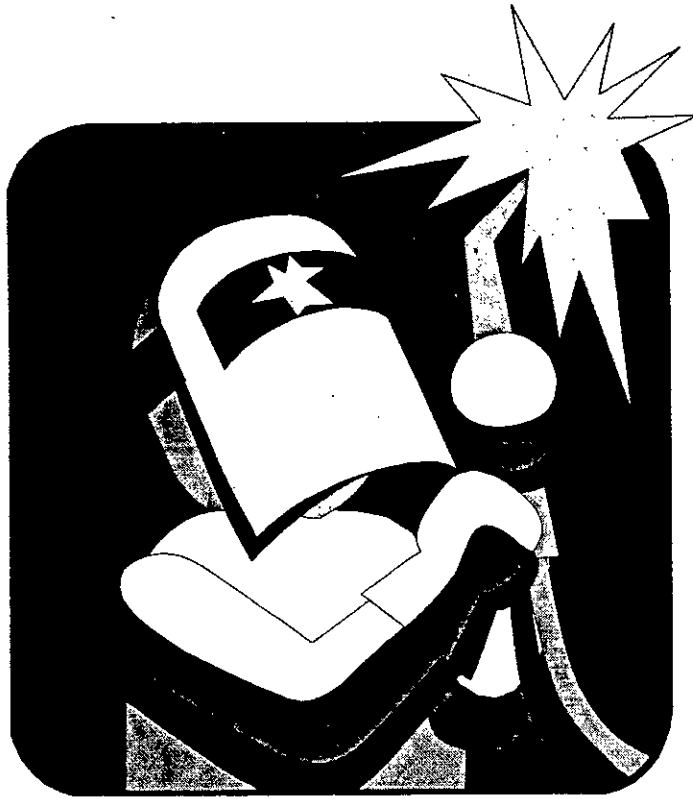
Souvent, les traitements de surface nécessaires et préalables à la galvanisation engendrent une modification de la composition de celle-ci par introduction d'éléments étrangers. Ces derniers, peuvent occasionner la corrosion de la cuve et donc sa dégradation.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION

**On ne pourra bien dessiner le simple qu'après
une étude approfondie du complexe**

Gaston Bachelard
« le nouvel esprit scientifique »



II.1. Historique

Depuis la plus haute antiquité, les hommes ont essayé de se prémunir contre la corrosion, sans toutefois en connaître les processus. C'est vraisemblablement vers la fin du 18^e siècle que l'on a constaté scientifiquement une modification de l'eau au contact d'un métal qui, lui se corrode.

FARADAY découvrira un peu plus tard que, dans une corrosion électrochimique un courant de 1A, déplace 9kg de fer en une année [8].

Malgré les travaux de DELARIVE en 1830, la nature électrochimique de la corrosion en milieu aqueux n'a pas été admise sans difficulté, car elle reste cachée à l'observation du dehors.

Le pas décisif a été réalisé par WAGNER et TRAUD, en 1938 qui ont introduit la notion cinétique des courbes de polarisation individuelle pour la réaction anodique et cathodique qui constituent le mécanisme de la corrosion[9].

Mais le développement des concepts électrochimiques ne s'est imposé que progressivement à partir des années 1950. Ce développement ne s'est pas fait sans tâtonnements, ni sans erreurs ; il est d'ailleurs en cours [9].

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant. La détérioration due aux causes physiques n'est pas appelée corrosion, mais elle est nommée érosion : frottement avec arrachement et usure.

La «rouille » s'applique à la corrosion du fer ou les alliages à base de fer avec formation de produits de corrosion constitués en grande partie d'oxydes ferriques (Fe_2O_3 hématite) hydratés. Les métaux non ferreux se corrodent donc mais ne se rouillent pas [10].

II.2. Les différents types de corrosion

Il est de pratique courante de classer les nombreux incidents dus à la corrosion en fonction de l'aspect du dommage observé, soit à l'œil nu, soit avec examen micrographique.

L'effet de la corrosion n'est pas toujours facilement observable, il peut y avoir des ruptures complètes de pièces sans pouvoir relever de pertes en poids appréciables.

D'une manière générale, on distingue deux types de corrosion [11] :

- Corrosion régulière (uniforme).
- Corrosion irrégulière (localisée).

Les différentes formes de corrosion (fig 3), peuvent se développer de façon simultanée sur les mêmes pièces.

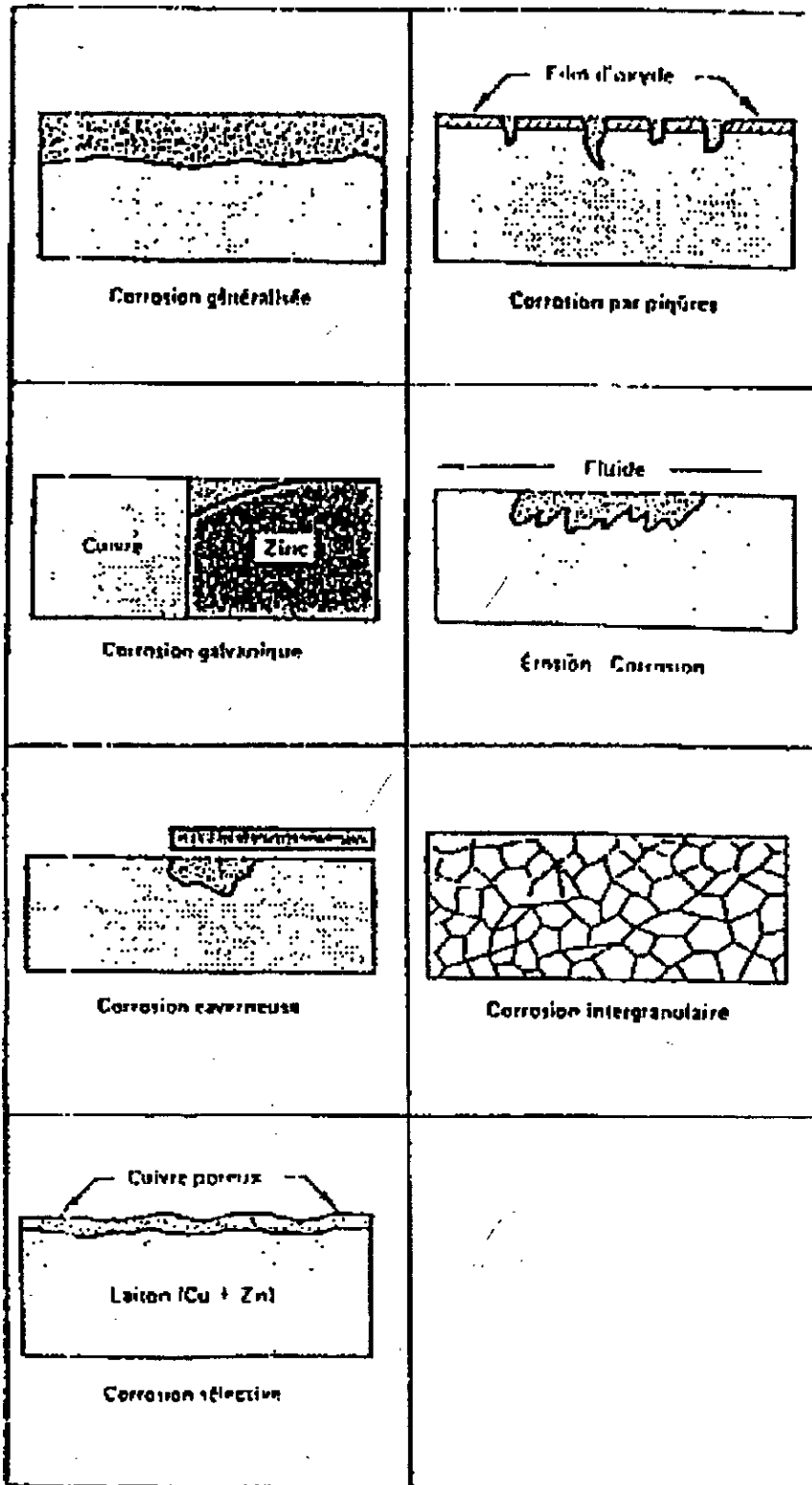


Fig 3 : Les différentes formes de corrosion [11].

II.2.1. Corrosion régulière (uniforme)

Elle affecte toute l'interface métal-milieu corrosif par suite d'une délocalisation des zones anodiques et cathodiques.

Elle se caractérise par une réaction chimique ou électronique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

La vitesse de l'attaque uniforme est mesurée avec différentes unités. La terminologie courante étant la pénétration en mm par an (mm/an) et mg par dm^2 par jour ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{j}$). Ces unités se rapportent à la pénétration dans le métal ou à la perte de poids de métal et tiennent compte des produits de corrosion adhérents ou non adhérents à la surface.

L'acier par exemple, se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer égale à environ $25 \text{ mg}/\text{dm}^2/\text{j}$ ou $0.125 \text{ mm}/\text{an}$.

Pour l'utilisation dans des milieux chimiques où l'attaque est uniforme, les métaux sont classés en trois groupes suivant leur vitesse de corrosion et leur application future. Cette classification est la suivante [10] :

- $v < 0.125 \text{ mm}/\text{an}$ = bonne résistance à la corrosion.
Application = siège de valve, des arbres de pompes, des ressorts
- $0.125 \text{ mm}/\text{an} < v < 1.2 \text{ mm}/\text{an}$ = matériaux attaqués, mais restant satisfaisant pour certains emplois non critiques comme des réservoirs des canalisations, des corps de valve etc.
- $v > 1.25 \text{ mm}/\text{an}$ = matériaux trop fortement attaqués généralement non satisfaisant.

II.2.2 Corrosion irrégulière ou localisée

Ce sont généralement les alliages réputés bien résistants à la corrosion uniforme tels que les aciers inoxydables, les alliages cuivreux ou les alliages légers qui sont les plus sensibles aux différents types de corrosion localisée. Cette forme de corrosion provient de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, pour des raisons d'hétérogénéité dans le métal ou dans l'électrolyte.

Elle se développe sur une surface restreinte d'étendue comparable à celle des grains métalliques ou éléments structuraux des métaux (joints des grains,...).

II.2.2.a. Les hétérogénéités provenant de la phase métallique

• Corrosion par piqûres

On trouve ainsi les termes, piquration et «PITTING ». Elle se localise en certains points du métal. La vitesse de corrosion étant plus grande en des sites préférentiels de la surface. Si l'attaque est limitée à une surface relativement petite du métal, qui se comporte comme une anode, les piqûres qui apparaissent sont dites profondes. Si la surface est relativement plus grande et moins profonde, les piqûres sont dites superficielles.

La profondeur de la piqûre est quelque fois exprimée par le terme «facteur de piqûre » : c'est le rapport de la plus profonde pénétration dans le métal à la moyenne de pénétration déterminée par perte de poids de l'échantillon [10]. Un facteur de piqûre de 1 représente une attaque uniforme (fig 4).

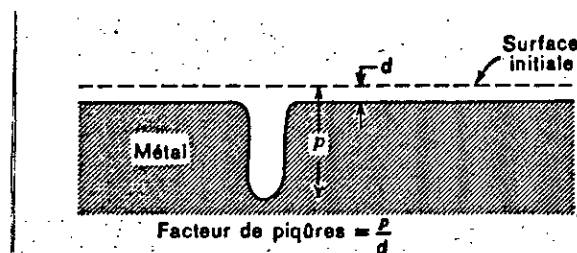


Fig 4 : Piqûre la plus profonde en rapport avec la pénétration dans le métal et le facteur de piqûres [10].

Cette forme de corrosion peut toucher par exemple, l'acier recouvert de calamine ou les aciers inoxydables en milieux chlorurés [8].

De nombreux métaux subissent une corrosion par piqûre appelée attaque par cavitation ou parfois érosion-corrosion (fig 5) quand ils sont à l'action de liquides qui s'écoulent à grande vitesse (comme dans un rotor de pompe). Ce qui provoque une quantité de piqûres ayant parfois l'apparence d'un nid d'abeilles formé de fissures profondes relativement petites [12].

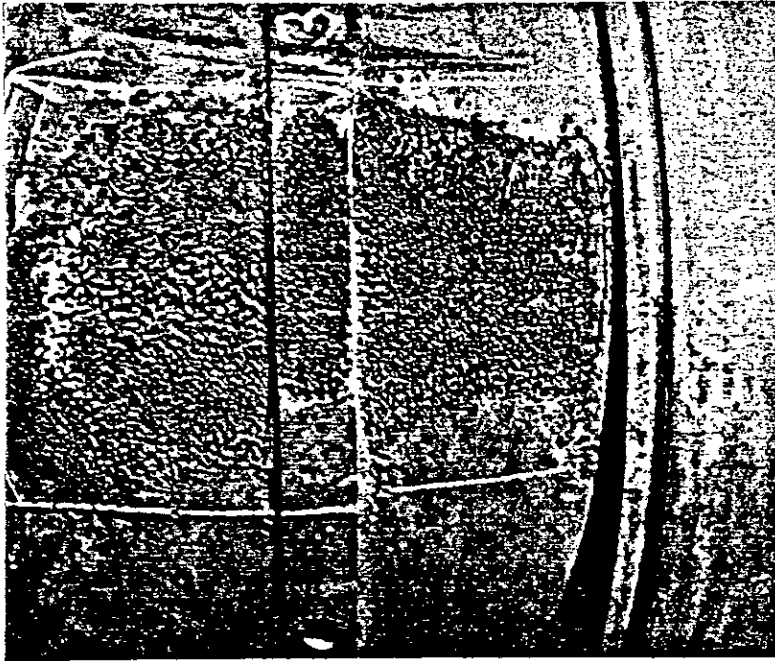


Fig 5 : Dégâts causés par cavitation-érosion sur un cylindre de moteur diesel de paquebot d'après Speller et Laque [10].

- **La corrosion intergranulaire**

C'est un type d'attaque localisée aux joints de grains d'un métal conduisant à une perte de résistance et de ductilité. Le joint de grain du métal d'aire limitée, agissant comme anode est en contact avec de grandes surfaces de grains qui se comportent comme des cathodes. L'attaque est souvent rapide, pénétrant profondément dans le métal et causant parfois des ruptures catastrophiques (fig 6).

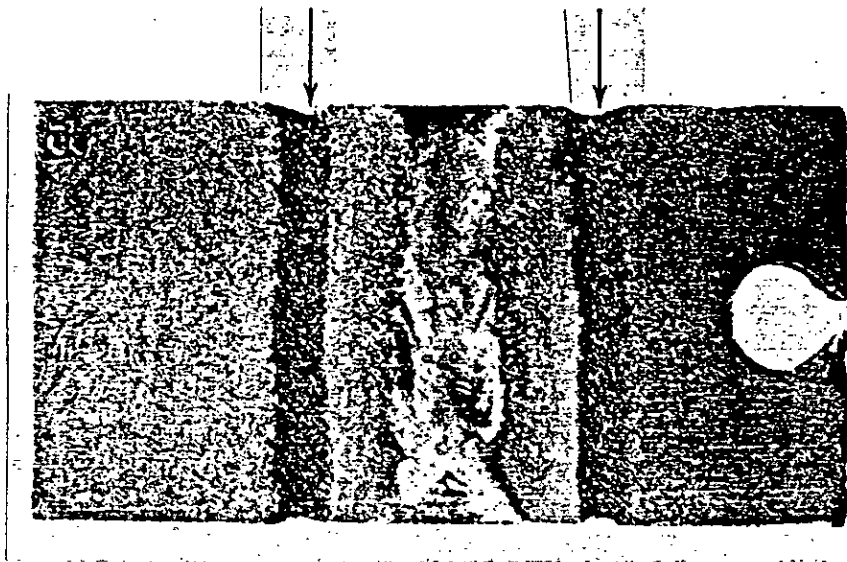


Fig 6 : Exemple d'une corrosion intergranulaire [10].

Les aciers inoxydables 18-8 qui ont subi un traitement thermique non approprié ou les alliages du type DURALUMIN (Al-Cu4%) sont parmi les alliages susceptibles à la corrosion intergranulaire.

- **La corrosion sélective**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion consiste en la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage, elle touche la phase la moins noble de la structure métallurgique.

La «DEZINCIFICATION» (dissolution sélective de zinc) est une forme d'attaque qui se produit pour les alliages de zinc par exemple dans le laiton (70 Cu-30Zn), le zinc se corrode préférentiellement laissant un résidu poreux de cuivre et de produit de corrosion (fig 7) [10]. L'alliage ainsi corrodé conserve souvent sa forme initiale et peut apparaître intact à l'exception de la surface qui ternit mais sa résistance à la traction et particulièrement sa ductilité sont sérieusement réduites.

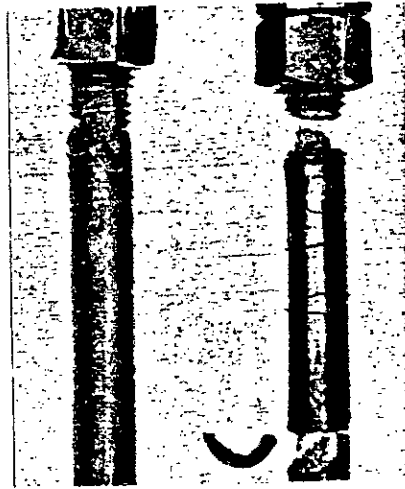


Fig 7 : Dézincification en couche de boulons en laiton [10].

La corrosion sélective est habituellement limitée aux alliages des métaux nobles tels Au-Cu où Au-Ag et est utilisée en pratique pour l'affinage de l'or [12].

- **La corrosion galvanique**

Elle se traduit par l'accélération de la corrosion du métal le moins noble quand celui ci est en continuité électrique avec un métal plus noble, exposé au même électrolyte. Ainsi, si on considère la série galvanique en eau de mer, on voit que si le fer est couplé avec un métal plus noble comme le cuivre, il verra sa corrosion augmentée.

Par contre, s'il est couplé avec un métal moins noble comme le zinc, c'est ce dernier qui se corrodera plus rapidement en protégeant, de ce fait, le fer.

II.2.2.b. Les hétérogénéités provenant de la phase aqueuse

- **Corrosion caverneuse**

Elle se traduit par une attaque préférentielle des zones où le milieu est le moins renouvelé (sous le dépôt, dans les recoins, sous les joints, etc.).

La corrosion caverneuse est liée en général aux métaux passivables (aciers, aciers inoxydables, alliages d'aluminium et de TITANE, etc.) [8].

- **La corrosion par aération différentielle**

Elle se traduit par un accroissement de la corrosion dans les zones les moins aérées qui fonctionnent comme les anodes.

- **Fragilisation par l'hydrogène**

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.

Les sources d'hydrogène sont multiples :

- L'atmosphère environnante contenant de l'hydrogène ou des composants hydrogénés H_2S , NH_3 , H_2O , par exemple : la présence de vapeur d'eau lors d'une soudure,...
- La corrosion électrochimique au cours de laquelle a lieu la réaction cathodique ci-dessus (lors du décapage ou d'une protection cathodique).

Les substances S^{2-} , composées à base d'arsenic, de phosphore, de sélénium, aggravent le rôle néfaste de l'hydrogène par réduction de la vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène en molécules, ce qui augmente la concentration en surface des atomes d'hydrogène [11].

II.3. Protection contre la corrosion

Pour assurer la protection contre la corrosion des structures métalliques, il est souvent nécessaire d'associer plusieurs procédés.

Pour réduire la corrosion, on peut jouer sur les moyens suivants :

II.3.1. Principes du choix du matériau

Lorsque s'impose le choix de matériaux qui doivent résister à la corrosion, cela est évident dû au fait qu'un élément de construction (une pièce mécanique ou un appareil quelconque), doit fonctionner de façon correcte dans une ambiance "corrosive". Cette ambiance peut mettre en péril l'intégrité de ces matériaux.

Les réactions qui peuvent se produire sont d'ordre essentiellement chimiques ou électrochimiques et il risque de s'ensuivre la désagrégation plus ou moins rapide des matériaux qui ne sont plus capables d'assurer correctement les fonctions qui leur ont été assignées dans la conception.

Les propriétés que doit posséder notre matériau sont donc multiples. Il doit assurer un rôle multifonctionnel.

Ces propriétés varient avec le milieu environnant. Elles dépendent autant de ce milieu que du matériau lui-même car elles mettent en jeu des réactions qui se déroulent à l'interface milieu-matériau.

Par ailleurs, il faut toujours garder présent à l'esprit que le matériau est soumis à la corrosion non pas à l'état de produit idéal mais à l'état de pièces ou d'appareils fabriqués au moyen de diverses techniques disponibles (moulage, forgeage, laminage, usinage, soudage, etc.). Ces techniques peuvent modifier l'état chimique ou physique du matériau et aussi sa surface, et donc sa résistance à la corrosion dans divers milieux.

II.3.2. Influence du milieu

L'action sur le milieu est très diverse, on citera quelques exemples d'action sur certains paramètres :

- Action sur le PH
- Contrôle de la teneur en oxygène
- Travailler aux températures les plus faibles possibles car son élévation accélère la corrosion par piqûres.
- Abaisser les teneurs et, si possible, éliminer les ions agressifs (exemple : Cl^-).
- Réduire le taux de corrosion par additions contrôlées d'inhibiteurs.
- Eviter l'humidité au moment de la soudure, car cela peut engendrer la fragilisation par l'hydrogène.

II.3.4. Revêtement et protection électrochimique

La protection électrochimique consiste à modifier le processus de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle.

La protection par revêtement, consiste à couvrir le métal avec une couche mince (métallique ou non métallique, organique ou non organique) qui isole le métal du réactif.

La galvanisation à chaud est l'un des procédés de revêtement qui est utilisé pour la lutte contre la corrosion dans l'industrie. Parmi les critères essentiels qui déterminent le choix d'un revêtement de zinc, on peut citer :

- La faible vitesse de corrosion dans des milieux tels que l'atmosphère, l'eau, le béton et dans de nombreux produits.
- La protection cathodique qui fournit à l'acier une protection active due aux propriétés électrochimiques du zinc en cas de présence ou d'application de discontinuités dans le revêtement. En effet, cette protection assure une bonne qualité de continuité, une régularité d'épaisseur et d'adhérence du métal de base, avec un très bon rapport entre la durée de vie et le coût.

CHAPITRE III

EQUIPEMENTS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

**Il ne faut appeler science que l'ensemble
des recettes qui réussissent toujours.
Tout le reste est littérature**

Paul Valéry
« Moralités »



Introduction

L'élément essentiel d'un atelier de galvanisation est le bain de zinc, non seulement parce qu'il s'agit ici de la phase principale de traitement pour l'apport de la couche de zinc sur le métal, mais aussi parce qu'une défaillance prématurée de la cuve de galvanisation, implique d'énormes coûts par suite de l'interruption de la production et de sa remise en état.

Pour atteindre les objectifs d'une longue durée de vie d'une cuve de galvanisation, c'est à dire limiter au maximum les dégâts de l'usure prématurée d'une cuve de galvanisation, il faut étudier les trois facteurs suivants :

- La cuve de galvanisation.
- Le bain de la galvanisation (composition chimique du bain).
- La température de travail du four de galvanisation.

Dans notre cas, nous nous sommes plus particulièrement intéressé au deuxième point : **l'étude de l'influence du bain de galvanisation sur la durée de vie de la cuve de galvanisation.**

III.1. Description de l'installation des bains de traitements de surface

La mise en œuvre du procédé de galvanisation, exige la définition d'une gamme de travail qui comporte différentes séquences opérationnelles élémentaires :

- La préparation de surface.
- Le traitement proprement dit "la galvanisation" .
- Le soufflage et le refroidissement.

La préparation de surface, comporte toutes les opérations élémentaires qui assurent par la suite une bonne galvanisation.

Un dispositif de soufflage permet le nettoyage automatique à l'intérieur des tubes galvanisés. Le soufflage (avec une pression de 6 à 9kg/cm²) est effectué en position horizontale dès que le tube est éjecté.

Le refroidissement se fait par la trempe directe dans l'eau.

La gamme utilisée dans l'unité Petits Tubes Soudés (P.T.S) présentée sur le tableau 2, comporte huit cuves dont les dimensions sont les suivantes (selon les dossiers techniques de l'unité) :

- Longueur : 8.5m.
- Largeur : 1.2m.
- Profondeur 1.9m.

| Type du bain | Alcalinité libre (g/l) | Acidité (g/l) | Température (°C) | Fer (g/l) | pH | Construction de la cuve |
|------------------------------|------------------------|---------------|------------------|-----------|---------|-------------------------|
| Dégraissage | 30 à 50 | — | 70 à 90 | — | — | tôle d'acier |
| Rinçage après Dégraissage | — | — | max 50 | — | — | tôle d'acier |
| Décapage 1,2,3 | — | 180 à 220 | 60 à 70 | max 90 | — | béton (1) |
| Rinçage après décapage 1,2,3 | — | max 40 | à froid | — | min 5 | tôle d'acier |
| Fluxage | — | — | 50 à 70 | max 4 | 4 à 4.5 | tôle d'acier |

(1) Béton protégé intérieurement par briquetage en dalle de grès épais liées par un ciment antiacide à base de résine phénolique.

Tableau 2 : Les différents bains de traitement de surface

Le chauffage des bains se fait à l'aide de la vapeur qui grâce à des dispositifs appropriés, radiateurs et serpentins, permet de faire monter la température à la valeur programmée sur l'armoire de commande. La mesure de la température se fait à l'aide de cannes pyrométriques.

La régulation est réalisée grâce à des vannes automatiques qui permettent le passage ou l'arrêt de la vapeur suivant la température enregistrée.

La manutention des tubes à traiter se fait à l'aide d'un pont «portique» qui permet l'immersion suivant une inclinaison déterminée en fonction de la dimension des tubes (fig 8).

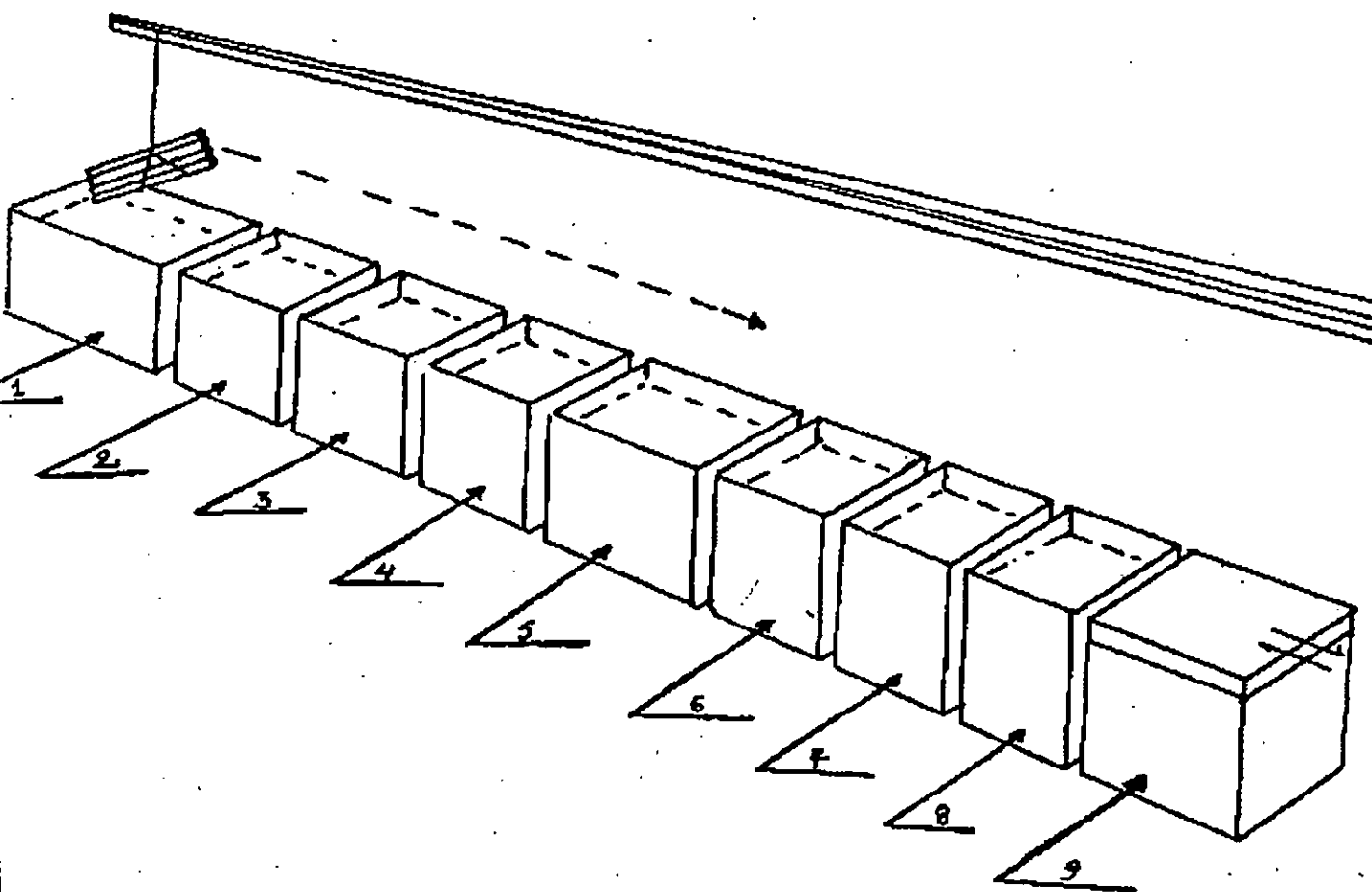


Fig 8 : Dispositif du matériel pour le traitement des tubes.

- 1- Dégraissage à 90°C.
- 2- Rinçage à 50°C.
- 3,4,5- Décapage (H_2SO_4) à 70°C.
- 6- Rinçage à froid.
- 7- Rinçage à 40°C.
- 8- Fluxage à 70°C.
- 9- Séchage.

Les différentes cuves sont commandées par une armoire d'exploitation comportant une minuterie qui permet au conducteur des traitements de surface, le respect des temps des différentes séquences du processus.

L'homogénéisation de la composition en tout point de la solution constituant les bains se fait à l'aide d'une agitation à l'air comprimé.

III.2. Contrôle des bains de traitement de surface

Avant toute opération de revêtement métallique de surface, il est indispensable de procéder à un traitement préalable de surface. Ce pré-traitement de galvanisation conditionne les qualités de continuité d'épaisseur et du revêtement. Dans cet objectif, on procède au contrôle des bains quotidiennement, selon le tableau suivant (défini par l'atelier galva II).

| Type du bain de : | Résultats d'analyses | Paramètres d'exploitation | Observation |
|---|-----------------------|---|-------------|
| 1- Dégraissage - Alcalinité libre - Température | ALC = T° = | 30 à 50 g/l 70 à 90°C | |
| 2- Rinçage après dégraissage - Alcalinité libre - Température | ALC = T° = | Max 50°C | |
| 3- Décapage 1 et 2 - Acidité - Fer - Température | ACD = Fe = T° = | 180 à 220 g/l Max 90 g/l 60 à 70 °C | |
| 4- Décapage 3 - Acidité - Fer - Température | ACD = Fe = T° = | 180 à 220 g/l Max 90 g/l à 70 °C | |
| 5- Rinçage après déc. 1 2 3 - Acidité - Fer - pH | ACD = Fe = pH = | Max 40 g/l Min 5 | |
| 6- Fluxage - pH - Fer - Température | pH = Fe = T° = | 4 à 4.5 Max 4 g/l 50 à 60°C | |

Tableau 3 : Fiche de contrôle.

III.3. Analyse des bains de traitement de surface

Les différents traitements effectués ont été réalisés dans les bains de traitement de surface de l'unité P.T.S / ANABIB.

Nous avons procédé aux contrôles réguliers des différents bains afin de déterminer et contrôler les concentrations des solutions de traitement de surface

et leurs conformités vis à vis des normes prescrites. Ce qui nous permettra d'obtenir la meilleure qualité de traitement et de galvanisation ultérieure.

III.3.1. Bain de dégraissage

Ce bain a pour but de débarrasser le métal de toute matière grasse qui peut le recouvrir (huiles et graisses).

Le dégraissage utilisé est un dégraissage chimique alcalin constitué d'une solution :

- Soude caustique (NaOH).
- Phosphate trisodique (Na_2PO_4).
- Méta-silicate de sodium (Na_2SiO_3).
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3).
- Agent mouillant.

La concentration du bain, sa température et le temps de dégraissage seront fixés en fonction de la nature des graisses à éliminer et devront être déterminés expérimentalement aux essais pour donner les meilleurs résultats.

Le contrôle des bains se fait chaque deux jours pour un meilleur entretien, il est décrit comme suit :

On introduit 25ml de bain de dégraissage dans un erlenmeyer, on lui ajoute quelques ml d'eau déminéralisée et quelques gouttes de phénolphthaline. Après on titre avec la solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 à N/10) jusqu'à la disparition de la coloration rouge.

Le nombre de ml versé correspond à l'alcalinité du bain exprimé en point. Un bain qui est constitué de 50g/l titre environ 20 points.

III.3.2. Bain de décapage

Ce bain a pour but d'éliminer les oxydes de fer (calamine, ...). Il est à base d'acide sulfurique (H_2SO_4) composé de 10 à 15% de H_2SO_4 pur. Le bain contient 16000 litres (H_2SO_4 dilué).

Une fois usé, il donne naissance aux sels du fer qui saturent le bain et affaiblissent la concentration.

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

- **Acidité (ACD)** : on dilue 5ml du bain de décapage dans 100ml d'eau, on ajoute quelques gouttes d'hélianthine comme indicateur. Ensuite, on titre avec la soude caustique (NaOH N/10) jusqu'à la coloration jaune. La teneur en acide obtenue :

$$T (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ g/l}) = n (\text{volume de NaOH versé}) \times 9.82$$

- **Teneur en fer** : on dilue 5ml du bain de décapage dans 50ml d'eau distillée, on ajoute 5ml de H₂SO₄ à 50%. On titre avec le permanganate de potassium (KMnO₄ à N/10) jusqu'au virage de l'incolore au rose stable. La teneur en fer obtenue :

$$T (\text{Fe g/l}) = n (\text{volume de KMnO}_4 \text{ versé}) \times 11.2$$

La teneur maximale en fer dans le bain de décapage est 90 g/l.

III.3.3. Bain de fluxage

L'opération de fluxage est très importante pour la qualité recherchée du revêtement de zinc.

Le bain est constitué principalement de la solution aqueuse suivante :

- Chlorure double de Zinc (ZnCl₂) 88%.
- Chlorure d'ammonium (NH₄Cl) 12%.

On contrôle périodiquement le pH, la densité et la teneur en fer du bain de fluxage comme suit :

- **Teneur en fer** : on prélève 10ml du bain fluxage dans un bêcher de 600ml, on ajoute 50ml de HCl pur, puis on chauffe jusqu'au voisinage d'ébullition, après on ajoute 4 à 5 gouttes d'eau oxygénée. Une fois l'attaque de la solution est terminée, on ajoute à chaud, goutte à goutte du chlorure stanneux jusqu'à décoloration (une goutte en excès). On laisse refroidir puis on ajoute 10ml de chlorure mercurique, 200ml d'eau et 25ml du mélange (H₂SO₄ + H₃PO₄) ainsi que quelques gouttes d'indicateur (déphenylaniline sulfonate de baryum). La solution est titrée par K₂Cr₂O₇ N/10, jusqu'à coloration violette.

1ml de $K_2Cr_2O_7$ N/10 titre 5.58mg de fer par 10ml. Ceci permet de calculer la teneur en fer comme suit :

$$T (\text{Fe g/l}) = V (\text{volume de } K_2Cr_2O_7 \text{ versé}) \times 5.58/10$$

- Le calcul de la densité se fait par un densimètre.

Le pH de ces bains est vérifié au papier pH. Le contrôle continue de ce paramètre peut être intéressant dans la mesure où il nous renseigne immédiatement sur toute anomalie importante.

Les analyses obtenues sont portées dans le tableau 4. Dans le cas où le résultat ne correspondrait pas aux valeurs prévues par la norme, les conséquences seront prévisibles sur les produits à galvaniser.

| Type du bain de : | Résultats d'analyses | Paramètres d'exploitation | Observation |
|---|--|---|------------------------------------|
| 2- Dégraissage - Alcalinité libre (g/l) - Température | ALC = 40 $T^\circ = 30^\circ\text{C}$ | 30 à 50 g/l 70 à 90°C | Bain froid Conduite non réparée |
| 2- Rinçage après dégraissage - Alcalinité libre (g/l) - Température | ALC = $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ | Max 50°C | Bain chaud |
| 4- Décapage 1 et 2 - Acidité (g/l) - Fer - Température | ACD = 160 Fe = 20 $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ | 180 à 220 g/l Max 90 g/l 60 à 70 °C | Rien à signaler |
| 4- Décapage 3 - Acidité (g/l) - Fer - Température | ACD = 160 Fe = 20 $T^\circ = 70^\circ\text{C}$ | 180 à 220 g/l Max 90 g/l à 70 °C | Rien à signaler |
| 6- Rinçage après déc. 1 2 3 - Acidité (g/l) - Fer - pH | ACD = 0 Fe = 0 pH = 6 | Max 40 g/l Min 5 | Bain renouvelé Rien à signaler |
| 6- Fluxage - pH - Fer - Température | pH = 5 Fe = 1.5 $T^\circ = 30^\circ\text{C}$ | 4 à 4.5 Max 4 g/l 50 à 60°C | Bain froid |

Tableau 4 : Résultat des analyses des bains des traitements de surface

Le fait que la température obtenue n'ait pas été conforme dans la plupart des traitements, ces opérations ne seront pas efficaces, ce qui se répercute sur la qualité des produits à galvaniser.

III.4. Cuve de galvanisation

La cuve de galvanisation a une vie utile, limitée dans le temps à cause de l'insuffisance de sa résistance à l'attaque par le zinc en fusion. Cependant, lorsque les aciers employés pour les cuves sont de composition adéquate, l'usure annuelle de ces dernières est maintenue dans des limites permettant un service de plusieurs années et l'expérience a prouvé qu'elle était économiquement rentable.

L'expérience acquise au cours de nombreuses années permet de donner la limite extrême de l'usure uniforme de la surface qui se situe à 4mm ou légèrement plus, par ans [13]. Cette valeur permet de fixer d'avance la vie de service que l'on peut attendre des cuves de galvanisation.

La durée de vie des cuves de galvanisation ainsi que leurs productions depuis la mise en marche de l'atelier galva II (de 1985 à 1995) peuvent être représentées par le tableau suivant :

| Installations | Durée prévue (mois) | Période d'exploitation (mois) | Durée d'exploitation (mois) | Production totale (tonnes) | Production par mois (tonnes) |
|---------------|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| Cuve I | 72 | 10/85-12/87 | 25 | 26280 | 1051.20 |
| Cuve II | 72 | 01/88-08/91 | 40 | 21001 | 525.03 |
| Cuve III | 72 | 09/91-02/93 | 16 | 8753 | 547.06 |
| Cuve IV | 72 | 03/93-06/93 | 3 | 2044 | 681.33 |
| Cuve V | 72 | 07/93-06/95 | 23 | 5139 | 658.22 |

Tableau 5: Exploitation et rendement des cuves.

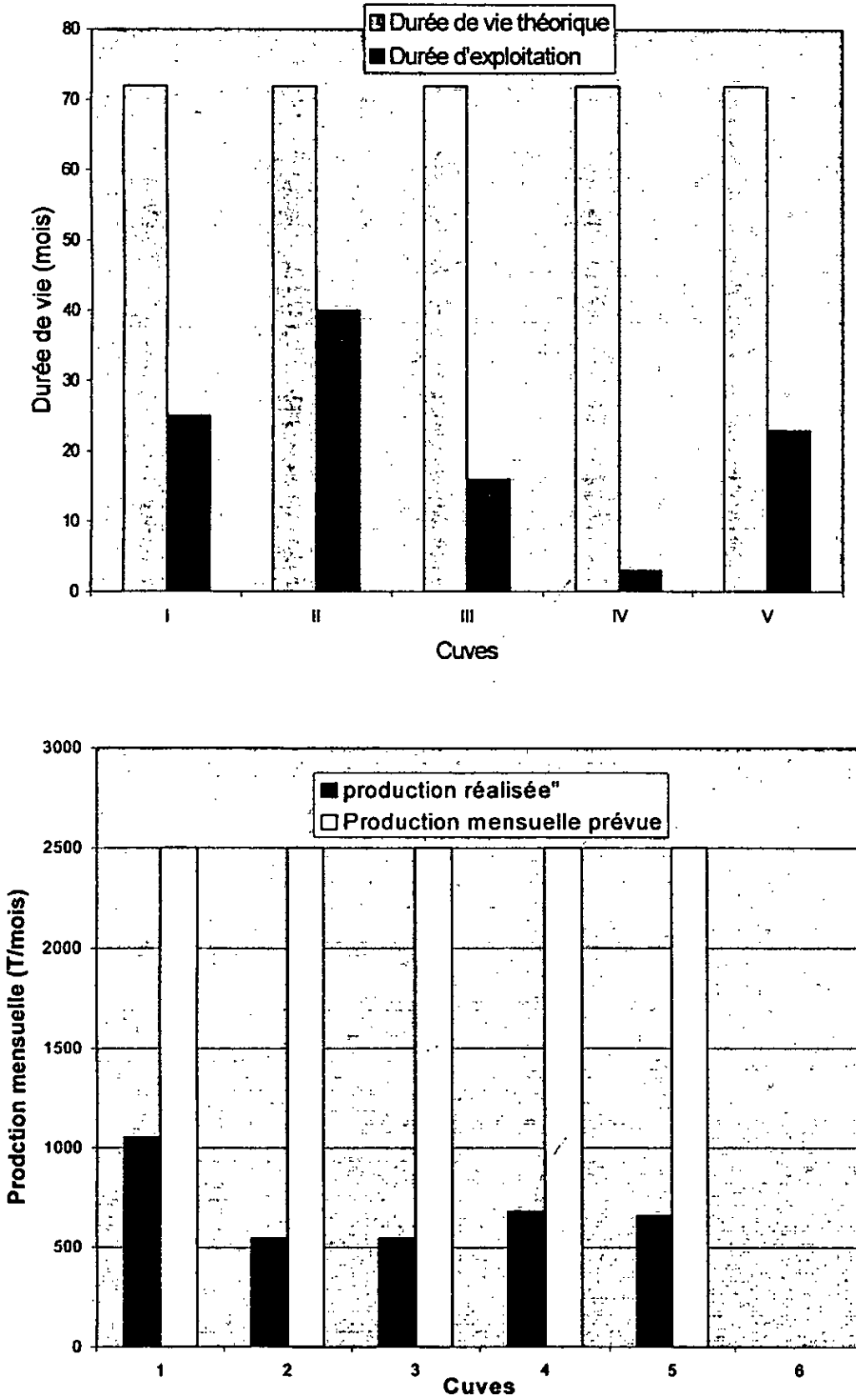


Fig 9 : Historique des cuves.

Les résultats obtenus après l'utilisation des cuves dans le cycle de production (fig 9) ont donné lieu à une remarque essentielle : aucune des cinq cuves n'a été exploitée jusqu'à sa durée de vie théorique à l'exception de la cuve II. Les autres cuves n'ont même pas atteint la moitié de la durée de vie qui est estimée à 72 mois.

Ce constat devient plus amer lorsqu'on voit que les quantités produites de tubes traités par mois dans chaque cuve ne dépassent pas les 1051,20 T/mois tandis qu'il est prévu une production au-dessus de 2500 T/mois.

Il faut signaler que ces cuves sont importées et proviennent du même fournisseur.

La durée de vie et la production théorique de la cuve I sont respectivement 72 mois, 2500 T/mois alors que dans la pratique cette cuve n'a pu atteindre les 25 mois avec une production de 1051.20 T/mois. Ce qui représente un taux d'utilisation inférieur à 50%. Le constat a été le même pour les autres cuves à l'exception de la cuve IV qui n'a résisté que pendant 3 mois avec une très faible production. Ce résultat peut être expliqué par la défection de la cuve à l'origine.

Les cuves de galvanisation sont, soit en fer pur (de qualité «ARMCO» ou bien «FERHOLTZER») ou en acier (tableau 6) d'après la fiche technique.

| Elément | C | Mn | Si | P | S |
|-------------------|------|------|------|-------|------|
| Concentration (%) | 0.06 | 0.35 | 0.01 | 0.015 | 0.02 |

Tableau 6 : Composition de la cuve en acier.

Les analyses chimiques effectuées sur la composition de la cuve (I), ont permis d'établir le tableau 7. Ces résultats coïncident avec ceux de la fiche technique.

| Eléments | C | Mn | Si | P |
|-------------------|-------|------|-------|-------|
| Concentration (%) | 0.054 | 0.32 | 0.021 | 0.022 |

Tableau 7 : Composition chimique de la cuve.

Les parois de la cuve sont soudées (fig 10) par des électrodes ayant la composition chimique suivante :

| | | | |
|----------|------------|-----------|---------------------|
| Carbone | 0.02% max. | Phosphore | 0.01% max (traces). |
| Silicium | 0.03%. | Soufre | 0.01% max (traces). |

La cuve est logée dans un four de galvanisation qui est constitué essentiellement d'une structure métallique de tôles et de profilés où se trouve la maçonnerie réfractaire.

La cuve à un bord supérieur de renforcement réalisé avec une barre d'acier plate de 210x40 mm². Elle s'appuie directement sur le fond du four. Pour la remplacer, il n'est pas nécessaire d'intervenir sur la structure car elle est complètement libre d'en sortir.

Le long des parois du four, se trouvent des crochets spéciaux en acier inoxydable qui soutiennent les parois, afin de limiter la flexion de la cuve au cours du chauffage.

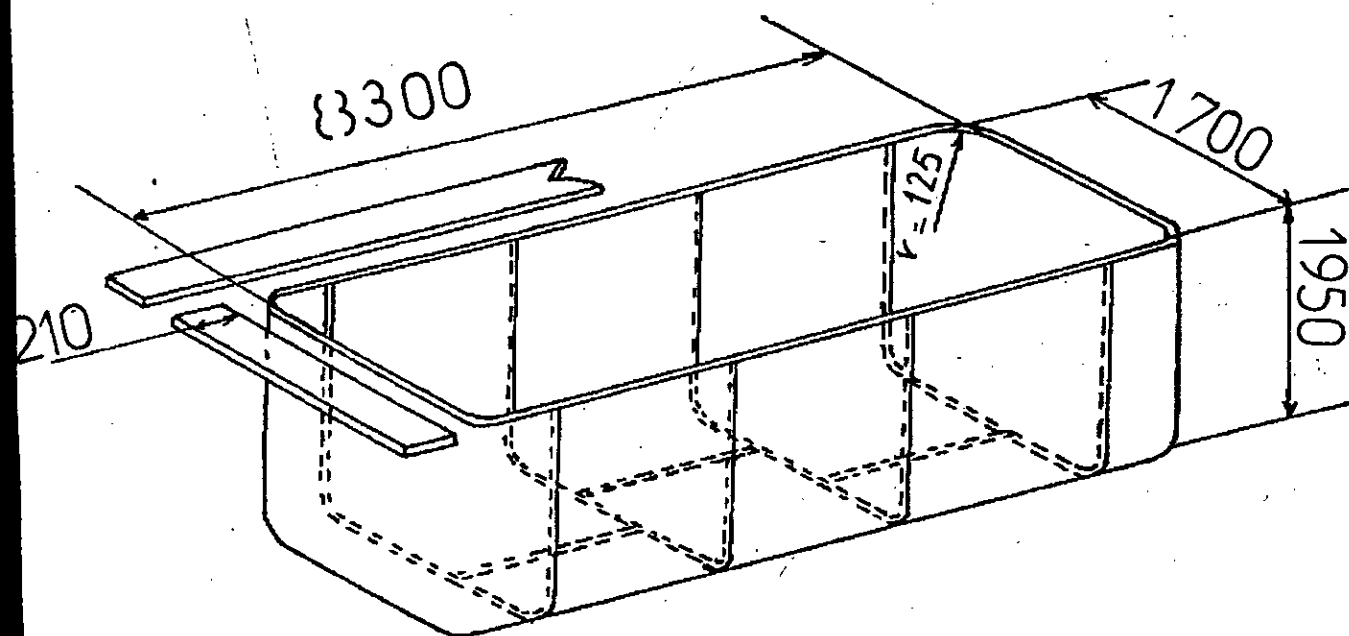


Fig 10 : La cuve de galvanisation.

Dimensions externes : 8300x1700 mm².

Dimensions internes : 7800x1200 mm².

Capacité : 17.78 m³.

Hauteur : 1950 mm

Poids : 18.530 T (vide).

Le système de combustion possède une capacité thermique totale de 1.280.000 kcal/h pour une production maximale de 10T/h de tube. Celui-ci est divisé en trois zones. Pour mieux contrôler la température du bain de zinc, chaque zone comprend quatre brûleurs (photo 1). La flamme de chaque brûleur est surveillée par une cellule de détection de flamme. Ce brûleur est équipé de son brûleur pilote et de tous les appareillages nécessaires pour la sécurité de l'allumage automatique.

Le réglage automatique de la température du bain est réalisé par des thermocouples qui agissent sur les soupapes principales de l'air.

Des chiots de coulée, pour l'évacuation en cas de rupture de la cuve, sont prévus sur un côté du four au-dessous des brûleurs.

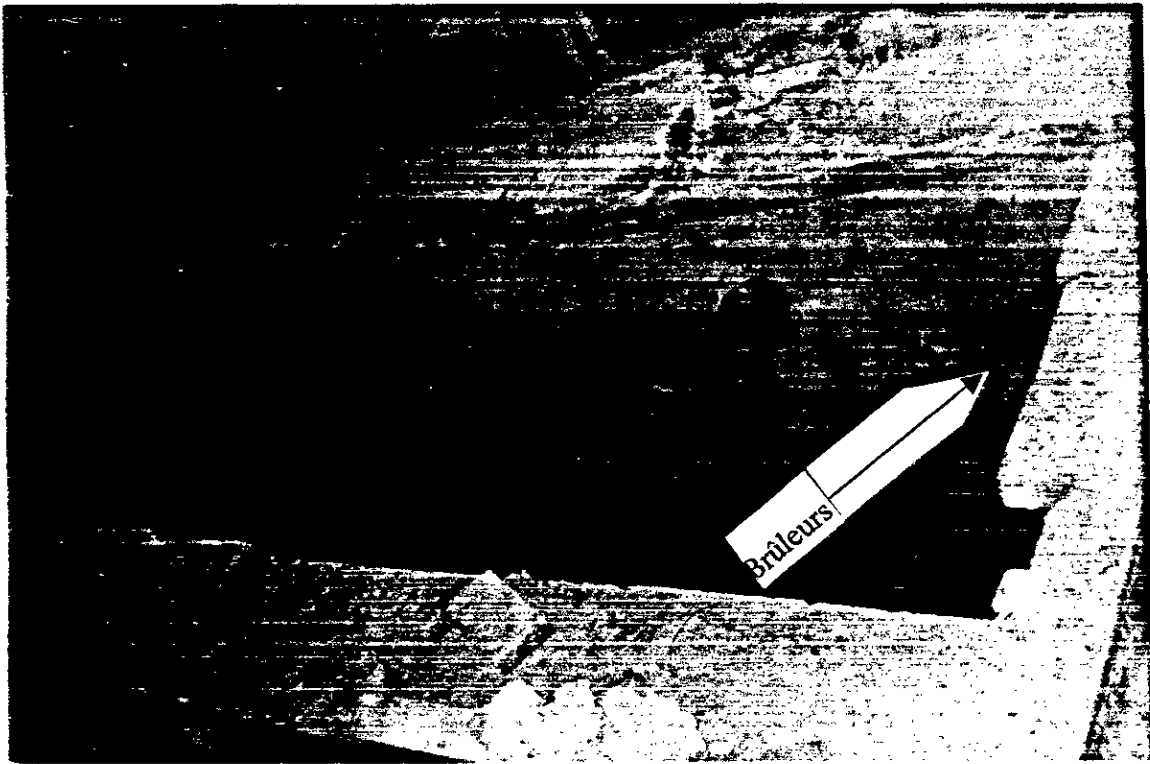


Photo 1 : La disposition des brûleurs

III.3.3. Remplissage de la cuve

Le remplissage de la cuve de galvanisation (fig 12) se fait de la manière suivante :

- On installe d'abord les plaquettes de plomb (environ 13T) au fond de la cuve.
- Ensuite, on ajoute des lingots de zinc (environ 110T) qui doivent être en contact avec les parois de la cuve.

On prévoit aussi des espaces entre les piles de lingots afin de limiter les contraintes de traction sur les parois, provoquées par la dilatation du zinc.

Pour des raisons de répartition uniforme de la chaleur, la cuve doit être remplie d'eau à une hauteur inférieure à 50cm du bord. Le niveau du bain fondu doit être maintenu à 11cm du bord de la cuve.

Il faut noter que les lingots de zinc doivent être empilés de manière à ce qu'ils se trouvent en contact intime avec les parois de la cuve. Or, si sur le fond de la cuve neuve, on place d'abord des lingots de plomb, puis par-dessus les lingots de zinc, toute la pile s'écoulera au moment où le plomb fondra (327°C). Cela aura pour conséquence la destruction du contact intime des lingots de zinc avec les parois de la cuve. Il n'est donc pas recommandé d'empiler dans le bain du plomb en même temps que le zinc, il convient d'ajouter le plomb ultérieurement.

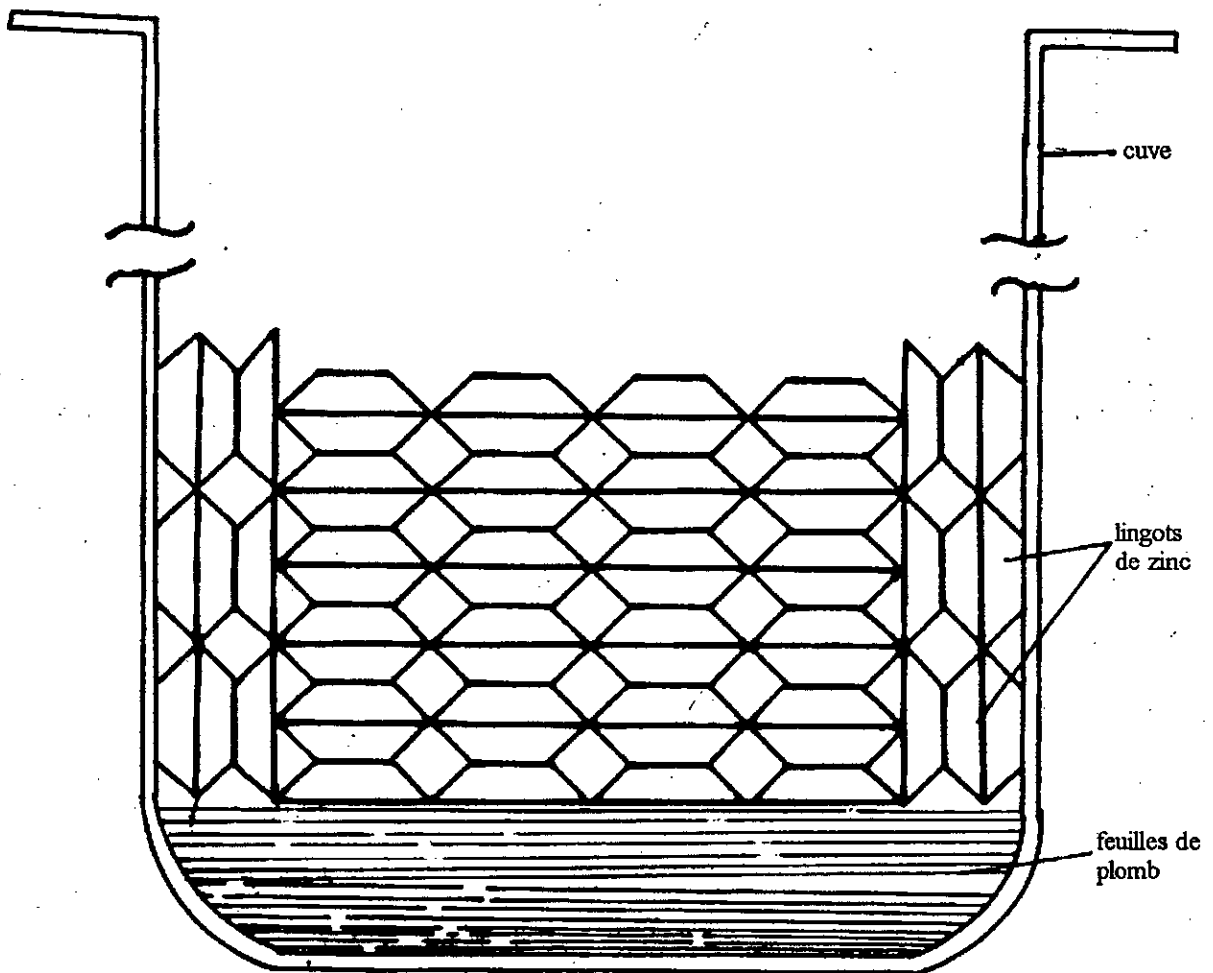
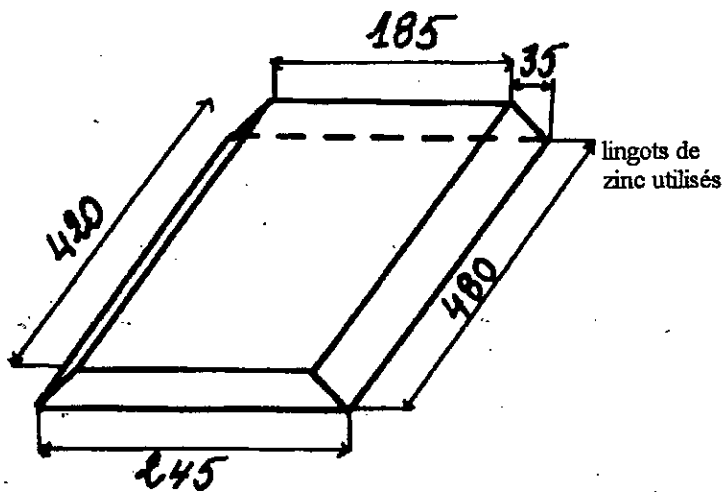


Fig 11 : Remplissage de la cuve pour la constitution du premier bain.

III.3.4. Mise à feu de la cuve

La mise à feu du four de galvanisation a pour but d'évacuer l'humidité contenue dans la fumisterie et de fondre le bain de zinc.

Cette opération délicate sera menée progressivement et avec prudence, suivant le diagramme de fusion présenté sur la figure 12.

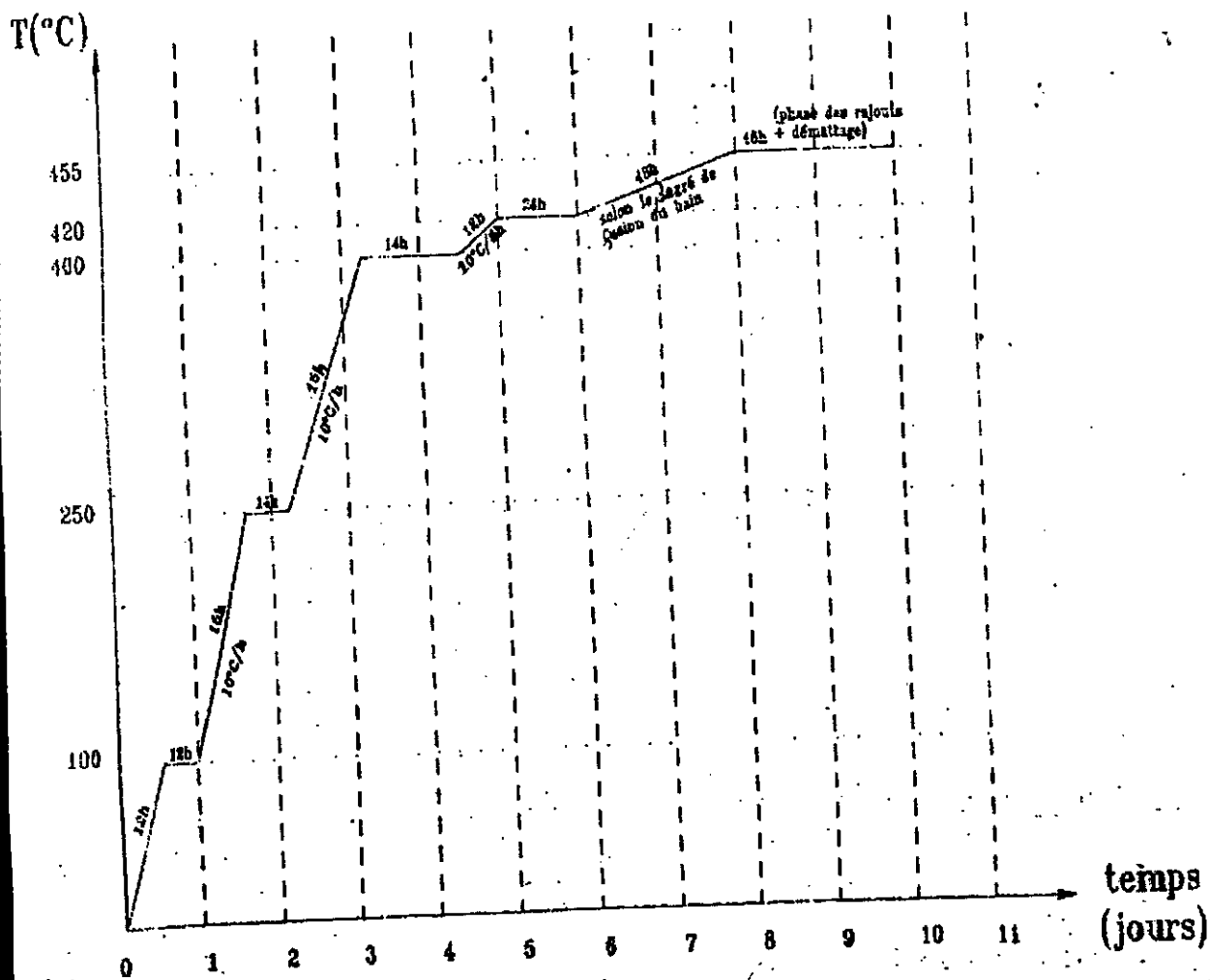


Fig 12 : Diagramme de Fusion du bain de zinc

L'opération de galvanisation a engendrée de sérieux problèmes pour l'entreprise PTS, à savoir une dégradation prématurée de la cuve. Celle-ci se manifeste par une diminution d'épaisseur sur la partie supérieure des flancs qui sont en contact avec l'air libre. Elle entraîne une diminution considérable de la durée de vie en service de la cuve. Malgré l'opération de rechargement qui est effectuée sur site (photo 2), le problème de dégradation persiste et cause la détérioration de la cuve. Ainsi, le remplacement devient indispensable. Malheureusement, cette alternative est très onéreuse, surtout dans le stade actuel.

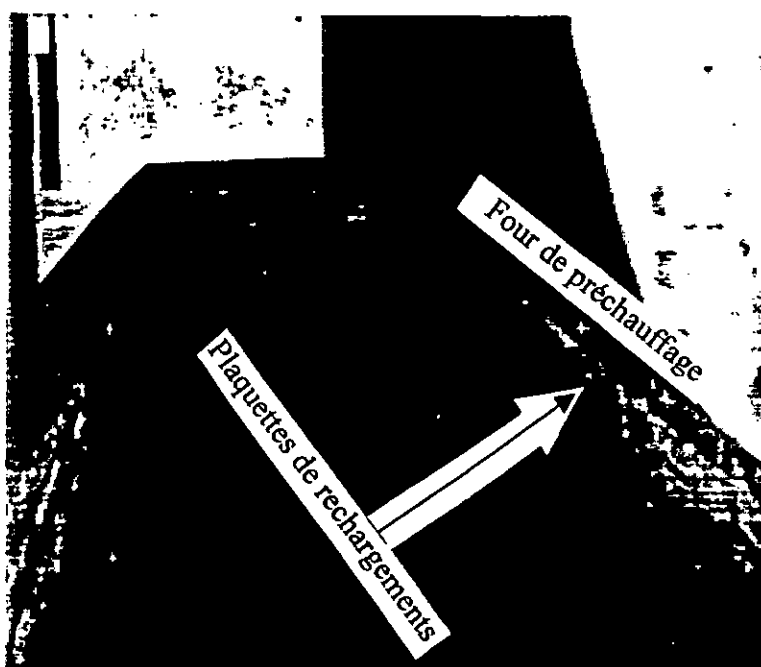


Photo 2 : Rechargement au niveau des flancs supérieurs de la cuve (côté du four de préchauffage).

La température du four de galvanisation, aurait une influence sur la tenue en service de la cuve (fissuration), voir annexe 3.

L'importance de la production en tubes (6500 T/an dont 3012 T/an galvanisés), impose une solution adéquate à cet épineux problème (après identification de ces causes) qui est plus que vital pour l'avenir de l'unité.

III.5. Analyses du bain de galvanisation

Des prélèvements du bain de galvanisation dans différentes zones (photo 3) ont été effectués. Ceci, nous permettra de vérifier si la composition du bain de galvanisation n'est pas à l'origine de la dégradation de la cuve.

Ces prélèvements concernent :

- **Echantillon N° 1** : prélèvement du bain de galvanisation vers les parois de la cuve non dégradées,
- **Echantillon N° 2** : prélèvement du bain de galvanisation du coté du four de préchauffage (coté gauche).
Après avoir dégager les mattes flottantes (les cendres),
- **Echantillon N° 3** : prélèvement du bain de galvanisation, coté opposé du four de préchauffage (coté droit).
Après avoir dégager les mattes flottantes (les cendres),
- **Echantillon N° 4** : prélèvement des cendres.

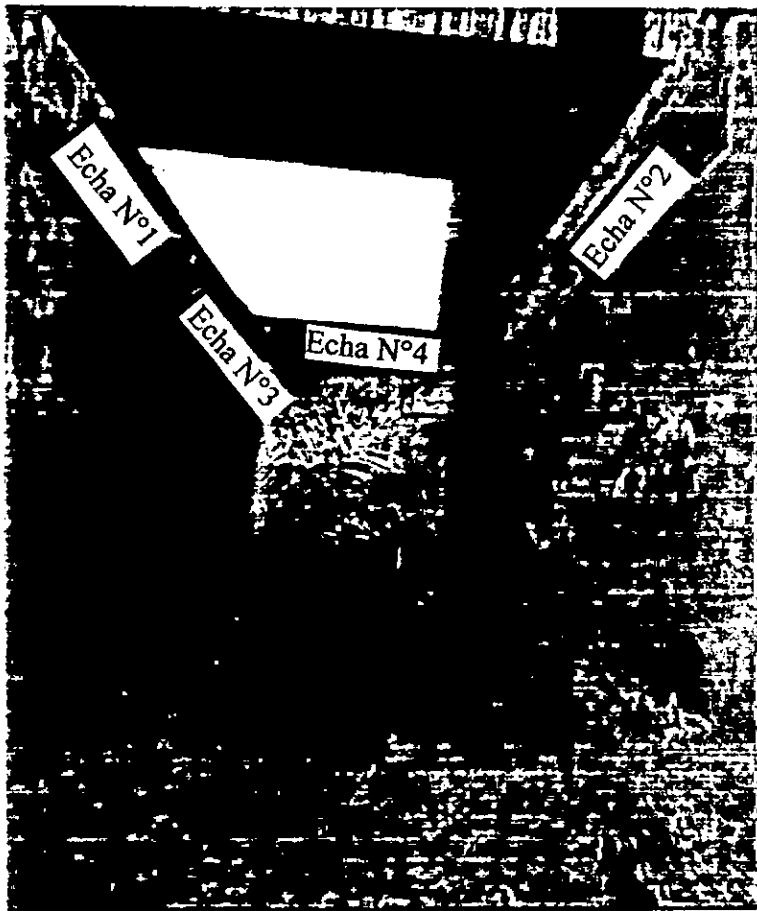


Photo 3 : Les prélèvements des échantillons 1,2,3 et 4.

Les analyses ont été réalisées par spectrophotométrie, pour les échantillons 1, 2 et 3, et par argentimétrie pour l'échantillon 4.

Analyse par spectrophotométrie et spectrométrie

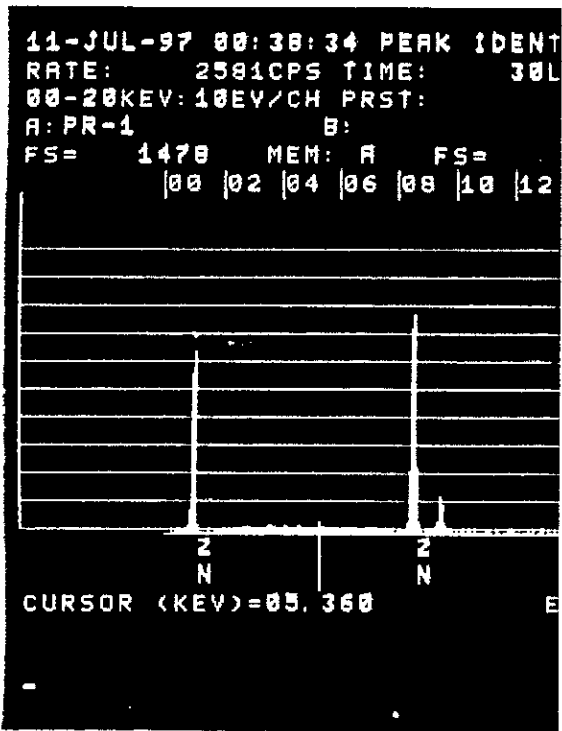
Les résultats des analyses relatives aux trois premiers échantillons sont présentés sur le tableau { }.

| Echantillon | Pb % | Zn % | Cu % | Cd % | Ag % | Fe % | Mn % |
|------------------|------|-------|-------|--------|--------|-------|---------|
| Echantillon N° 1 | 1.1 | ≅ 100 | 0.023 | 0.0012 | 0.0008 | 0.002 | < 0.005 |
| Echantillon N° 2 | 1.1 | ≅ 100 | 0.023 | 0.0012 | 0.0008 | 0.002 | < 0.005 |
| Echantillon N° 3 | 1.1 | ≅ 100 | 0.023 | 0.0012 | 0.0008 | 0.002 | < 0.005 |

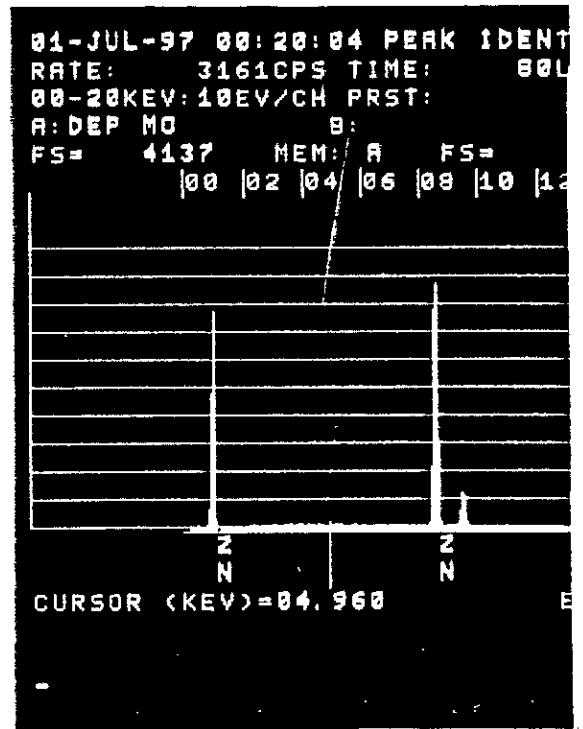
Tableau { } : résultats des analyses par spectrophotométrie.

On note pratiquement les mêmes teneurs des éléments présents pour les trois prélèvements. Ces résultats correspondent à la norme du bain de galvanisation NFA 07.830.

Des analyses effectuées par spectrométrie, confirment le pourcentage élevé du zinc dans le bain de galvanisation (fig 13)



a)



b)

c)

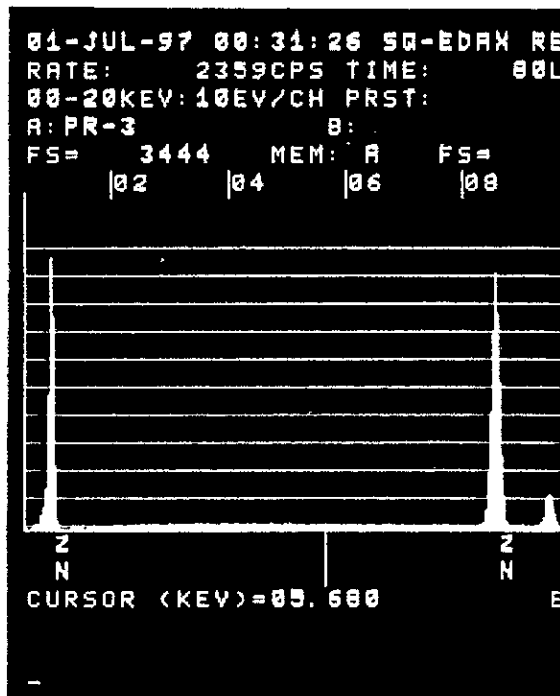


Fig 13 : Analyses par spectrométrie.

- a- Echantillon N°1.
- b- Echantillon N°2.
- c- Echantillon N°3.

Analyses par argentimétrie

On dissout 0.5g d'échantillon (N°4) dans 5ml d'acide nitrique pur. Transvaser la solution obtenue dans une fiole de 100ml et la faire diluer avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On prélève par la suite 10ml de la solution précédente pour la mettre dans un bêcher et la titrer avec une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) 0.1 N.

A l'aide d'une électrode d'argent, on suit la variation du potentiel (E) de la solution en fonction du volume de AgNO_3 , versé jusqu'à la plus grande variation du potentiel (fig 10) avec formation d'un précipité blanc qui se noirci au contact. Ce qui nous indique la présence du chlorure sous forme d'un composé de AgCl (fig 14).

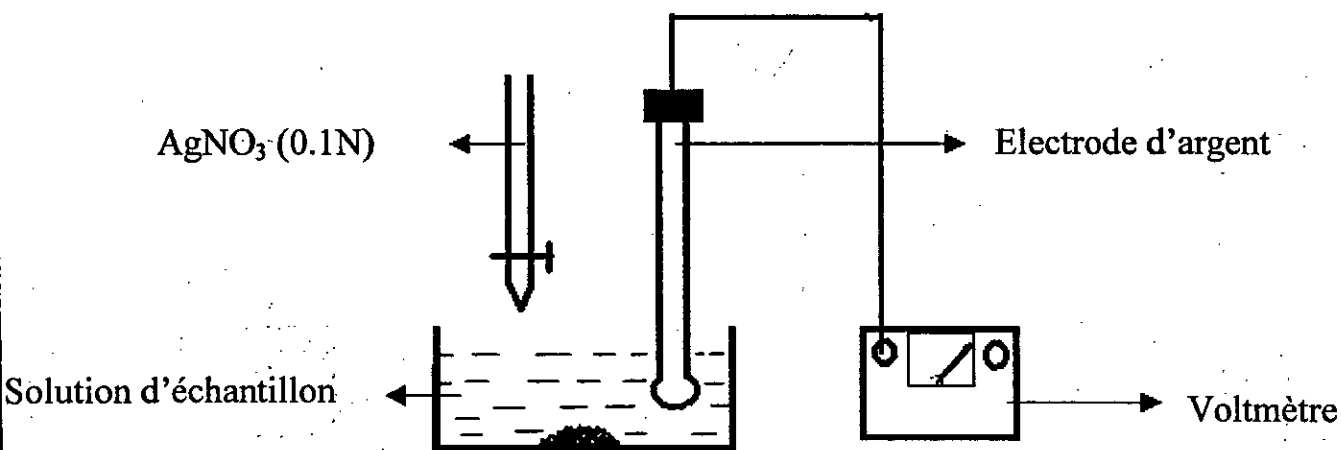


Fig 14 : Dispositif de la technique d'analyse par argentimétrie

D'après le graphe (fig 15), le volume du composé AgNO_3 au point équivalent (virage) est de 0.8ml, ceci nous permet de noter la relation suivante :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad (1)$$

N_1 : normalité de AgNO_3 .

V_1 : volume de AgNO_3 .

N_2 : normalité de la solution.

V_2 : volume prélevé de la solution qui contient l'échantillon N° 4.

D'après la relation (1) on obtient :

$$N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$$

$$N_2 = 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l (N)}$$

La concentration massique du chlore est :

$$C = N_2 \cdot \text{masse molaire (Cl)} \quad (2)$$

$$C = 0.284 \text{g/l}$$

Ceci nous conduit au résultat suivant :

dans 100g d'échantillon on obtient 5.68 de Cl^- .

Cette quantité est largement supérieure aux valeurs prévues par les normes qui doivent être de 2 à 3 % de chlore (Cl^-).

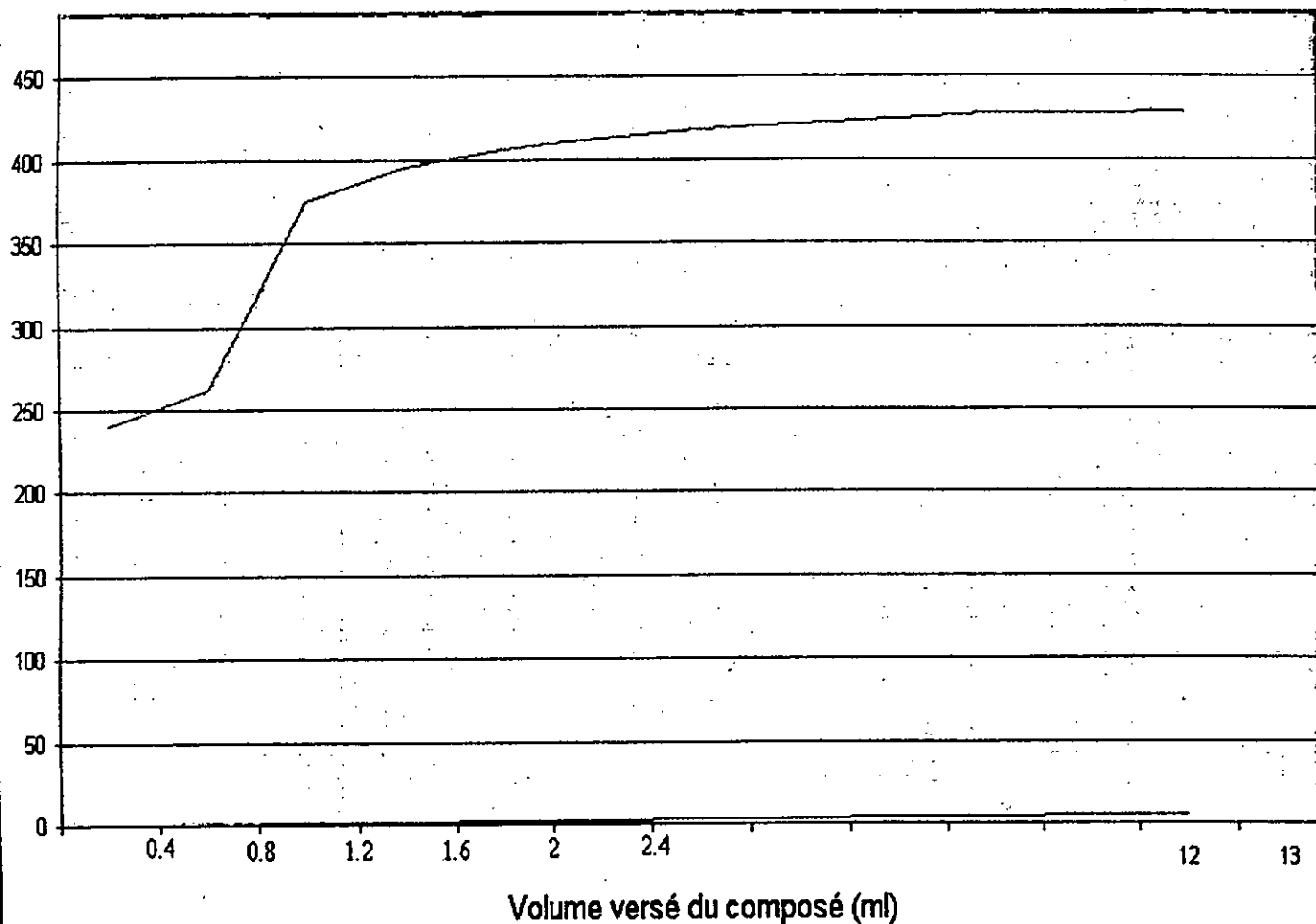
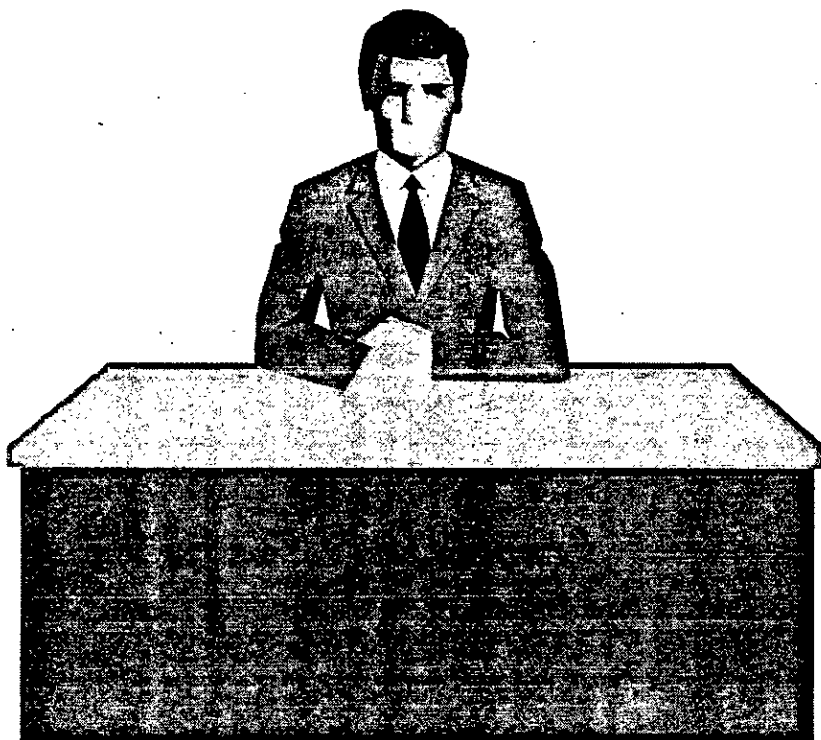


Fig15 : Variation du potentiel de la solution (l'échantillon) en fonction du volume titré (AgNO_3).



Les résultats des différentes analyses effectuées, nous ont montré que le problème principal de la galvanisation relève de la composition du bain de cette opération.

En effet, les traitements de surfaces préalables, peuvent occasionner certains problèmes pour lesquels on peut prévoir des solutions par de simples contrôles réguliers.

L'excès du chlorure (5.84 % de Cl^-), obtenu lors de nos analyses, provient essentiellement du bain de fluxage suite à l'entraînement des produits à galvaniser. Sachant qu'une bonne partie des ces produits ne sont ni séchés ni préchauffés, ce qui augmente le risque de contamination du bain de galvanisation (par les résidus du fluxage) par formation des cendres. Ces derniers, s'accumulent vers la zone d'immersion des produits à galvaniser, ce qui augmente la concentration des ions nocifs Cl^- dans ces endroits.

Sous l'effet de l'agitation continue du bain provoquée par l'immersion des tubes ainsi que la rotation de la vis d'immersion permettant l'entraînement de ces derniers vers le fond, il y a création d'une perturbation importante du côté des flancs supérieurs qui provoquent la destruction du film passif par frottement.

Ces deux paramètres (concentration des ions Cl^- et l'agitation) engendrent une combinaison de phénomènes de corrosion par érosion et corrosion localisée.

Les chlorures présents dans le bain, donnent naissance aux piqûres (corrosion par piqûre) ayant l'apparence d'un nid d'abeilles formé de fissures profondes relativement petites aux flancs supérieurs des parois de la cuve.

Cette détérioration, entraîne une diminution considérable de l'épaisseur des parois, ce qui influe sur la durée de vie de la cuve, malgré l'opération de rechargement qui s'effectue sur site.

Pour diminuer ou éliminer la dégradation prématurée des flancs supérieurs des parois de la cuve et donc assurer une durée de vie optimale d'une cuve de galvanisation, nous recommandons :

- Des contrôles journaliers des bains de traitements de surface doivent se faire régulièrement.
- Respecter le temps opérationnel de chaque traitement de surface.
- Réparer l'étuve de séchage qui est à l'arrêt.
- Ne jamais sécher les produit à galvaniser au-dessus du bain de galvanisation.
- La remise en marche de l'enregistreur de température du four de galvanisation.
- La température doit être la plus uniforme possible, il est primordial de procéder à un réglage et contrôle fréquent des moyens de chauffe.
- Minimiser les turbulences du bain par un réglage adéquat des moyens d'immersion des tubes afin de diminuer le phénomène d'érosion.
- Contrôler la composition chimique du bain de galvanisation pour respecter la conformité avec les normes internationales en vigueur.

ANNEXES

**Il faut compter ses richesses par
les moyens qu'on a de satisfaire
ses désirs**

Abbé Antoine François Prévost
« Histoire du chevalier des gieux
et de manon lescaut »

ANNEXE 1 : PRESENTATION DE L'UNITE PETITS TUBES SOUDES (ANABIB)

L'usine de petits tubes soudés de Réghaïa (P.T.S) est la plus ancienne tuberie Algérienne. Créée en 1959 sous l'appellation SOTUBAL (société des tubes Algérienne), elle constituera dix ans plus tard, en 1968, l'une des deux premières unités de la jeune SNS (société nationale de sidérurgie). Appelée plus tard « E.P.E » ANABIB après la nouvelle restructuration « autonomie des entreprises ».

L'unité P.T.S, se compose de deux usines : la T.U.L (Tubes Soudés Longitudinalement) et la T.E.S (Tubes Etirés Spéciaux).

- La T.U.L se compose de quatre lignes de fabrication, à savoir :

- Ligne pour fabrication des tubes ronds pour canalisation gaz et eau.
- Ligne pour fabrication des tubes minces pour la serrurerie (ronds, carrés ou rectangles).
- Ligne de refendage.
- Ligne pour galvanisation et filetage.

- La T.E.S se compose de cinq lignes de fabrication qui sont :

- Ligne pour fabrication des tubes minces pour la serrurerie (carrés et ronds).
- Ligne pour fabrication des tubes hydrauliques.
- Four de recuit.
- Ligne d'étirage.
- Coupes tubes (multi et mono).

Implantée au cœur de la zone industrielle de Rouiba-Réghaïa, à 30km d'Alger, l'usine de petits tubes soudés bénéficie d'une infrastructure et de servitudes qui contribuent à une exploitation et une offre de produits d'un niveau et de qualité élevés.

ANNEXE 2 : DESCRIPTION DU DIAGRAMME BINNAIRE fer-zinc

Le diagramme d'équilibre fer-zinc (fig 15) [14], permet de distinguer la présence et la formation de quatre phases intermétalliques à 460°C :

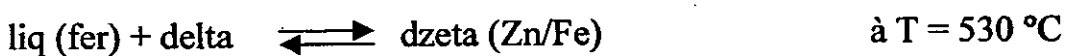
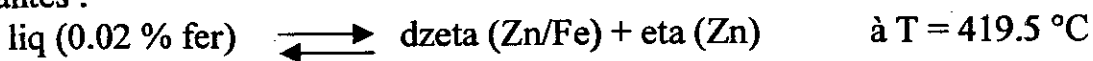
- La phase α (fer) constitue le matériau de base.
- La phase ζ qui se situe entre 92.6 et 94.3 %, a une structure monoclinique de dureté de 179 HV.
- La phase δ est divisée en deux phases de même structure mais de morphologies différentes. La première est de morphologie compacte δ_{1k} , la seconde est fissurée δ_{1p} de structure hexagonale complexe. Les limites de leurs domaines sont : $\delta_{1k} = 90.3$ % Zn et $\delta_{1p} = 86$ % Zn. La dureté moyenne de cette phase est de 144 HV.
- La phase γ (couche d'adhérence) contient de 72 à 79 % de zinc. La dureté de cette phase est de 450 HV.
- La phase η (zinc) de dureté 70 HV.

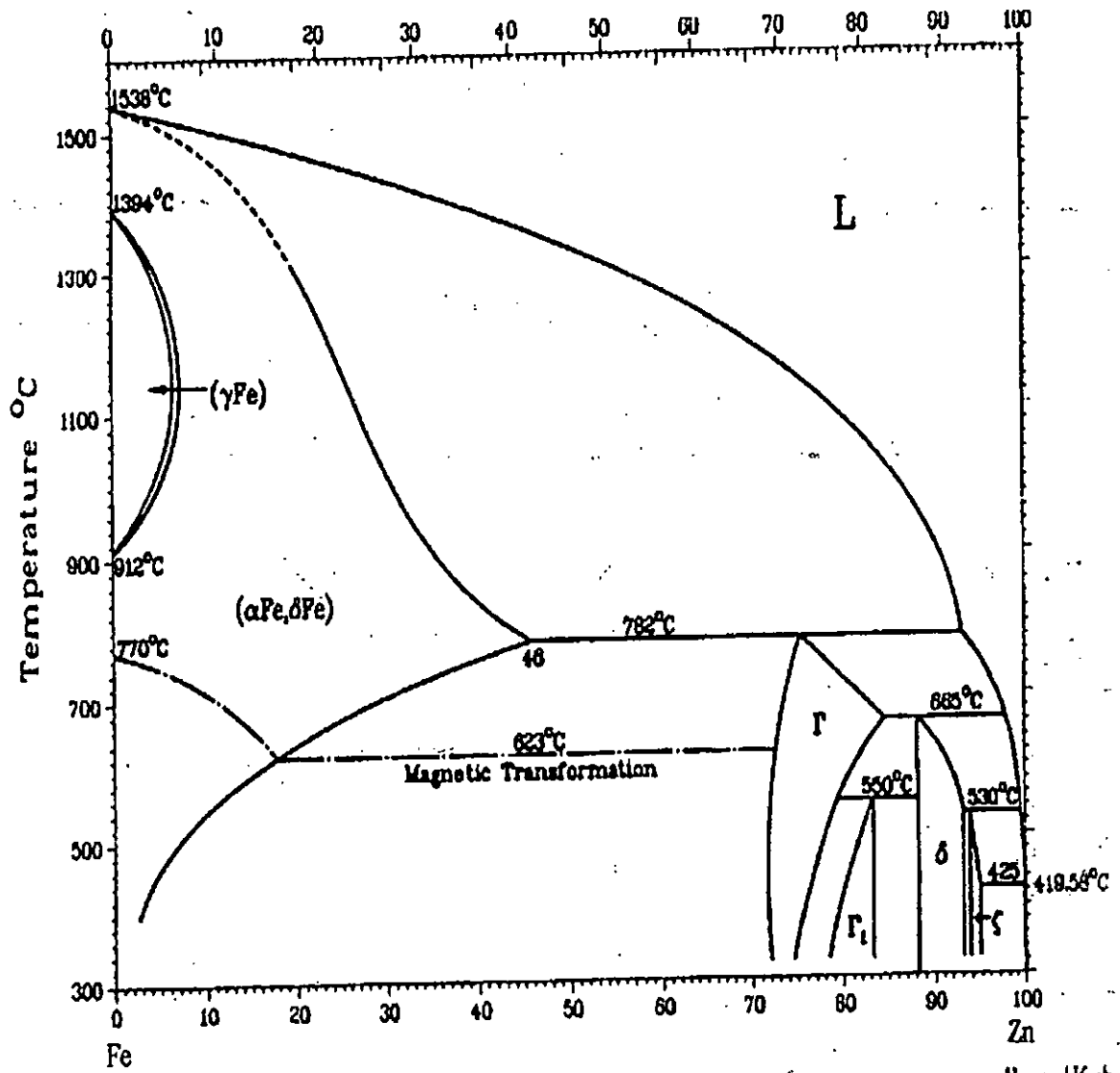
La solubilité du fer dans le zinc est 0.21 %.

| Phase | Formule | Structure | Paramètres de la maille |
|----------------|----------------------------------|--------------|--|
| Alpha α | Fe ₃ 10 ₁₃ | Cubique | a=2.8664Å° |
| Gamma γ | Fe ₃ Zn ₁₀ | Cubique | a=8.982Å° |
| Delta δ | FeZn ₁₀ | Hexagonal | a=b=12.815Å°, c=57.35 Å° |
| Dzeta ζ | FeZn ₁₃ | Monoclinique | a=13.424Å°, c=5.062Å°, b=7.608Å°, $\alpha=90^\circ$, $\beta=127.3^\circ$ |
| Eta η | Zn | hexagonal | A=b=2.663Å°, c=4.947Å° |

Tableau 9 : Paramètres cristallographiques et les formules chimiques des différentes phases

Les réactions qui peuvent avoir lieu pendant la solidification sont les suivantes :





From [Kubaschewski

Fig 16 : Diagramme d'équilibre fer-zinc [14]

ANNEXE 3 : L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DUREE DE VIE D'UNE CUVEDE GALVANISATION

Dans des conditions de galvanisation normales, la durée de vie d'une cuve de galvanisation est généralement d'environ 6ans, au bout de ces années, on a environ 25mm de l'épaisseur de la tôle de la cuve qui a été consommé. Cette durée de vie est limitée que par l'ampleur de l'attaque du zinc sur la surface intérieur de la cuve. Cette surface est recouverte d'une couche constituée de trois couches d'alliages :

- La couche dzêta (ζ) $FeZn_{13}$
- La couche delta (δ) $FeZn_{10}$
- La couche gamma (γ) Fe_3Zn_{10}

Le fer diffuse constamment du substrat d'acier vers la couche dzêta à travers les couches gamma et delta de sorte que, en dépit du fait que les cristaux de dzêta se détachent, l'épaisseur de la couche dzêta demeure approximativement constante.

La quantité de fer enlevée (m), peut être décrite à l'aide de la formule suivante :

$$m = a \times t^n$$

avec :

- t : c'est le temps.
- a et n : c'est des constantes.

La valeur de l'exposant n est comprise généralement entre 0.5 et 1.

Si $n = 0.5$, cette formule représente une parabole, la quantité du fer enlevée devient faible au bout d'un temps très court.

Si $n = 1$, l'enlèvement de matière correspond à une droite, la quantité du fer enlevée ne cesse d'accroître avec le temps.

Plus l'exposant « n » est élevé, plus l'attaque de l'acier par le zinc est intense.

Le coefficient « a » dépend de la température à l'interface acier/couche d'alliage et non pas de la température du zinc liquide. Lorsque la température augmente, « a » augmente régulièrement.

Au-dessous de 485°C, la consommation du fer au cours du temps suit une allure parabolique, au-delà de cette température, il devient linéaire. C'est pourquoi il convient de veiller à ce que la température à l'interface de la paroi de la cuve ne dépasse jamais 485 à 490°C.

La température à l'interface doit être aussi uniforme que possible, cette température n'est pas directement sensible aux mesures, mais on peut déterminer à partir de la formation du zinc dur, si la température dépasse durablement le seuil critique (485°C).

En effet le zinc dur, n'est pas uniquement constitué par les cristaux de dzêta qui se détachent des objets galvanisés et viennent flotter dans le bain, mais également par les cristaux de dzêta qui se détachent des parois de la cuve. Or, la quantité de ces derniers est fonction de la température de l'interface.

Le transfert de la chaleur entre la paroi de la cuve et le zinc, se trouve favorisé lorsque le zinc a la possibilité de circuler le long des parois chauffées.

Aux endroits où le zinc ne se trouve pas en contact direct avec les parois chauffées, la quantité de chaleur apportée à l'acier peut ne pas être évacuée de façon suffisamment rapide. A ces endroits, il peut alors se produire une accumulation de la chaleur et la température à l'interface peut monter au-delà de 490°C. Des accumulations de chaleur de ce genre, peuvent se produire à la partie inférieure des parois, lorsque la couche de zinc dur est trop épaisse.

Au cours de la mise à feu, l'acier peut être le siège d'une corrosion intergranulaire, processus au cours duquel, une fissure (photo 4) se forme le long des joints de grains de l'acier. Pour que ce phénomène se produise, il faut qu'il existe dans l'acier une contrainte de traction d'au moins 80N/mm² et que simultanément, l'acier soit en contact avec du zinc liquide ou avec du zinc dissous dans le Plomb. Or, ces contraintes de traction ne sont pas provoquées uniquement par la dilatation des lingots de zinc, elles peuvent l'être aussi par un chauffage non uniforme des parois latérales.

En effet, dans la période de chauffage, les tensions créées dans la cuve sont dues à des différences de températures entre la partie supérieure chaude et la partie inférieure froide de la cuve.



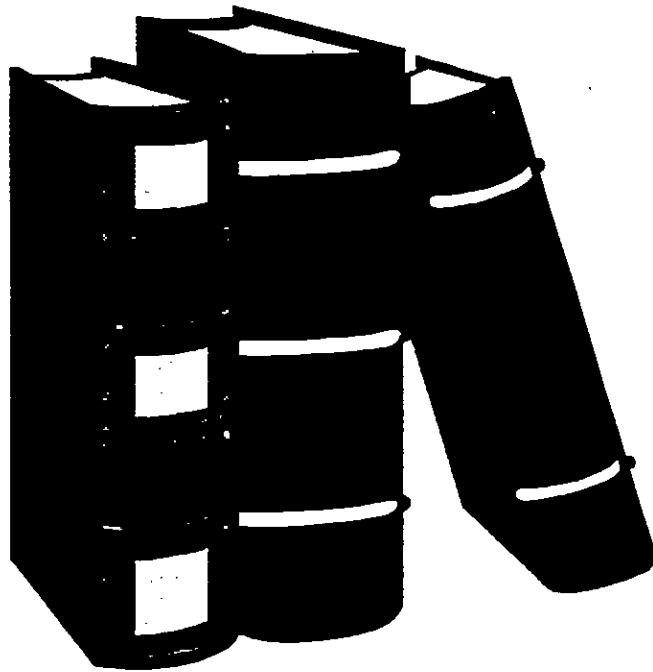
Photo 4 : Fissure récente au niveau de l'arrondi au fond de la cuve.

Des chocs thermiques résultants d'un chauffage beaucoup trop rapide de la cuve, entraînent des tensions trop fortes et recèlent théoriquement de grands risques d'endommagement du matériau de la cuve.

On sait qu'une différence de température de 1°C à l'intérieur d'une tôle, produit déjà une contrainte de traction d'environ 1.2N/mm^2 . Il ne faut donc pas que l'on observe des différences de températures de plus que 50°C dans les parois d'acier.

Il arrive parfois que l'on interrompe l'exploitation d'une cuve et que l'on arrête le chauffage, ce qui a pour effet de provoquer la solidification du zinc. Lors du réchauffage, le gros bloc de zinc se dilate, de sorte qu'il est possible que la contrainte critique de 80N/mm^2 soit dépassée dans la zone de raccordement entre le fond et la paroi longitudinale de la cuve fléchit vers l'extérieur. La couche d'alliage peut se rompre permettant ainsi au zinc liquide de venir en contact avec l'acier ; dans ce cas, toutes les conditions se trouvent réunies pour qu'il y ait corrosion intergranulaire.

Une rupture spontanée, peut aussi intervenir lorsqu'une cuve a été exploitée pendant un temps relativement long, à une basse température (par exemple de 420 à 430°C). En raison de cette basse température, il existe un risque pour les parois de la cuve chauffées de façon non uniforme provoquant la rupture brutale de la cuve, ceci peut être l'origine de contraintes élevées dans ces parois. Les ruptures de ce type non rien avoir avec la corrosion intergranulaire.



BIBLIOGRAPHIE

[1]- « Traitement de surface - immersion en bain métallique fondu - », rapport ANABIB.

[2]- « Le zinc - sa métallurgie, ses applications - », centre technique du zinc et ses alliages, avril, Paris (1985).

[3]- MICHEL PUECH « Galvanisation par immersion à chaud », technique de l'ingénieur (1974).

[4]- KURT REMMER « Les cuves de galvanisation - leur durée et les paramètres de celle-ci - », rapport ANABIB.

[5]- Z. OUCHENE « Influence du nickel sur le bain de galvanisation à chaud - des aciers de construction - », P.F.E (1992) ENP.

[6]- « La galvanisation à chaud », rapport BATIMETAL.

[7]- M.BOUTCHEBAK, M.DJELLABI « Fissuration de la cuve de galvanisation – GALVA II - », unité/P.T.S (1993).

[8]- « La protection cathodique », chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et des gaz naturels (1986).

[9]- JACQUES MARCEL DEFRANOUSE « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Technique de l'ingénieur (1974).

[10]- H. UHLIG « Corrosion et protection », Dunod, Paris (1970).

[11]- N. GHIMOUZ « Morphologie de la corrosion », rapport INH.

[12]- C. LARRABEE « Corrosion handbook », New York (1948)

[13]- P. PAVLING, H. ETTER « Chaudières de galvanisation – résistance et vie utile - » Metallwissenschaft und technik, septembre (1981).

[14]- O. KUBASHEWSKI « Iron based binary diagrams », spring, Berlin (1982).