

Ministere aux Universites et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Departement : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplome d'Ingenieur d'Etat
en Metallurgie

THEME

INFLUENCE DU NICKEL SUR LE BAIN
DE GALVANISATION A CHAUD
DES ACIERS DE CONSTRUCTION

Propose par :
BATIMETAL
NOUIBA

Etudie par :
Zahia OUCHENE

Dirige par :
A. DAIMELLAH

Promotion Septembre 1992

E.N.P 10, Avenue Hacén Badi El-Harrach - ALGER-

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

قال تعالى

۷ وَاَتَوَيْنَا بِنُحُلٍ الْحَدِيدَ حَتَّىٰ إِذَا سَاوَيْنَا
بَيْنَ الصَّدَفَيْنِ قَالَ انْفِخُوا حَتَّىٰ
إِذَا جَعَلَهُ نَارًا قَالَ وَاَتَوَيْنَا
أَنْفِخْ عَلَيْهِ قَطْرًا فَمَا
اسْتَطَاعُوا أَنْ
يَظْهَرُوهُ وَمَا
اسْتَطَاعُوا
لَهُ نَقَبًا ۸

سورة الكهف آية:

95 ، 96

- اللَّهُمَّ وَقِّفْنِي ...
- اللَّهُمَّ تَوَكَّلْتُ عَلَيْكَ ...

...D E D I C A C E S...

Je dédie ce modeste travail à :

- Mes tendres et chers grands parents .
- Mes parents .
- Mes oncles et plus particulièrement MOHAND
- Mes chers socurs et frères en Dieu et plus particulièrement
Mme ABDELHAK Fawzia et son mari Khaled ainsi que leur enfant.
- A tous ceux qui me sont chers .

OUCHENE ZAHIA.

... R E M E R C I E M E N T S ...

Je tiens à remercier vivement :

- Mon promoteur A-DAIMELLAH pour sa direction attentive qu'il a accordé à mon travail, et ses conseils avertis.
- Monsieur N. MESRATI chef de département métallurgie pour ses conseils.
- Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation et particulièrement à ceux du département métallurgie.
- Le personnel du département mécanique.
- J'exprime ma profonde gratitude et ma grande estime au professeur Mme O.ABDESSEMD d'avoir accepté examiner et honorer de sa présence l'exposé de cette thèse.
- Mes remerciements s'adressent également au personnel de l'unité BATIMETAL ROUIBA pour leur constante disponibilité qui m'a énormément aidée dans mon travail; je citerai entre autres:
 - Mr S.HAMDOUNE chef de département Galvanisation.
 - Mr M. BENOJEBARA chef de département production.
 - Mr C.BEN-SAHA chef de projet.
 - Mr Y.KEDDAR chef de département technique.
 - Melle L.ZERIZER technicienne supérieure.
 - Mme Z.AZZOUZ secrétaire.
 - Mr M.BENALIA technicien supérieur.
 - Mr Z.BENKAHLA technicien ordonnancement.
 - Mr M.FERHAT " "
 - Mr N.BOUREZAK chef de section Ordonnancement .
 - Mr R.AMENOUCHE technicien méthodes .
 - Mr S.AMRAOUI chef d'entretien.

Je n'oublierai pas de remercier également les ouvriers de l'atelier de galvanisation.

Mes remerciements vont également aux amis très chers ainsi que notre secrétaire en l'occurrence Melle: NADIA .

. . . S O M M A I R E . . .

I N T R O D U C T I O N	
C H A P I T R E (I) :PARTIE THEORIQUE	
I.1 Généralités sur la corrosion.....	
I.2 Protection contre la corrosion.....	
I.3 La galvanisation à chaud.....	
I.3.1 Généralité.....	
I.3.2 Préparation de la surface des échantillons...	
I.3.2.1 Dégraissage	
I.3.2.2 Rincage après dégraissage.....	
I.3.2.3 Décapage.....	
I.3.2.4 Rincage après décapage.....	
I.3.2.5 Fluxage.....	
I.3.2.6 Galvanisation.....	
I.3.2.6.1 Galvanisation à sec.....	
I.3.2.6.2 Galvanisation humide.....	
I.3.2.7 Prèchauffage.....	
I.4. Les facteurs influant sur la qualité de galvanisation.....	
I.4.1. Qualité de l'acier.....	
I.4.1.1 Influence des éléments d'addition dans l'acier	
I.4.1.2 Effet conjugué du silicium et du phosphore..	
I.4.2 Composition chimique du bain de galvanisation.....	
I.4.2.1 Les éléments d'additions et leurs influences sur le bain de galvanisation.....	
I.4.2.1.1 Le Nickel.....	
I.4.2.1.2 L'Aluminium.....	
I.4.2.1.3 Le Plomb.....	

CT

- I.4.3 Température du bain de Zinc
- I.4.4 Durée d'immersion.....
- I.4.5 Vitesse d'immersion et d'émersion.....
- I.4.6 Action du refroidissement des pièces.....
 - I.4.6.1 Effet sur l'aspect.....
 - I.4.6.2 Effet sur la teneur de Fer dans la
couche du revêtement.....
- I.5.1 Propriétés physiques et chimiques des éléments
utilisés dans le bain de galvanisation.....
 - I.5.1.1 Le Zinc
 - I.5.1.2 Le Nickel.....
 - I.5.1.3 L'Aluminium.....
 - I.5.1.4 Le Plomb.....
- I.5.2 Les diagrammes des phases
- I.5.2.1 Description de diagramme binaire Fer- Zinc.....
- I.5.2.1 Description de diagramme d'équilibre Zinc- Nickel.
- I.5.2.2 Description de diagramme ternaire Zinc-Nickel-Fer
- I.5.2.3 Les sous produits du bain de Zinc.....
- I.6.1 Les cendres.....
- I.6.2 Les mattes.....
- I.6.3 Les mattes flottantes.....

C H A P I T R E (11) : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

- II.1 Préparation des échantillons.....
 - II.1.1 Enrobage.....
 - II.1.2 Polissage.....
 - II.1.3 Attaque chimique
- II.2 Description de la chaîne de manipulation.....
 - II.2.1 Dégraissage
 - II.2.2 Rincage.....

CF

- II.2.3 Décapage.....
- II.2.4 Rinçage.....
- II.2.5 Fluxage.....
- II.2.6 Préchauffage.....
- II.3 Préparation des bains
- II.3.1 Mode opératoire.....
- II.3.2 Les différents constituants du bain.....
- II.3.3 La composition des bains.....
- II.4 Rappels et définitions.....
- II.4.1 L'aspect.....
- II.4.2 Mesure des épaisseurs de la couche du revêtement
- II.4.2.1 Méthode de dissolution chimique
- II.4.2.2 Méthode magnétique.....
- II.4.3 L'essai d'adhérence.....
- II.4.3.1 Le quadrillage.....
- II.4.3.2 Le pliage.....
- II.4.4 La continuité de revêtement de Zinc
- II.4.5 L'essai au brouillard salin
- C H A P I T R E (III) : RESULTATS ET INTERPRETATION.....**
- III.1 Aspect.....
- III.2 Mesure des épaisseurs de la couche du revêtement..
- III.3 L'adhérence
- III.4 La continuité du revêtement de Zinc
- III.5 Le degré de corrosion.....
- III.6 Etude micrographique
- C O N C L U S I O N**

INTRODUCTION

...I N T R O D U C T I O N...

Les aciers de construction sont très utilisés dans divers domaines. Ces aciers étant soumis à des environnements agressifs, ils doivent donc être galvanisés à chaud pour pouvoir résister à la corrosion.

Dans le cas des aciers calmés et semi-calmés, le galvanisateur se trouve confronté à des problèmes dus à la présence du silicium dans l'acier à une teneur dépassant 0.04%.

Le silicium entraîne une mauvaise adhérence de la couche de Zinc sur l'acier et on obtient des surfaces grises lorsqu'on utilise un bain de galvanisation normal.

De grands efforts de recherche ont été faits pour surmonter les effets nuisibles du silicium de l'acier sur la réaction FER-ZINC. Ces recherches ont abouti jusqu'ici à trois solutions qui trouvent leurs applications dans l'industrie.

-LE Polygalva (alliage Zn- 0.04%Al- 0.006%Mg- 1%Pb - 0.0005%Be).

-L'alliage Zinc-Nickel.

-Le procédé de galvanisation à haute température.

Le but de cette étude est d'améliorer la qualité des aciers galvanisés à chaud par BATIMETAL ROUIBA en utilisant des additions de Nickel, et d'examiner l'effet du Nickel ajouté dans le bain de galvanisation à chaud.

-Dans le premier chapitre de cette thèse nous avons fait un rappel théorique relatif à la galvanisation à chaud et à l'utilisation du bain Zn- Ni pour les aciers calmés et semi-calmés au Silicium.

-Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales.

Le premier volet a consisté à galvaniser des échantillons d'aciers de différentes teneurs en Silicium.

Le deuxième volet est consacré aux essais d'écaillage, de continuité, d'aspect et de mesure d'épaisseur du revêtement.

Dans le troisième volet on a effectué l'étude micrographique des différentes phases.

Les résultats obtenus après différentes expériences et tests ont été interprétés et commentés dans le troisième chapitre de ce mémoire.

CHAPITRE «I»

PARTIE THEORIQUE

1-1) GENERALITES SUR LA CORROSION

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retrouver leur état original d'oxyde, sulfure, carbonate, etc..., plus stable par rapport au milieu considéré, et aussi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par celle-ci.

La corrosion met en présence deux paramètres, le métal ou alliage et le réactif, de ce fait les facteurs de la corrosion sont les suivants:

- Facteurs définissant les modes d'attaques : Concentration du réactif, CO_2 , température, pression...
- Facteurs métallurgiques : Composition de l'alliage, traitement thermique, traitement mécanique etc ...
- Facteurs dépendant du temps : Tensions mécaniques, vieillissement etc ...

L'étude de la corrosion a une double importance:

-La première est économique : Elle concerne la réduction des pertes du matériau par détérioration ou par rupture soudaine.

-La seconde est le problème de sécurité.

1-2) Protection contre la corrosion.

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux paramètres.

le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux paramètres .

En ce qui concerne la solution, il est la plus part du temps impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Par contre, il est plus facile d'agir sur la nature du métal du fait que ceci est économiquement plus avantageux.

Il existe trois sortes de protection:

-La première consiste à allier le métal avec un autre métal plus noble mais cette méthode est coûteuse.

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

-La troisième consiste à couvrir le métal avec une couche mince métallique qui isole ce métal du réactif: C'est la protection par revêtement.

La galvanisation à chaud est l'un des procédés de revêtement, qui est utilisée 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 sol, 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.

I.3) LA GALVANISATION A CHAUD.

1.3.1 GENERALITES

La galvanisation à chaud consiste à obtenir un revêtement par immersion de l'acier (alliage) préalablement préparé en surface par voie chimique, dans le Zinc en fusion à une température comprise entre 440°C et 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. Le revêtement galvanisé ne consiste pas en une superposition de deux couches de Zinc sur le Fer, mais de diverses phases Fer- Zinc conformément au diagramme d'équilibre. La qualité de la galvanisation dépend de la préparation de surface et d'un nombre de facteurs dont les principaux sont:

- L'influence de la nature des aciers.
- Composition chimique du bain de Zinc
- Température du bain de Zinc.
- Durée d'immersion.
- Vitesse d'immersion et d'émersion des pièces.
- Mode de refroidissement des pièces.

1.3.2 PREPARATION DE LA SURFACE DES ECHANTILLONS.

La préparation de la surface a un grand intérêt dans la galvanisation, elle permet au revêtement final d'assurer son rôle de protection contre la corrosion et de décoration des pièces (aspect esthétique). Pour cela, le revêtement doit être adhérent et uniforme, suffisamment épais et exempt de défauts.

La préparation de la surface avant la galvanisation est une opération très nécessaire pour l'obtention d'une bonne qualité du revê

tement, ainsi que l'adhérence de la couche de Zinc. Ce qui nécessite une préparation rigoureuse et soignée de la surface avant immersion dans le bain de Zinc .

Le processus de préparation comporte les phases suivantes:

- Dégraissage.
- Rincage.
- Décapage.
- Rincage.
- Fluxage.
- Préchauffage.

I.3.2.1 DEGRAISSAGE.

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

Le dégraissage peut se faire de plusieurs façons:

- Par solution alcaline à chaud ou à froid.
- Par vapeur de solvants.

I.3.2.2 Rincage après dégraissage.

Un bon rincage des échantillons après dégraissage est absolument nécessaire. On effectue cette opération comme suit: Les échantillons sont rincés dans deux bacs d'eau froide.

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.3.2.3 Décapage.

Le but du décapage est d'éliminer la calamine et les autres oxydes qu'on peut trouver sur la surface.

Le décapage se fait, soit par l'acide chlorhydrique à la

température ambiante, pendant 30 minutes, soit par l'acide sulfurique à une température de 75°C à 80°C, le temps de décapage étant faible.

1.3.2.4 Rincage après décapage.

Le but de cette opération est d'éliminer les chlorures et les sulfates de Fer avant immersion dans la solution fluxante. Le rincage se fait dans deux bacs distincts. Dans le cas de décapage avec l'acide sulfurique le premier rincage doit se faire à l'eau chaude pour dissoudre les sulfates de Fer hydratés.

1.3.2.5 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 sels cristallisés en surface.

- Il parfait le décapage du fait de son acide et il permet de dissoudre les oxydes de Fer reformés à la surface de l'acier au cours du rincage.

- 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.

Au niveau de cette opération on peut distinguer deux méthodes de galvanisation: L'une à sec, et l'autre humide.

1.3.2.6.1 Galvanisation à sec:

- Après rincage; les pièces sont immergées dans une solution fluxante composée de chlorure de Zinc et de chlorure d'Ammonium ($ZnCl_2, NH_4Cl$).

L'opération se fait à chaud entre 75°C et 80°C.

I.3.2.6.2 Galvanisation humide:

Dans l'opération de fluxage, la solution fluxante est remplacée par un couvert de sels, flottant à la surface du bain de Zinc, ce couvert sera composé comme en galvanisation à sec de sels doubles (Chlorure de Zinc et Chlorure d'Ammonium).

I.3.2.7 Préchauffage.

Le but de cette opération est d'améliorer le rendement thermique du four de galvanisation. Le préchauffage 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). Il facilite l'élimination du flux, et réduit aussi les cendres. Le préchauffage 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 cinq à vingt minutes .

I.4 LES FACTEURS INFLUANT SUR LA QUALITE DE GALVANISATION.

L'obtention d'un bon revêtement dépend de certains facteurs tels que : la qualité de l'acier, la composition chimique du bain, la température du bain de Zinc , la durée d'immersion, la vitesse d'immersion et d'émersion, mode de refroidissement, etc... .

I.4.1 QUALITE DE L'ACIER.

En général les aciers de construction calmés ou semi- calmés au silicium se galvanisent; cependant certains composés des éléments peuvent modifier la réaction Zinc - Fer en particulier le Silicium et le Phosphore.

I.4.1.1 Influence des éléments d'addition dans l'acier .

SANDELIN, [12] a montré l'influence du Silicium sur la croissance des couches intermédiaires lors de la galvanisation.

Il a mis en évidence l'existence d'épaisseurs plus importantes que dans le cas du Fer pur ce qui correspond à une consommation plus importante en Zinc.

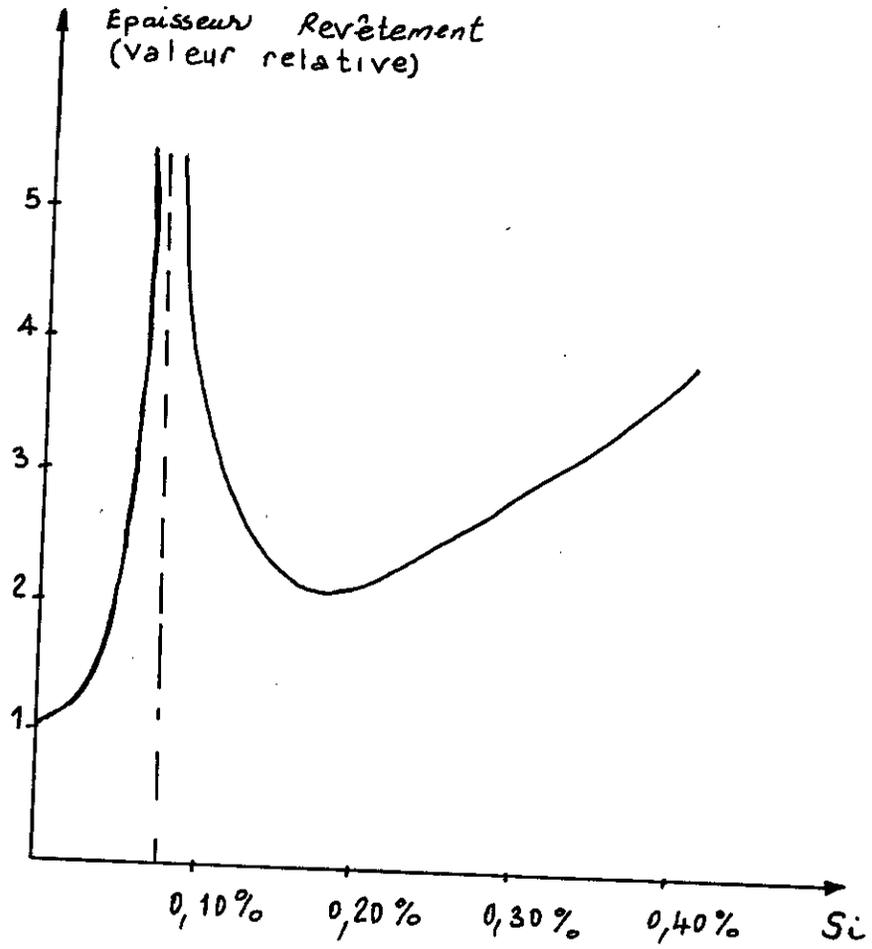
La figure (1) montre qu'il existe un pic à 0.07% de Silicium qui correspond à une épaisseur maximale pour cette concentration. La teneur maximale de Silicium ne donnant pas ce phénomène est estimée à 0.04% .

Ces sur-épaisseurs présentent des inconvénients pour les aciers galvanisés: mauvaise adhérence, mauvaise protection contre la corrosion, aspect grossier, irrégularité de la surface.

De nombreuses études ont montré que l'influence du phosphore est bénéfique par l'amélioration de l'adhérence du revêtement, car la phase Gamma (γ) très fragile tend alors à disparaître.

FERRIER et GALDON [8] ont montré à partir d'analyses faites à la microsonde que le phosphore se concentre dans la phase (δ_p) dont l'aspect est fissuré . De plus, ils ont constaté que la solubilité du phosphore était nulle dans le Zinc, très faible dans la phase Dzeta (ζ) et faible dans Delta (δ_k). Plusieurs chercheurs [13] ont étudié l'effet du phosphore sur la croissance des composés intermétalliques . La figure (2) montre qu'à des concentrations de phosphore qui varient entre 0.08% et 0.1%, on observe un pic analogue à celui de SANDELIN.

En ce qui concerne le Carbone, la morphologie des revêtements Fer -Zinc est peu affectée par le carbone mise à part la phase Gamma (γ) qui apparaît alors sous forme d'une couche irrégulière. MACROVIA et SHORT [13] ont montré que l'adhérence du revêtement augmente en la présence de Carbone.



Fig(1) : "Courbe de Sandelin"

Influence de Silicium sur l'épaisseur
du revêtement

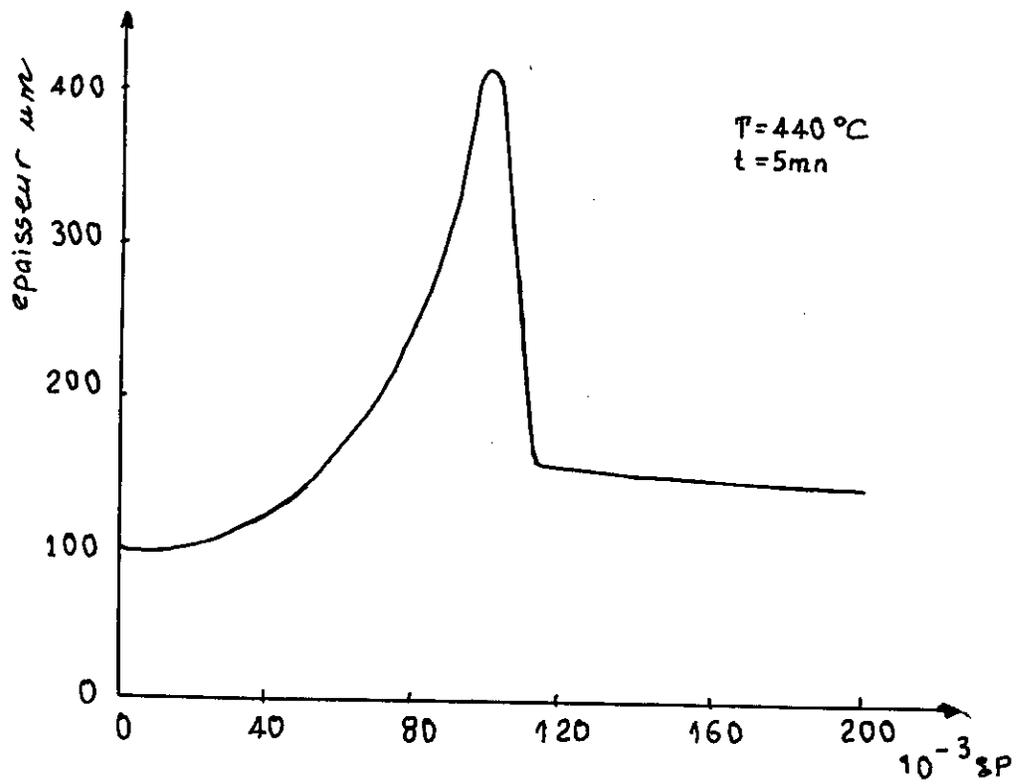


Fig 2: Influence du phosphore sur l'épaisseur des revêtements de galvanisation d'après Pelerin et al [2]

I.4.1.2 Effet conjugué du Silicium et du Phosphore .

Après cette étude sur l'influence de chaque élément pris séparément il serait logique de s'intéresser aux effets conjugués .
L'effet conjugué du Silicium et du Phosphore met en évidence que, pour des teneurs en Phosphore entre 0.008% et 0.035% dans l'acier la cinétique de croissance des couches est accélérée même si la teneur en Silicium est inférieure à 0.04% .

PELERIN [11] définit un critère permettant d'assurer la formation correcte des couches galvanisées à 460°C.

$$\text{Si}\% + 2.5 \text{ P}\% < 90 \cdot 10^{-3} \%$$

I.4.2 COMPOSITION CHIMIQUE DU BAIN DE GALVANISATION.

La norme AFNOR A. 91. 121 (Août 1987) précise que les lingots de Zinc utilisés doivent être conformes à la norme NF A55. 101.
D'autre part, la concentration du Zinc dans le bain doit être supérieure ou égale à 98,5% .

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

I.4.2.1 Les éléments d'additions et leurs influences sur le bain de galvanisation

I.4.2.1.1 Le Nickel.

Le Nickel a un effet très important sur l'épaisseur du revêtement en diminuant cette dernière.

L'ajout du Nickel dans le bain de la galvanisation à chaud élimine ou diminue l'effet du Silicium sur l'épaisseur du revêtement.

Aussi le revêtement obtenu par immersion dans le bain Zn- Ni inclut une nouvelle phase ternaire riche en Nickel entre la phase Dzeta et Eta.

1.4.2.1.1 L'Aluminium.

L'Aluminium, ajouté volontairement au bain de Zinc, permet de diminuer la vitesse d'oxydation superficielle du bain de Zinc par formation d'une très fine pellicule d'alumine.

-Un bain sans Aluminium s'oxyde très vite, ce qui donne un reflet à la surface du bain.

-Il augmente donc de ce fait, la brillance du revêtement galvanisé

-Il n'a pas d'effet sur la réaction Zinc-Fer dans la gamme des teneurs habituelles à 0.01% .

A des teneurs plus importantes de l'ordre de 0.04% d'Al, il a un effet sur la réaction Zinc-Fer des aciers au Silicium.

1.4.2.1.3 Le Plomb .

-Il a un bon pouvoir mouillant sur l'acier, et sur la décantation des mattes; son effet commence de 0.1% à 0.15% .

-Le Plomb n'a pas d'influence sur la réaction de galvanisation Fer-Zinc.

-Il agit sur le fleurage, notamment lorsqu'il est associé à l'Etain 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.

1.4.3 TEMPERATURE DU BAIN DE ZINC .

La température du bain est extrêmement importante car les résultats peuvent être différents si elle n'est pas maintenue constante.

La température utilisée dans l'industrie varie de 445°C à 460°C .

La figure (3) montre que:

-la réaction FER- Zinc formant les couches d'alliages est quasiment linéaire en fonction de la température pour les

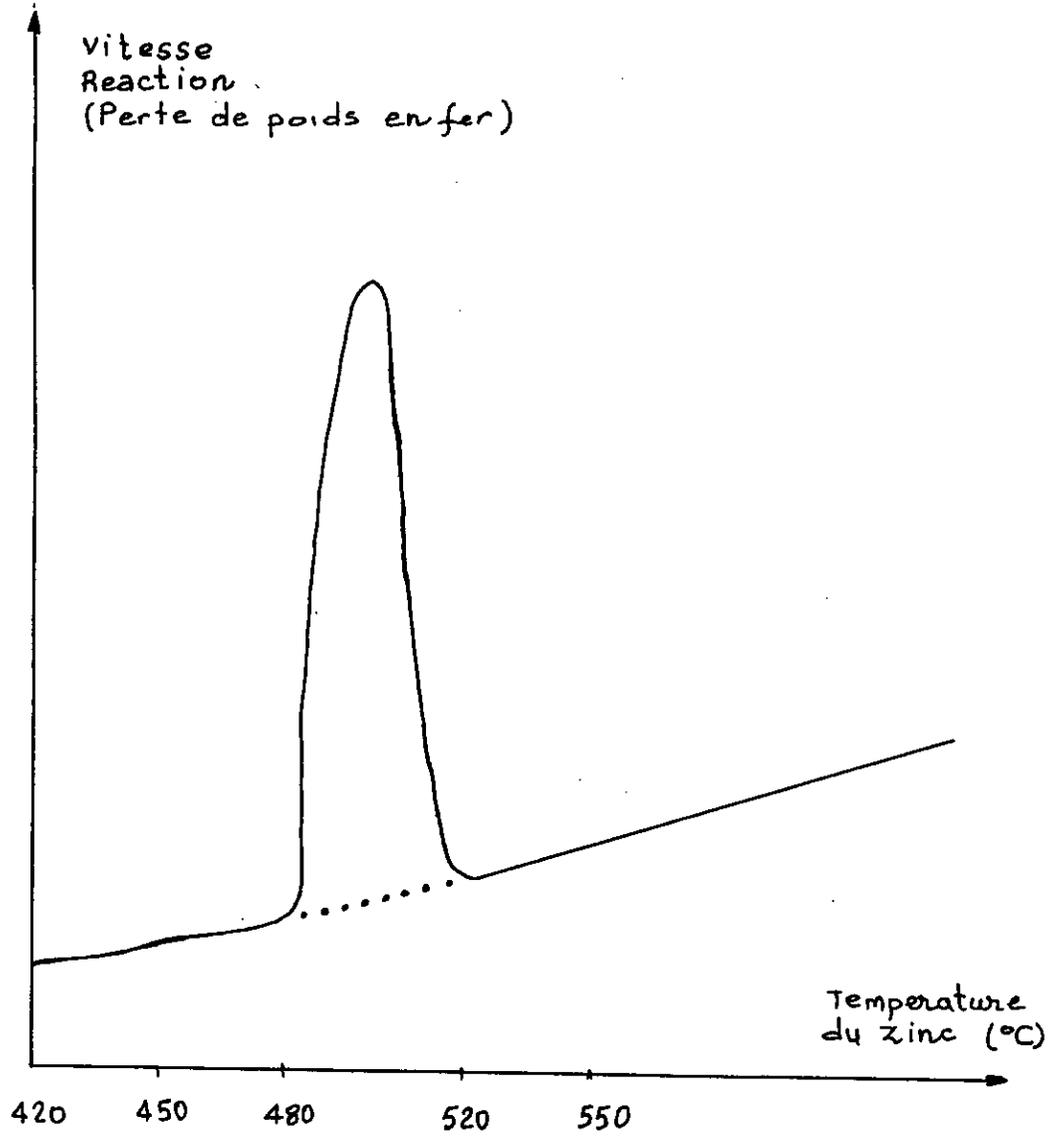


Fig 3 : Influence de la temperature sur la vitesse de réaction Fer - zinc.

intervalles suivants: De 420°C à 480°C, et 520°C et au-de là. Entre 480°C et 520°C, on constate une accélération brutale de l'attaque de l'acier par le Zinc (FIG 3) .

I.4.4 DUREE D'IMMERSION.

Ce facteur a une grande influence sur les résultats obtenus, il est très lié à la composition chimique de l'acier (%Si dans l'acier). (FIG 4).

A une température normale de galvanisation de 460°C dans le bain de Zinc classique, un acier galvanisable (%Si < 0.04%) présente une réaction de galvanisation d'allure parabolique en fonction du temps

I.4.5 VITESSE D'IMMERSION ET D'EMERSION.

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

La vitesse d'émersion 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 Eta (η). L'immersion lente et régulière est recommandée, tandis que la vitesse d'émersion doit être grande. En pratique les vitesses d'émersion sont de l'ordre de 0.5-0.8 à 1.5-2 m/min .

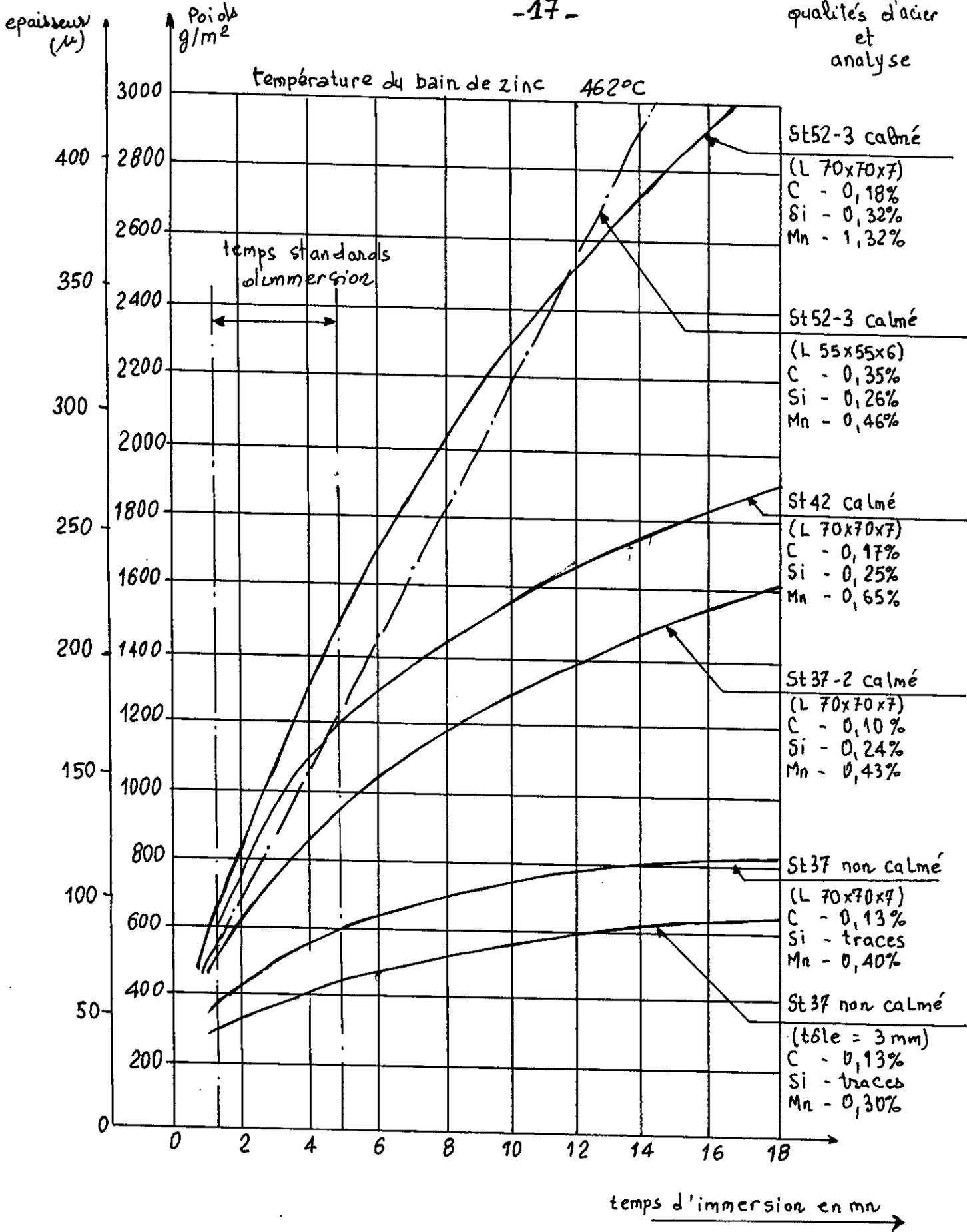
I.4.6 ACTION DU REFROIDISSEMENT.

Le refroidissement en galvanisation à chaud a des effets sur l'aspect du revêtement et sur la teneur en Fer de la couche de Zinc

I.4.6.1 Effet sur l'aspect:

Lors qu'une surface galvanisée refroidit lentement, son aspect varie entre les grisés, conséquence de la diffusion du Fer dans la couche de Zinc et de la teneur en impuretés du Zinc utilisé

qualités d'acier et analyse



(Fig 4): Revêtement en Zinc en fonction du Temps d'immersion pour différentes qualités d'acier

dans le bain.

Les fleurs de grande dimension qui sont en France l'indice d'une belle galvanisation, sont des cristaux d'eutectique.

Ces fleurs sont dues à la présence d'Etain dans le Zinc. A la solidification, les cristaux de Zinc se séparent. Le liquide s'enrichit en Etain, et lorsque la température est abaissée suffisamment, le reste du Zinc se sépare avec l'Etain sous forme d'eutectique Etain-Zinc.

La dimension de ces fleurs dépend du temps de cristallisation.

Plus le refroidissement est lent, plus les fleurs seront grandes, la vitesse de cristallisation du Zinc étant de 100 mm/min.

On voit le rapport direct existant entre les dimensions des fleurs et le gradient thermique des pièces galvanisées. Il semble que la présence de l'Etain favorise la croissance des fleurs, ceci tient peut être au fait que l'on a constaté que les fleurs de plus belle taille sont obtenues à partir de Zincs refondus qui sont plus riches en Etain.

Un Zinc à 99.99% ne donnera aucune fleur sur l'acier qu'il aura revêtu. Une galvanisation sans fleur n'est cependant pas un indice certain de l'emploi de Zinc pur. Pour empêcher la formation des fleurs, il suffit d'empêcher la croissance des cristaux de Zinc entourés de cristaux d'eutectiques, ce qui peut être obtenu par un refroidissement brutal. Il faut cependant, tenir compte du fait que les coefficients de dilatation du Fer et de Zinc sont extrêmement différents, et que cette opération peut être la cause de fissurations microscopiques du revêtement.

- Effet sur la teneur de Fer dans la couche du revêtement.

Lors qu'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).

Lorsqu'une pièce à gradient thermique élevé (un refroidissement lent), et que la température de galvanisation à été assez élevée et la durée d'immersion suffisante, la couche d'alliage peut arriver à la surface du revêtement et constituer ce qu'on appelle des tâches de chaleurs; ce sont des taches grises apparaissant souvent d'une façon irrégulière sur la surface du Zinc .

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.5.1 PROPRIETES PHYSIQUES CHIMIQUES DES ELEMENTS UTILISES DANS

LE BAIN DE GALVANISATION .

I.5.1.1 Zinc.

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

Le Zinc est un métal blanc bleuté. 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/cm
- Température de fusion : 419°C.
- Température d'ébullition : 907°C.
- Résistance à la traction en long : 18 à 22 Kg/mm
- Allongement en long : 22 à 30% .

I.5.1.2 Le Nickel.

Le Nickel est un métal blanc brillant lorsqu'il est fraîchement poli .

Ses principales constantes physiques sont :

- Masse atomique : 59 g.
- Structure cristalline: C.F.C.
- Température de fusion : 1455°C .
- Chaleur de fusion : 74 cal/g.

Dans la pratique, les applications du Nickel sont surtout liées à ses propriétés de résistance à la corrosion dans de nombreux milieux :

-Milieu réducteur (grâce à la protection par un film d'oxyde).
Le Nickel résiste parfaitement aux bases (soude caustique) et bien aux acides non oxydants, mais il est attaqué par l'acide nitrique.

1.5.1.3 L'Aluminium.

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

L'Aluminium est fortement oxydable, mais il se recouvre d'une épaisse pellicule d'oxyde Al_2O_3 , adhérente qui protège le métal.

Il a les caractéristiques suivantes :

- Numéro atomique : 13.
- Masse atomique : 26,97g.
- Point de fusion : 660°C.
- Température d'ébullition : 2500°C.
- Structure cristalline: Cubique à face centre (C.F.C)

1.5.1.4 Le Plomb.

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

Une de ses principales propriétés est sa bonne résistance à la corrosion.

Caractéristiques du Plomb :

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

I.5.2 DIAGRAMMES DES PHASES.

Le système sur lequel nous nous appuyons est essentiellement ternaires : Fe-Zn-Ni . Il implique deux diagrammes binaires (Fe-Zn , Zn-Ni), et un diagramme ternaire Fe-Zn-Ni .

1.5.2.1 DESCRIPTION DE DIAGRAMME BINAIRE FER-ZIN.

Le diagramme d'équilibre Fer-Zinc (KUBACHEWSKI) [10], (FIG 5), permet de distinguer quatre phases intermétalliques de solutions solides terminales (Fer) et (Zinc) à 460°C.

La dureté de est de 70 H.V

- La phase (Dzeta) qui se situe entre 92,6% Zinc et 94,3% Zinc a une structure monoclinique, de dureté 179 H.V

La phase (Delta) est divisée en deux phases de même structure mais de morphologies différentes:

L'une est compacte , l'autre est fissurée de structure hexagonale complexe.

Les limites des domaines sont :

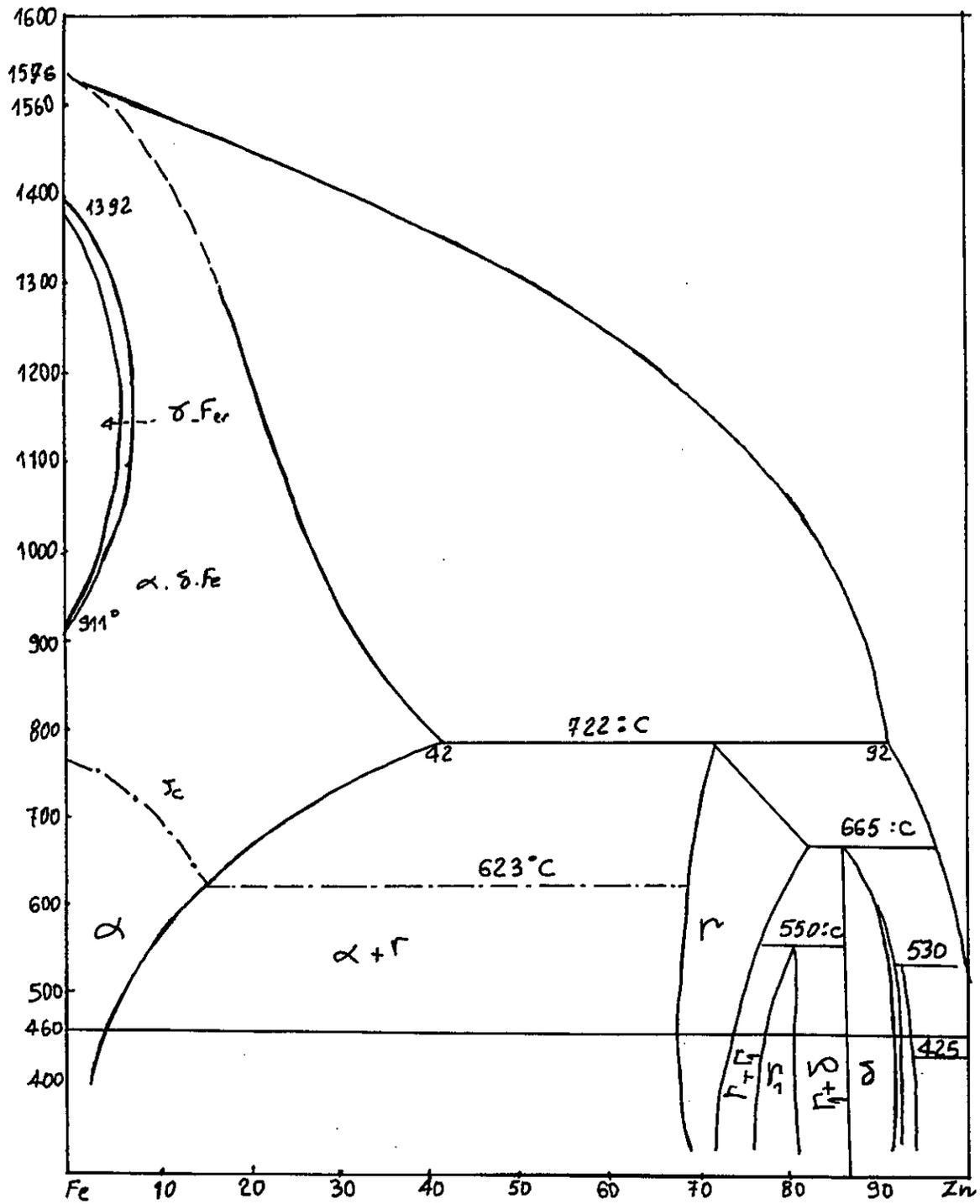
- : 86% Zn , : 90,3% Zn .

La dureté moyenne de cette phase est de 244 H.V .

La phase (Gamma) ou couche d'adhérence contient de 72 à 79% de Zinc. La dureté de cette phase est de 450 H.V .

la solubilité du fer dans le Zinc est 0.21% .

Les paramètres cristallographiques et les formules chimiques des différentes phases sont données dans le tableau suivant:



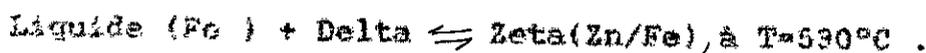
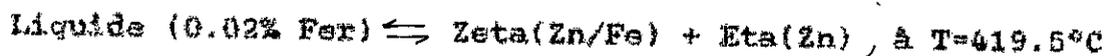
(Fig 5) : Diagramme d'équilibre Fer - Zinc

CT

Tableau (II): Les paramètres cristallographiques et les formules chimiques des différentes phases .

Phases	Formule	Structure	Paramètre de la maille
α	Fe	Cubique	$a = 2.8664 \text{ \AA} .$
γ	Fe ₃ Zn ₁₀	Cubique	$a = 8.982 \text{ \AA} .$
δ	FeZn ₁₀	Hexagonal	$a = b = 12.816 \text{ \AA} , c = 57.35 \text{ \AA} .$
ξ	FeZn ₁₃	monoclinique	$a = 13.424 \text{ \AA} , c = 5.062 \text{ \AA} .$ $b = 7.606 \text{ \AA} , \alpha = 90^\circ , \beta = 127.3^\circ$
η	Zn	Hexagonal	$a = b = 2.663 \text{ \AA} , c = 4.947 \text{ \AA} .$

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



1.5.2.1 Description du diagramme d'équilibre Zinc -Nickel.

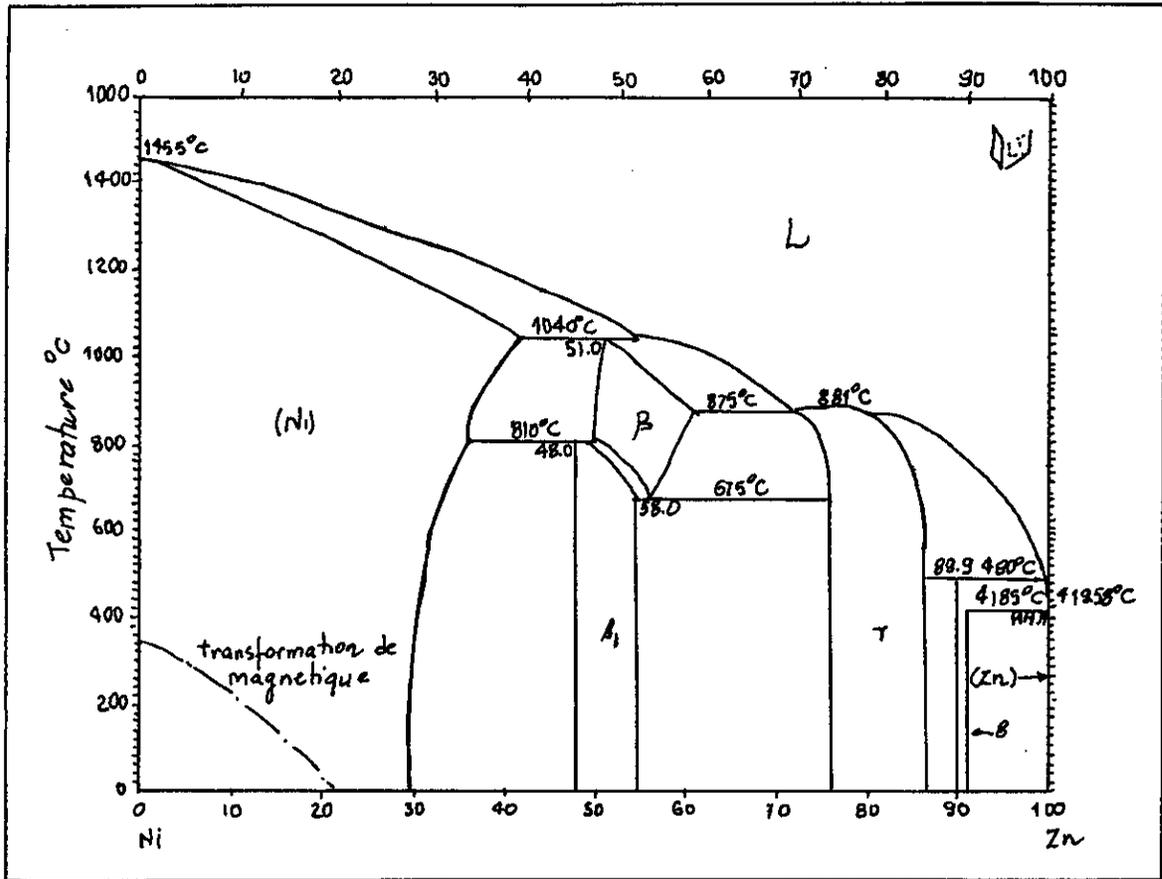
Pour comprendre les réactions possibles entre les différentes phases, il est intéressant de considérer les diagrammes des phases d'équilibre bien que le bain de galvanisation ne peut pas nécessairement être dans l'état d'équilibre.

Le diagramme d'équilibre Zinc-Nickel (FIG 6) est presque similaire au diagramme d'équilibre Zinc -Fer.

Dans les deux systèmes il y a une solubilité très limitée dans le Zinc solide à 400°C seulement 0.003% de Fer et seulement 0.03% de Nickel peut être contenu dans une matrice de Zinc.

Le diagramme d'équilibre Zinc-Nickel, fait apparaître quatre phases intermétalliques entre que les phases terminales.

Le tableau (II) nous montre les différentes phases avec leurs compositions ,et les types de réactions se déroulant lors de la solidification du liquide Zinc- Nickel.



(Fig 6) : Diagramme d'équilibre binaire Zn-Ni. [7]

Le Tableau (II): Les différentes phases avec leur composition et
 type de réactions de solidification Zinc- Nickel.

Phases	Composition atomique % Zn	Les réaction de solidification Zn- Ni
(Ni)	0 à 39.3	Liquide + (Ni) \rightleftharpoons β , à 1040°C Péritectique
β	47.3 à 58.3	$\beta \rightleftharpoons \beta_1 + \gamma$, à 675°C Eutectique 1
β_1	45.3 à 51.8	(Ni) + $\beta \rightleftharpoons \beta_1$, à 810°C Peritectique
γ	47 à 85	
δ	~ 89	
Zn	100	

1.5.2.3 Description de diagramme ternaire Zn-Ni-Fe .

Le diagramme ternaire Zn-Ni-Fe est beaucoup moins connu. Le premier travail important est celui de G.V.RAYNOR en 1957 [8], (FIG 7), qui a mis en évidence l'existence de la phase (Zn/Ni) .

Pour établir les différentes réactions ternaires dans le bain (Zn-Ni-Fe), des études ont été faites par DELAERY et AL [7] en utilisant les différentes méthodes d'analyse. Les résultats obtenus sont :

Liquide + Gamma(Zn/Ni) \rightleftharpoons Delta(Zn/Ni) + Delta(Zn/Fe), à $T^{\circ} < 490^{\circ}\text{C}$.

Liquide + Delta(Zn/Fe) \rightleftharpoons Delta(Zn/Ni) + Dzeta(Zn/Fe), à $T^{\circ} < 530^{\circ}\text{C}$.

Liquide \rightleftharpoons Delta(Zn/Ni) + Dzeta(Zn/Fe) + Eta(Zn), à $T^{\circ} < 418.5^{\circ}\text{C}$.

1.6 LES SOUS PRODUITS DU BAIN DE ZINC.

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

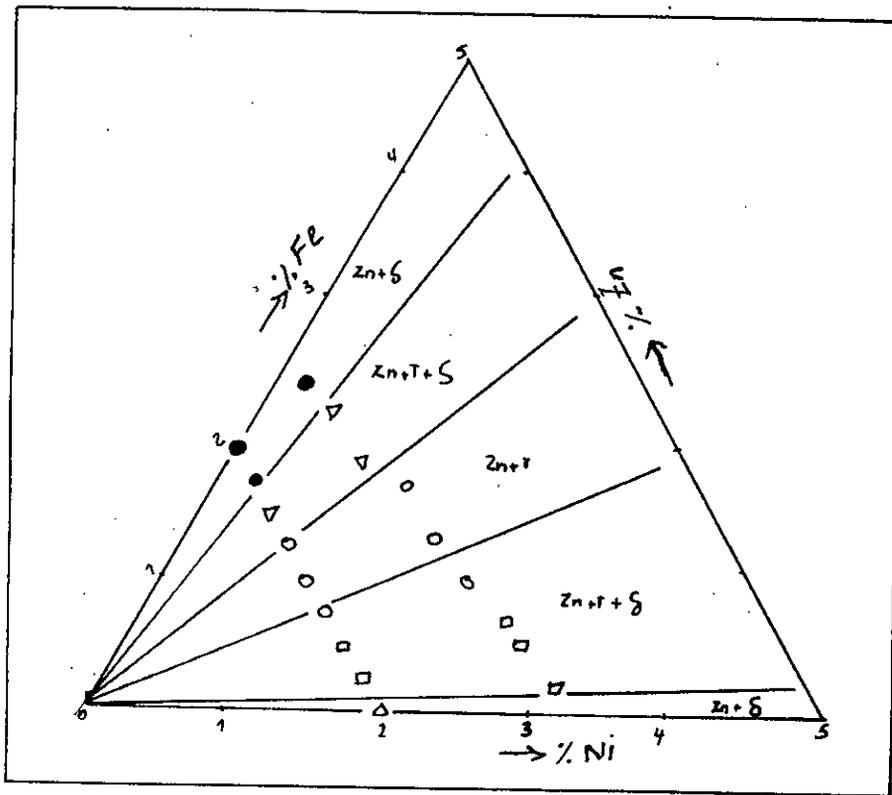
1.6.1 Les cendres.

Il s'agit d'un mélange des trois éléments suivants :

- Oxyde de Zinc provenant de l'oxydation du Zinc par l'air et l'eau contenue dans le flux.
- Résidus de flux (sel brûlé lors de l'immersion des pièces dans le bain du Zinc).
- Zinc métallique : Ce Zinc, sous forme plus ou moins fine, est entraîné avec l'oxyde de Zinc et le sel brûlé lors du spatulage.

La composition des cendres est la suivante:

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



(Fig 7) : Diagramme ternaire Zn - Ni - Fe

02

1.6.2 Les mattes.

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.

Dans la galvanisation traditionnelle 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.

- Rincage 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.

1.6.3 Les mattes flottantes.

Elle sont aussi appelées cendres . Elles sont riches en Fer et en Aluminium. Elles flottent à la surface du bain de galvanisation.

Elle 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.

CHAPITRE « II »

TECHNIQUE EXPERIMENTALES

11.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS.

La première partie de notre travail a été de préparer des échantillons pour la galvanisation ultérieure.

Pour étudier le problème on a utilisé six nuances d'acier dont le pourcentage en Silicium varie de 0.02% à 0,27 % (voir tableau III)

Les dimensions des échantillons utilisés sont les suivantes:

30 x 30 x 4 mm.

Chacune des pièces a été percée afin de la suspendre à l'aide d'un fil de Fer dans le bain de Zinc après avoir subi les opérations de traitement de surface (dégraissage, rinçage, décapage, rinçage, fluxage, préchauffage).

Après avoir galvanisé les différents échantillons préparés dans différents bains de galvanisation, on prend certains d'entre eux pour les étudier micrographiquement après leur avoir fait subir les opérations suivantes :

L'enrobage, le polissage et l'attaque chimique.

11.1.1 Enrobage.

L'échantillon galvanisé est découpé puis enrobé toujours en épaisseur dans une résine à froid.

11.1.2 Polissage.

On a poli les échantillons aux papiers abrasifs (de 180 à 1000) puis on a procédé aux finitions à l'aide de feutres et d'une pâte diamantée.

11.1.3 Attaque chimique.

On a attaqué les échantillons à l'aide du nital à 5% durant cinq secondes.

Cette attaque met en évidence les structures et la limite entre les différentes phases.

Tableau (III): Composition chimique des aciers

Eléments (%)	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Pb	Fe
Aciers (N°)												
N°7	0,02	0,300	0,008	0,008	0,035	0,000	0,014	0,010	0,015	0,137	0,018	99,46
N°9	0,03	0,426	0,009	0,012	0,020	0,031	0,005	0,004	0,007	0,045	0,013	99,41
N°10	0,03	0,520	0,009	0,007	0,022	0,035	0,008	0,007	0,029	0,039	0,017	99,28
N°12	0,08	0,342	0,007	0,008	0,019	0,000	0,018	0,003	0,044	0,089	0,011	99,42
N°3	0,15	0,328	0,010	0,004	0,034	0,071	0,020	0,011	0,047	0,012	0,013	99,80
N°6	0,27	0,532	0,018	0,006	0,034	0,055	0,095	0,019	0,114	0,007	0,021	98,80

11.2 DESCRIPTION DE LA CHAÎNE DE MANIPULATION.

Les différentes étapes de la préparation des échantillons sont schématisées sur la figure (8) .

Le montage est constitué de sept bacs en verre; remplis de différentes solutions pour réaliser le traitement de surface des pièces à galvaniser.

11.2.1 Dégraissage.

Le premier bac est rempli d'une solution que nous avons utilisée pour dégraisser les surfaces de nos échantillons : C'est le PARCO 3030.

Le PARCO 3030: C'est un dégraissant très puissant des métaux ferreux qui permet par immersion l'élimination des matières grasses les plus épaisses. C'est un produit en poudre de couleur blanchâtre composé d'alcalins forts et de tensio-actifs stables, il pénètre et émulsionne rapidement les graisses.

La solution est chauffée à une température de 75°C à l'aide d'une plaque chauffante, la durée de cette opération est de 15 minutes.

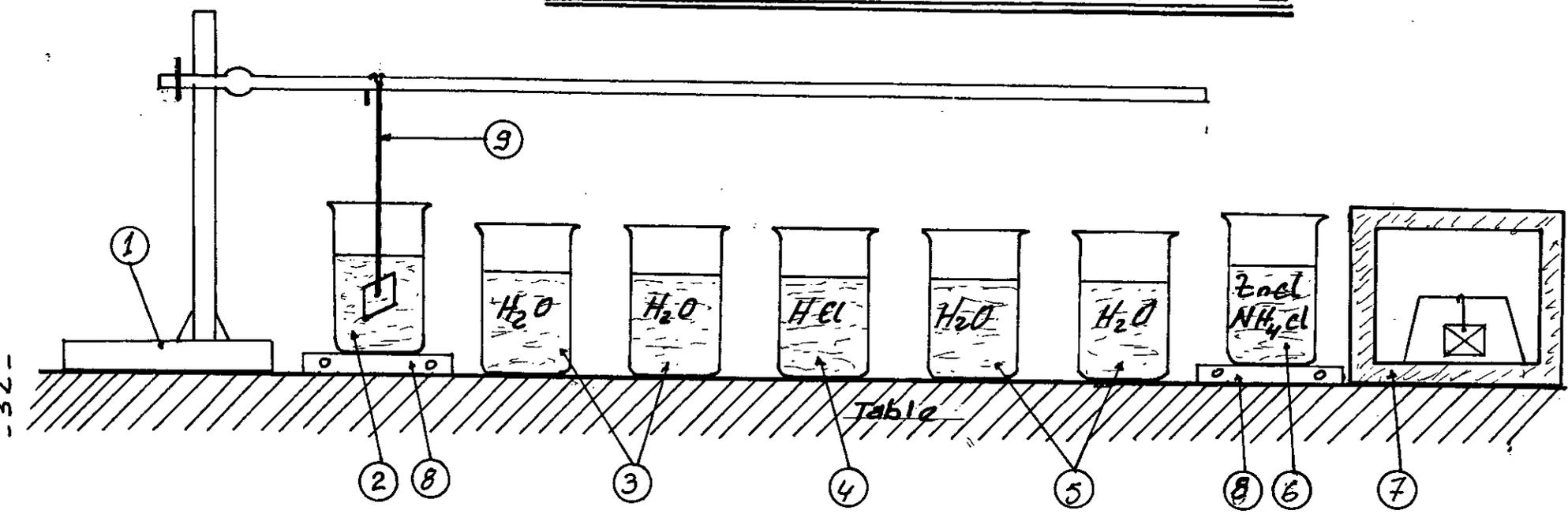
11.2.2 Rincage après dégraissage.

Les deux bacs suivants sont des bacs de rincage contenant de l'eau froide.

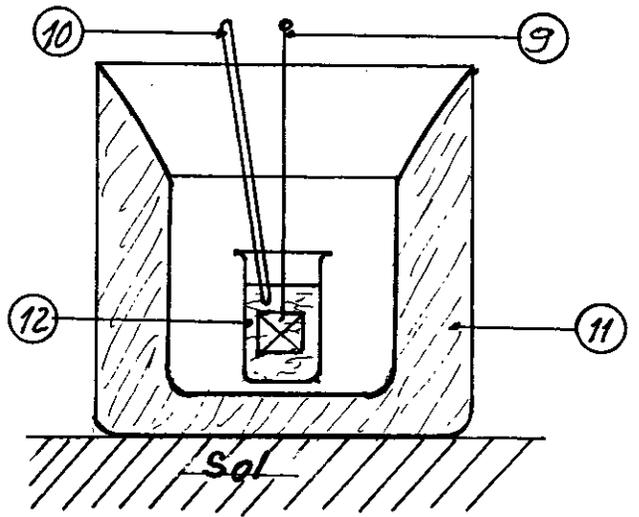
11.2.3 Décapage.

Le quatrième bac est rempli d'acide chlorhydrique HCl dilué à 50% pour le décapage des échantillons, à la température ambiante. Le temps de maintien des échantillons dans l'acide HCl est de trente minutes. On peut remarquer que la durée du décapage dépend de l'état de la surface mais ne dépasse pas trente minutes. Divers produits, appelés inhibiteurs de corrosion, sont ajoutés

SCHEMA DE LA MANIPULATION



- 1- Support.
- 2- Bac de dégraissage.
- 3- Bacs de rinçage froid.
- 4- Bac de décapage.
- 5- Bacs de rinçage à froid.
- 6- Bac de fluxage.
- 7- Four de préchauffage



Four vertical

- 8- Plaque chauffante.
- 9- Fil de fer.
- 10- Tige en silice.
- 11- Four électrique vertical.
- 12- Creuset en Alumina (Bain de zinc).

FIG : B

-32-

-32-

CT

en faibles quantités aux bains de décapage pour améliorer les performances.

Ils s'opposent à l'attaque du métal de base, accélèrent la dissolution des oxydes et évitent le surdécapage.

Nous avons ajouté un millilitre de Clenséol 1220 et 0,312 millilitre de Ferritrol dans un litre de HCl.

II.2.4 Rincage après décapage. -----

Les échantillons décapés sont rincés dans les deux bacs suivants. (Nous avons utilisé l'eau froide).

II.2.5 Fluxage. -----

Le dernier bac correspond au bac de fluxage rempli d'une solution fluxante préparée avec 25% de NH_4Cl et 75% de ZnCl_2 , portée à une température de 70°C .

La durée du fluxage est de cinq minutes.

II.2.6 Préchauffage. -----

La chaîne de préparation se termine par un four de préchauffage maintenu à une température de 90°C , qui sert à sécher les échantillons, et le temps de maintien est de quinze minutes.

II.3 PREPARATION DES BAINS. -----

II.3.1 Mode opératoire. -----

La galvanisation des échantillons a été effectuée dans un bain de Zinc contenu dans un creuset en alumine (Al_2O_3) de deux litres.

On a utilisé un four vertical (Fig:8) dont la température a été maintenue à 460°C , le temps d'immersion est de deux minutes.

Les pièces ont été refroidies à l'air.

Le bain a été homogénéisé à l'aide d'une tige en silice.

II.3.2 Les différents constituants du bain. -----

a) Le Zinc utilisé dans nos expériences était de haute qualité (Zinc 9), qui est livré sous forme de lingots par GHAZAOUAT dont la composition chimique est donnée ci-dessous:

Eléments	Zn min	Pb max	Cd max	Cu max	Cn max	Fe max	La somme d'impureté (max)
%	99,995	0,003	0,003	0,001	0,001	0,002	< 0,005

B) Le Zamak 5 : C'est un alliage Zinc-Aluminium fourni par GHAZAOUAT de composition chimique suivante:

Eléments	Zn	Al	Pb	Ni
%	95.2	4.07	0.008	0.002

C) Le Plomb dont la composition chimique est la suivante :

Eléments	Pb	Sb	Sn	Cu
%	94,895	5	0,05 à 0,1	0,005

D) Le Nickel sous forme de poudre électrolytique.

II.3.3 La composition des bains:

Sachant que le taux de Plomb et d'Aluminium reste constant tout au long de l'étude, nous allons préparer trois bains contenant des taux de Nickel allant de 0,06 % à 0,15 % et un quatrième bain dit de référence de composition normale (sans Nickel).

CT

La composition chimique des différents bains est donnée dans le Tableau IV, ainsi que la manière de disposer les éléments à l'état solide dans le bain avant le chauffage (FIG:9).

Tableau (IV) : Composition chimique des différents bains

avant la galvanisation

Eléments (%)	Ni	Al	Pb	Zn
Bains				
1 ^{er} bain	0,060	0,035	1,000	98,065
2 ^{ème} bain	0,100	"	"	98,025
3 ^{ème} bain	0,150	"	"	97,975
4 ^{ème} bain	0,000	"	"	98,125

Remarque:

L'analyse de la composition du mélange de Zinc est faite au départ et après galvanisation des aciers dans chaque bain.

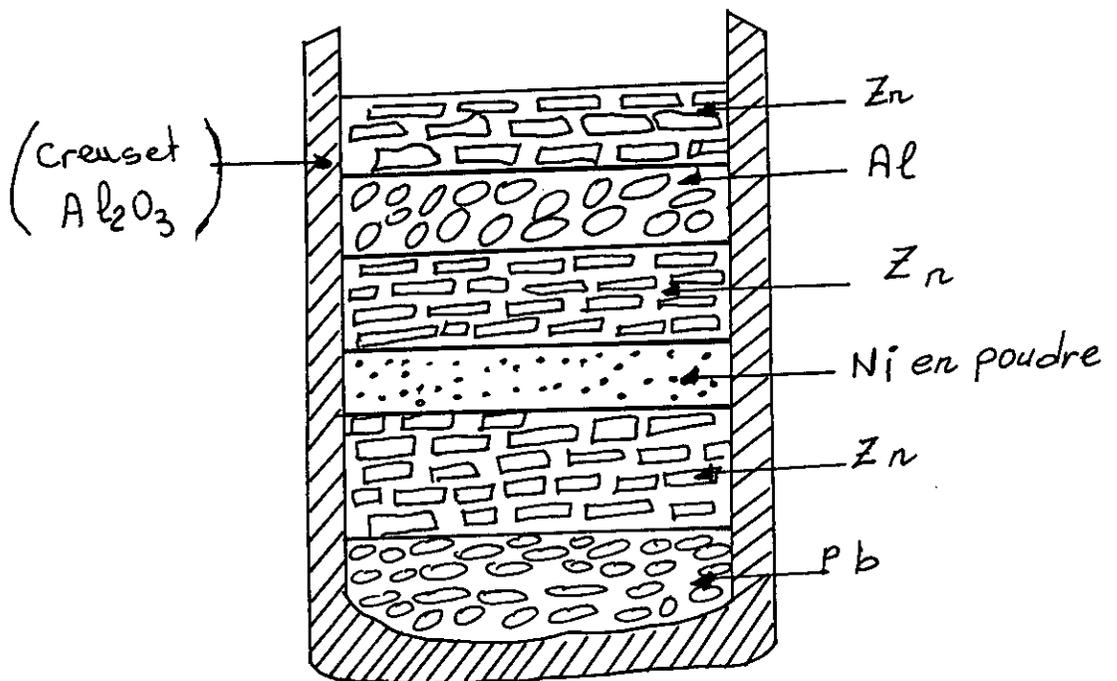
La technique utilisée pour la détermination des différents éléments dans les différents bains est l'absorption atomique à flamme.

Les résultats sont exprimés en pourcentage poids (voir tableau V)

Tableau V : Composition chimique des différents bains après galvanisation

Eléments (%)	Ni	Al	Pb	Zn
Bains				
1 ^{er} bain	0,03	0,02	0,37	91,75
2 ^{ème} bain	0,06	0,01	0,5	91,00
3 ^{ème} bain	0,04	0,02	0,28	94,00
4 ^{ème} bain	0,00	0,027	0,86	95,00

Afin d'assurer une bonne homogénéité du bain après liquéfaction, les différents constituants du bain sont disposés dans le creuset comme le montre la figure (9).



(Fig 9) : La disposition des différents constituants dans la creuset avant le chauffage.

II.4 RAPPELS ET DEFINITIONS.

La qualité de la galvanisation dépend aussi de la composition du bain en plus de la composition de l'acier et des traitements de surface.

- La galvanisation à chaud des tôles d'aciers est définie par la norme Française NF - 36 - 321. Cette norme définit les caractéristiques du revêtement (masse du Zinc par unité de surface, continuité du revêtement, aspect, adhérence, et les méthodes d'essais permettant de les contrôler).

- Deux types de contrôles sont effectués :

a) Les contrôles non destructifs :

- Visuellement on peut avoir des renseignements sur l'aspect de la pièce galvanisée.
- Par la méthode magnétique on peut mesurer l'épaisseur du revêtement, ce qui donne la masse du Zinc par unité de surface.

b) Les contrôles destructifs :

- La méthode de la dissolution chimique nous donne la masse de Zinc par unité de surface.

Par l'essai de sulfate de cuivre on peut avoir une idée sur la continuité du revêtement.

- L'essai d'adhérence.
- L'essai au brouillard salin.

II.4.1 L'aspect.

Le revêtement galvanisé résultant d'une diffusion réciproque Fer - Zinc ne peut être obtenu que s'il y a un étroit contact entre le Fer et le Zinc.

L'aspect du revêtement est contrôlé visuellement à l'oeil nu. La variation de l'aspect d'une partie à une autre ne doit pas être la cause du rejet de la production, elle provient en général du métal de base ou de l'assemblage de profils d'épaisseur différents dans le produit).

II.4.2 Mesure des épaisseurs de la couche du revêtement.

L'épaisseur du revêtement de Zinc détermine la vie utile de celui-ci dans les conditions corrosives.

Il existe deux procédés de mesure de l'épaisseur du revêtement :

II.4.2.1 Méthode de dissolution chimique (différence de poids avant et après galvanisation).

On pèse l'échantillon galvanisé (M), puis on dissout la totalité du revêtement dans une solution appropriée (solution d'acide chlorhydrique HCl de normalité égale à neuf(9), et de chlorure d'antimoine SnCl₃).

Après lavage et séchage, l'échantillon est pesé à nouveau (M').

On mesure la surface totalement galvanisée en mètres carrés.

La masse du revêtement (m) sera exprimée par la différence de deux masses (M et M').

La masse de Zinc par unité de revêtement est égale à :

$$E = \frac{m}{S} \quad \text{d'où}$$

- m: est la différence du poids de l'échantillon en gramme

- S: est la surface de l'échantillon, en mètre carré.

L'épaisseur du revêtement peut être tirée à partir du tableau suivant : (NF.A.91.121).

La masse du revêtement par unité de surface (g/m ²).	100	200	300	400	500	600	700
L'épaisseur en microns	14	29	43	57	71	86	100

II.4.2.2 Méthode magnétique :

On a utilisé le microtest qui est un appareil de mesure de l'épaisseur de revêtement par méthode magnétique.

Le principe de l'appareil est le suivant :

Cette méthode traduit en épaisseur de revêtement, soit la variation de la force d'attraction magnétique, soit la variation du flux magnétique due à l'interposition du métal du revêtement.

On fait passer les échantillons un à un au microtest. On fait cinq mesures sur chaque face de l'échantillon.

Pour la valeur finale on prend la moyenne arithmétique de ces valeurs.

II.4.3 L'essai d'adhérence.

Pour le contrôle d'adhérence du revêtement on peut utiliser deux essais différents : L'essai de quadrillage et l'essai de pliage.

II.4.3.1 Le quadrillage.

Il consiste à tracer en trois endroits différents de la surface galvanisée au moyen d'une pointe à tracer ou d'un outil tranchant à pastille à carbure de tungstène, un quadrillage de 15x15 mm, l'écartement étant de 3 mm et de profondeur telle que le revêtement soit complètement tranché; aucun décollement d'un carré du quadrillage ne doit se produire . On n'a fait l'essai que pour les échantillons galvanisés dans le bain trois.

II.4.3.2 Le pliage.

L'essai de pliage consiste à plier la pièce à un angle de 90°. Si le revêtement se décolle dans la zone pliée (coude), on dit qu'il ya une mauvaise adhérence du revêtement . dans le cas contraire (pas de décollement) on dit qu'on a une

bonne adhérence.

11.4.4 La continuité du revêtement de Zinc .

L'échantillon est soumis à des immersions successives, dans une solution de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), cette solution peut s'obtenir en dissolvant 314g de sel ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau distillée à une température ambiante.

Après immersion le revêtement doit apparaître continu et le métal sous-jacent ne doit pas avoir été mis à nu en aucun point .

L'échantillon est immergé durant une minute, puis lavé et essuyé.

On refait l'essai autant de fois que la couleur de l'échantillon n'a pas viré au rouge.

11.4.5 Essai au brouillard salin.

D'après la norme NFX 41.002, le principe de ce test, est l'attaque corrosive accélérée par un brouillard salin artificiel de composition définie dans des conditions précises de température et de pression.

Les essais peuvent être réalisés dans des appareils spéciaux, enceintes de brouillard salin (Enceinte Kesternich) .

La perte de masse des éprouvettes, la densité des pigures par unité de surface; la surface totale, la composition des échantillons avec des échelles normalisées, nous donnent le degré de corrosion de la pièce .

Nous avons utilisé une solution saline de concentration 5% de NaCl à une pression de 1 ± 0.2 bar et à une température de $35 \pm 2^\circ\text{C}$.

CHAPITRE <<III>>

RESULTATS ET INTERPRETATION

III.1 Aspect.

Après un contrôle à l'oeil nu on a obtenu les résultats suivants:
(Voir tableau III) .

Tableau III - Aspect des revêtements obtenus.

Les différents bains	1er bain	2ème bain	3ème bain	4ème bain
Nuances				
N°3	Blanc brillant	Blanc brillant à grosse fleurs	Blanc brillant à fleurs	Gris
N°6	Blanc non brillant	Blanc à fleurs non brillant	Blanc brillant à fleurs	Gris
N°7	Blanc brillant	Blanc à petites fleurs	Blanc à petites fleurs	Blanc brillant
N°9	Blanc à petites fleurs	Blanc à fleurs grossissantes	Blanc à fleurs grossissantes	Blanc brillant
N°10	Blanc	Blanc brillant	Blanc lisse	Gris
N°12	Blanc à petite fleurs	Blanc non lisse (la couche est irrégulière)	Blanc brillant à fleurs	Gris

Dans le bain N°4 (bain normal), les nuances 3, 6, 10 et 12, ont donné un aspect gris, ce qui est dû à la présence de la couche Fer- Zinc superficielle (couche ξ).

Par contre pour les nuances 9 et 7 on a obtenu un aspect brillant dû à l'existence de la couche η de Zinc pur, (acier galvanisable).

- Dans le bain 2 dans lequel on a ajouté 0,06 % de Nickel on remarque un aspect brillant pour toutes les nuances d'acier, un aspect brillant à fleurs pour les nuances 9 et 12 dû d'une part à la présence d'Etain dans le bain et d'autre part à la cristallisation des cristaux d'eutectique.

- Pour le bain N°3, on a obtenu un aspect brillant à fleurs pour toutes les nuances .

En tenant compte de ces différents résultats on déduit qu'une galvanisation normale (sans ajout de Nickel) d'aciers galvanisables dans des conditions normales est caractérisée par un aspect brillant.

L'existence d'un aspect gris dans les aciers est due au taux de Silicium qui dépasse 0.04% dans les aciers galvanisés dans un bain normal.

Au fur et à mesure qu'on augmente le pourcentage de Nickel dans le bain de galvanisation on constate qu'il y'a un changement d'aspect du gris terne vers le gris brillant.

En outre il y'a apparition d'un aspect à fleurs à différentes dimensions.

III.2 Mesure des épaisseurs de la couche galvanisée.

Après réalisation de l'essai par dissolution chimique et par méthode magnétique on a obtenu les deux tableaux IV et V suivants:

CT

Tableau (IV) : Les épaisseurs (μm) des revêtements après l'essai
de dissolution chimique.

Les épaisseurs (μm)	1er bain	2ème bain	3ème bain	4ème bain
Nuances	(0.06%Ni)	(0.10%Ni)	(0.15%Ni)	(0.00%Ni)
N° 3	90,997	101,150	76,69	110,00
N° 6	65,570	88,180	50,825	120,00
N° 7	77,96	73,78	83,46	65,00
N° 9	50,908	55,311	62,00	63,20
N° 10	77,791	72,00	80,795	75,00
N° 12	95,344	92,160	84,00	130,00

Tableau (V) : Les épaisseurs du revêtement (μm) après la méthode
magnétique.

Les épaisseurs (μm)	1er bain	2ème bain	3ème bain	4ème bain
Nuances	(0.06%Ni)	(0.10%Ni)	(0.15%Ni)	(0.00%Ni)
N° 3	80,39	90,30	70,00	106,00
N° 6	70,74	73,50	60,50	114,73
N° 7	65,34	60,20	80,40	60,95
N° 9	60,50	49,00	70,50	60,70
N° 10	80,67	70,32	69,32	75,55
N° 12	90,73	110,00	80,00	125,90

CT

Vu que la méthode magnétique est une méthode manuelle, il est préférable de prendre en considération le tableau numéro (IV) pour interpréter nos résultats car l'erreur commise est plus faible que celle effectuée dans le cas précédent.

Le graphe (voir Fig 10) qui represent $e = f(\text{Si}\%)$ montre que :

- Pour le 4ème bain : l'épaisseur des nuances 3 et 6 dépasse 100 μm , ce qui est supérieur à la fourchette normale de référence.

La nuance 12 représente le pic de SANDELIN qui montre une épaisseur de 130 μm , par contre les épaisseurs des nuances 7 et 10 ont des valeurs qui varient entre 60 et 80 μm comprises dans la fourchette normale.

L'épaisseur différente à la normale de la nuance 9 est due à la présence du Phosphore dont la teneur est comprise entre 0.008% et 0.035% (Analogue au pic de SANDELIN).

En ajoutant du Nickel dans les bains 1, 2 et 3 on obtient les épaisseurs suivantes:

- Dans le 1er bain : Pour les nuances 3 et 6 on constate une diminution d'épaisseur par rapport aux épaisseurs trouvées dans le 4ème bain.
- le 2ème bain : On remarque aussi une diminution des épaisseurs, sauf dans le cas de la nuance 3 où on a une augmentation d'épaisseur qui est due probablement à une longue durée d'immersion (4 minutes).
- le 3ème bain : Les valeurs des épaisseurs varient dans la fourchette 60 et 85 μm , en outre on a obtenu une diminution d'épaisseur pour toutes les nuances galvanisées.

Ainsi, d'après cet essai on conclut que les aciers à fort taux de Silicium galvanisés dans le bain normal donnent des épaisseurs élevées. On peut donc dire qu'il y'a corrélation entre le taux de Silicium et l'épaisseur du revêtement.

Les résultats obtenus dans le bain normal sont en accord avec les résultats de SANDELIN.

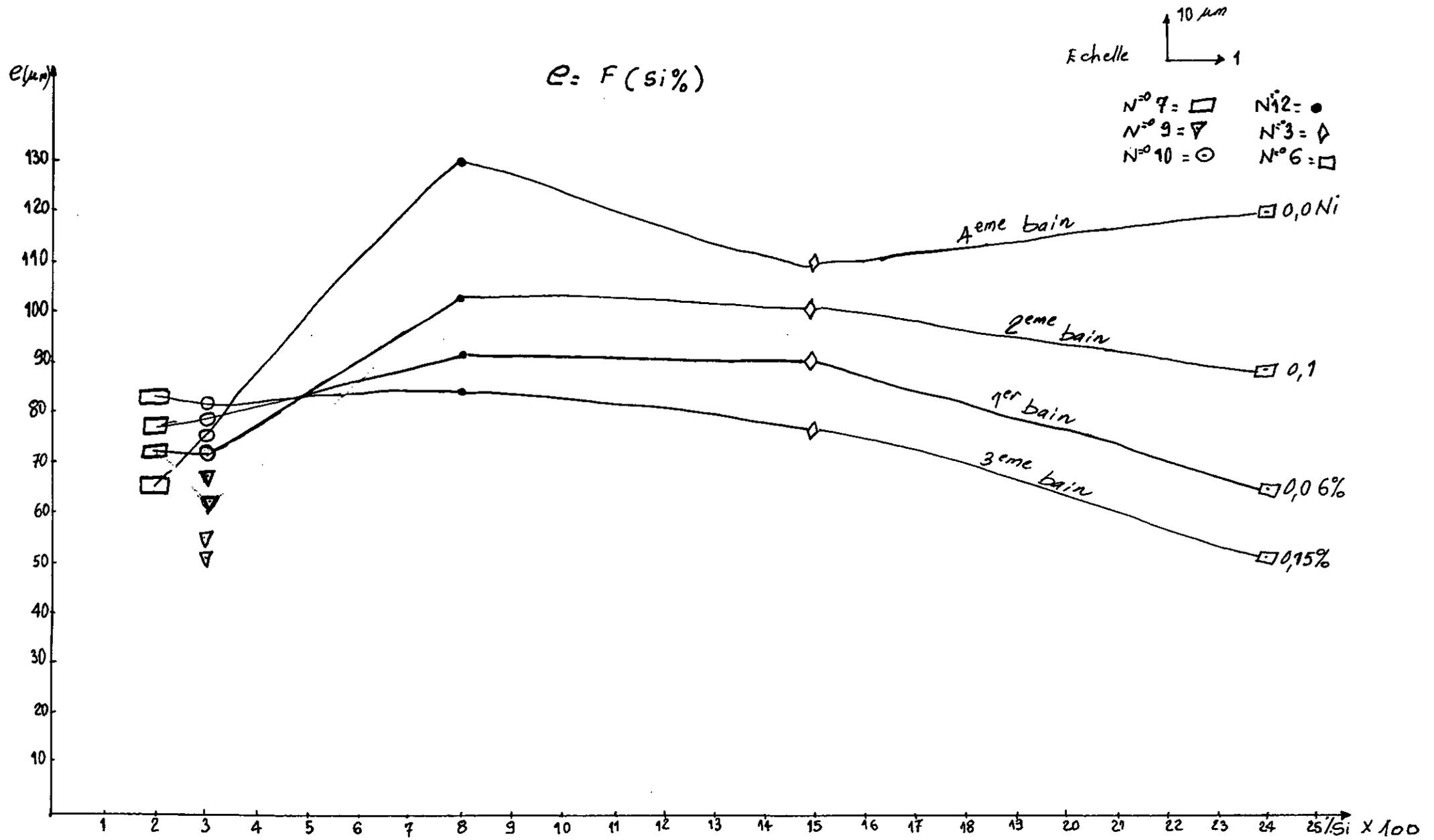


Fig 10. Influence de silicium sur l'épaisseur du revêtement

CT

En ajoutant du Nickel dans le bain de galvanisation on a une diminution progressive de l'épaisseur.

On constate que la présence du Nickel dans le bain élimine l'effet SANDELIN : les épaisseurs sont dans la norme requise (50 - 90).

III.3 L'essai d'adhérence

Les résultats obtenus après quadrillage ont démontré que les revêtements issus du bain N°3 ont une bonne adhérence (pas d'écaillage).

Pour les échantillons qui ont subi l'essai de pliage, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (VI).

Tableau VI : Résultats obtenus après essai de pliage.

Les différents bains	1er bain	2ème bain	3ème bain	4ème bain
Nuances				
N° 3	- Adhérence moyenne fissuration des couches du Zinc	- Bonne adhérence - déchirure des couches de Zn	-Très bonne adhérence -Pas de fissurations	-Mauvaise adhérence -fissuration au niveau de la couche Zn
N° 6	- Mauvaise adhérence - Faible écaillage	- Adhérence moyenne - Plus de fissurations	-Bonne adhérence -Pas de fissurations	-Mauvaise adhérence -Ecaillage des couches
N° 7	- Adhérence moyenne fissuration des couches du Zinc	- Bonne adhérence - Plus de fissurations	-Bonne adhérence	-Bonne adhérence -Fissuration des couches
N° 9	- Bonne adhérence	- Bonne adhérence	-Très bonne adhérence	-Mauvaise adhérence -Ecaillage des couches de Zinc
N° 10	- Adhérence moyenne fissuration des couches du Zinc	- Bonne adhérence	-Très bonne adhérence	-Mauvaise adhérence -Ecaillage des couches de Zinc
N° 12	- Très mauvaise adhérence	- Mauvaise adhérence	-Bonne adhérence	- Très mauvaise adhérence -Ecaillage total des couches de Zn

Avant d'interpréter les résultats obtenus par l'essai d'adhérence, il est nécessaire d'expliquer que cet essai est très intéressant pour notre étude car c'est lui qui nous montre la qualité de la galvanisation.

- Le 4^{ème} bain : Les nuances 3, 6 et 12 ont donné une mauvaise adhérence car la couche de revêtement s'est écaillée complètement après l'essai de pliage, on a constaté aussi des fissurations loin de la zone pliée.

Ceci est dû au pourcentage élevé de Silicium existant dans l'acier. Par contre pour la nuance 7, on a une bonne adhérence car le taux de Silicium est inférieur à 0,04 % . Les nuances 9 et 10 ont une mauvaise adhérence qu'on peut expliquer par l'absence de la couche γ au contact de l'acier.

Cela est dû probablement au refroidissement brutal des aciers lors de la galvanisation, ou à la présence de phosphore qui est dans la fourchette suivante: [0.008- 0,035%] .

- Le 1^{er} bain: On observe une meilleure adhérence pour les nuances 7, 9 et 10, une moyenne adhérence pour la nuance 3 et une mauvaise adhérence pour les nuances 6 et 12.

En comparant les bains 4 et 1 on constate que l'addition de Nickel améliore l'adhérence du revêtement obtenu.

- Le 2^{ème} bain : Toutes les nuances ont une bonne adhérence sauf la nuance 12.

- Le 3^{ème} bain : On n'observe une très bonne adhérence pour toutes les nuances, aucune fissuration, pas d'écaillage.

On peut donc conclure qu'en augmentant le taux de Nickel dans le bain on améliore l'adhérence du revêtement.

Ceci peut s'expliquer par la diminution d'épaisseur du revêtement et à l'apparition d'une nouvelle phase ternaire (Ni-Zn-Fe).

III.4 L'essai de continuité.

Les résultats de l'essai de continuité du revêtement de Zinc sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau (VII) : Les résultats de l'essai de continuité du revêtement de Zinc.

Les différents bains	1 ^{er} bain	2 ^{ème} bain	3 ^{ème} bain	4 ^{ème} bain
Nuances				
N° 3	9 immersions	8 immersions	10 immersions	9 immersions
N° 6	9 "	11 "	7 "	10 "
N° 7	8 "	7 "	8 "	9 "
N° 9	9 "	8 "	8 "	8 "
N° 10	9 "	8 "	7 "	7 "
N° 12	8 "	8 "	11 "	10 "

Tableau VIII : Le nombre d'immersion en fonction de la masse de Zinc par unite de surface (g/m²). (NF.A.91.121).

Masse de Zinc par unité de surface (g/m ²)	Epaisseur approximative correspondante (µm) pour l'éprouvette plane	Nonmbre d'immersion
300	42	4
400	56	5
500	70	6

En se référant au tableau VIII, on peut interpréter nos résultats comme suit:

Théoriquement pour une épaisseur qui dépasse 70 μm il faut un nombre d'immersions plus grand que six pour obtenir une bonne continuité de revêtement. D'après ceci on peut conclure que la continuité de revêtement de nos échantillons est bonne car l'épaisseur de tous ces derniers dépasse 70 μm et le nombre d'immersion est supérieur à six.

On conclut donc que l'état de surface est régulier et on a une bonne continuité du revêtement.

III.5 L'essai au brouillard salin.

Les résultats obtenus concernant l'essai au brouillard salin des pièces galvanisées dans les bains auxquels on a ajouté du Nickel sont les suivants:

- Aucune trace ou piqure n'est remarquée sur les pièces.
- Une très bonne tenue des pièces au brouillard salin .
- Une bonne protection à la corrosion.

En ce qui concerne les aciers galvanisés dans le bain de galvanisation normale après 48 heures de l'essai au brouillard salin, les résultats sont les suivants:

- L'existence de traces ou piqures de corrosion.
- Une mauvaise protection à la corrosion.

On conclut donc que l'ajout de Nickel dans le bain de galvanisation à chaud augmente la résistance à la corrosion de la pièce (La durée de vie de la pièce).

III.6 ETUDE MICROGRAPHIQUE.

REMARQUE:

Lors de polissage on se trouve confronté aux problèmes de planéité causés par la différence de nature entre le substrat (l'acier) et la couche de Zinc ce qui provoque une mauvaise netteté lors qu'on visualise les différentes phases aux forts grossissements au microscope optique.

Dans cette partie nous avons étudié au microscope optique les différents échantillons galvanisés dans les différents bains.

- Le 1^{er} groupe comporte les échantillons galvanisés dans les bains qui contenaient différentes teneurs en Nickel.

- Le 2^{ème} groupe comporte les échantillons galvanisés dans les bains qui ne contenaient pas de Nickel.

On a commencé par l'étude micrographiques du 2^{er} groupe. Les observations micrographiques ont été effectuées sur des coupes polies et attaquées afin d'identifier les phases présentes.

D'après le diagramme Fer-Zinc (FIG:5) on doit normalement observer une structure constituée d'un empilement composés:

On observe le même empilement de couches citées auparavant pour les aciers: 7, 9 et 10, (figure: 11, 12, 13).

Pour les nuances: 12, 3 et 6, nous remarquons un changement de morphologie.

Dans le cas de ces aciers la phase compacte (γ) au contact de l'acier a tendance à ne pas apparaître lors de la galvanisation, ce qui n'est pas le cas dans les aciers 7, 9 et 10 .

Pour les aciers dont la teneur en Silicium est élevée comme les aciers 6 et 3 la phase gamma(γ) n'apparaît pas et on a le même aspect sur toute l'épaisseur du revêtement. En effet on observe les mêmes cristaux (en aiguille).

En conclusion nous pouvons dire que:

Le Silicium diminue le nombre des phases du revêtement et fait disparaître complètement la phase (γ) et donne une structure identique sur toute la couche qui est remplacé par un grand nombre de cristaux en forme d'aiguille perpendiculaires à la surface.

L'étude micrographique des échantillons du 1er groupe a montré que les phases intermétalliques composants le revêtement sont les mêmes pour les différents bains quelque soit la nuance de l'acier. La caractérisation des différentes phases se fait par microdureté ou par diffraction X. Dans notre cas, vu le manque de matériel on n'a pas pu effectuer ces essais.

Le revêtement dans le cas du bain Zinc - Nickel est composé des phases suivantes : δ , ξ , (Ni - Zn - Fe), η , [8].

Nous remarquons que les phases du revêtement dans le cas du bain Zinc- Nickel sont presque similaires à celles obtenues lors de la galvanisation normale éxceptée une nouvelle phase ternaire (Ni - Zn - Fe).

La phase Delta contient 7% à 12% de Fer et la phase Dzeta contient 6% à 7% de Fer, ces deux phases ne contiennent pas de Nickel.[7]

La phase riche en Nickel est une nouvelle phase qui contient la presque totalité de cet élément se trouvant dans le revêtement. La dernière phase du revêtement est la phase (η) Eta qui est du Zinc pur. [8].

G: 250

t= 2 min

Acier N°7

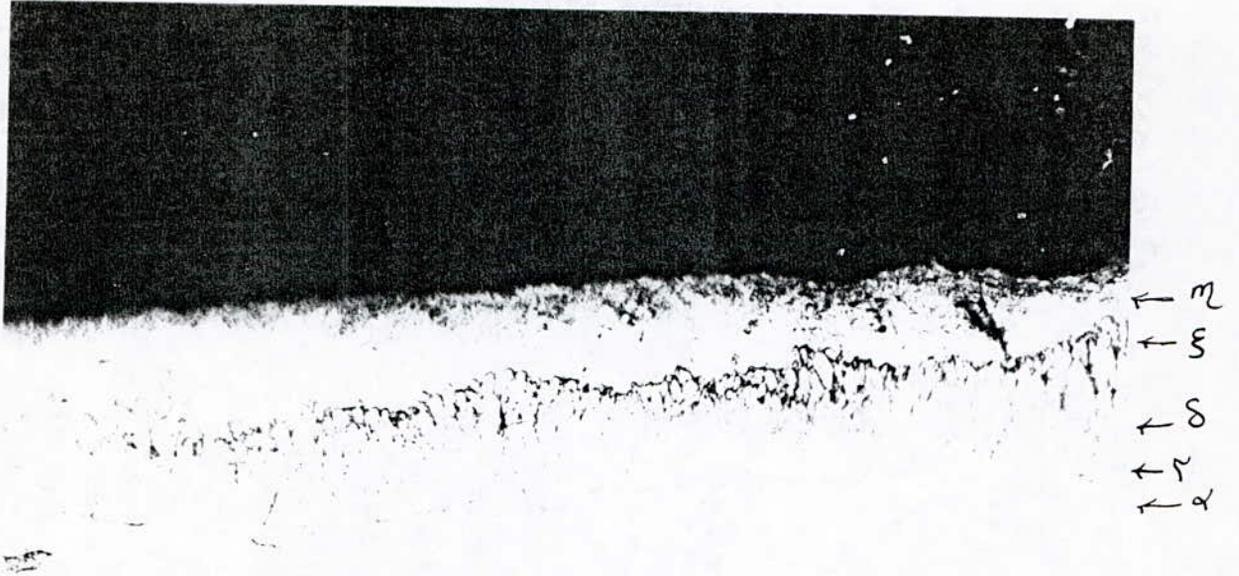
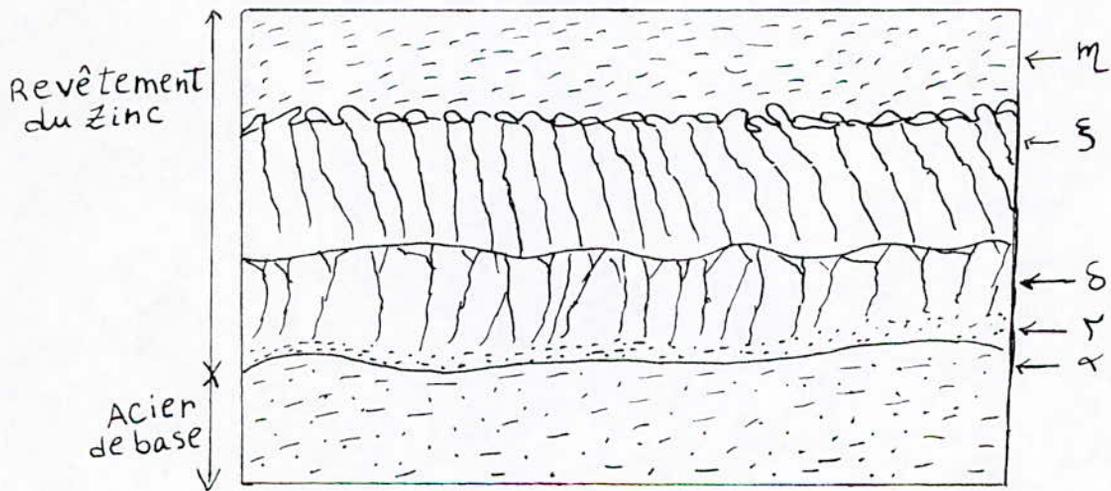


FIG: (11) Le revêtement obtenu dans le bain N°4.

...Caractéristique du revêtement de Zinc...



G : 250

t = 2 min

Acier N°12

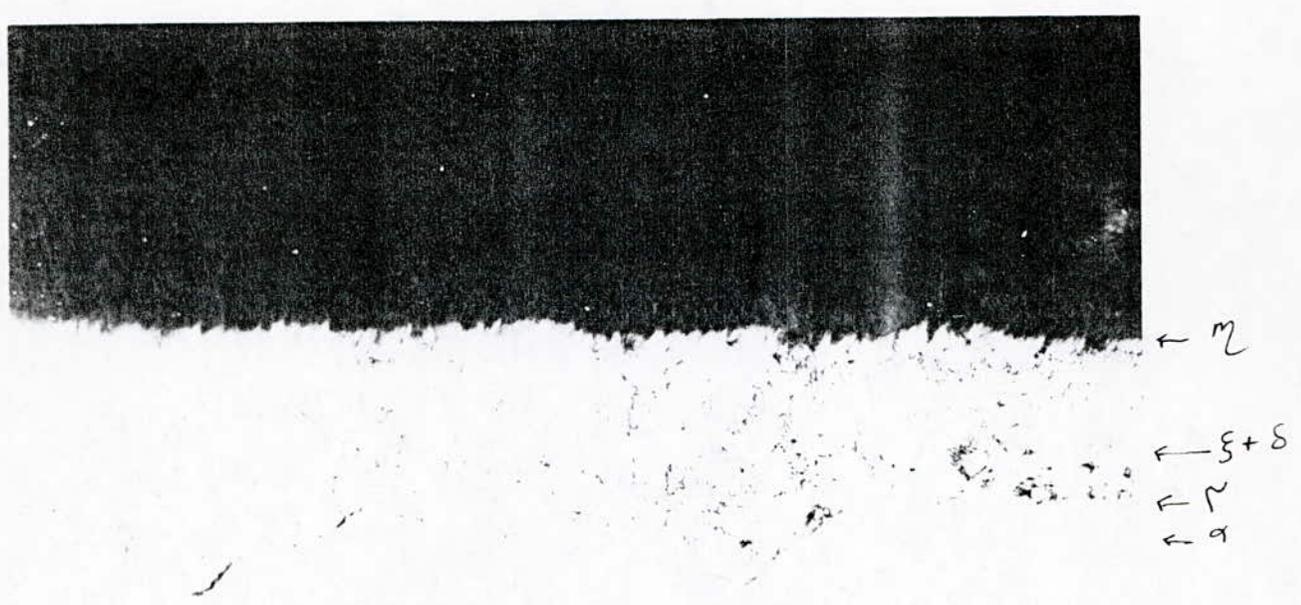


FIG : (12) Le revêtement obtenu dans le bain N°4.

G : 500

t = 2 min

Acier N°6.

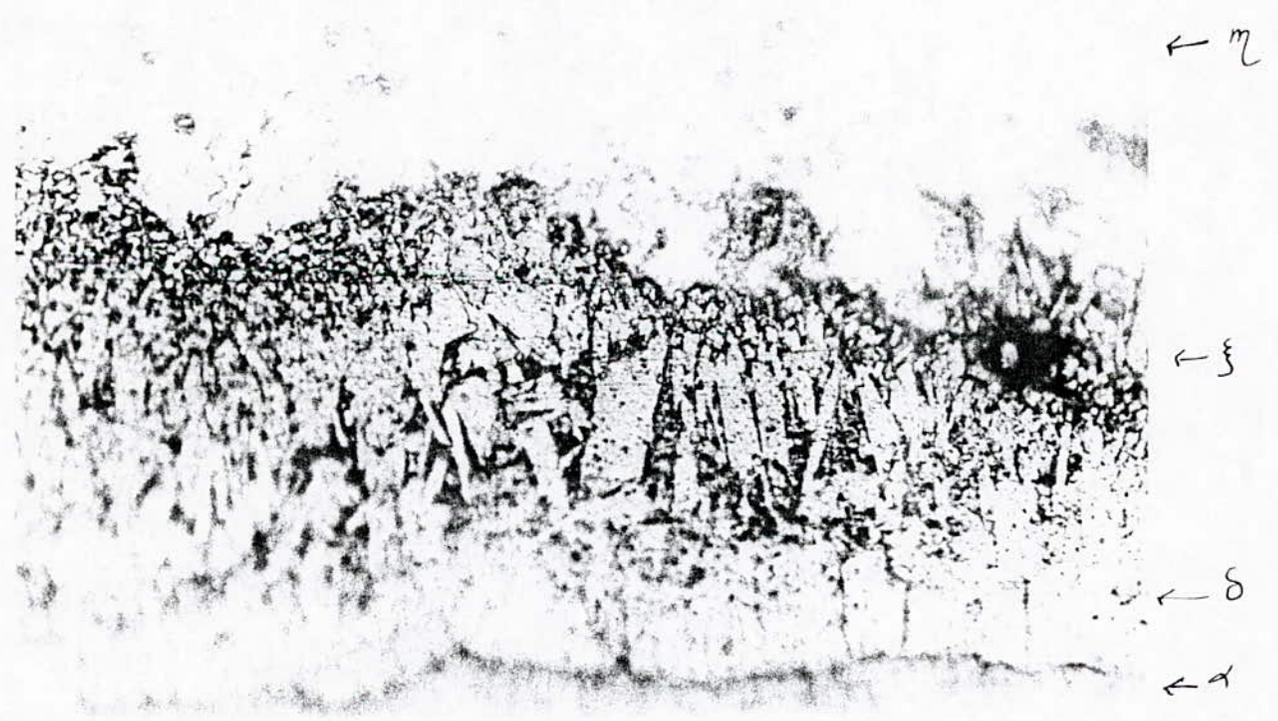


FIG : (13) Le revêtement obtenu dans le bain N°4.

G: 250

t= 2 min

Acier N°7

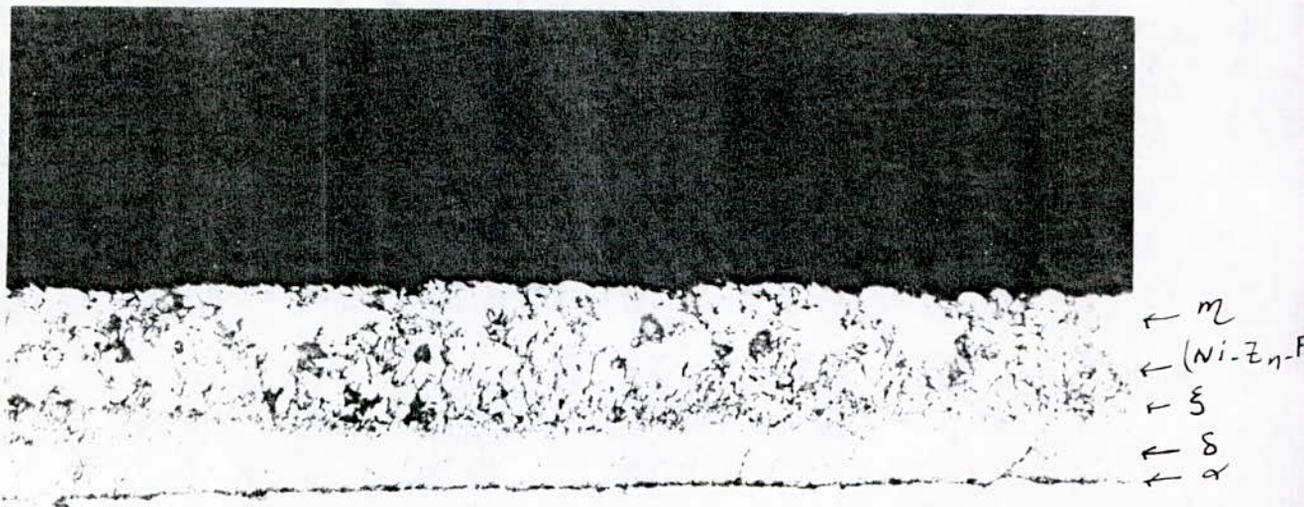
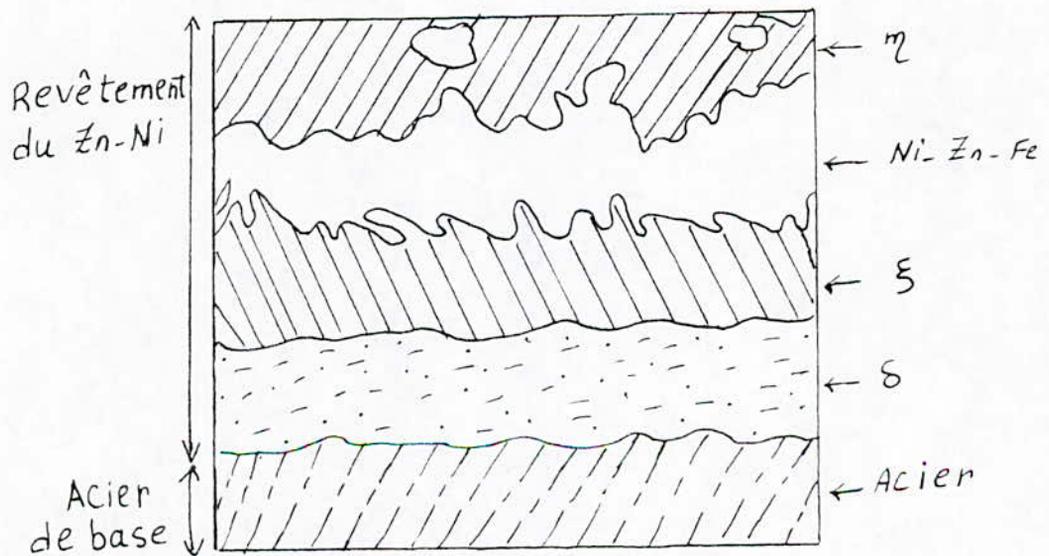


FIG (44) Le revêtement obtenu dans le bain N°3.

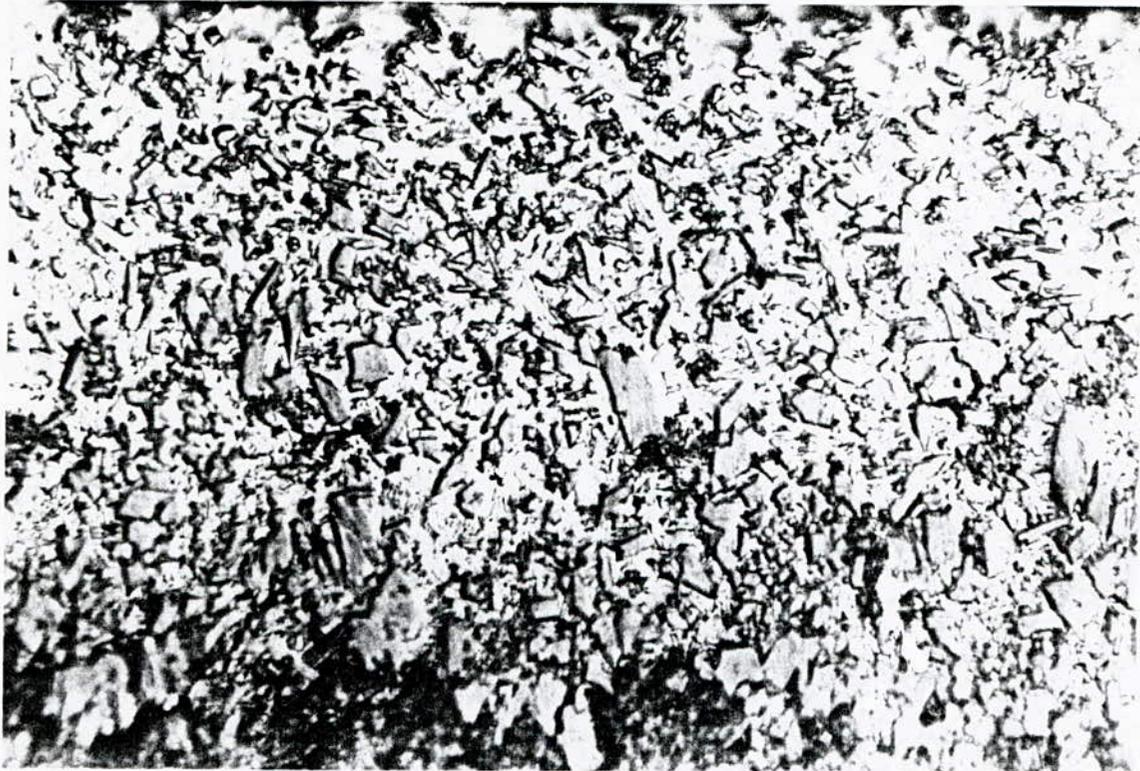
...Caractéristique du revêtement de Zinc-Nickel...



G : 1000

t = 2 min

Acier N°12



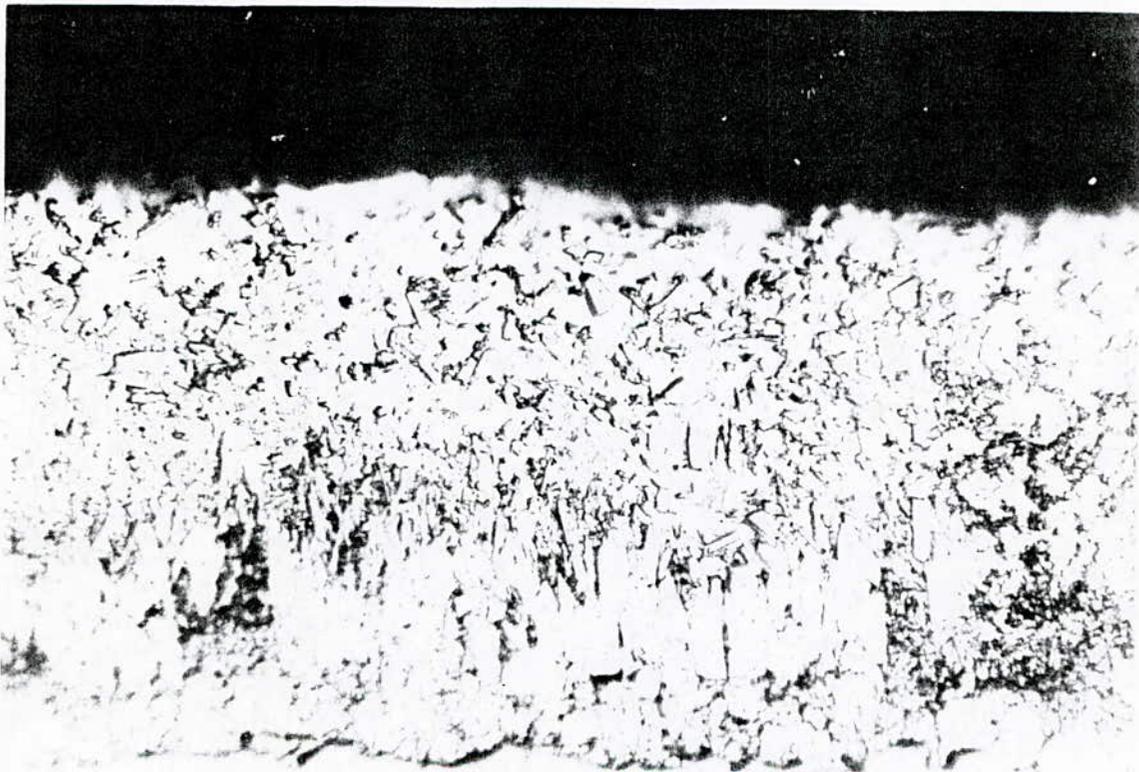
← Ni-Zn-Fe

FIG : (15) Le revêtement d'un acier obtenu dans le bain N°3.

G : 1000

t = 2min

Acier N°12



← α

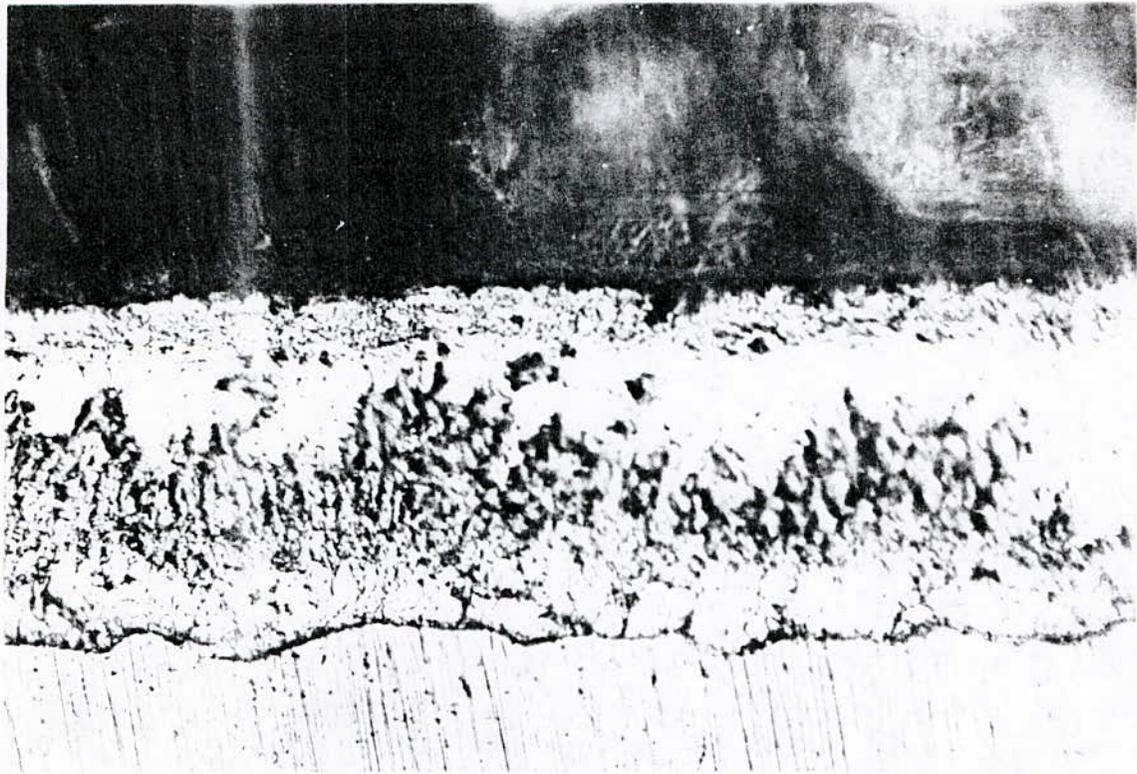
← (Ni-Zn-Fe)

FIG : (16) Le revêtement obtenu dans le bain N°3

G : 250

t = 2 min

Acier N°7.



← η

← Ni-Zr-Fe
+ ξ

← δ

← α

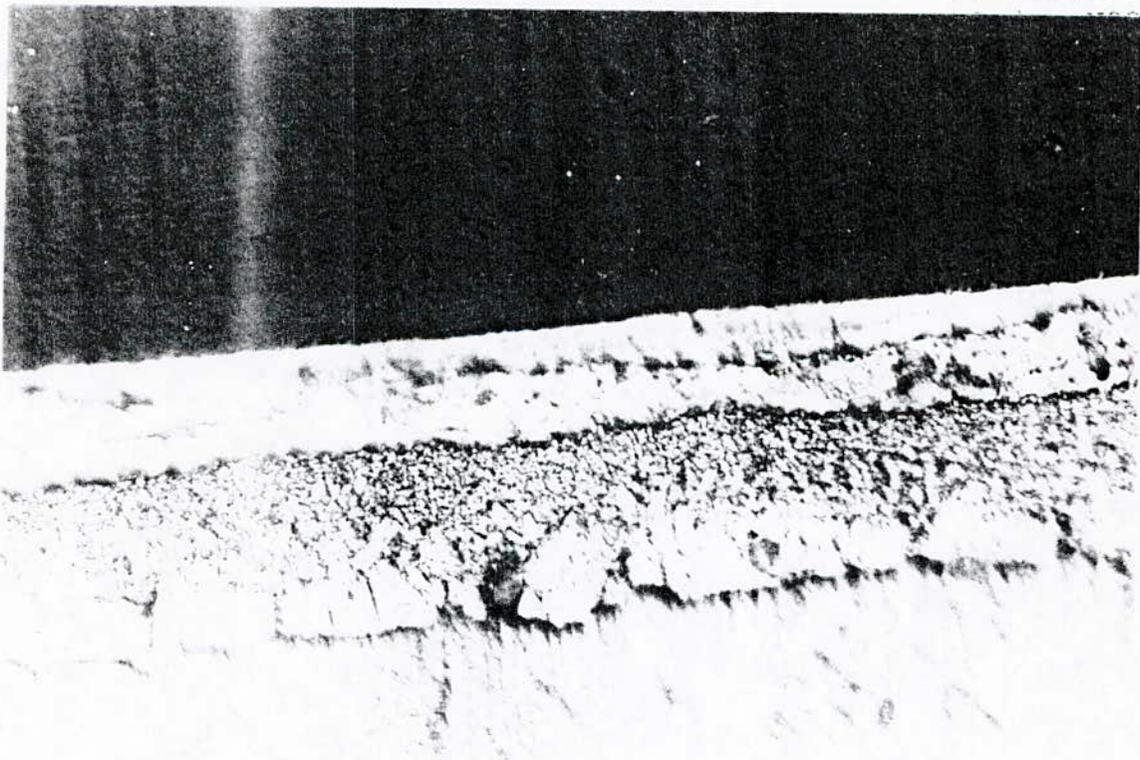
FIG : (17)

Le revêtement obtenu dans le bain N°2.

G : 250

t = 2 min

Acier N°3



← η

← Ni-Zr-Fe
+ ξ

← δ

← α

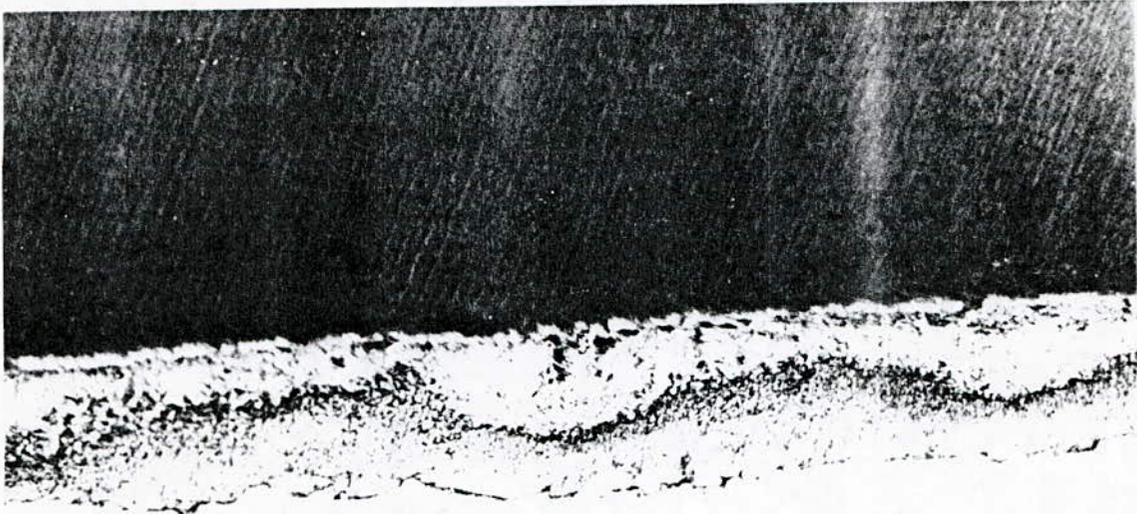
FIG : (18)

Le revêtement obtenu dans le bain N°2.

G : 250

t = 2 min

Acier N°10.



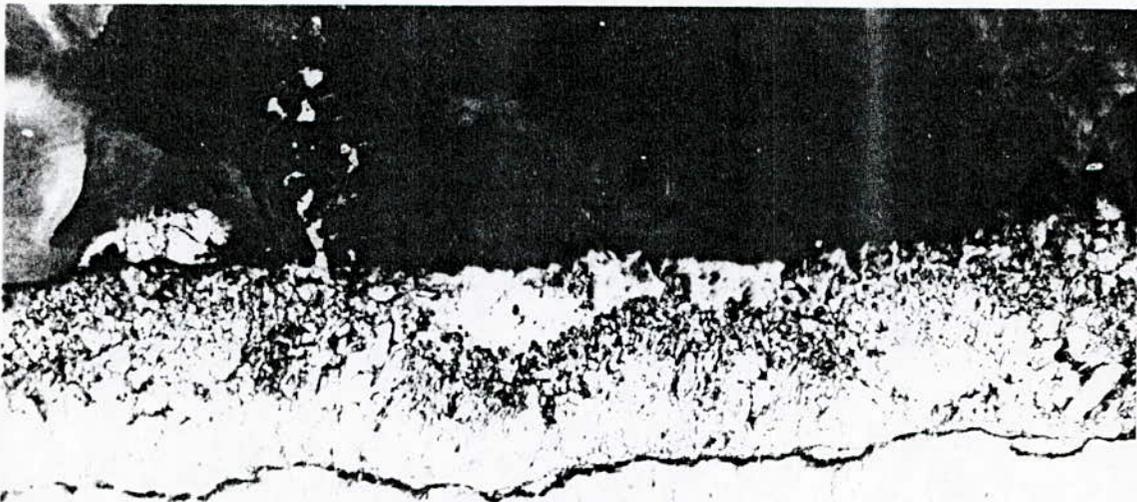
← η
← $Ni-Zn-Fe$
← ξ
← δ
← α

FIG : (19) Le revêtement d'un acier obtenu dans le bain N°3.

G : 250

t = 2min

Acier N°12



← η
← $Ni-Zn-Fe$
← ξ
← δ
← α

FIG : (20) Le revêtement obtenu dans le bain N°3.

G : 250

t = 2 min

Acier N°3



FIG : (21)

Acier de base

G : 250

t = 2 min

Acier N°6.



FIG : (22)

Acier de base.

REMARQUE :

On a constaté que l'unité se trouve confrontée à un problème épineux qui est celui de la source énergétique, ayant une incidence néfaste sur la qualité du produit.

Il serait alors souhaitable de proposer une solution qui est de remplacer le chauffage par gaz par celui à induction; ainsi on arrivera à un produit fini plus performant, et nécessitant un minimum d'énergie. Comme le confirme les travaux de M.J.FRSAST et Coll. (M.M.BRIAND) où ce système réduit de 25% les dépenses énergétiques et l'investissement est de 20% inférieur à celui d'une installation équipée de brûleurs à combustible.

Un autre problème se pose; celui du décapage qui se fait au sein de l'unité par du Hcl qui est très peu disponible, et assez coûteux.

On pourrait le remplacer par du H₂SO₄ qui est assez disponible et très peu coûteux, cependant nécessitant une simple installation permettant un chauffage de l'acide H₂SO₄ à 80°C au maximum, et protégeant au maximum aussi bien le personnel que l'environnement.

C O N C L U S I O N .

Au cours de ce projet, nous nous sommes fixés comme but d'améliorer la qualité du revêtement des aciers galvanisés à chaud par BATIMETAL de ROUIBA ainsi que d'étudier l'effet du Nickel ajouté dans le bain de galvanisation à chaud.

On a utilisé des aciers dont la teneur en Silicium varie de 0.02 à 0.27%Si, et on a fait varier la teneur de Nickel dans le bain de galvanisation de 0.06 à 0.15% .

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que le Silicium a un effet important sur la microstructure et sur l'épaisseur de la couche de Zinc déposée.

On a remarqué également que le Silicium a un effet sur l'écaillage de la couche de revêtement.

L'ajout du Nickel dans le bain de galvanisation a entraîné une amélioration de la qualité du revêtement: bon aspect extérieur, épaisseur dans les normes, bonne adhérence, bonne résistance à la corrosion.

La microstructure du revêtement lors de l'ajout du Nickel dans le bain, est différente de celle obtenue dans le bain de Zinc pur, en effet on remarque l'apparition d'une nouvelle phase.

En augmentant le taux de Nickel dans le bain, on obtient une meilleure qualité des revêtements.

L'étude micrographique a montré que la morphologie des phases dépend de la concentration en Silicium dans le cas de la galvanisation normale.

On peut dire que l'addition de 0,15% de Nickel au bain de Zinc donne une meilleur qualité des revêtements

Il faut préciser que les résultats obtenus dépendent des conditions expérimentales c'est à dire du problème de la régulation de la température du four utilisé, des différentes manipulations

faites et du manque de matériel d'analyse.

Il aurait fallu utiliser un alliage Zinc- Nickel pour réduire les pertes du Nickel et pour pouvoir maintenir le taux de Nickel constant tout au long de la galvanisation.

L'ajout du Nickel dans le bain de galvanisation a entraîné un sous-épaisseur pour les aciers au Phosphore .

L'ajout du Nickel dans le bain de galvanisation augmente la quantité des mattes.

Il serait intéressant de faire l'étude en utilisant un alliage à 0,24% de Ni et de comparer les résultats obtenus avec les nôtres et de déterminer ainsi les pertes en Nickel dans notre étude.

Il est avantageux de suivre l'évolution et la croissance des couches Fer-Zinc en présence du Phosphore, et d'étudier l'effet du Nickel dans le bain de galvanisation à chaud en galvanisant des aciers à un taux de Phosphore élevé, de même qu'une étude de la cinétique à différentes températures.

Par manque de matériel on n'a pas pu faire la caractérisation (microdureté, rayaux.X, microsonde) des différentes phases du revêtement dans le bain dans lequel on a ajouté du Nickel et de distinguer la nouvelle phase ternaire Fe- Zn- Ni, ce qui aurait donné plus de précision à notre travail.

La galvanisation à chaud par addition de Nickel se développe de jour en jour dans la mesure où les industries utilisent différents aciers.

Les recherches dans ce domaine ne font que commencer.

A nous futurs ingénieurs en métallurgie de contribuer au développement de ces recherches...

... B I B L I O G R A P H I E ...

- 1 - Métallurgie générale - J.BENARD.
- 2 - Technique de l'ingénieur : Traitement de surface galvanisation par immersion à chaud, 1534-1.
- 3 - MICHEL BRETEZ -Juillet 1986 : Rôle du Silicium et l'Aluminium dans la réaction Fer - Zinc (application à la galvanisation des aciers). Thèse de Doctorat (France).Lille
- 4 - J.Y.Dauphin : Description thermodynamique du système Fer - Zinc. Mémoires et étude scientifiques "Revue de métallurgie". Juin 1988
- 5 - A.FERRIE : Contribution à la connaissance des phases Fer - Zinc dans le domaine intéressant la galvanisation à chaud. Mem. Et. Sci. Rev. Met. Décembre 1979.
- 6- G.REUMONT, J.FOCT: Morphologie, structure et conditions de formation des mattes des bains de galvanisation contenant du Nickel. Mem. Et. Sci. Rev. Met. Décembre 1989.
- 7- SKENAZI (A.F), ROLLEZ (D) : " Hot-dip galvanizing of semi-Killed steels with the Zinc-Nickel bath", 15 th Int. galvanizing conf. "GE2", Rome 1988.
- 8- BELFRAGE (S), OSTROM (P) : "Hot-dip galvanizing in a Zinc melt containing 0,15 % Nickel", 15 th Int. galvanizing conf. "GE3", Rome 1988.
- 9- J.PELERIN, J.HOFFMANN, V.LEROY : The influence of Silicon and Phosphorus on commercial galvanisation of mild steels. Metall. Helt. 9,35, 1981, seite 870.
- 10- O. KUBASHEWSKI : Iron based binary diagrams, springer verlag, Berlin 1982.
- 11- J.PELERIN : Thèse, Lille 1983 (France).
- 12- R.W.SANDELIN : "Galvanizing characteristics of different types of steels". Wire Et. Wire Prod. 15, Dec. 1940, P.721 - 749.

- 13- J.MACKOWIAK, N.R. SHORP : " Metallurgy of galvanised coatings." International Metal Reviews, n°1,1979.
- 14- RICHARD F.LYNCH : "Hot-dip galvanizing alloys", Journal of Metals. August 1987.
- 15- La documentation dans l'atelier de galvanisation de l'Unité Batimetal Rouiba.
 - a)- Galvanisation à chaud conseils aux utilisateurs.
 - b)- Le Zinc contre la corrosion. "Centre Technique du Zinc".
 - c)- Galva conseil. C.PORCHER "Galvanisation guide pratique".
 - d)- Zinc formation. " La galvanisation à chaud".
 - . La préparation de surface .
 - . Les reactions dans le bain de Zinc .
 - e)- Résistance à la corrosion atmosphérique des alliages de Zinc laminés .
 - f)- Le Zinc .
 - g)- La corrosion de l'acier et la prevention par protection cathodique .
- 16- O.MENCHI , Z.GUERROUMI : Cinétique et morphologie des revêtements galvanisés sur différents types d'aciers .Juin 1988. "Thèses Ing ." E.N.P "
- 17- Le Zinc sa metallurgie ses applications" Centre Technique du Zinc, Paris, Avril 1985.
- 18- Produit sidérurgiques : Conditions d'emploi des produits de protection de la surface de l'acier contre la corrosion. Tome I et II . Centre Technique du Zinc, Paris, Septembre 1974.