

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté du Génie de la Construction

Département de Génie Mécanique



Mémoire de Fin d'Etude

Pour l'obtention du diplôme de Master Académique en Génie Mécanique

Option : Génie Des Matériaux

Thème

ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DES TÔLES D'ACIER EMAILLEÉS

Proposé et dirigé par :

M^{lle} MENDIL.S

M^{me} DJOUAHER.F

Présenté et Réalisé par :

HADJAZI MALIKA

MESSAOUDI HAKIM

Devant le jury d'examen composé de :

M^r AZEM.S

Professeur, UMMTO

Président

M^{me} MOHELLEBI.F

Maitre Assistante A, UMMTO

Examinatrice

2017/2018

Remerciements

On tient en premier à remercier dieu le tout puissant de nos avoir donné le courage et l'aide pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé à l'unité de cuisson de l'entreprise nationale de l'industrie électroménagère ENJEM.

On exprime nos remerciements en particuliers pour notre promotrice M^{elle} MENDJL Qui nous a orientée vers un stage pratique et pour avoir encadré notre travail.

Ses suggestions, sa pédagogie, sa disponibilité et ses précieux conseils nous a été très précieux pour ce travail et se fut pour nous un réel plaisir de travailler avec elle durant la durée de ce travail.

On tient à exprimer notre profonde gratitude et reconnaissance à madame DJOUAHER notre encadreur à l'entreprise nationale de l'industrie électroménagère ENJEM.

On tient à exprimer notre gratitude et reconnaissance aux ingénieurs de bureau d'étude BYZA et MERZOUK.

On veut aussi adresser nos vifs remerciements au membre du jury qui ont accepté d'examiner notre travail.

Que les enseignants de l'université Mouloud Mammeri, en particulier ceux qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de nos remerciements et nos collègues de promotion soit remercié pour leur encouragement et leur sympathie.

On tient à exprimer nos plus vifs remerciements aux ingénieurs de laboratoire SDM (MJYADA et JDJR).

On tient à exprimer nos plus profonds remerciements en particuliers pour notre famille (HADJAZI et MESSAOUDI) qui nous a soutenues moralement et financièrement.

A vous tous, du profond du cœur : Merci

DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL

À MON PÈRE AVEC TOUS MES SENTIMENTS DE RESPECT.

À MA MÈRE QUI A ATTENDU AVEC PATIENCE LES FRUITS DE
SA BONNE ÉDUCATION.

À MES FRÈRES ET SŒUR, TOUS MES AMIS ET TOUS CEUX QUI
ME SONT CHERS.

AINSI QUE TOUS CEUX QUI AURONT L'OCCASION DE LIRE CE
TRAVAIL.

Hakim



Dédicaces

Je dédie ce travail :

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect éternel
et ma considération pour le sacrifice que vous avez consenti
pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour
que vous me portez et j'espère que votre bénédiction m'accompagne
toujours.

À MES CHERS ET ADORABLES FRÈRES, SŒURS ET MES BEAUX FRÈRES

ET MES NEVÉUX KAMEL ET HOCINE

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde
tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine
de bonheur et de succès et que dieu le tout puissant,
vous protège et vous garde.

À MA CHÈRE TENTE TASSADIT.

À mes chers cousins et cousines veuillez trouver dans ce travail l'expression
de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

À MES CHÈRES COPINES, MES AMIS ET MES CAMARADES.

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables
que nous avons passés ensemble.

Veuillez trouver dans ce travail

l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère

MALIKA

Sommaire

Introduction générale.....	1
Première partie : Synthèse bibliographique	
Chapitre I : Généralités sur les Aciers	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Définition	4
I.3.Diagramme d'équilibre Fer-Carbone (Fe-C)	4
I.3.1.Eléments de base.....	6
I.3.2.Constituant du diagramme Fer-Carbone	8
I.4.Caractéristiques fondamentales des aciers	10
I.5.Classification des aciers.....	11
I.5.1.Classification selon leur composition chimique	11
I.5.1.1.Les aciers au carbone d'usage général.....	12
I.5.1.2.Les aciers de traitements thermiques	12
I.5.2.Classification selon leur domaine d'utilisation.....	13
I.5.2.1. Aciers à outils	13
I.5.2.2.Aciers inoxydables	13
I.6.Influence des éléments d'addition	14
I.7.Oxydation des aciers à haute température	15
I.8.Résistance à l'oxydation des aciers	16
 Chapitre II : Emaillage des Aciers	
II.1.Introduction	18
II.2.L'émail	19
II.2.1.Composition de l'émail	19
II.2.2.Fabrication des émaux.....	22
II.2.3.Préparation de la barbotine d'email.....	23
II.3.Emaillage de la tôle d'acier.....	24
II.3.1.Choix de la nuance	25
II.3.2.Traitement de surface	30
II.3.3.Les différents types d'émaux	34
II.3.4.Application sur le métal	37
II.3.5.Séchage.....	38
II.3.6.Cuisson	39
II.4.Emailleries modernes	40
II.4.1.Procédés.....	40
a. Emaillage conventionnel	40
b. Emaillage direct.....	41
c. Emaillage 2C/1C liberty-coat	41
II.4.2.Techniques d'application	42
II.5.Propriété d'emploi.....	44
II.5.1.Adhérence.....	45
II.5.2.Résistance à l'abrasion	45

II.5.3. Résistance aux chocs thermiques	45
II.5.4. Résistance microbienne	46
II.5.5. Résistance à la corrosion	46
II.6. Domaines d'emploi de l'email	47
II.6.1. Emaux spéciaux pour chauffe-eau	47
II.6.2. Emallage dans l'architecture	47
II.6.3. Emallage dans l'électroménager et l'industrie générale	48

Deuxième partie : Caractérisation et techniques expérimentales

Chapitre III : Matériaux d'étude et Techniques Expérimentales

III.1. Matériau d'études	49
III.1.1. Caractéristiques chimiques	50
III.1.2. Caractéristiques mécanique des aciers.....	50
III.2. Technique d'élaboration	51
III.2.1. Préparation de surface des aciers à émailler	51
III.2.2. Procédure d'émallage	52
III.2.3. Préparation des échantillons pour l'observation métallographique	53
III.3. Techniques de caractérisation.....	55
III.3.1. Analyse chimique des aciers utilisés.....	55
III.3.1.1. Technique de spectrométrie par émission optique	55
III.3.2. Mesure de l'épaisseur des couches d'email	55
III.3.2.1. Mesure de l'épaisseur avec Micro-Teste	55
III.3.3. Caractérisation microstructural.....	56
III.3.3.1. Microscopie optique (MO).....	56
III.3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	57
III.3.4. Caractéristique mécanique	60
III.3.4.1. Test d'adhérence	60
III.3.4.1.1. Principe	60
III.3.4.1.2. Procédure experimental du test d'adhérence.....	61
III.3.4.2. Essai de Micro dureté Vickers(HV).....	62

Troisième partie : Résultats et interprétation

Chapitre.IV : Résultats et Discussion

IV.1. Analyse de la composition chimique des toles d'aciers de base.....	63
a- Tôle autonettoyant de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m	63
b- Tôle email blanc et masse de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m	63
IV.2. Analyse par Microscopie Optique (MO)	64
IV.2.1. Analyse des tôles d'aciers de base	64
IV.2.2. Analyse des tôles d'aciers émaillées.....	64
IV.3. Mesure d'épaisseur de la couche d'email	67

IV.3.1. Avec la réglette du Microscope Optique	67
IV.3.2. Avec le Micro-test.....	69
IV.4. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)	69
IV.4.1. Email de couverte.....	69
IV.4.2. Email de masse.....	72
IV.4.3. Email d'autonettoyant	74
IV.5. Caractéristique mécanique	76
IV.5.1. Essai de micro dureté	76
IV.5.2. Teste d'adhérence	77
 Conclusion et perspectives	 78

Listes des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Diagramme d'équilibre fer-carbone	5
I.2	Transformation allotropique de fer	7
I.3	Structure cristalline de la ferrite (Réseau cubique centré)	8
I.4	Structure cristalline de l'austénite (réseau C F C)	9
I.5	Influence des éléments gammagène et alphagène sur le diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-C (Fe ₃ C)	11
II.1	Micrographie d'un acier émaillé	19
II.2	Composition de base des émaux	20
II.3	Différentes couches d'émaillage	24
II.4	Dénomination des aciers LAF	25
II.5	Micrographies optiques montrant les coups d'ongle en surface et en coupe	26
II.6	Mécanisme d'émaillage au cours de la cuisson et refroidissement	27
II.7	Réaction de liaison entre l'email et l'acier	29
II.8	Test de perméation à l'hydrogène	30
II.9	Pourcentage de Ni dans le bain	33
II.10	Changement d'adhérence en fonction de Ni	34
II.11	Coulure d'email	38
II.12	Brulage d'email	38
II.13	Bulles dans l'email	39
III.1	Tronçonneuse automatique	53
III.2	Polisseuse mécanique	53
III.3	Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique	54
III.4	Spectrométrie par émission optique	55
III.5	Micro-test	56
III.6	Microscopie Optique (MO)	57

III.7	Microscopie électronique à balayage MEB	58
III.8	Les différentes émissions produites lors de l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.	58
III.9	Schéma du Microscope Electronique à Balayage	59
III.10	Test d'adhérence de l'email ; essai de choc	61
III.11	Microduromètre	62
IV.1	Micrographies optique des tôles d'aciers de base. (a) acier autonettoyant(b) acier de masse et blanc.	64
IV.2	Micrographies optique des tôles d'aciers émaillées. (a) autonettoyant(b) masse et (c) blanc	65
IV.3	Mécanisme d'émaillage au cours de la cuisson et refroidissement	66
IV.4	Mesure d'épaisseur des trois micrographies optiques. (a) email autonettoyant, (b) email de masse et (c) email blanc.	68
IV.5	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillé en couverte	69
IV.6	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés des bulles d'hydrogène dans l'email couvert.	70
IV.7	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle émaillée en couverte montrant l'interface acier/email	71
IV.8	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillé en masse.	72
IV.9	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés des bulles d'hydrogène dans l'email masse	73
IV.10	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle émaillée en masse montrant l'interface acier/email	73
IV.11	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillé en autonettoyant	74
IV.12	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de l'email autonettoyant montrant les bulles d'hydrogène	75
IV.13	Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de l'email autonettoyant. Montrant les ramifications à l'interface acier/email.	75
IV.14.	Micrographies optiques montrent les empreintes de micro dureté HV sur les échantillons émaillés. (a) email masse et (b) email de couvert	76
IV.15	Empreintes de teste d'adhérence réalisé après l'impact	77

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.5	Caractéristiques du fer	6
I.2	Caractéristique de carbone	7
I.3	Classification des aciers selon leur composition chimique	12
I.4	composition chimiques des aciers alliés	13
I.5	Les classes d'aciers à outil	13
II.1	Composition chimique des tôles d'aciers laminés à froid	25
II.2	Formules de l'émail masse et couverte	35
III.1	Dimensions nominales selon la norme	49
III.2	Composition chimique en%(Max)	50
III.3	Caractéristique mécanique des aciers	50
III.4	La hauteur h en fonction d'épaisseur de la tôle	61

Historique de l'ENIEM :

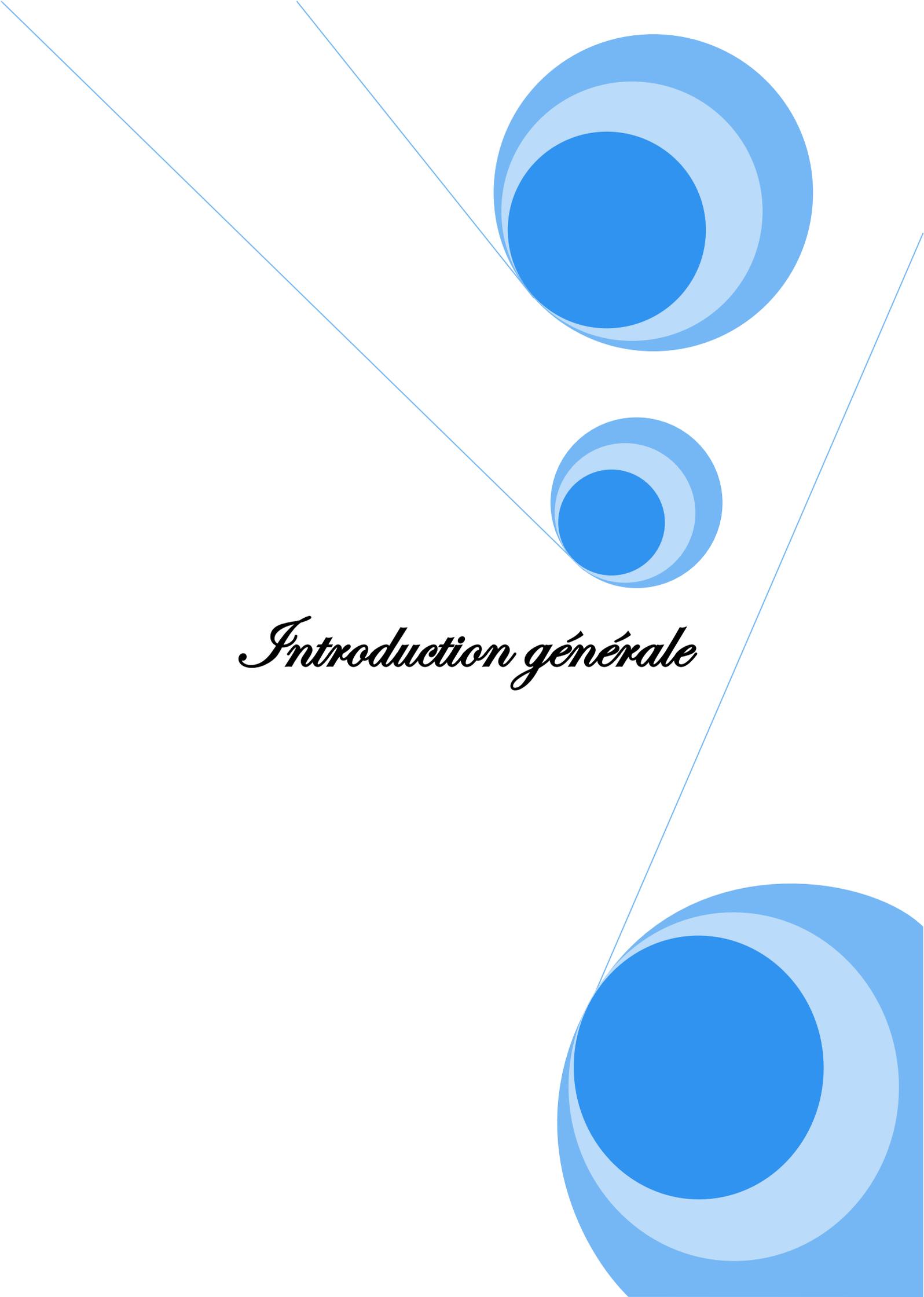
L'entreprise nationale de l'industrie électroménagère (ENIEM), est une entreprise de droit algérien constituée le 21 mars 1978.

C'est une entreprise publique issue de SONELEC. Elle est chargée de la production et de la commercialisation des produits électroménagers. Elle est devenue une société par action (S.P.A) le 08 octobre 1989. Les actions sont détenues à 100% par l'Etat.

Par ailleurs, l'ENEM a mis en place un système de management environnemental selon la référentiel « ISO 14001/2004 ».

Situation géographique de L'ENIEM :

L'ENIEM est implantée dans la zone industrielle d'Oued-Aissi, Elle se situe sur la route reliant la ville de Tizi-Ouzou et commune de Tizi-rached, Elle s'étale sur une superficie de 55 hectares et elle se relève administrativement de la commune de Tizi-Rached.

The background features a white page with three large, overlapping blue circles of varying sizes. Each circle is composed of three concentric layers: a dark blue inner circle, a light blue middle ring, and a medium blue outer ring. Two thin, light blue lines intersect at the top left, forming a V-shape that frames the top two circles. The text 'Introduction générale' is centered in a black, italicized serif font.

Introduction générale

Introduction Générale

Depuis plusieurs années, l'homme était toujours à la recherche de matériaux de qualité, d'un aspect décoratif (aspect présentable vis à vis de la touche, visuel,...etc.) et résistants à la corrosion ; d'où le traitement de surface métallique. Les traitements et revêtements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique, fatigue de surface), la résistance au frottement et à l'usure, pouvoir couvrant, l'adhérence, résistance aux chocs [1] sans oublier la couleur et l'aspect esthétique [2].

Parmi ces revêtements de surface, le revêtement par émaillage sur des tôles d'aciers. Le principe consiste à déposer sur une surface d'acier de qualité adéquate et préalablement préparée une ou plusieurs couches d'email. Par définition, l'email est un mélange de matières non organiques naturelles de la famille des verres. Il est composé des éléments réfractaires, des fondants et des agents d'adhérence, qui constitue à leur tour des opacifiants et divers oxydes métalliques. Ces derniers sont responsables de la coloration de l'email.

L'opération d'émaillage comprend généralement plusieurs étapes, préparation de la surface et préparation de la barbotine d'email, application de l'email sur la surface, séchage et enfin cuisson à haute température qui engendre la création des liaisons chimiques entre l'email et son support ce qui favorise l'adhérence.

Aujourd'hui, l'opération d'émaillage sur acier est devenue un procédé de haute technologie nécessitant l'utilisation de produits de base très sophistiqué associé à des moyens de mise en œuvre moderne et très développé. L'acier émaillé est donc un matériau répondant aux critères de la modernité : longévité, esthétique et hygiène [3].

Dans ce mémoire nous avons réalisé une étude et une caractérisation microstructurale et mécanique d'un acier émaillé initialement élaboré par la technique d'émaillage électrostatique. Le principe consiste à projeter la poudre d'email sur une tôle d'acier décarburée, préalablement préparée et nettoyée, et par effet électrostatique, l'email arrive à se déposer sur la surface de la tôle de l'acier qui va s'adhérer après cuisson à haute température. Pour cela, notre manuscrit est structuré comme suit :

Introduction Générale

Première partie: Synthèse bibliographique qui contient deux chapitre dans :

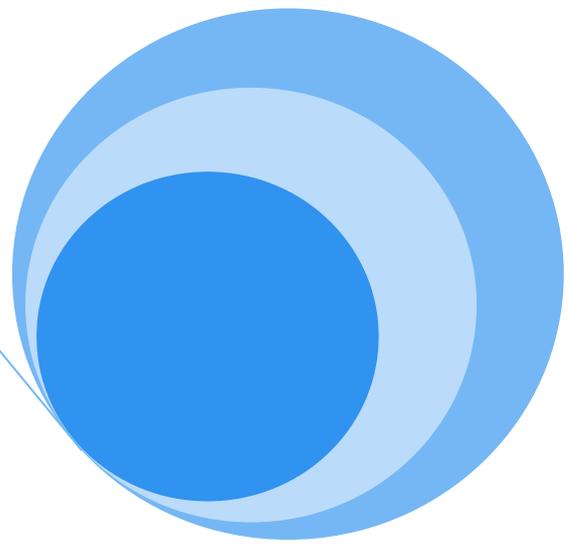
Le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les aciers, leurs caractéristiques fondamentales et leurs classifications puis l'influence des éléments d'addition sur leurs structures.

Le deuxième chapitre, consiste à décrire le processus d'émaillage dans lequel on a défini les différents types d'émaux et leurs compositions ainsi que les différents procédés d'émaillage (conventionnel et direct), ainsi que leur domaine d'utilisations.

Dans la deuxième partie, nous décrivons les différentes techniques de caractérisations utilisées telles que ; la Microscopie Optique (MO), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un point de vu microstructurale, et des essais de dureté et d'adhérence concernant la caractérisation mécanique.

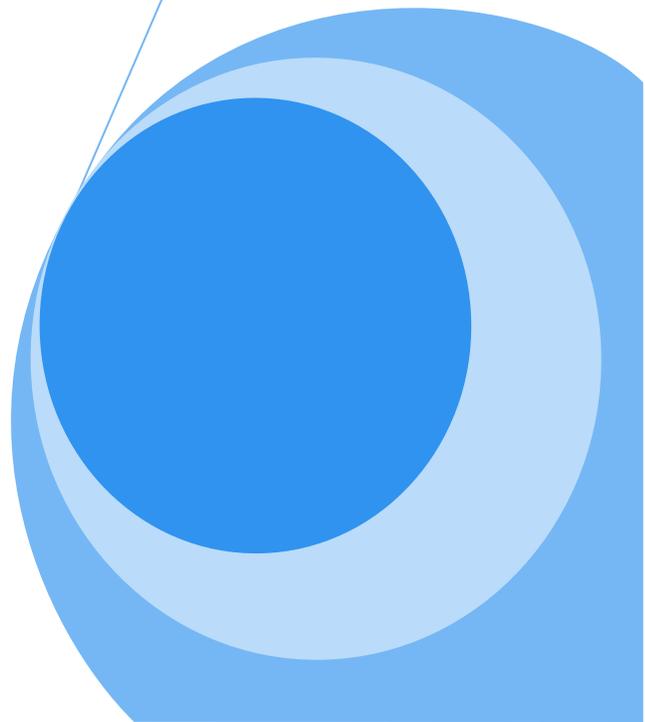
Le troisième partie, concerne la dernière partie de ce mémoire qui regroupe les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Ce travail se termine par une conclusion générale dans laquelle nous avons résumé les points essentiels de notre travail ainsi que par des perspectives envisagées.



Première Partie

Synthèse Bibliographique



Chapitre I : Généralités sur les aciers

I.1. Introduction

Pendant un long temps, L'acier jouait un rôle majeur dans notre vie quotidienne. Son intérêt et sa demande le qualifie pour qu'il soit à l'origine de toutes les révolutions scientifiques et industrielles.

L'acier a opéré sa révolution technologique pour être aujourd'hui présent dans presque tous les secteurs de l'activité économique. Plusieurs facteurs expliquent cette importance : sur le plan mécanique, les aciers ont un fort module d'élasticité et une forte limite élastique, et à cause de leurs meilleures propriétés aussi physicochimiques que mécaniques qu'ils possèdent, ils se prêtent facilement à une production en masse. L'acier demeure le seul matériau capable tout à la fois de soutenir des efforts et des charges considérables, de conserver ses vertus à haute et basse température et de résister à la corrosion. On peut modifier également leurs propriétés en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et on parle des aciers alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements mécaniques prenant en surface ou à cœur de la matière ; on parle alors des aciers traités [4].

Donc la connaissance de la structure et du comportement des aciers au cours de leur utilisation reste impérative.

Dans tous les cas, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes. Les principaux secteurs d'utilisation de l'acier sont :

- ✚ Les bâtiments (44%),
- ✚ La construction des machines et appareillages (22%),
- ✚ L'automobile (19%)
- ✚ Les emballages (4%). Ses usages sont presque illimités.

I.2. Définition

L'acier est un alliage de fer contenant moins de 2% de carbone, comme le définit le diagramme d'équilibre Fer-Carbone **figure I.1**. Il peut être répertorié selon cette teneur en carbone qui fixe son niveau de dureté maximale à l'état trempé. Un acier de haute teneur en carbone sera utilisé pour ça grande dureté alors qu'un acier de teneur plus faible est moins dur et plus malléable.

Il contient généralement de petites quantités d'autres éléments que le fer et le carbone, incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration.

On peut également y ajouter des quantités plus importantes d'éléments d'alliage ; il est considéré alors comme un acier allié **[5]**.

I.3. Diagramme d'équilibre Fer-Carbone (Fe-C)

Il est probable que l'alliage binaire du fer et du carbone soit le plus important de tous les systèmes d'alliages. Les aciers et les fontes, matériaux structuraux essentiels dans toute société technologiquement avancée, sont essentiellement des alliages fer-carbone. La présence section est axée sur l'étude du diagramme d'équilibre de ce système et sur la formation de plusieurs microstructures possibles **[6]**.

La **figure I.1** représente les différentes températures importantes pour l'acier et la fonte. Il représente la composition des phases et la structure des alliages dont la concentration du fer et du carbone varie.

I.3.1. Eléments de base

Le diagramme d'équilibre se compose des éléments suivants :

a. Le fer

Le fer existe sous trois variétés allotropiques, il existe sous la forme de fer alpha, gamma et delta de structures cristallines : CC et CFC. Il est doté des caractéristiques suivantes :

Tableau.I.1. Caractéristiques du fer

Nombre atomique	Masse atomique (g/mole)	Rayon atomique (Å)	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)
26	55.85	1.27 (dans le réseau CFC)	7.8	1539

- À des basses températures jusqu'à 912°C, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC) : On l'appelle alors Fer α . Le Fer α ne dissout pratiquement pas le carbone : 0.02%C au maximum à 723°C, moins de 0.01%C à 300°C.
- À des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394°C le réseau cristallin est du type cubique à faces centrées (CFC) : on l'appelle Fer γ . Le fer γ dissout facilement le carbone : 0.8%C à 723°C, 2.14%C à 1147°C.
- Au-dessus de 1394°C et jusqu'au point de fusion à 1538°C, le fer retrouve la structure cubique centrée du Fer α : On l'appelle alors Fer δ . Il dissout un peu mieux le carbone que le Fer α (0.07%C au maximum à 1493°C).
- Jusqu'à 768°C point de Curie, le fer est ferromagnétique, au-delà il devient paramagnétique. Le caractère ferromagnétique se dit d'une substance qui peut prendre une forte aimantation.

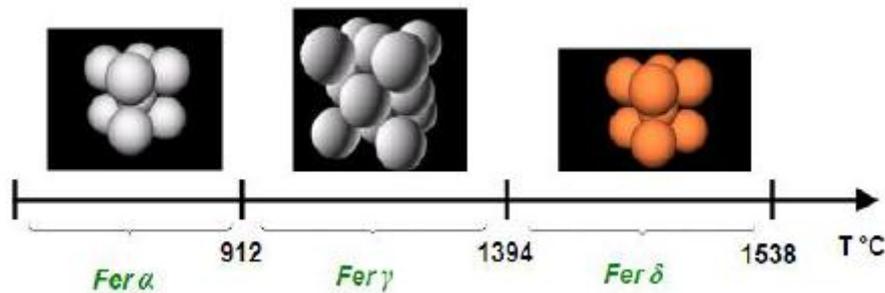


Figure I.2. Transformation allotropique de fer [8].

b. Le carbone

C'est un élément non métallique très abondant (0,1% en masse dans l'écorce terrestre). Il est rare à l'état libre, on le rencontre à l'état combiné dans toutes les substances végétales et animales comme dans le pétrole, le charbon, le bois, la houille etc... Ses caractéristiques sont les suivantes :

Tableau I.2. Caractéristique du Carbone

Numéro atomique	Masse atomique (g/mole)	Rayon atomique (Å)	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)
6	12	0.77	2.5	3500

Le carbone dont le point de fusion est supérieur à 3500°C est soluble dans le fer et peut se cristalliser à l'état pur en formant le graphite ou se combiner avec le fer en formant une phase intermétallique Fe₃C appelée cémentite ou carbone de fer.

- La phase intermétallique cémentite a une structure très compliquée et elle est très dure.
- La Formation du graphite ou de la cémentite dépend des éléments d'alliage qui accompagnent le fer et surtout du type de refroidissement (vitesse de refroidissement).
- Lorsque le refroidissement du métal liquide est lent les atomes de carbone se cristallisent en formant le graphite et selon le cas contraire, lorsque le refroidissement est rapide on a la formation de la cémentite (Fe₃C), qui ne peut se décomposer à la température ambiante, mais à un maintien de température supérieure à 500°C et d'une durée très longue.
- La cémentite peut se décomposer en graphite suivant la réaction :



La présence aussi du silicium peut favoriser la décomposition de la cémentite (formation du graphite). Donc on a l'existence de deux diagrammes d'équilibres :

- ✚ Le diagramme d'équilibre métastable Fe-Fe₃C (cémentite).
- ✚ Le diagramme d'équilibre stable Fer-graphite.

I.3.2. Constituants du diagramme Fer-Carbone

Le diagramme Fer-Carbone met en évidence la présence des constituants suivants :

a. La ferrite

C'est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer α , elle se cristallise dans un réseau cubique centré (CC).

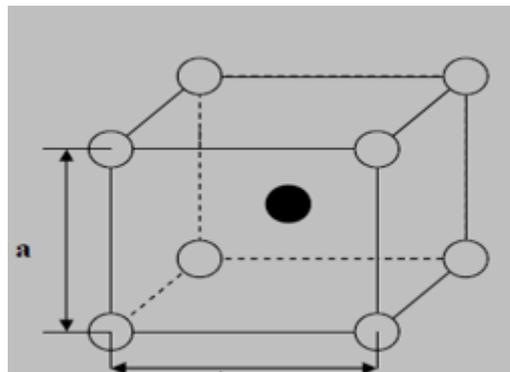


Figure I.3. Structure cristalline de la ferrite (Réseau cubique centré)

b. La perlite

Formée d'agrégats intimes de ferrite et de cémentite d'où la composition est 87,6 % de ferrite et de 12,4 % de cémentite.

c. L'austénite

C'est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ ; elle se cristallise dans un réseau cubique à faces centrées.

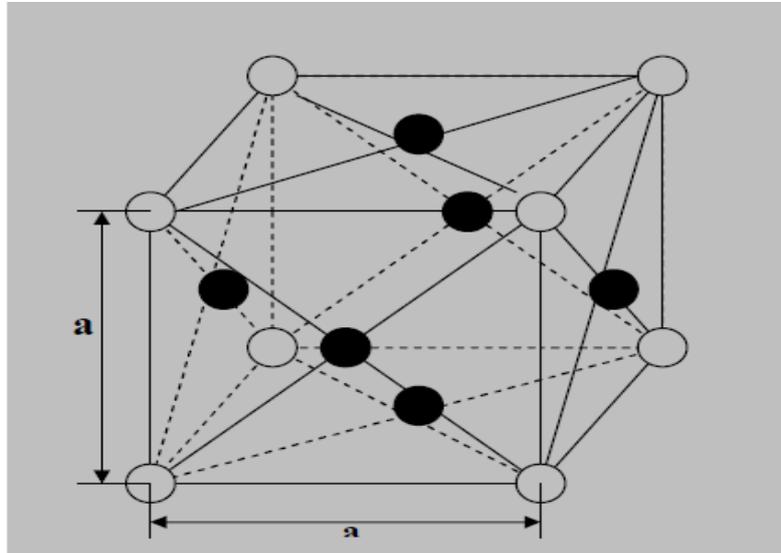


Figure I.4. Structure cristalline de l'austénite (réseau CFC)

d. La ledeburite

Les alliages dont la teneur en carbone excède 2,06%, donne naissance au refroidissement à un eutectique, mélange de cémentite et d'austénite correspondant à une teneur en carbone de 4,3 % ; c'est la ledeburite.

e. La Cémentite

C'est un composé chimique de dureté élevée, elle représente différents modes de formation :

✚ Cémentite primaire

Elle apparaît sur le diagramme Fer- carbone au début de la solidification des alliages hyper eutectiques.

✚ Cémentite secondaire

Elle est libérée par l'austénite pendant le refroidissement entre 1147°C et 723 ° C.

✚ Cémentite tertiaire

Elle est libérée par la ferrite pendant le refroidissement au-dessus du palier eutectoïde

f. Le graphite (carbone pur)

Le graphite est la forme stable de la phase riche en carbone, il remplace la cémentite dans le diagramme Fer- carbone, et il cristallise dans le système hexagonal [9].

I.4. Caractéristiques fondamentales des aciers

La solubilité des éléments d'alliages diffère d'une forme allotropique du fer à une autre. Ceci entraîne l'existence de domaines de transformations très différentes en présence d'éléments d'addition. Dans le fer pur, le passage du fer α au fer γ se produit à une température bien définie. La présence d'un élément d'addition provoque l'apparition d'un domaine plus au moins étroit dans lequel les deux variétés allotropiques peuvent coexister en équilibre [10]. Les diagrammes d'équilibre Fer - Carbone permettent de classer les éléments d'addition en deux types :

- 1) Eléments stabilisateurs d'austénite ou gammagène (type A).
- 2) Eléments stabilisateurs de ferrite ou alphagène (type B).

✚ Eléments gammagènes de type A

Dans ce cas l'élément d'addition élargit le domaine de stabilité de l'austénite en abaissant la température de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ et en élevant la température de transformation $\gamma \leftrightarrow \delta$. La région biphasée ($\gamma + \delta$) atteint le domaine de fusion. Le domaine ($\alpha + \gamma$) est déporté vers la température ambiante sous l'action de certains éléments (exemple : Mn, Ni, Co).

✚ Eléments alphagènes de type B

Les éléments de ce type rétrécissent le domaine de stabilité de la phase γ et, finalement, le suppriment. Le domaine austénitique est entouré d'une région biphasée ($\alpha + \gamma$) ou ($\delta + \gamma$) non coupée par des domaines de stabilité de composés intermétalliques ou de solutions

solides dans l'élément d'addition (exemple : Si, Cr, W, Mo, P, V, Ti, Be, Sn, Sb, As, Al voir la figure I.5.

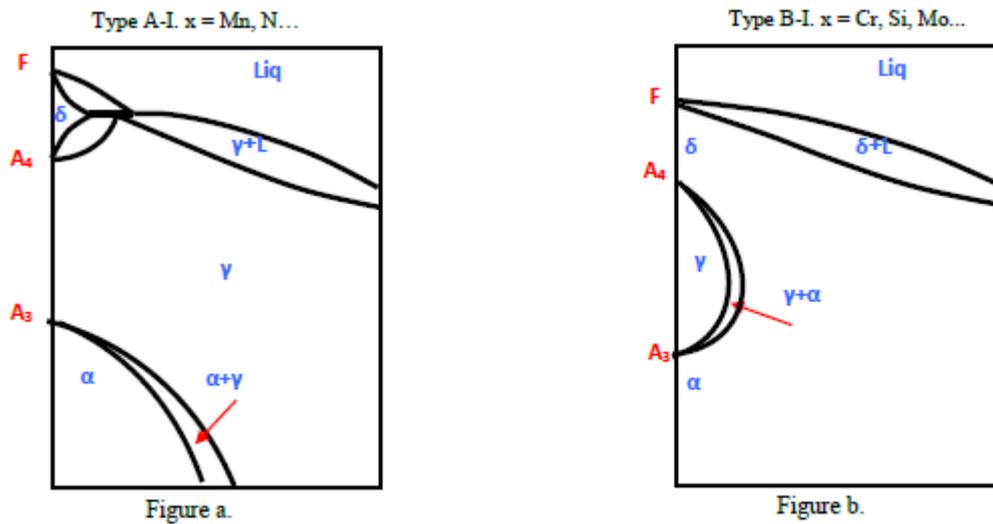


Figure I.5. Influence des éléments gammagène et alphagène sur le diagramme d'équilibre des alliages binaires Fe-C (Fe₃C)

I.5. Classification des aciers

Du fait du nombre élevé d'éléments ajoutés au fer et de la gamme étendue de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes.

On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation.

L'adoption de cette dernière, nous permet de recenser quatre familles d'aciers [11].

I.5.1. Classification selon leur composition chimique

On a désigné des alliages de fer et de carbone sous le nom aciers non alliés ou aciers au carbone, des alliages de fer plus ou moins carburés et d'autres éléments, en générale métalliques sous le nom d'acier alliés.

Tableau I.3. Classification des aciers selon leur composition chimique

Qualités	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)	Allong (%)
Extra-doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02	30
Doux	0.25	0.4	0.04 0.06	0.03 0.10	0.02 0.03	25
Mi- doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03	20
Mi-dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03	15
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03	10
Extra-dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03	5

I.5.1.1. Les aciers au carbone d'usage général

Les aciers au carbone d'usage général, utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 85 % de la production des aciers. Ce sont des matériaux produits en très grande quantité et dont le prix est relativement bas. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition (*manganèse, silicium...*) et des impuretés (*soufre et phosphore*) dont la présence découle de leur mode d'élaboration [12].

I.5.1.2. Les aciers de traitements thermiques

Les aciers alliés ou non alliés de traitements thermiques sont définis en fonction de leur composition. La composition chimique de ces aciers permet de déterminer les traitements qu'on peut leur appliquer en fonction des propriétés recherchées.

✚ **Aciers non alliés** : Ces aciers sont, en fait, intermédiaires entre les aciers d'usage général de type A et les aciers fins de type XC ; on peut leur faire subir un traitement thermique mais les caractéristiques mécaniques obtenues peuvent être assez variables d'un lot à l'autre et même à l'intérieur d'un même lot.

✚ **Aciers alliés** : On distingue deux grandes catégories d'aciers alliés :

- **Aciers faiblement alliés** : Ce sont des aciers dans lesquels aucun élément d'addition n'atteint la teneur de 5%.
- **Aciers fortement alliés** : Dans ces aciers, au moins un élément d'addition atteint la teneur supérieure ou égale à 5% [13].

Tableau I.4. Composition chimiques des aciers alliés

Elément allié	Ratio (%)	Observations
Carbone	0.2÷0.7	/
Silicium	0.1÷0.7 2÷4 (aciers spéciaux)	Ressorts tôles de transf.
Magnésium	0.3÷0.8 12÷14 (aciers très durs)	Vois ferrées
S, P, Cu, Ni, Cr, V, Mo	<0.1	/

I.5.2. Classification selon leur domaine d'utilisation

1.5.2.1. Aciers à outils

Sont des aciers utilisés pour la fabrication d'outils mécaniques tels que les mèches, outils de coupe, cisailles, marteaux, burins...etc. Les caractéristiques d'utilisation des aciers à outils sont semblables à celles des aciers alliés, mais elles exigent l'amélioration d'un certain nombre de propriétés : la dureté, la trempabilité ; la tenue à chaud, la ténacité, la résistance mécanique et la résistance aux chocs thermiques [12].

Tableau I.5. Les classes d'aciers à outils [9].

Classes	Caractères Communs
Aciers à outils au carbone	Aciers d'usage général
Aciers à outils alliés pour travail à froid	Acier à haut résistance
Aciers à outils alliés pour travail à chaud	Aciers résistant aux chocs thermiques
Aciers rapides	Aciers sur carburés

1.5.2.2. Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages à base de fer dont la principale propriété est la résistance à la corrosion généralisée. Toutefois, bien qu'on les qualifie d'inoxidables, ces aciers ne sont pas dans tous les cas totalement exempts d'une possibilité de corrosion. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à environ 12 %, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation d'un film passif à sa surface [12].

I.6. Influence des éléments d'addition

Les éléments d'addition (*éléments d'alliage*) sont en général des ‘‘métaux’’ surtout dans les aciers mais ce peut être des ‘‘non métaux’’ ou des ‘‘gaz’’. En général, les éléments d'alliage améliorent les propriétés de ces métaux. Les éléments d'addition dans les aciers sont nombreux (*une trentaine*) [14]. Ces éléments ont une action spécifique dans les aciers :

I.6.1. Manganèse : On l'utilise surtout pour améliorer les propriétés des aciers d'usage général et la trempabilité des aciers de traitements thermiques, et ce a un faible cout. Le manganèse se retrouve rarement seul comme élément d'alliage, car il entraîne plusieurs inconvénients : sensibilité à la surchauffe au cours de l'austénitisation, sensibilité qui provoque une croissance des grains ; augmentation de la fragilité au revenu ; diminution de la ductilité et de la résistance mécanique mesurées selon une direction perpendiculaire au laminage (*sens travers*) [15].

I.6.2. Nickel : Le nickel, qui ne forme pas de carbures, agit principalement sur les propriétés de la ferrite augmentation de la résistance mécanique et de la ténacité. Les aciers qui contiennent plus de 0.5% de nickel conservent une bonne résilience, même à des températures très basses (*aciers à 9 % de nickel utilisés pour les réservoirs cryogéniques*). Le nickel freine en outre la croissance des grains austénitiques (*aciers de cémentation*) et il exerce une action moyenne sur la trempabilité (*facteur d'augmentation de la trempabilité de 1,4/1 % Ni*).

I.6.3. Silicium : Le Silicium augmente par ailleurs la stabilité du revenu, mais il accroît la fragilité de l'acier. Cet élément améliore la résistance à l'oxydation à chaud et la résistance au fluage ; c'est pourquoi on peut le retrouver dans des aciers au chrome. On le retrouve également en présence de manganèse (*1,5 à 2 % de Si et 0,6 à 0,9 % de Mn*) dans les aciers mangano-siliceux utilisés pour la fabrication des ressorts (*limite d'élasticité élevée*).

I.6.4. Chrome : Le chrome augmente considérablement la trempabilité (*facteur d'augmentation de la trempabilité de 3,2/1 % Cr*). Il améliore également la résistance au revenu et la tenue à chaud, grâce à la formation de carbures de chrome qui exercent un effet de durcissement par précipitation, durcissement qui pallie l'adoucissement de la martensite. Enfin, le chrome, qui joue un rôle de premier plan dans la résistance à la corrosion, est l'élément d'addition le plus important des aciers inoxydables. On emploie le chrome dans les

aciers de cémentation lorsqu'on veut améliorer la résistance à l'usure des surfaces carburées. Les aciers hypereutectoïdes (0,8% de C) au chrome (0,50 à 1,70 % de Cr) sont largement utilisés pour la fabrication des roulements (*billes, rouleaux, etc.*)

I.6.5. Molybdène : Le molybdène améliore la résistance au revenu en favorisant l'apparition d'un durcissement secondaire dû à la formation de carbures, Mo_2C , et en diminuant la sensibilité à la fragilisation au revenu.

I.7. Oxydation des aciers à haute température

L'oxydation des aciers se produit lorsqu'une interaction de type physico-chimique intervient entre la surface de l'acier et son environnement.

Il existe deux types d'oxydation :

- ✓ **L'oxydation sèche** (par des gaz à haute température) lorsqu'il s'agit d'un environnement sec, comme par exemple l'attaque d'un métal par un gaz qui se traduit par une réaction chimique d'oxydo-réduction entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO_2 , CO, CO_2 , H_2O ...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux.
- ✓ **L'oxydation humide ou corrosion** (électrochimique ou aqueuse) lorsqu'il s'agit d'un environnement liquide servant d'électrolyte : Il s'agit là encore d'une réaction d'oxydoréduction, mais avec des échanges d'électrons (à travers le métal) et d'ions (à travers un liquide polaire, généralement une solution aqueuse, jouant le rôle d'électrolyte). Le mécanisme de formation des produits de corrosion repose généralement sur les étapes qui se résument comme suit : **[13]**.
 - ✚ Epaissement de ce film assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et/ou anions) à travers la couche d'oxyde.
 - ✚ Apparition de fissures ou microfissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde.

La protection de l'acier est assurée par la formation après oxydation d'une couche d'oxyde protectrice, adhérente, stable, dense et à croissance lente. Une protection efficace est

généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion.

I.8. Résistance à l'oxydation des aciers

La dégradation des pièces mécaniques par l'oxydation, la fatigue, la corrosion, l'usure, le grippage débute toujours par la surface ; par conséquent la surface ; doit avoir des caractéristiques mécaniques particulières (dureté élevée, précontraintes de compression...). Un traitement de surface est préconisé dans le but d'améliorer les caractéristiques superficielles des aciers et concerne donc en toute généralité la résistance à la corrosion (sèche ou électrolytique), la conductibilité, les propriétés optiques, la résistance au frottement ou à l'usure par frottement [16]. Pour améliorer les propriétés superficielles des aciers, plusieurs méthodes de protection sont utilisées.

❖ Différents types de revêtements :

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer :

- ✚ L'électrodéposition,
- ✚ Les dépôts chimiques,
- ✚ L'immersion dans un bain de métal en fusion (galvanisation à chaud et calorisation)
- ✚ Traitements par diffusion
- ✚ La projection thermique
- ✚ Traitement par Emaillage

Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...) [17].

✚ Electrodéposition :

C'est l'opération qui consiste à recouvrir d'un revêtement métallique, déposé par l'action d'un courant électrique, une pièce immergée dans une solution électrolytique. L'ensemble

des techniques des dépôts électrolytiques sont aujourd'hui désigner par le terme général (galvanoplastie).

Dépôts chimique :

Il consiste à effectuer une réduction par voie chimique en utilisant un réducteur, c'est le cas des dépôts de nickel chimique.

Immersion dans un bain en fusion :

Il s'agit d'une immersion d'une pièce métallique dans un bain fondu : dépôt de Zinc sur l'acier (galvanisation), dépôt d'aluminium sur acier (calorisation), dépôt d'étain sur acier (étamage).

Traitement par diffusion

Il s'agit d'une saturation superficielle d'un élément d'apport sur la surface d'une pièce métallique, on peut distinguer : la cémentation, la nitruration, la carbonituration...

Projection thermique

Projection d'un métal fondu à l'aide d'un chalumeau sur une surface du matériau traité.

Emallage des aciers :

Est un procédé de fabrication consistant à déposer sur un métal, ou un autre support, une couche vitreuse, transparente ou coloré.

C'est cette dernière technique qu'on a adopté dans notre travail pour réaliser un dépôt d'email sur la surface d'une tôle d'acier initialement décarburée.

Chapitre II : Emaillage des aciers

II.1 Introduction

La fabrication des aciers pour émaillage nécessite que chacune des étapes du processus de fabrication soit très bien maîtrisée. En effet, il s'agit de produits de haute technologie devant répondre aux critères de la norme EN 10209, ce qui impose un suivi très strict de l'analyse chimique et des conditions d'élaboration, de façon à parfaitement contrôler la métallurgie du produit.

Ces aciers doivent pouvoir s'adapter aux conditions de cuisson / refroidissement des pièces émaillées, donc résister aux déformations et contraintes induites par ces opérations. Par ailleurs, afin d'obtenir un bon aspect de surface après émaillage, les dégagements gazeux au cours de la cuisson doivent être limités et l'acier doit contenir des pièges à hydrogène de façon à éviter la formation du défaut « **Coups d'Ongles** » [18].

la gamme la plus large d'aciers pour émaillage, adaptée aux processus mis en œuvre par les émailleurs :

- Aciers décarburés pour émaillage direct
- Acier pour émaillage conventionnel
- Acier au titane pour émaillage
- Acier aluminé pour émaillage basse température

Tous les aciers ne peuvent pas être émaillés. En effet, l'émaillage doit se faire sur des nuances bien particulières. On dit que ceux sont des aciers aptes à l'émaillage [19].

II.2. L'émail

L'émail est un verre obtenu par fusion à haute température entre 1000°C et 1300°C. Le principal constituant est la silice. Les émaux ont des compositions variables selon le type de support à émailler et, pour l'acier, selon le procédé d'émaillage mis en œuvre.

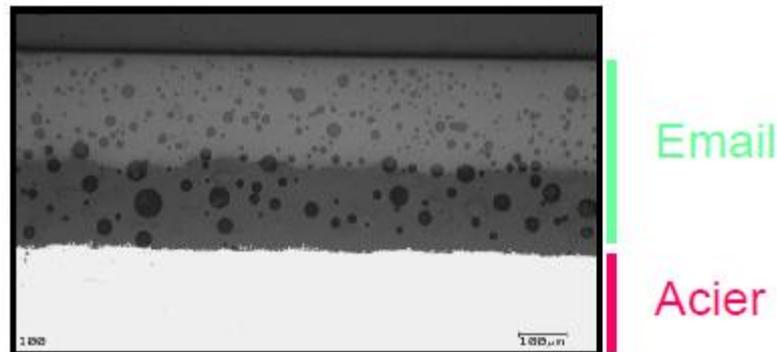


Figure II.1. Micrographie d'un acier émaillé [20]

II.2.1. Composition de l'émail

Les émaux, produits de la famille du verre, sont essentiellement constitués de silice (SiO_2) ; ce sont des borosilicates alcalins et alcalino-terreux complexes composés de matières réfractaires, fondants et produits d'addition [3].

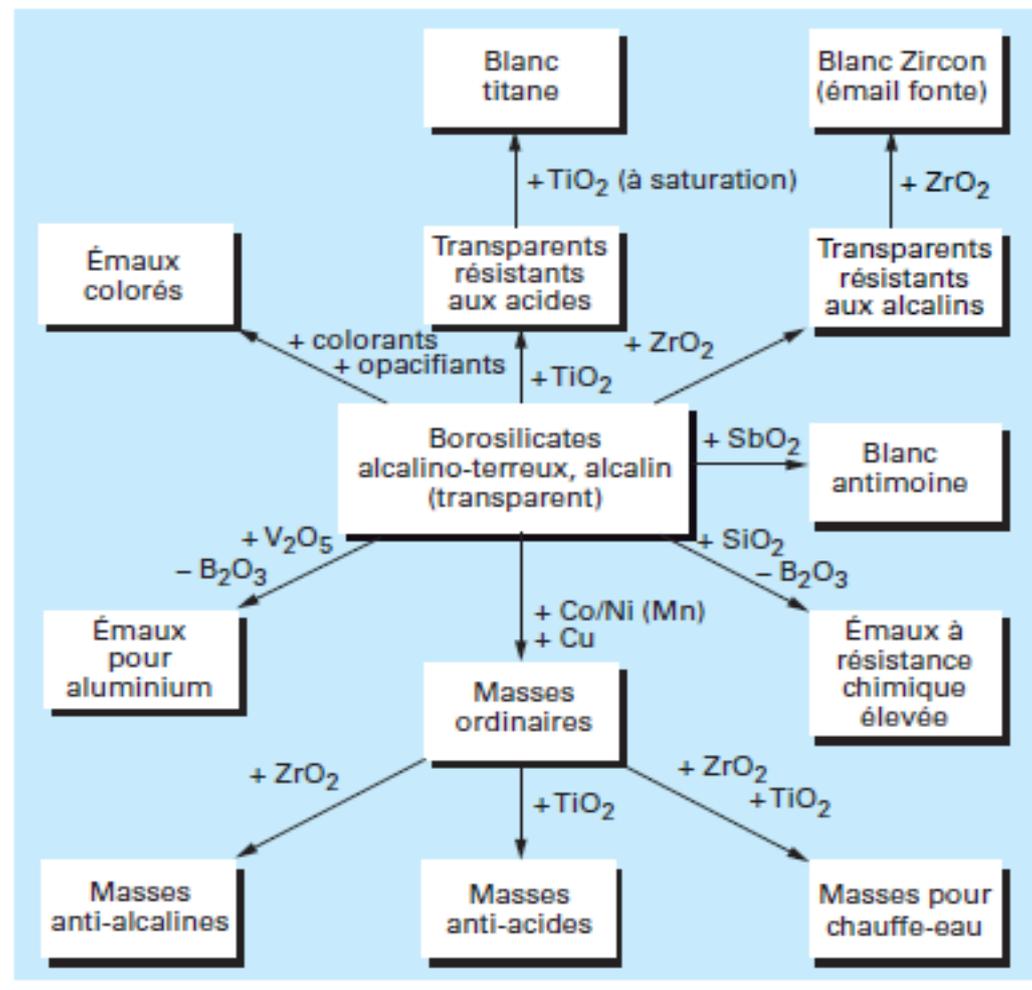


Figure II.2. Composition de base des émaux [2]

a) Réfractaires

Ils sont composés principalement de silice qui est le constituant le plus important de l'écorce terrestre. La silice libre existe surtout à l'état cristallisé (quartz). La silice combinée se rencontre dans les silicates, les feldspaths, les argiles et les micas.

- Le sable est la source principale de silice pour la fabrication des émaux : sa pureté en SiO₂ est supérieure à 99%.
- Les feldspaths, fréquents dans les roches éruptives, se divisent en trois grandes familles :
 - Orthose6 SiO₂, Al₂O₃, K₂O
 - Albite 6 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O
 - Anorthite2 SiO₂, Al₂O₃, CaO

Les feldspaths potassiques et sodiques jouent un grand rôle dans l'industrie du verre et de la céramique pour la fabrication des porcelaines, glaçures et émaux, grâce à leur apport en oxydes de sodium, calcium et potassium.

- ✚ Les argiles (appelées parfois terre de pipe) sont des roches sédimentaires formées de silicates d'alumine hydratés de différentes structures cristallines, qui donneront à l'argile ses caractéristiques propres.

Les argiles pour émaux sont généralement de deux types : **argiles blanches et argiles bleues**. Ces dernières sont habituellement des argiles plastiques, à forte teneur en **montmorillonite**.

b) Fondants

Ils sont destinés à abaisser la température de fusion des matières réfractaires (1600 °C pour les sables quartzeux). Les principaux sont :

- ✚ Le borax (tétra borate de sodium) sous sa forme anhydre $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; ou hydratée $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$;
- ✚ Les oxydes alcalins Na_2O , K_2O , Li_2O ;
- ✚ Le fluor.

En présence de silice, le mélange **réfractaire-fondant** donne un produit appelé **borosilicate** de sodium (de potassium ou de lithium) dont la fusion s'effectuera aux environs de 1200 °C.

Les oxydes alcalino-terreux CaO et BaO permettront d'obtenir des émaux de masse, utilisables ensuite dans un domaine de température compris entre 800 et 900°C.

c) Produits d'addition

✚ Agents d'adhérence

Outre l'adhérence mécanique de l'émail sur le métal support, le phénomène le plus important reste l'échange chimique d'éléments contenus dans l'émail avec ceux du support métallique, qui amène la formation d'une couche intermédiaire que l'on peut considérer comme un alliage.

Dans le cas de l'émaillage sur tôle, lors de la cuisson, le fer passe en solution dans l'émail et les éléments d'adhérence de celui-ci, principalement Co et Ni, diffusent dans l'acier.

Opacifiants

Ce sont divers produits destinés à améliorer le pouvoir couvrant des revêtements grâce à des phénomènes de diffusion de la lumière. Le pouvoir d'opacification dépend :

- De la taille des particules d'opacifiant dispersées dans la matrice vitreuse. La dimension optimale se situe dans l'intervalle 0,2-0,4 μm ;
- De la différence entre les indices de réfraction de l'opacifiant et de la matrice vitreuse.

II.2.2. Fabrication des émaux

a) Fritte

L'émail vitreux se prépare par fusion d'une charge dans des fours tournants ou continus, chauffés le plus souvent au gaz naturel. Les matières premières (réfractaires, fondants, agents divers) sont soigneusement repérées, référencées, pesées puis mélangées intimement.

- L'opération de mélange est réalisée généralement dans des mélangeurs du type Moritz ou du type bétonnière. Ce mélange, sous forme de poudre, est introduit dans les fours, au moyen d'une trémie ou d'un appareil à vis sans fin. La phase de fusion, la plus importante, permet aux matières premières de se combiner et de former une masse vitreuse. La température de fusion, de l'ordre de 1100 à 1500° C, est contrôlée au moyen de pyromètres à radiation totale permettant de procéder à un enregistrement continu [21].
- Lors de la fusion :

Une première étape correspond à l'attaque chimique puis à la combinaison des différents éléments entre eux.

Une seconde étape correspond à l'affinage du verre, étape pendant laquelle les bulles renfermées dans le verre s'échappent. Le produit fondu est alors refroidi brutalement en le laissant couler en un mince filet soit :

- Dans une cuve à eau courante : on obtient alors la fritte ou grenaille, constituée de grains irréguliers (1 à 10 mm), qui sera séchée.
- Entre deux cylindres métalliques tournant en sens inverse, comme un laminoir, refroidis intérieurement à l'eau. Le flux vitreux défile, refroidit en continu et lorsque la température

atteinte est inférieure au point de ramollissement de l'émail, celui-ci est concassé automatiquement en paillettes. Cette opération est suivie d'un refroidissement et d'une déferisation avant ensachage.

b) Colorants

- D'un point de vue chimique, les colorants pour émaux sont des combinaisons d'oxydes métalliques ou d'éléments de transition entre eux ou avec d'autres éléments des groupes principaux du tableau de Mendeleïev. La calcination se fait dans des fours box ou dans des fours continus, pendant plusieurs dizaines d'heures, à des températures comprises entre 700 et 1 350°C

La granulométrie du pigment sera soigneusement contrôlée, car elle est responsable du pouvoir couvrant, de la teinte et de la résistance chimique du pigment.

- Du point de vue cristallographique, le classement des oxydes colorants peut se faire en spinelle, rutile, zircon, corindon, pyrochlore, sulfure sous une forme cristalline qui comprend un ou plusieurs métaux qui déterminent la teinte.

II.2.3. Préparation de la barbotine d'émail

Les matières premières sont broyées dans des appareils appelés « broyeurs » ou « moulins ». En suspension dans l'eau, l'émail liquide ou barbotine doit avoir une finesse déterminée, une masse volumique et une consistance adaptées, d'une part à la nature de l'émail lui-même, d'autre part au procédé d'application sur le support [22].

Le broyage s'effectue en partie par le choc de la masse des boules sur les produits, en partie par l'usure de la charge entre les boules elles-mêmes et la paroi du broyeur.

- La finesse et la masse volumique de l'émail sont des paramètres à ne pas négliger.

A la fin du broyage, il est nécessaire de tamiser la mouture pour éliminer les grenailles incomplètement broyées et les résidus divers.

Et afin d'éliminer les particules métalliques ferreuses, l'émail doit passer dans un séparateur magnétique (aimant permanent ou électro-aimant).

II.3. L'émaillage

L'opération d'émaillage consiste à appliquer, puis à cuire une ou plusieurs couches d'émail sur une ou deux faces d'un support d'acier adapté. Appliquées par divers procédés (trempage, aspersion, enduction, pistolage pneumatique ou électrostatique, électrophorèse) sur un panneau dont la surface a été minutieusement préparée [20].

Elle comprend plusieurs étapes :

- ✚ Préparation de la surface de la pièce après mis en forme
- ✚ Préparation des émaux (émail de masse et émail de couverte)
- ✚ Application de la masse
- ✚ Séchage
- ✚ Première cuisson
- ✚ Application de la couche de couverte
- ✚ Séchage
- ✚ Deuxième cuisson

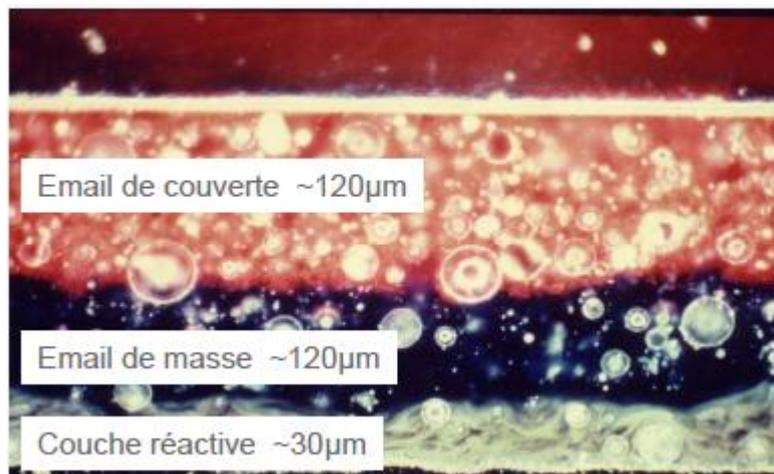


Figure II.3. Différentes couches d'émaillage [20]

II.3.1. Choix de la nuance

Les tôles utilisées pour la fabrication d'articles émaillés appartiennent à deux familles d'aciers : les tôles à froid et les tôles à chaud [23].

❖ Tôle à froid

Les plus utilisées, appartiennent à la catégorie des aciers extra doux qui ont une faible teneur massique en carbone et de très faibles teneurs massiques en impuretés, soit une analyse du type :

Tableau. II.1. Composition chimique des tôles d'aciers laminés à froid

Eléments	C %	Mn %	P %	Si %	N %
Teneur massique (%)	< 0.100	<0.500	<0.030	<0.040	<0.015

L'épaisseur de ces produits est comprise entre 0,5 et 3 mm, et la norme EN 10209 définit sept qualités en fonction de leurs aptitudes à l'emboutissage et à l'émaillage :

- ✚ DC 01 EK, DC 04 EK et DC 05 EK, aciers carburés (environ 0,050 %) destinés à l'émaillage conventionnel utilisant une couche de masse.
- ✚ DC 03 ED et DC 04 ED, aciers décarburés (moins de 0,004 %) obtenus par un recuit décarburant et destinés principalement à l'émaillage direct sans couche de masse.
- ✚ DC 06 EK et DC 06 ED, aciers sans interstitiel pour les emboutissages très difficiles destinés respectivement à l'émaillage conventionnel et à l'émaillage direct.

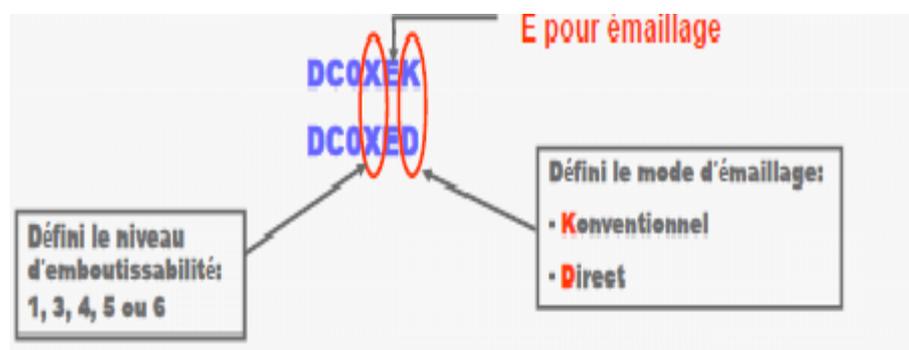


Figure II.4. Dénomination des aciers LAF [20]

❖ Tôles à chaud

Elles sont généralement plus épaisses (1,5 mm au minimum) et l'application à l'émaillage n'est en général garanti que pour une face seulement (afin d'éviter le risque de coup d'ongle). Ces nuances S300 EK et S240 EK ont une analyse chimique particulière et sont utilisées pour la fabrication de chauffe-eau.

Pour les tôles à chaud comme pour les tôles à froid, la transformation de la fonte en acier s'effectue à l'aide d'un convertisseur à oxygène pur : procédé LD pour le soufflage par le haut, procédé LWS pour le soufflage par le fond [24].

Dans tous les cas, il est impératif de choisir une nuance spécifiquement adaptée à l'émaillage pour éviter les défauts appelés coups d'ongle [25].

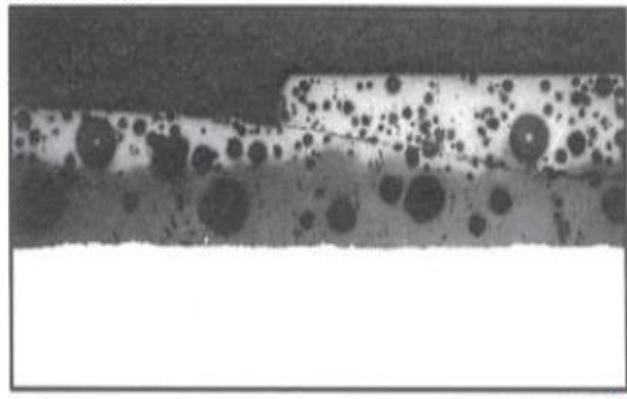
- **Coups d'ongle** : Ce défaut, présenté sur la (**figure II.5**), est le plus redouté de la profession, car il peut se révéler longtemps après l'émaillage. De quelques minutes à plusieurs semaines après la cuisson de vitrification.

Vue en surface



x 1,15

Vue en coupe



x 50

Figure II. 5. Micrographies optiques montrant les coups d'ongle en surface et en coupe [2].

Ce défaut résulte des interactions entre hydrogène et acier [26]. Selon la phénoménologie suivante et en s'appuyant sur le graphe de la (figure.II.6) qui représente le mécanisme d'émaillage au cours de la cuisson.

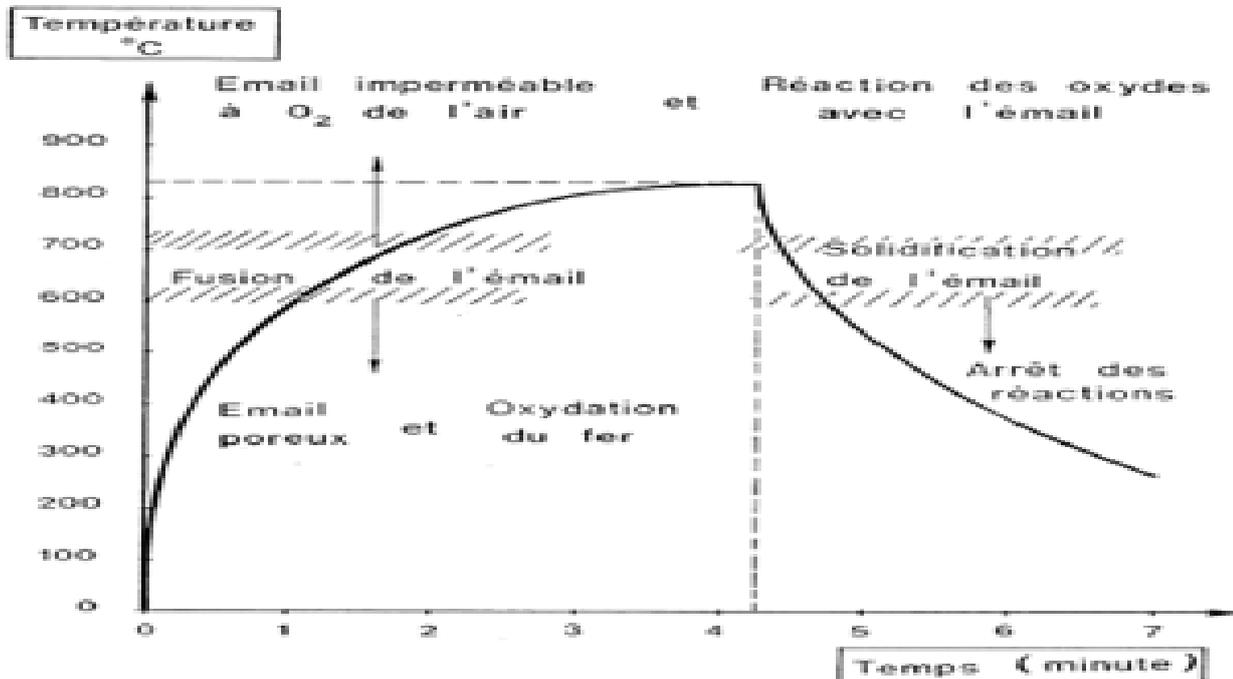


Figure.II.6. Mécanisme d'émaillage au cours de la cuisson et refroidissement [20]

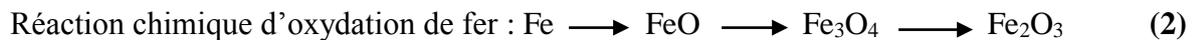
- ✚ En début de cuisson, l'oxydation de l'acier, au travers de la couche d'émail poreuse, par la vapeur d'eau de l'atmosphère, crée de l'hydrogène qui pénètre dans la tôle, car la solubilité de l'hydrogène dans l'acier augmente avec la température.
- ✚ En fin de cuisson, l'hydrogène introduit dans la tôle cherche à s'en échapper car sa solubilité baisse. Mais la couche d'email vitrifiée s'y oppose.
- ✚ A température ambiante, l'hydrogène, en excès, emprisonné dans la tôle, s'accumule aux imperfections de structure, en particulier à l'interface email/acier [27]. À recombinaison sous forme moléculaire, il peut créer une très forte pression à l'origine des sautes d'émail appelées « coups d'angle ».

Selon le graphe de la (figure.II.6) le mécanisme d'émaillage est expliqué comme suit :

Première étape : jusqu'à 500°C - 550 °C

- ✚ Décomposition des sels (argiles, nitrites, carbonates)

- ✚ L'humidité (H₂O) et l'oxygène (O₂) de l'atmosphère du four pénètrent dans l'émail poreux et oxydent l'acier ce qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde de fer à l'interface émail / acier



- ✚ De l'hydrogène atomique (provenant de H₂O) diffuse dans l'acier et remplit les pièges présents dans l'acier (la solubilité de H₂ dans la ferrite augmente avec la température)

Deuxième étape : entre 550 °C et 830 °C

- ✚ Adoucissement/fusion de l'émail qui forme une couche semi perméable : diminution des échanges gazeux avec l'atmosphère du four
- ✚ Dissolution de l'oxyde de fer (wustite) dans l'émail en fusion
- ✚ Corrosion supplémentaire de la matrice ferritique.

Troisième étape : autour de 830 °C

- ✚ Réaction d'adhérence :
 - Réduction de FeO (dissous) par Fe+C
 - Réduction d'oxydes métalliques de Co, Ni, Cu, Fe, Mn, par Fe, FeO, C
 - Co précipitation de phases (Fe, Co, Ni) à l'interface ce qui favorise l'adhérence



- ✚ Adhérence favorisée par la rugosité de l'acier
- ✚ L'oxygène dissous se recombine avec le carbone dans l'acier et crée des émissions gazeuses (CO, CO₂) qui doivent être contrôlées

Quatrième étape : refroidissement

- ✚ Solidification de l'émail : plus d'échanges gazeux

- ✚ Solubilité de H_2 dans la ferrite diminue ce qui implique une sursaturation d'hydrogène dans l'acier.
- ✚ Accumulation de contraintes de compression dans l'émail

Le schéma de formation de l'émail sur l'acier se résume ainsi :

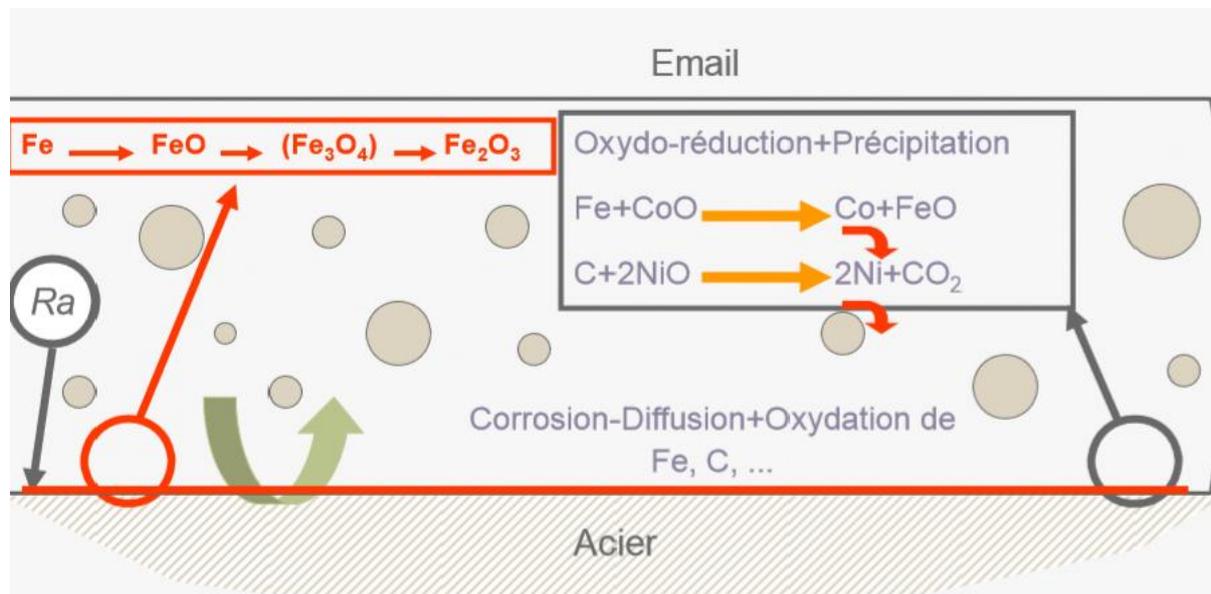


Figure II.7. Réaction de liaison entre l'émail et l'acier [20].

- Pour mesurer la sensibilité aux coups d'angle, la norme EN 10209 a retenue deux méthodes de caractérisation.

La première méthode, pour l'apparition rapide des coups d'angle, un émail de masse spécial sera recommandé, appelé « masse sensible », et on observe l'échantillon 24 heures après l'émaillage.

La seconde méthode, utiliser avant l'émaillage, cette méthode permet le contrôle direct de l'acier à l'aide du test de perméation à l'hydrogène développé par Leontaritis et Buchel (le test de perméation à l'hydrogène est décrit dans la norme N 10209), on mesure directement la capacité de l'acier à piéger l'hydrogène. Le principe et la détermination du temps de perméation sont schématisés en (figure II.7). De longs temps de perméation indiquent une

bonne résistance aux coups d'angle. La notion de TH (Test Hydrogène) définie ci-dessous, permet de prédire de façon fiable la résistance aux coups d'angle des aciers extra-doux, en tenant compte de l'épaisseur de la tôle.

Si
$$\mathbf{TH = 15 t_0 / e^2 > 100}$$

Il n'y a pas de risque de coups d'angle

Avec :

t_0 : Temps de perméation en minutes,

e : Epaisseur de la tôle nue en millimètres

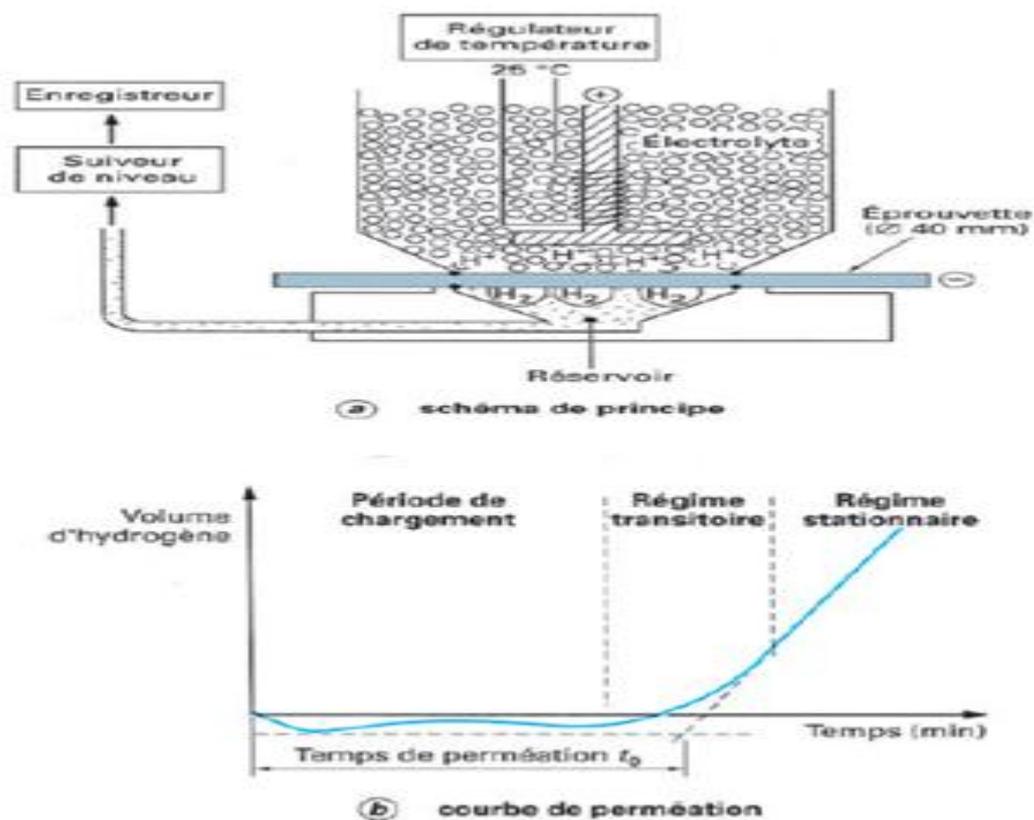


Figure.II.8. Test de perméation à l'hydrogène [2]

II.3.2. Traitement de surface

Avant émaillage, il est nécessaire d'appliquer à la tôle un traitement de surface minutieux pour obtenir d'une part une surface parfaitement dégraissée, d'autre part une structure superficielle homogène. Outre le procédé de sablage, ou de grenailage, qui sont des procédés mécaniques, le traitement de la tôle par un procédé chimique comporte deux phases principales : dégraissage et décapage.

Il faut rappeler que toutes les tôles laminées à froid subissent, après laminage, un recuit de recristallisation. Au cours de ce traitement, l'huile de laminage adhérant à la tôle est éliminée.

Le feuillard est ensuite laminé à nouveau sous faible pression et enduit d'une pellicule d'huile de protection. L'état des pièces brutes dépend :

- ✚ Des huiles anticorrosives de protection ;
- ✚ Des huiles ou graisses d'emboutissage ;
- ✚ Du stockage des pièces brutes.

Les produits à éliminer seront donc un mélange de graisses d'emboutissage et d'huiles plus ou moins polymérisées [20].

✚ Grenailage

Le grenailage est généralement utilisé avant l'émaillage sur substrat **laminé à chaud**, le but de grenailage est d'une part d'éliminer les oxydes présents en surface de la pièce et d'autre part d'augmenter la rugosité de surface afin d'obtenir une meilleure adhérence de l'email pendant la cuisson d'émaillage, les réactions chimiques entre l'acier et l'email sont favorisées par une plus grande surface de contact généralement, l'acier destiné à être grenailé est livré à l'état décapé.

✚ Dégraissage

Le dégraissage permet l'élimination des huiles d'emboutissage et nettoie la surface. Il peut être réalisé par pulvérisation ou immersion. Pour réaliser un dégraissage réussi, il suffit de respecter différents paramètres à savoir la température du traitement (entre 60 et 90°C, en fonction du procédé de dégraissage), la concentration du produit de dégraissage, la durée du traitement et le type de dégraissant utilisé. Un mauvais dégraissage crée des défauts de surface.

✚ Rinçage

Le rinçage peut être effectué en une ou plusieurs étapes, un rinçage à l'eau chaude (60 à 70 °C) dans le cas d'opérations de traitement de surface ultérieures (décapage...). Rinçage chaud, rinçage froid et rinçage à l'eau déminéralisée s'il n'y a plus d'autres traitements de surfaces ultérieur. Cela permet d'éliminer les savons, les corps gras émulsionnés avant le décapage.

✚ Décapage

Le décapage permet d'augmenter la rugosité de l'acier et donc la réactivité de la surface qui influence sur l'adhérence de l'émail. La solution de décapage utilisée est généralement l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) à chaud qui attaque la surface et particulièrement les joints de grains. Pour un décapage réussi, certains paramètres doivent être respectés à savoir la température du bain (65 à 75°C), la durée du décapage et la concentration en fer dans le bain.

Selon le procédé d'émaillage, le décapage peut être léger (perte fer = 5 g/m²/face) ou plus important (perte fer = 30 g/m²/face)

Les réactions chimiques qui se produisent durant l'opération de décapage :



✚ Rinçage acide

En émaillage blanc direct, il est nécessaire de déposer du nickel sur la pièce après décapage, de façon à obtenir une bonne adhérence de l'émail blanc sur l'acier. La quantité de nickel que l'on peut déposer sur une pièce pour une température, un temps de nickelage et une concentration de nickel dans le bain donné, en fonction de **pH (figure. II.9)**. Cette quantité est maximale lorsque le pH est égal à 2.8. Il se trouve qu'après l'opération de décapage, le pH à la surface de la pièce est inférieur à 1. Si le pH restera bas un peu de nickel sera déposé. Le rinçage acide a donc pour but de faire remonter le pH de la pièce, mais sans dépasser la valeur optimale.

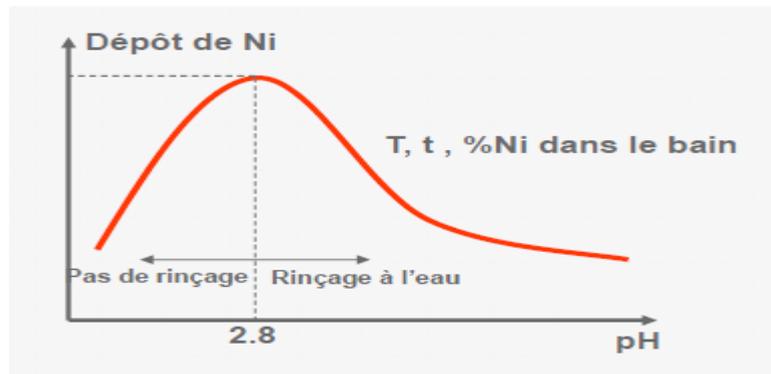


Figure.II.9. Pourcentage de Ni dans le bain [3].

✚ Nickelage

Le nickel joue un rôle important dans le cas du procédé d'émaillage blanc direct. Le dépôt de nickel servira d'agent d'adhérence à la place de la couche de masse entre la tôle d'acier et l'email de couverture. Le nickel peut être libéré sous la réaction suivante :



Condition :

- NiSO_4 : 12 à 15 g/l
- pH : 2.8
- Température : 70°C
- Temps : 7min

De façon à obtenir une bonne adhérence et un bon aspect en émaillage blanc direct, il existe une combinaison optimale entre la perte en fer à obtenir et la quantité de nickel voir (figure II.10).

-Perte en fer de **25 à 50 g/m² par face**

-Quantité de nickel déposée de **1 à 2 g/m² par face**.

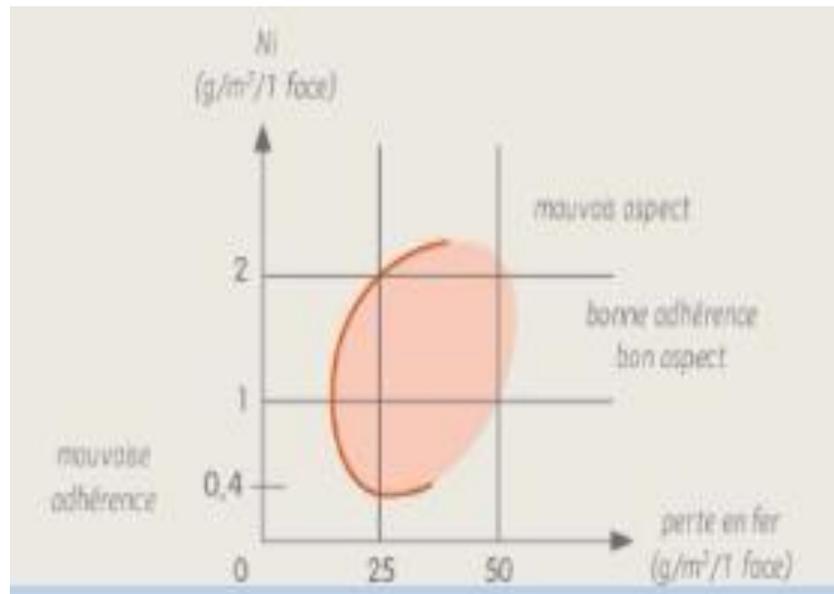


Figure. II. 10. Changement d'adhérence en fonction de Ni [3].

- A la fin, la pièce doit être séchée pour éviter l'oxydation avant émaillage [20].

II.3.3. Les différents types d'émaux

a) L'émail de masse :

L'émail de masse contient des oxydes métalliques (Ni, Co, Cu), qui vont permettre son adhérence sur l'acier en créant des alliages avec le fer.

- ✚ Pour faciliter l'adhérence, le mélange de trois frittés dure, moyenne et tendre, correspondant à des températures de fusion respectivement haute, moyenne et plus basse est souhaitable.

Tableau II.2. Formules de l'émail masse et couverte [2]

	Masse (g)			Couverte (g)	
Fritte dure ...	40	20	20	Fritte	100
Fritte moyenne	40	40	30	Argile	4
Fritte tendre	20	40	50	Bentonite ...	0,25
Quartz		10		Aluminate de sodium	0,25
Argile		6		Carbonate de potassium ...	0,25
Bentonite ...		0,25		Gomme adragande....	0,03
Nitrite de sodium		0,10		Opacifiants...	suivant besoin
Borax		0,50		Oxydes colorants	suivant besoin
Carbonate de magnésium		0,15		Urée (après broyage)	0,25
Eau		50 à 55		Eau	40 à 45

- ✚ La masse tendre contrôle la formation d'oxyde de fer.
- ✚ La masse moyenne absorbe l'oxyde de fer en excès.
- ✚ La masse dure règle les températures de cuisson.

La masse favorise l'adhérence par dissolution de l'oxyde de fer et précipitation du cobalt et du nickel sur le support. La proportion de chacune permet ensuite d'adapter l'émail à la fabrication dans des conditions de travail et de cuisson données.

Un email, comme le verre, est plus résistant à la compression (600 à 1 200 MPa) qu'à la traction (30 à 60 MPa).

b) Les émaux de couvertes

Les émaux de couverte vont donner à la pièce émaillée ses qualités esthétiques. De plus, ils contribuent à améliorer la résistance chimique de la pièce émaillée. Ils ne peuvent en aucun cas être utilisés seuls sur un support métallique car ils ne contiennent aucun agent d'adhérence.

L'émailleur a le choix entre les émaux blancs (opacifiés au titane, à l'antimoine, à la zircon), les émaux semi-opaques, les émaux transparents et les émaux colorés à la fusion.

Comme pour les émaux de masse, les argiles, les électrolytes et agents divers (employés au broyage) sont sélectionnés en fonction de l'émail utilisé et du milieu dans lequel le travail sera exécuté (**tableau II.2**).

c) L'émail auto nettoyant

Sont utilisés dans les fours de cuisine et participent à l'élimination des graisses qui se dégagent lors de la cuisson des aliments. Il y a deux types d'émaux d'autonettoyant, on parle alors de four autonettoyant catalytique et pyrolytique [3].

✚ **Le nettoyage catalytique** : a lieu durant le fonctionnement normal de four. Autour de 200°C, l'émail contient des oxydes qui vont catalyser la dégradation des graisses avec formation d'eau et de dioxyde de carbone. Par ailleurs, ces émaux sont très réfractaires, donc poreux, ce qui a pour effet d'augmenter la surface de contact entre l'émail et la graisse et ainsi d'en faciliter son élimination :



✚ **Le nettoyage pyrolytique** : a lieu durant un fonctionnement à vide du four, vers 520°C, les graisses et résidus qui se sont déposés sur les parois pendant la cuisson des aliments calcinés à cette température et il reste alors un dépôt de carbone qu'il suffit d'essuyer :



Ces émaux ont un point de ramollissement supérieur à la température de pyrolyse. Ils sont brillants, non poreux et extrêmement résistants aux acides et aux bases.

d) les émaux pour cuisson à basse température

Ces émaux ont été développés pour l'émaillage sur support aluminé à partir des émaux utilisés pour l'aluminium par adaptation du coefficient de dilatation. Leur température de cuisson 560°C est plus basse que celle des émaux utilisés sur support acier nu [3].

II.3.4. Application sur le métal

L'émail broyé finement, en suspension dans l'eau, doit être maintenant appliqué sur le métal, afin de porter l'ensemble à la température de cuisson et permettre ainsi à l'émail de prendre l'apparence que nous lui connaissons. Deux techniques d'application liquide permettent cette opération : le trempé et l'application au pistolet.

a) Trempé

Trempé coulé

C'est le procédé le plus simple ; la pièce est plongée dans un bain d'émail de consistance et de suspension déterminées, ressortie vivement et placée sur un support incliné de façon à permettre à l'émail en surplus de s'écouler pour ne laisser sur la pièce qu'une pellicule uniforme, d'épaisseur voulue.

Trempé secoué

Le principe est le même que celui du trempé coulé, mais l'objet, à la sortie du bain, est animé artificiellement de mouvements divers pour répartir régulièrement la couche d'émail et éviter ainsi les coulures ou sur épaisseurs.

b) Application au pistolet

La technique la plus employée utilise un pistolet de projections, à travers lequel l'émail est pulvérisé par un jet d'air comprimé (3 à 4,5 bars) sur l'objet à recouvrir. La barbotine est acheminée à l'intérieur de la buse du pistolet.

L'application du produit s'effectue dans des cabines comportant un dispositif d'aspiration, sur des supports que l'on stocke dans des séchoirs ou, lorsqu'un convoyeur aérien traverse la

cabine, sur des balancelles qui vont amener les pièces à travers le séchoir jusque dans le périmètre du four de cuisson.

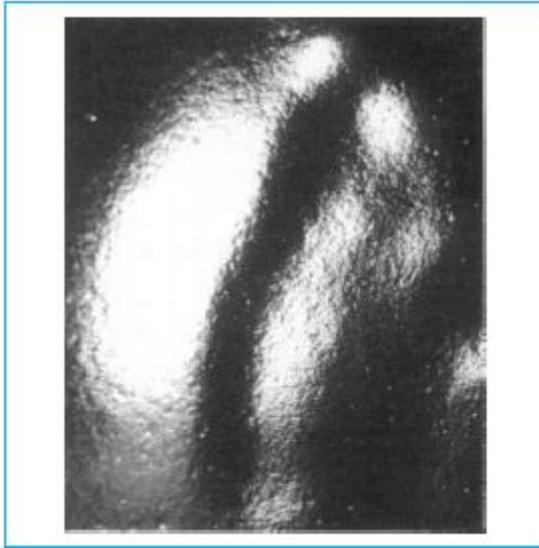


Figure II. 11. Coulure d'émail [2].

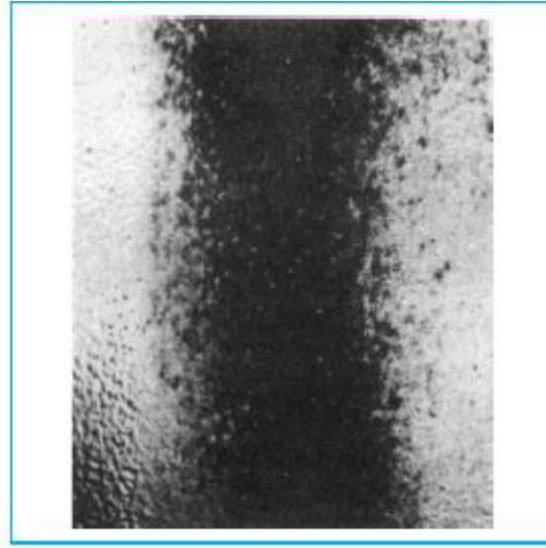


Figure II.12. Brulage d'émail [2].

- Dans le cas de grandes pièces suspendues au convoyeur, il est judicieux de disposer tête beche deux cabines afin de pistoler les deux faces simultanément. Un surplus de manutention et tout risque de toucher des pièces émaillées sont ainsi évités.
- Les techniques d'application se déterminent en fonction du type d'émail, de la géométrie des pièces et de la quantité horaire à émailler. Le travail de pistelage demande une attention et une dextérité particulières pour assurer la régularité d'épaisseur, évitant ainsi les surépaisseurs, coulures (**figure II.11**) ou manques d'émail qui révéleraient des différences de ton sur la pièce en sortie de four(brulages) (**figure-II.12**).

II.3.5. Séchage

Son but est d'éliminer l'eau (40 à 50 % de la masse des grenailles) ayant servi de moyen de transport aux particules d'émail, afin d'obtenir un revêtement sec appelé « **biscuit** » avant l'entrée dans le four. A la cuisson, l'humidité qui reste dans le biscuit d'émail est vaporisée et peut produire le retraitage de l'émail. La vitesse à laquelle il est possible de sécher un émail dépend de la vitesse à laquelle la vapeur d'eau diffuse de l'intérieur de l'émail vers l'extérieur. Les pièces peuvent être séchées, soit statiquement à l'air libre ou dans des étuves discontinues, soit dans des séchoirs continus.

Le séchage de l'émail à l'air libre, s'il ne peut être évité, peut causer, par sa lenteur, une détérioration de l'aspect de surface par contamination de produits étrangers contenus dans l'air. La vapeur d'eau résiduelle ajoutera aux risques de coups d'ongle. Les sels contenus dans les émaux de masse (par exemple) peuvent se recristalliser et provoquer des bouillons ou du moussage sur les arêtes vives des pièces émaillées (**figure II.13**). Les séchoirs et les étuves (70 à 200°C) sont donc les plus recommandés..

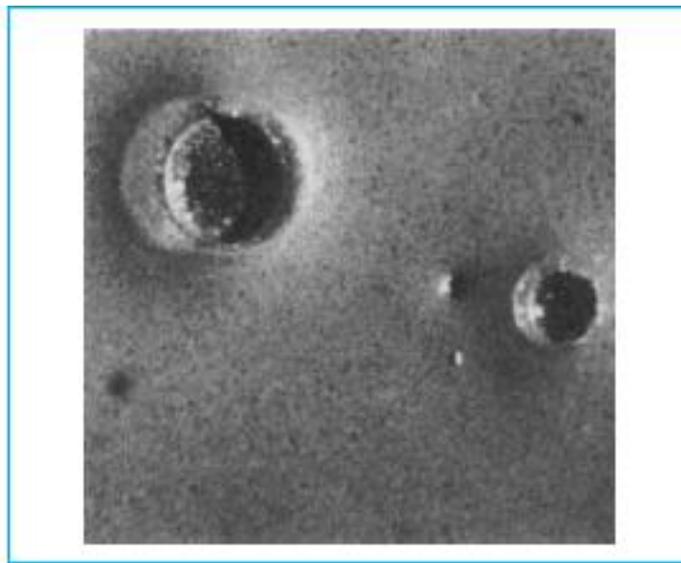


Figure II.13. Bulles dans l'émail [2].

II.3.6. Cuisson

Les fours d'émaillage se divisent en deux groupes : les fours box et les fours continus.

✚ Les fours box

Sont généralement utilisés pour les petites séries et des pièces de faibles dimensions. On les trouvera surtout chez les émailleurs indépendants.

✚ Les fours tunnel

Sont soit rectiligne, soit en forme de U ou de L. Ils sont adaptés à la fabrication de grandes séries. Ils sont constitués de trois zones : préchauffage, cuisson et refroidissement. Ce qui autorise une montée et une descente en température régulière.

Les pièces disposées sur des balancelles traversent ces zones suspendues à un convoyeur. Des rideaux d'air, situés à l'entrée et à la sortie du four évitent les pertes thermiques [3].

Dans l'un et l'autre cas, le but est de porter la pièce émaillée à une température supérieure (760 à 860°C) à celle du ramollissement de l'émail (500 à 600°C) de façon à obtenir un revêtement uniforme, d'aspect soigné et adhérent bien sur le support. L'opération s'effectue :

- ✚ A température et durant un temps définis par la nature de l'émail et l'épaisseur de l'acier ;
- ✚ Dans une atmosphère oxydante débarrassée des poussières contaminants.

II.4. Emailleries modernes :

En 50 ans l'émaillage industriel sur métaux, en particulier sur acier, a connu progressivement des transformations considérables avec la demande croissante du secteur de l'électroménager. En conséquence, les recherches des aciéristes, des fabricants d'émaux et de matériel, ont été intensives et efficaces. Parallèlement, des investissements ont été réalisés dans les émailleries intégrées de grands groupes industriels dont les objectifs étaient : simplification des processus, augmentation de la productivité, et amélioration des qualités du revêtement émail.

Aujourd'hui il faut retracer les changements survenus depuis les années 80, qui ont harmonisé la compétitivité avec les exigences environnementales, que ce soit en procédés d'émaillage, techniques d'application et formulations d'émaux [2].

II.4.1. Procédés :

a) Émaillage conventionnel :

C'est le système deux couches deux cuissons 2C/2C. Il consiste, après avoir effectué un émaillage de masse (une couche/une cuisson), à déposer et à cuire un émail de couverte. Il permet de faire des pièces en blanc ou en couleur en obtenant un très bon aspect de surface après émaillage.

La préparation de surface est indispensable et, en plus du dégraissage, un traitement acide peut être nécessaire pour éliminer la rouille et les marques de soudure.

b) Émaillage direct :

C'est le système une couche, une cuisson 1C/1C.

Le revêtement émaillé est constitué d'une seule couche d'émail de couverte blanche ou colorée, puis vitrifié en une seule cuisson à 820°C.

La mise au point des émaux blancs opacifiés à l'oxyde de titane et l'élaboration d'aciers extra doux décarburés à 0,004 % de carbone selon la technique RBE (recuit de cristallisation en bobines expansées) et de classification normative DC05K, ont apporté à l'émaillage en direct toutes ses qualités d'aspect et de résistance physique : pouvoir couvrant, adhérence, résistance aux chocs. De plus, la mise en ligne du pistolage automatique au défilé des pièces a garanti une production élevée. Les gains obtenus en émaillage direct 1C/1C se répartissent ainsi :

- ✚ Excellente qualité du revêtement ;
- ✚ Moindre cout de matière ;
- ✚ Economie d'énergie avec un étuvage et une cuisson ;
- ✚ Economie de main d'œuvre ;
- ✚ Retouches et rebuts définitifs en forte diminution.

Cependant, ce processus exige un traitement de surface élargi non seulement à un décapage intensif à 25 g/m², mais également au dépôt de nickel à 1 g/m² par une face.

➤ **Recuit en bobines expansées (RBE) :**

Les tôles décarburées utilisées en émaillage direct subissent un recuit en bobines expansées. Ce recuit de recristallisation, pratiqué après laminage à froid, comprend une phase de décarburation qui permet d'abaisser la teneur en carbone de ces tôles à moins de 0,004 % [2].

c) Emaillage « 2 couches – 1 cuisson » (liberty coat) :

Il s'agissait de substituer au traitement de surface intensif l'application d'une mince sous-couche de masse d'adhérence – **le liberty coat** – rechargée de la couche de couverte, l'ensemble étant vitrifié à 820°C en une fois avec les qualités de l'émaillage direct [2].

➤ **Définition de l'émail masse « Liberty-Coat »**

Est un émail ayant une bonne adhérence grâce à sa composition en oxydes métalliques et qui a également de bonnes propriétés de mouillabilité.

En appliquant une composition de masse « Liberty Coat », le prétraitement de l'acier est particulièrement simplifié (uniquement dégraissage). On obtient une diminution importante du traitement du recyclage des eaux, tout en exigeant moins de maintenance et de contrôle, ce qui réduit les coûts d'investissement, d'énergie et de fonctionnement. La technologie d'application est basée sur les systèmes suivants :

- ✚ Liquide-liquide
- ✚ Poudre-poudre
- ✚ Liquide-poudre

II.4.2. Techniques d'application

Les techniques d'application des émaux au trempé ou par pulvérisation comme expliqué au paravent sont toujours utilisées, mais les fabricants de matériel de pistolage, en recherchant d'améliorations constantes, ont d'abord proposé le pistolage pneumatique automatisé sur ligne au défilé des pièces puis, pour réduire les rejets, le pistolage air-less et les systèmes de recyclage immédiat.

Parallèlement, l'application électrostatique voie humide était expérimentée, puis remplacée par la voie sèche, ce qui a donné de grandes capacités au système 2C/1C [2].

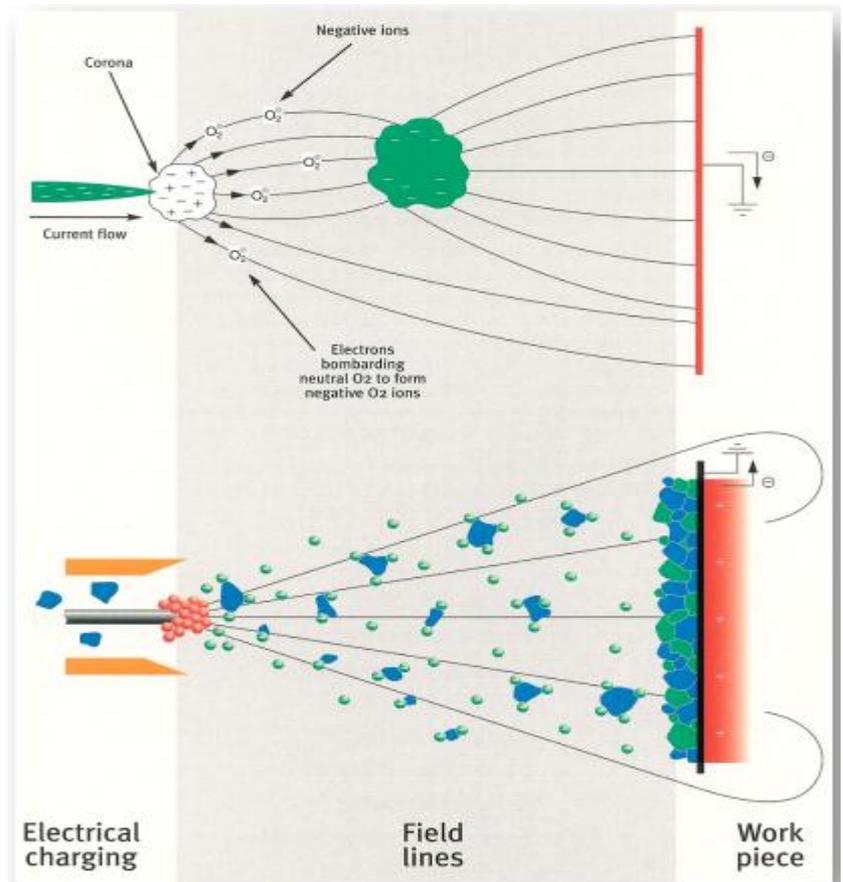
Pistolage électrostatique

❖ Voie liquide

Le pistolage électrostatique permet, à chaque gouttelette d'émail chargée négativement, d'être attiré par la pièce à émailler de charge positive [28]. D'après ce principe, toutes les particules de barbotine devraient se déposer sur la pièce et on éviterait ainsi toute perte de produit. Dans la pratique, des réactions secondaires (forces de répulsion par exemple) ne permettent qu'un dépôt de 40 % environ à cause de la faible résistivité de l'émail broyé. L'émail est amené à travers le trou central du pistolet, tandis que l'air de pulvérisation arrive à une vitesse plus grande par une buse annulaire entourant ce canal central.

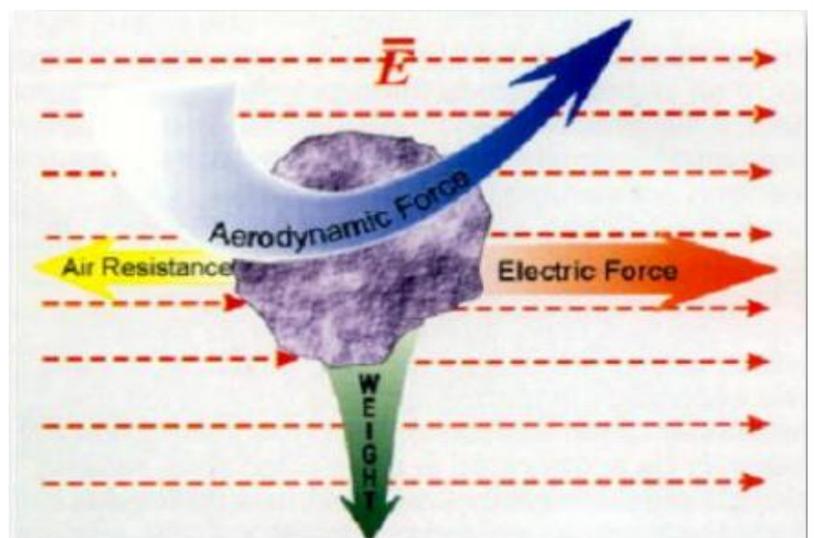
Principe

- ✚ Un courant de haute tension (80kV max) est appliqué à l'électrode du pistolet qui ionise l'oxygène de l'air et charge les particules qui sont pulvérisées
- ✚ Les lignes de champ créent par le courant électrique permet une application plus « enrobante » grâce à l'effet de contournement.



- ✚ Effet toutefois plus limité qu'en application poudre.

- ✚ Les particules d'émail sont soumises aux mêmes forces qu'en application poudre mais la vitesse de projection (air élevé pour atomisation) et le poids de l'eau ajoutée aux particules agglomérées réduisent l'influence de la force produite par le champ électrique. Le contournement est donc limité.



❖ Voie sèche

Les avantages du pistolage électrostatique poudre sont nombreux :

- ✚ Diminution des rebuts, la poudre évite les défauts de coulure ;
- ✚ Economie de matière, 98 % du produit sont utilisés ;
- ✚ Economie d'énergie et de temps, la poudre ne nécessite ni broyage ni séchage ;
- ✚ Suppression de la pollution due aux rejets des résidus de broyage ;
- ✚ Suppression des postes de pré touche nécessaires en pistolage liquide pour les pièces avec bords.

Il n'y a pas de grande différence de principe entre les pistolages électrostatiques sec et humide ; un champ électrique est créé entre la buse électrode et la pièce à émailler. Au moment de l'ionisation de l'air, la plupart des ions positifs sont neutralisés par le pistolet et les ions négatifs se déposent sur les particules d'émail dispersées dans l'air. Ces particules porteuses de charges subissent une accélération vers la pièce métallique montée en anode, et se déposent ainsi sur le métal. La poudre est transportée jusqu'à l'électrode disposée en couronne autour de la buse par un flux d'air, et la trajectoire des particules entre l'électrode et la pièce résulte donc de l'union de forces mécaniques et électriques [29]. La résistance électrique spécifique de l'émail joue un rôle décisif dans la technique d'application de l'émail en poudre ; l'hydratation de surface diminue la résistance électrique.

II.5. Propriétés d'emploi

Le domaine d'emploi de l'émail est vaste, et les propriétés des différents types d'émaux seront fonction du rôle exigé pour chacun d'eux :

- ✚ Résistances aux agents chimiques et à l'attaque des milieux aqueux ;
- ✚ Résistances aux chocs thermiques ;
- ✚ Résistances à la corrosion dans le milieu domestique ;

Chaque cas exigera une étude particulière et divers contrôles seront nécessaires. Certaines seront spécifiques à un type d'émail, d'autres communs pour le but recherché [30].

II.5.1. Adhérence

Une bonne adhérence de l'email sur le support est essentielle [31]. Dans le cas de l'émaillage sur tôle d'acier, la norme européenne EN 10209 définit une méthode de mesure. A l'aide de la machine d'essai de choc.

✚ Mesure d'épaisseur pour les aciers destinés à l'architecture :

L'épaisseur de l'email sur la face externe de l'élément doit être au maximum de 500 μm , sauf besoin esthétique particulier. L'épaisseur sur la face interne ne doit pas être inférieure à 400 μm . La méthode de mesure est la méthode magnétique de la norme NF ISO 2178.

✚ Mesure d'épaisseur Pour les émaux autonettoyants :

L'épaisseur de la couche d'email catalytique doit être au moins de 100 μm , Celle d'email pyrolytique devra se situer entre 120 et 200 μm . La méthode de mesure est la méthode magnétique de la norme NF ISO 2178.

II.5.2. Résistance à l'abrasion

L'email, en tant que matériau siliceux, est comparable au verre pour sa dureté. De nombreuses méthodes ont été expérimentées dans le but de déterminer la résistance de l'email à l'abrasion et à la rayure.

Essai à l'aide de l'appareillage **Taber** (qui consiste à monter l'échantillon (épaisseur <6mm) sur une table tournante horizontale et soumis à l'effet des roues d'usure. L'essai est effectué pendant une durée et un cycle bien déterminé, ensuite l'échantillon est inspecté visuellement ou pesé afin de connaître l'enlevée).

La perte de masse doit être au maximum de 10g /m². L'essai n'est pas indicatif pour une évaluation de la perte de brillance.

II.5.3. Résistance aux chocs thermiques

Les émaux classiques, ainsi que les revêtements céramiques, sont des matériaux choisis pour résoudre les problèmes liés aux variations brusques de température. Les émaux courants subissent sans dommage des variations brutales de température de plus de 100°C (appareils de chauffage, ustensiles de cuisine, pots d'échappement).

La résistance aux chocs thermiques est influencée par différents facteurs :

- ✚ Epaisseur de la couche d'émail ;
- ✚ Dilatation thermique ;
- ✚ Conductivité thermique du revêtement ;
- ✚ Elasticité et adhérence de l'émail.

II.5.4. Résistance microbienne

Les souillures alimentaires constituent, dans l'industrie agroalimentaire (restauration collective et ménagère), des risques de proliférations microbiennes préjudiciables à la santé.

Deux études sur la nettoyabilité et la colonisation bactérienne sur diverses surfaces ont montré l'excellente performance des revêtements émaillés lisses qui, avec les inox brillants, présentent le maximum de sécurité sur le plan de l'hygiène [32].

II.5.5. Résistance à la corrosion

La résistance à l'action de l'eau, des acides et des bases, ainsi que la lutte contre la corrosion par les agents atmosphériques ont fait des émaux un moyen efficace de protection de surface.

- ✚ Il existe de nombreux types d'émaux. Certains sont résistants aux acides (hormis l'acide fluorhydrique), d'autres aux bases quand il est nécessaire d'avoir des émaux résistants à l'attaque des solutions alcalines.

De nombreux produits, combinés avec la composition initiale de la fritte, tendent à améliorer cette résistance. Parmi eux, **l'alumine et la silice** en addition lors du broyage liquide ont des effets bénéfiques. La quantité d'argile, sa qualité et la finesse de l'émail jouent un rôle non négligeable.

- ✚ Les émaux anti-acides sont plus indiqués pour les articles ménagers, les appareils sanitaires et électroménagers, et pour les panneaux architecturaux.

D'une manière générale, la résistance d'un émail aux acides augmente avec la teneur en silice, tandis que les fondants, tels que les oxydes alcalins, la diminuent. Depuis de nombreuses années, le dioxyde de titane a pris une place primordiale dans la composition des émaux résistants aux acides.

Il existe aussi toute une gamme d'émaux spéciaux conçus pour résister à de nombreux produits chimiques, à des températures supérieures à 200°C. Ces émaux saturés en silice, sans la moindre porosité ou fissure, sont simultanément anti-acides et anti-basiques.

II.6. Domaines d'emploi de l'email

II.6.1. Emaux spéciaux pour chauffe-eau

Un domaine très particulier dans l'émaillage est la mise au point et le travail des émaux pour la fabrication des chauffe-eau à accumulation [33]. La corrosion qui se produit à l'intérieur de ces chauffe-eau est un phénomène qui implique des réactions très complexes et qui dépend de nombreux facteurs tels que l'agressivité de l'eau.

II.6.2. Emaillage dans l'architecture

L'acier émaillé a des qualités telles que son utilisation en architecture répond aux exigences de longévité et d'esthétique qui s'appliquent, aussi bien à l'habillage extérieur des façades d'immeubles et des tunnels, qu'à l'intérieur des lieux publics (aéroports, gares, stations de métro, hôpitaux) :

- ✚ Stabilité de teinte (ISO 7724) ;
- ✚ Aspects de surface lisse, semi-mate ou brillante (ISO 2813) ;
- ✚ Résistance aux UV (ISO 4892) ;
- ✚ Résistance à la corrosion de l'atmosphère urbaine et saline (ISO 7253) ;
- ✚ Contrôle de porosité suivant ISO 8289 et ISO 2746 ;
- ✚ Résistance aux acides (ISO 2722) ;
- ✚ Résistance à l'abrasion (ASTM C501) et aux rayures (ISO 15695) ;
- ✚ Nettoyage facile (en particulier pour les graffiti) ;
- ✚ Résistance à la prolifération microbienne ;
- ✚ Résistance au feu : norme CSTB ;

II.6.3. Emaillage dans l'électroménager et l'industrie générale

Dans les années 1960 à 1980, les qualités des émaux et de l'émaillage en direct ont donné un essor remarquable aux appareils domestiques en culinaire, sanitaire et chauffage. A la suite de quoi, les nouveaux matériaux (plastiques, vitro-céram, inox et peintures) ont pris une part appréciable de ce marché, laissant toutefois à l'acier émaillé les articles de grande résistance thermique et chocs thermiques, ainsi que ceux nécessitant une résistance chimique aux produits de nettoyage.

- ✚ C'est le cas des fours autonettoyants catalytiques et pyrolytiques, ou des fours faciles à nettoyer, des chapeaux de brûleurs et grilles de cuisson (plutôt en fonte émaillée), du matériel de cuisson tels que lèche frite, plats et casseroles. Ces dernières sont réalisées plutôt en fonte et aluminium émaillés.
- ✚ Du côté des appareils de chauffage, l'acier et la fonte émaillés gardent un avantage important et les tuyaux de pôles sont toujours en acier émaillés.
- ✚ En articles sanitaires, les cuves de chauffe-eau sont émaillées à 95%. Par contre, les baignoires fonte ou acier ont perdu la plus-value de longévité du fait de la légèreté et des designs multiples des baignoires en plastique, ces dernières étant toutefois peu recyclables et garanties seulement 10 ans.

The page features three decorative blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings in different shades of blue. These circles are positioned in the top right, middle right, and bottom right corners. Two thin, light blue lines originate from the top left and extend diagonally towards the right, intersecting the circles.

Deuxième Partie

*Caractérisation et Techniques
Expérimentales*

Chapitre III. Matériaux d'étude et Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux matériaux d'études, au mode d'élaboration de nos aciers émaillés ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations adoptées pour la réalisation de nos échantillons.

III.1. Matériaux d'études

Dans ce travail, on a utilisé des aciers décarburés émaillables de nuances **NF EN 10209 DC04 EK, m**. Il s'agit des tôles laminées à froid en acier extra doux pour émaillage conventionnel utilisé couramment pour la fabrication des cuisinières. Pour cela, nous avons étudié l'acier selon la norme en vigueur. L'aspect de surface est bon et qualifiée par la lettre m.

La composition chimique de ces tôles d'aciers a été déterminée à l'aide de la technique de spectromètre à émission optique. Ces aciers sont aussi analysés par un Microscopie Optique. Les résultats sont répertoriés dans le chapitre IV.

Désignation : Tôle laminée à froid en acier doux pour émaillage conventionnel

NF EN 10209 DC04 EK, m

Tableau.III.1. Dimensions nominales selon la norme.

N°	Code bobine	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)
01	100 189	2	1000
02	1007	0.6	638
03	100 308	0.6	778
04	100 309	0.6	490
05	100 310A	0.6	595
06	100 311A	0.6	610
07	100 312A	0.6	555
08	100 313A	0.6	747
09	100 315	0.8	920
10	100 323	0.8	575
11	100 317A	0.8	1040
12	100 721	1	900

13	100 324	0.8	650
14	100 330	0.8	940
15	100 193	0.7	850
16	130 122	0.6	600
17	130 123	0.7	540
18	130 124	0.8	1130
19	130 125	0.8	600
20	130 126	1	665
21	130 120	0.6	770
22	130 121	0.6	950

Les pièces des tôles (de 01 à 15) après transformation recevront une couche de masse et une couche de couverture, et quelques pièces seront zinguées, les pièces des tôles (de 16 à 22) seront émaillées en blanc.

III.1.1. Composition chimique des aciers (selon la fiche technique) :

La composition chimique des aciers décarburés utilisés dans notre étude est répertoriée dans le tableau III.2 selon la fiche technique. La confirmation de cette composition chimique est réalisée à l'aide de la technique de spectrométrie à émission optique qui est détaillé dans la suite de notre travail.

Tableau.III.2. Composition chimique en % massique

Composition chimique en % massique sur coulée			
C	Mn	P	S
0.08	0.5	0.03	0.05

III.1.2. Caractéristiques mécaniques des aciers :

Les différentes caractéristiques mécaniques des aciers utilisés selon la fiche technique sont répertoriées dans le tableau.III.3.

Tableau.III.3. Caractéristique mécanique des aciers.

Ep (mm)	Re (N/mm2)	Rm (N/mm2)	A80 (% Min)
0.5-0.7	140-240	270-350	34
0.7-3.0	140-220		36

III.2. Technique d'élaboration

III.2.1. Préparation de surface des aciers à émailler :

Avant le traitement d'émaillage, les aciers subissent un traitement de surface dans le but d'éliminer toutes les graisses et les impuretés en surface en vue d'obtenir d'une surface nette, claire, propre et dénuée de toutes rayures et salissures.

La préparation de surface est une étape que l'on peut qualifier de très importante pour réussir une bonne adhérence entre le revêtement et la surface de la pièce dont la projection thermique.

Pour effectuer ce revêtement on a deux types de traitement :

- a) **Traitement par immersion (traitement chimique)** : il est utilisé pour les grandes pièces.
- b) **Traitement par aspersion (traitement chimique et mécanique)** : ce traitement est utilisé pour les petites pièces.

❖ **Dégraissage (1) :**

C'est un bain de nature alcalin (Na ou KOH), sa température doit être entre 70°C et 90°C, Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son but est d'éliminer partiellement les graisses et les huiles, poussières et l'oxygène présente en surface de l'acier. L'étape de dégraissage est donc une étape très importante dans la préparation de surface.

❖ **Dégraissage (2) :**

C'est un bain de nature alcalin là où on effectue une élimination totale des graisses.

❖ **Rinçage :**

C'est un bain d'eau à température ambiante, il est fait pour rincer les pièces des traces des composants des traitements précédents. Cette étape est fondamentale.

❖ **Dérouillage :**

C'est un bain d'acide de température est de 50°C il est basé sur l'acide sulfurique H_2SO_4 , avec une concentration de 3 à 5%. Il est utilisé dans le but d'éliminer toute trace d'huile selon la réaction mise en jeu est :



❖ Neutralisation :

Pour l'élimination complète des restes d'acide et création d'un film afin d'empêcher la corrosion et rendre la surface inactive.

❖ Séchage :

C'est un ventilateur à 100°C. A la fin de la préparation de surface, il est nécessaire que les pièces soient séchées afin de prévenir tout risque d'oxydation avant l'opération d'émaillage.

III.2.2. Procédure d'émaillage :

Après la préparation de surface, les pièces suspendues sur la chaîne, traversent une chambre qui possède des pistolets électrostatiques.

- ✓ Un champ électrique est formé entre la buse et la pièce à émailler. Les particules d'émail propulsées en dehors des pistolets par un flux d'air qui est chargé négativement (négative par rapport au générateur), migrent vers la pièce qui est chargée positivement. Ensuite, il y'aura un dépôt d'émail sur la pièce. Et le surpoids de l'émail conduit la poudre sur-maillée à tomber.
- ✓ Il est nécessaire que l'émail soit bien conditionné pour éviter l'hydratation, ce qui aurait pour effet de diminuer leurs résistances électrostatiques empêchant un dépôt correct de l'émail sur la pièce. Pour l'obtention d'un dépôt régulier de l'émail et d'un bon aspect de la surface après cuisson, et après que la pièce est détectée à la sortie de la chambre d'émaillage, les pistolets arrêtent d'éjecter la poudre d'émail. Par la suite les pièces sont destinées vers un four de cuisson.

L'opération d'émaillage dépend de l'usage de la pièce :

L'émail blanc : c'est une émaille de couleur blanche qui s'effectue après avoir appliqué une couche d'adhérence (émaille masse), elle a une certaine brillance qu'est due à l'oxyde de titane TiO_2 ou l'oxyde de lithium LiO_2 .

L'émail noir : elle est appelée aussi la masse, elle contient de (NiO_2 , CoO_2 , MgO_2 ...etc.) et se sont les principales causes de la coloration noir et d'adhérence d'émaille sur l'acier en formant des alliages avec le fer.

III.2.3. Préparation des échantillons pour l'observation métallographique :

1. Découpage :

Les échantillons d'aciers émaillés utilisés sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse automatique dotée d'un disque en carbure qui travaille en rotation à une certaine vitesse manuelle à l'aide d'un levier sous arrosage d'eau. Les échantillons d'aciers obtenus seront d'une dimension choisie.



Figure.III.1. Tronçonneuse automatique

2. Polissage :

Pour l'obtention d'un état miroir de surface de dépôt et agréable pour toutes les caractérisations, un polissage mécanique est nécessaire pour l'observation microstructurale. Le polissage mécanique est obtenu en utilisant une polisseuse qui sert à rendre les surfaces uniformes et dénuées de toutes rayures. Il consiste à frotter la surface de la pièce à l'aide des papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC), de différentes granulométries qui se présente du plus rugueux au plus fin (320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1400 grains /cm²).



Figure.III.2. Polisseuse mécanique

3. Polissage de finition :

Le polissage de finition est destiné à améliorer d'avantage l'état de surface à analyser. Pour cela, on a utilisé une solution d'alumine en suspension, préparée à l'aide de 100g de poudre d'alumine très fine avec deux litres d'eau. Cette suspension est versée sur un feutre collé sur le disque tournant, permettant ainsi de frotter l'échantillon sur ce disque pendant un temps adéquat. Les surfaces obtenues apparaissent plus nettes, brillantes et possèdent un aspect miroir.

4. L'attaque chimique :

L'attaque chimique se fait à l'aide de réactif chimique, qui est le Nital. Ce réactif permet de distinguer les différentes phases de métal, et de révéler les joints des grains. L'échantillon subit une attaque chimique au Nital, utilisé pour les examens microstructuraux des aciers au carbone faiblement alliés et non alliés. L'opération d'attaque se fait pendant environ 60 secondes et après l'échantillon doit être rincé abondamment à l'eau distillée pour arrêter la réaction. Après l'attaque, les divers effets des réactions produites sont représentés sur la figure. III.3.

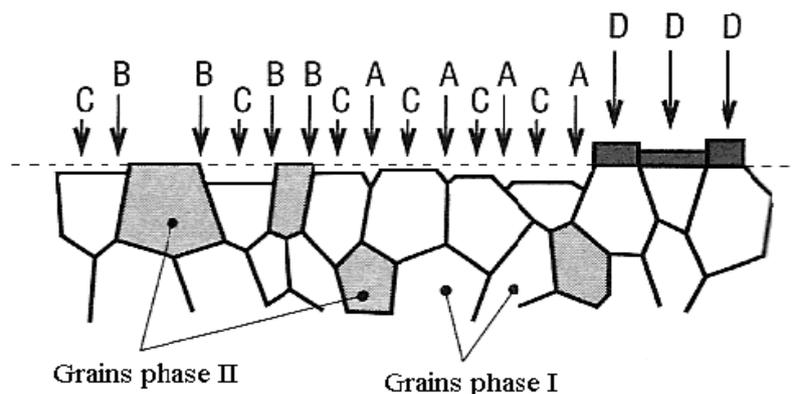


Figure. III.3. Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique

Avec :

- A : Dissolution des joints de grains d'une même phase ;
- B : Dissolution des joints d'interphases ;
- C : Dissolution des surfaces des grains en fonction de leur orientation cristallographique ;

D : Formation d'une couche superficielle adhérente de produit de réaction et dont l'épaisseur est fonction de l'orientation du grain sur lequel elle se développe.

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Analyse chimique des aciers utilisés

III.3.1.1. Technique de Spectrométrie par émission Optique :

L'analyse de la composition chimique de l'acier **NF EN 10209 DC04 EK, m** a été faite par un spectromètre au niveau du laboratoire de l'entreprise ENIEM.



Figure.III.4. Spectrométrie par émission optique

Le principe de la méthode d'analyse en spectrométrie par émission optique (OES) est défini comme suit : les atomes d'un échantillon sont excités par l'énergie des ultraviolets (UV) fournie par un arc électrique produit entre l'électrode de la sonde et la pièce. Cela provoque un chauffage des atomes à très haute température, et les atomes ainsi excités émettent de la lumière à une longueur d'onde caractéristique. L'analyse de cette lumière permet d'obtenir une information sur les éléments contenus dans l'acier étudié.

III.3.2. Mesure de l'épaisseur des couches d'émail

III.3.2.1. Mesure de l'épaisseur par Micro-Test

La couche d'émail et l'épaisseur de la tôle nue sont mesurées à l'aide d'un micro-test qui est présenté dans la figure ci-dessous.



Figure.III.5. Micro-test

Pour une bonne adhérence de la couche d'email sur la tôle d'acier il est nécessaire de respecter les intervalles suivant :

- **Masse** : $80 \div 120 \mu\text{m}$
- **Blanc** : $115 \div 230 \mu\text{m}$
- **Autonettoyant** : $370 \div 390 \mu\text{m}$

III.3.3. Caractérisation microstructurale

III.3.3.1. Microscopie Optique :

La Microscopie Optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie.

L'examen métallographique a été effectué au niveau du laboratoire de sciences des matériaux (SDM). L'appareillage utilisé pour l'acquisition des images est un microscope optique équipé d'une caméra numérique reliée à un microordinateur. Un logiciel installé pour l'acquisition et le traitement des images. Il est composé des accessoires suivants :

- 1.1. Chambre photographique
- 1.2. Commande d'exposition
- 1.3. Photosenseur
- 1.4. Bague de serrage du corps de base

- 1.5. Oculaires
- 1.6. Phototube binoculaire incliné
- 1.7. Tirette de commutation
 - 1. observation
 - 1. photographie et observation
- 1.8. Corps de base avec obturation
- 1.9. Loupe additionnelle



Figure.III.6. Microscope Optique

III.3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Contrairement au microscope optique, l'image n'est pas formée par une lentille objective mais plutôt de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon [34].

Le principe de balayage consiste à parcourir la surface de l'échantillon par des lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident. Lors de l'interaction du faisceau d'électron avec l'échantillon, il a des différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés telle que : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétro diffusés...etc.

Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs.

Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue [34].



Figure.III.7. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

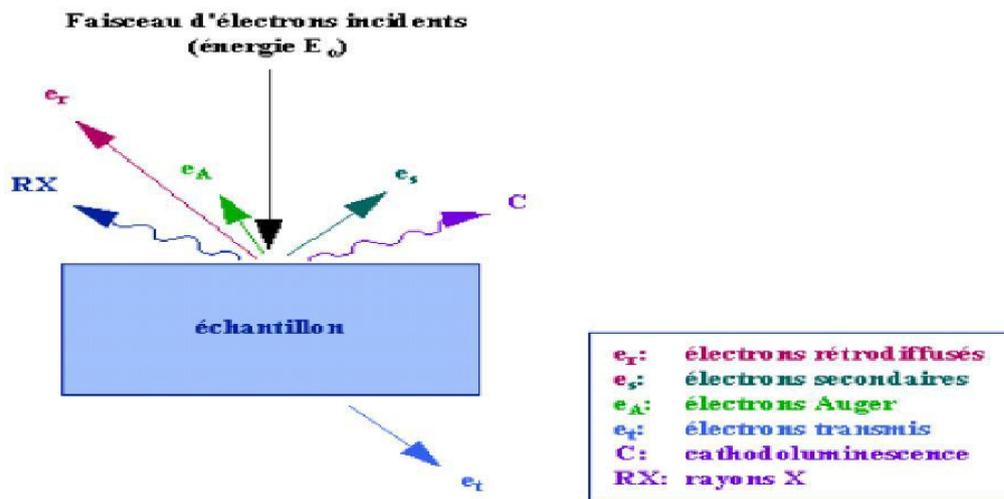


Figure.III.8. Les différentes émissions produites lors de l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.

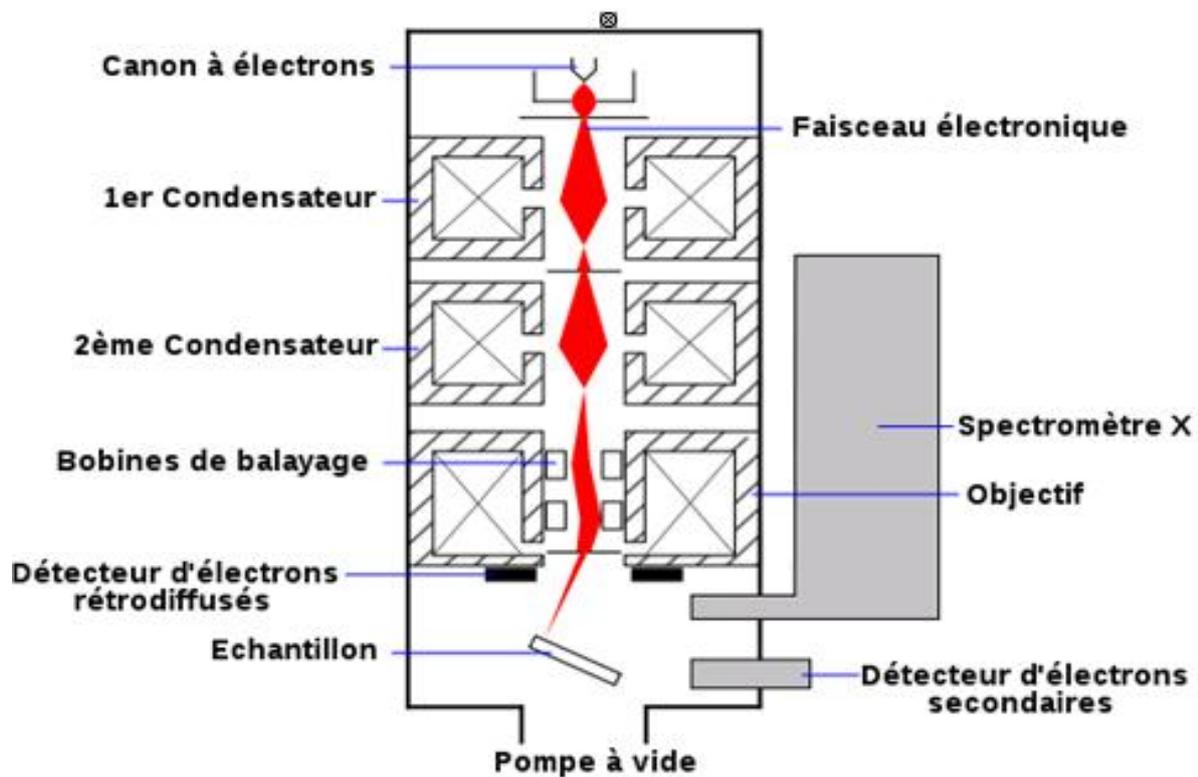


Figure.III.9. Schéma du Microscope Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage sert à révéler les parties des dépôts suivantes :

- La surface ;
- Les sections fracturées ;
- Les sections polis.

Les observations sont faites par un détecteur des électrons qui sont de deux types :

- **Electrons secondaires :**

La détection de ces électrons fournit des informations sur la topographie de l'échantillon sur une profondeur de 10 nm. L'analyse de ces électrons permet d'obtenir une image caractéristique de la surface. Ces électrons représentent un bon outil pour l'observation des contours, de la morphologie de l'échantillon [34].

- Electrons rétrodiffusés :

La détection de ces électrons se fait par contrastes chimiques en fonction du numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. Plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense et plus la zone de l'image est claire. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon [34].

-Émission d'un photon X (Les Micro-Analyses EDS-X) :

L'étude des photons X permet une analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon.

III.3.4. Caractérisation mécanique**III.3.4.1. Test d'adhérence :****III.3.4.1.1. Principe**

L'adhérence de l'email sur le support (surface de l'acier) est une caractéristique essentielle pour conférer à l'acier émaillé ses propriétés d'emploi. Elle est mesurée à travers un choc qui consiste à déformer un échantillon de tôle émaillée par un poinçon à extrémité hémisphérique sur lequel tombe une masse de 1.5 Kg lâchée d'une hauteur choisie en fonction de l'épaisseur du support.

Le niveau d'adhérence est déterminé par comparaison des empreintes issues de l'impact à des images type ces dessous :

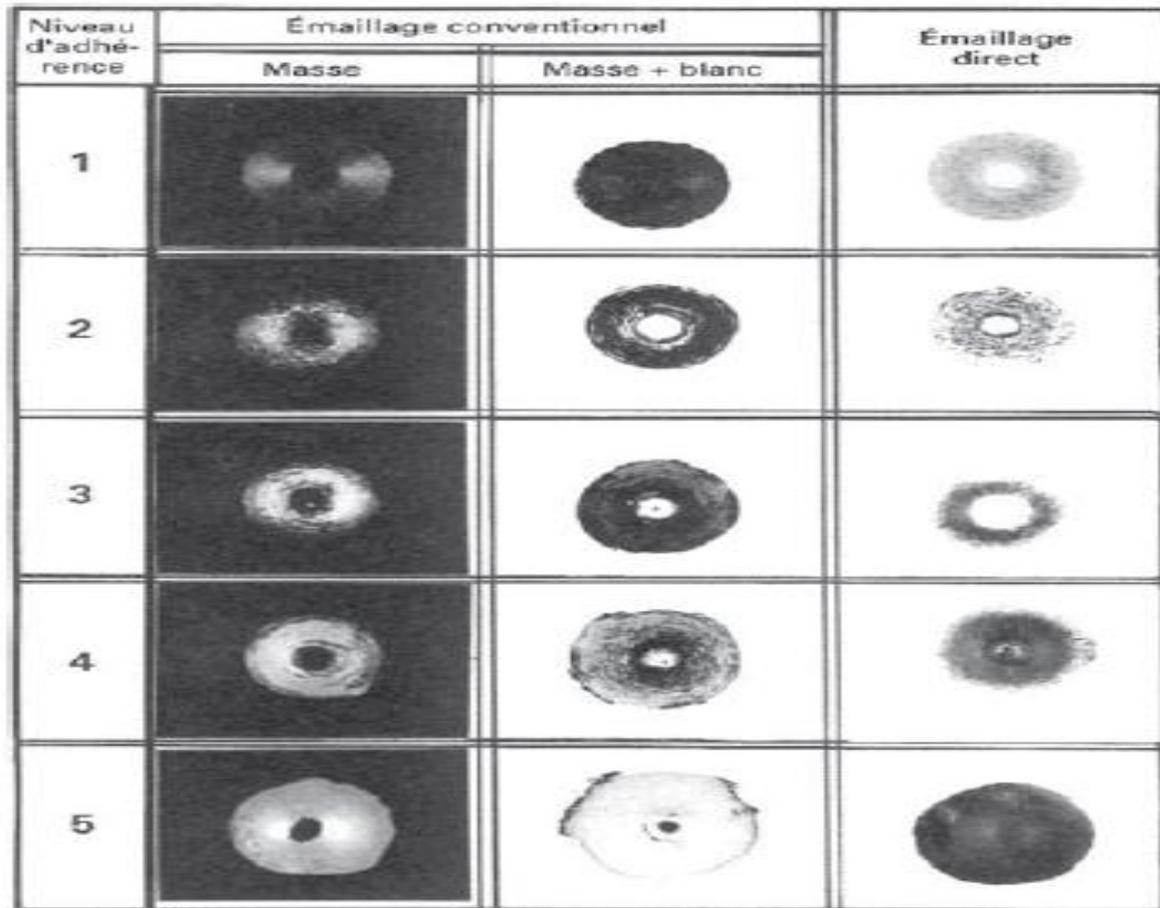


Figure.III.10 Test d'adhérence de l'email ; essai de choc

Le niveau d'adhérence est déterminé par comparaison avec des images types. La note liée au niveau d'adhérence varie de **1** (très bonne adhérence) à **5** (très mauvaise adhérence) :

III.3.4.1.2. Procédure expérimentale du test d'adhérence :

On positionne la masse de charge 1.5 Kg à une hauteur « h » en fonction de l'épaisseur de la tôle nue comme mentionnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau.III.4. La hauteur h en fonction d'épaisseur de la tôle

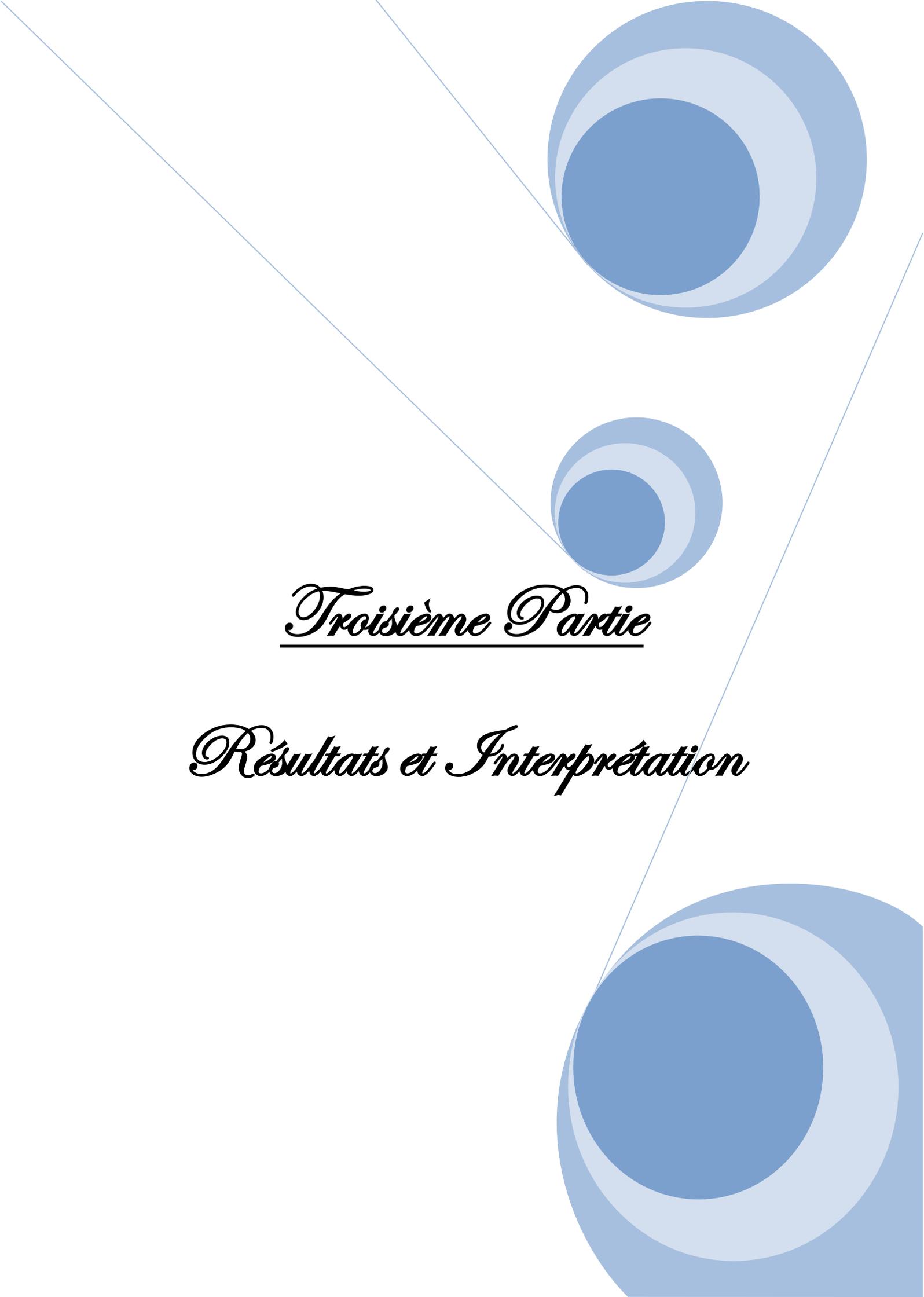
$0.5\text{mm} \leq \text{épaisseur} \leq 0.8\text{mm}$	$h=300\text{mm}$
$0.8\text{mm} \leq \text{épaisseur} \leq 1.2\text{mm}$	$h=500\text{mm}$
$1.2\text{mm} \leq \text{épaisseur} \leq 3\text{mm}$	$h=750\text{mm}$

III.3.4.2. Essai de Microdureté Vickers (HV)

Les essais de microdureté Vickers ont été effectués sur un appareil équipé d'un microscope qui permet de localiser la phase à soumettre à l'indentation. De ce fait, lorsque le choix de la charge et la zone à indenter sont réalisés, le pénétrateur se déplace pour cibler la phase voulue et se retire après 20 secondes d'indentation. Une empreinte de forme pyramidale est tracée sur la surface de l'échantillon. La mesure des deux diagonales à l'aide de deux droites permet de calculer la valeur de la microdureté à l'aide d'un programme placé sur l'appareil. Le microduromètre utilisé est représenté sur (**figure.III.11**).



Figure.III.11. Microduromètre utilisé

The page features a decorative design with three large, overlapping blue circles in shades of light blue, medium blue, and dark blue. These circles are arranged in a vertical line, with the largest one at the top, a smaller one in the middle, and another large one at the bottom. Two thin, light blue diagonal lines cross the page, one from the top-left to the bottom-right, and another from the top-right to the bottom-left, intersecting near the middle circle.

Troisième Partie

Résultats et Interprétation

Chapitre.IV. Résultats et Discussion

Dans cette partie, nous exposons les différents résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

IV.1. Analyse de la composition chimique des toles d'aciers de base

La composition chimique des aciers de base ainsi utilisé pour la masse, blanc et autonettoyante réalisée par spectrométrie à émission optique est représentée dans les deux tableaux qui suivent.

a-Tôle autonettoyant de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m

%Fe	C %	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Co	Cu
99.5	0.048	0.10	0.22	0.027	0.004	0.047	0.005	0.005

b-Tôle email blanc et masse de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m

%Fe	C %	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Co	Cu
99.5	0.078	0.090	0.21	0.026	0.004	0.041	0.005	0.010

D'après les résultats de l'analyse, on constate que les deux tôles d'aciers utilisées pour l'autonettoyant, masse et blanc sont des tôles décarburées. Les éléments d'additions tels que l'aluminium et le cobalt se présentent à l'état de trace. Ces aciers se classent dans la famille des aciers ferritiques.

IV.2. Analyse par Microscopie Optique (MO)

IV.2.1. Analyse des tôles d'aciers de base

L'observation métallographique nous a permis d'avoir les deux micrographies suivantes :

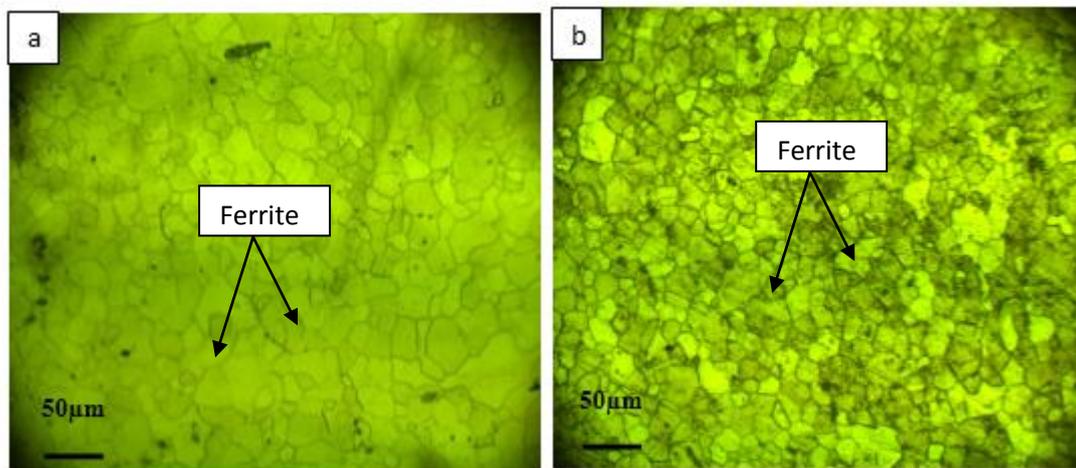


Figure.IV.1. Micrographies optique des tôles d'aciers de base. (a) acier autonettoyant (b) acier de masse et blanc.

On observe sur les deux micrographies la présence que des grains ferritiques. Ce qui pense à dire que la structure obtenue est complètement ferritique et dénuée de toute trace de carbone. Ce qui confirme la composition chimique réalisée.

IV.2.2. Analyse des tôles d'aciers émaillées

Après l'opération d'émaillage, les échantillons des tôles d'aciers d'autonettoyant, de masse et blanc ont été analysé par Microscope optique. Les résultats d'analyses sont présentés sur les différentes micrographies ci-dessous,

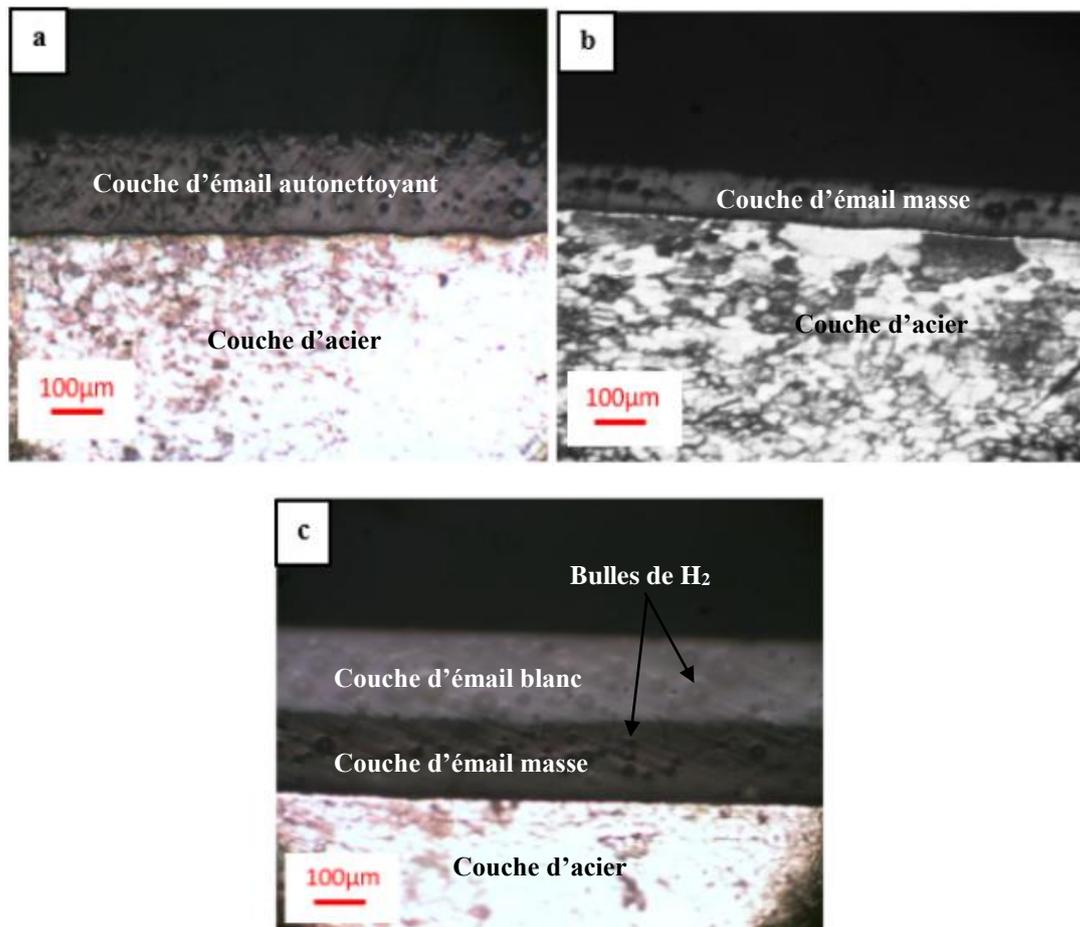


Figure.IV.2. Micrographies optique des tôles d'aciers émaillées. (a) autonettoyant, (b) masse et (c) blanc.

Suivant les micrographies obtenues, on observe la formation de plusieurs couches différentes :

- La couche d'acier,
- Les couches d'email, à savoir :
 - ✚ L'émail autonettoyant
 - ✚ L'émail masse
 - ✚ L'émail blanc

Ces couches d'émail sont accompagnées par des bulles d'hydrogènes de différents diamètres. Elles sont réparties à travers toute la surface des couches d'émail autonettoyant, masse et blanc.

D'après la bibliographie, une couche réactive à l'interface acier / émail se forme, ce qui n'est pas le cas dans nos résultats, cela est dû probablement au temps de chauffage insuffisant de l'émail.

La formation de ces différentes couches d'émail est réalisée suite à un mécanisme de réactions d'oxydation et de diffusion des éléments contenus dans l'émail et l'acier. En tenant compte de la bibliographie, ce mécanisme se résume suivant ce diagramme ;

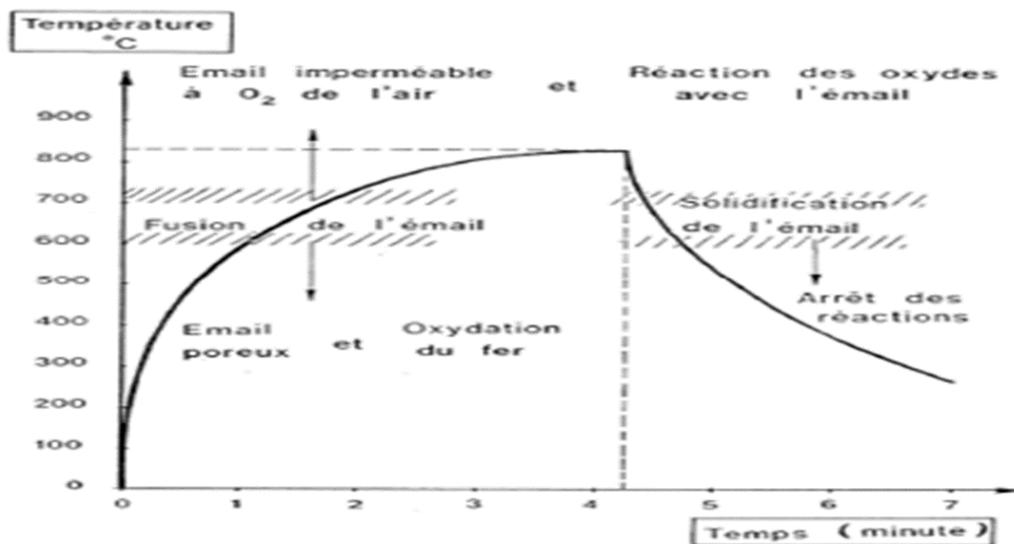


Figure.VI.3. Mécanisme d'émaillage au cours de la cuisson et refroidissement [20]

En premier lieu : Oxydation du fer :

Dans cette première étape d'émaillage, jusqu'à 500°C à 550°C, il se produit une décomposition des sels contenant dans l'émail, suivi d'une oxydation du fer à l'interface émail / acier provoquée par l'humidité et l'oxygène de l'atmosphère du four, par leur pénétration dans l'émail poreux suivant la réaction :



En outre, l'hydrogène atomique provenant de l'humidité H_2O diffuse dans l'acier et remplit les pièges présents dans l'acier. Cette solubilité de H_2 dans la ferrite augmente avec la température.

En deuxième lieu : Fusion de l'émail et formation d'une couche semi perméable de l'émail

Durant cette étape, entre 550 °C et 830 °C, l'émail passe à l'état liquide en formant une couche semi perméable ce qui conduit à la diminution des échanges gazeux avec l'atmosphère du four. Cette dernière provoque le piégeage d'hydrogène à l'interface métal/émail, ce qui conduit à la formation des bulles d'hydrogène qu'on qualifié de défauts appelé Coups d'Ongles. Ces coups d'ongles sont observés sur les micrographies optiques (figure.IV.2).

En troisième lieu : Adhérence de l'émail

Dans cette étape, qui se déroule autour de 830 °C, une réaction d'adhérence se produit par réduction et précipitation des oxydes métalliques qui favorise l'adhérence à l'interface acier/émail. Cette adhérence est aussi favorisée par la rugosité de l'acier.

En quatrième étape : Refroidissement et solidification de l'émail

Dans cette dernière étape, un refroidissement de l'émail se produit. Il s'agit d'une solidification complète de l'émail, ce qui implique un arrêt total d'échanges gazeux et des réactions chimique à l'interface acier/émail.

C'est durant cette étape de refroidissement que la solubilité de l'hydrogène (H₂) dans la ferrite diminue, ce qui implique une sursaturation d'hydrogène dans l'acier, et qui ainsi provoque une accumulation de contraintes de compression dans l'émail, qui peut même arriver à provoquer des éclats d'émail (déformations de la pièce).

IV.3. Mesure de l'épaisseur de la couche d'émail :

La mesure de l'épaisseur de la couche d'émail est réalisée à l'aide de deux méthodes différentes, en utilisant la réglette du microscope optique et avec un Micro test au niveau de laboratoire ENIEM.

IV.3. 1. Avec la réglette du Microscope Optique

On a procédé à la mesure de l'épaisseur de ces trois couches à l'aide d'une réglette de microscopie optique sur toute la surface de nos échantillons comme présenté ci-dessous. La mesure a été réalisée en prenant la moyenne de plusieurs mesures effectuées en raison de l'irrégularité de la couche d'émail.

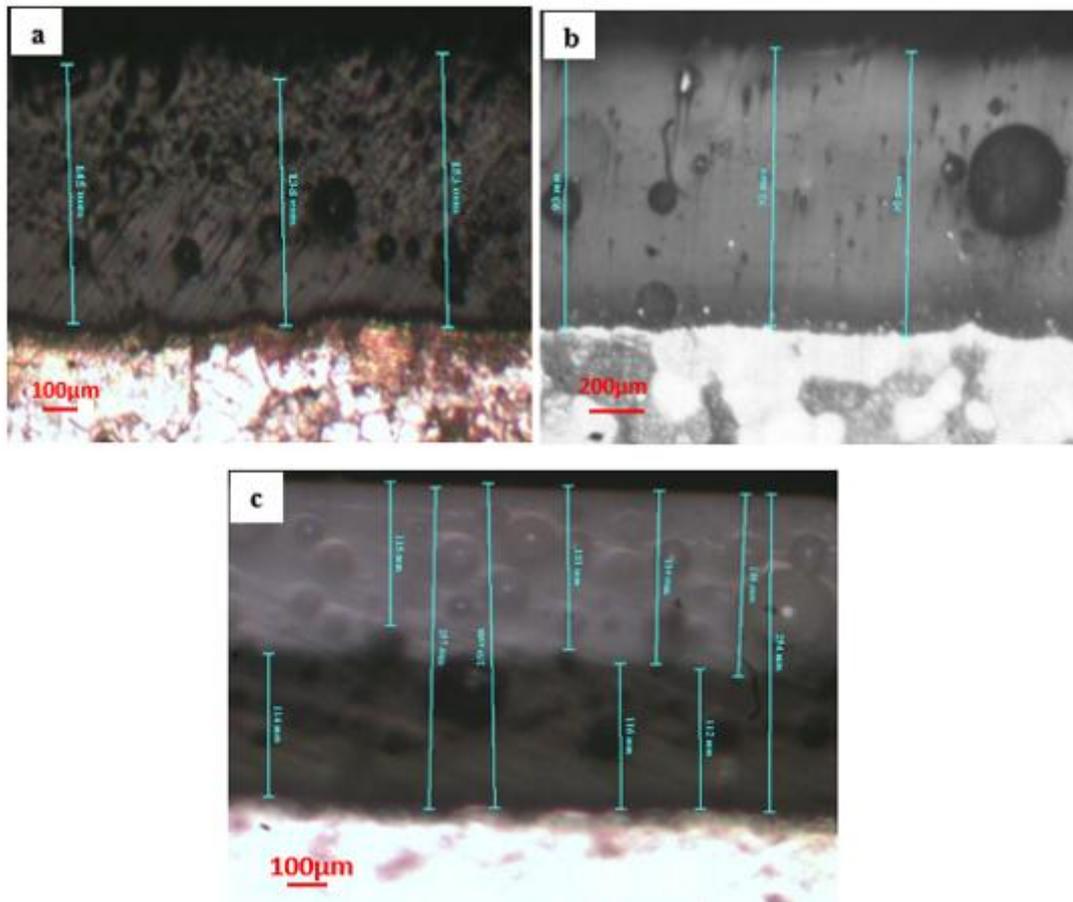


Figure. IV.4. Mesure d'épaisseur des trois micrographies optiques. (a) émail autonettoyant, (b) émail de masse et (c) émail blanc.

L'épaisseur totale de la couche d'émail formée en autonettoyant, masse et couverte sont respectivement :

- ✚ **Couche d'émail d'autonettoyant** : L'épaisseur de l'émail se trouve avec une moyenne de 145.4 μm
- ✚ **Couche d'émail de masse** : L'épaisseur de l'émail masse semble importante se trouve avec une moyenne de 93.6 μm
- ✚ **Couche d'émail blanc** : L'épaisseur de l'émail blanc semble très importante, se trouve avec une moyenne 256.5 μm

IV.3.2. Mesure avec le Micro Test :

Les valeurs d'épaisseurs des différentes couches d'email obtenus avec le Micro Test, à savoir autonettoyant, masse, blanc sont respectivement (374 μ m, 83 μ m, 215 μ m). Ces valeurs d'épaisseur se trouvent dans les normes.

En comparant les résultats obtenus par réglette de Microscopie Optique à celles réalisés avec le Micro Test, on constate une légère différence négligeable dans le cas de l'email couverte et masse, tout en étant dans l'intervalle de norme cité dans le chapitre III. Qui est :

- **Masse** : 80 ÷ 120 μ m.
- **Blanc** : 115 ÷ 230 μ m.
- **Autonettoyant** : 370 ÷ 390 μ m.

Dans le cas de l'autonettoyant, dont l'épaisseur se trouve à 145.4 μ m, cette valeur semble beaucoup plus loin des normes et cela est dû probablement à l'usure de la couche d'email provoquée par le polissage mécanique suite à la fragilité de cette couche d'email.

IV.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

IV.4.1. Email de couverte :

L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés des tôles d'aciers émaillées sont représentées sur les figures qui suivent :

La micrographie en **figure.IV.5** représente la tôle d'acier émaillée en couverte.

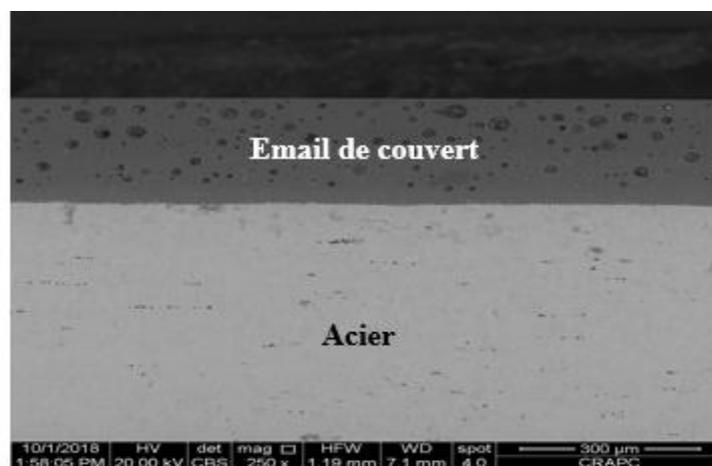


Figure .VI.5. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillée en couverte.

Sur cette micrographie on peut constater :

1. Deux couches avec deux contrastes différents :

- ✚ Une couche avec un contraste clair, elle semble très brillante par rapport à son enrichissement en éléments lourds. Cette couche correspond à la phase de fer.
- ✚ Une couche sombre moins brillante par rapport à celle du fer, cela laisse penser que cette couche est composée d'éléments légers. Il est impératif de signaler que cette couche sombre se subdivise en deux sous-couches, à savoir une sous-couche de masse et une autre de couverte. Ceci n'a pas pu être observé dans l'analyse par MEB en électrons rétrodiffusés. Et comme l'électron rétrodiffusé se base sur le contraste d'image en fonction de la composition chimique des éléments, les deux sous-couches possèdent probablement la même composition en éléments chimiques vu qu'elles sont apparues avec le même contraste.

2. Des bulles d'hydrogène au niveau de la couche d'émail :

- ✚ On constate une accumulation de bulles d'hydrogène qui se trouvent dispersées d'une manière homogène sur toute la surface de l'émail avec différents diamètres comme le montre la **figure. IV.6**. Elles se trouvent beaucoup plus concentrées au niveau de l'extrémité de l'émail toute en essayant de se dégager au cours du refroidissement ; mais elles restent emprisonnées à ce niveau-là. Les interactions entre l'hydrogène et l'acier peuvent conduire à la formation de sautes d'émail appelées **coups d'angle**.

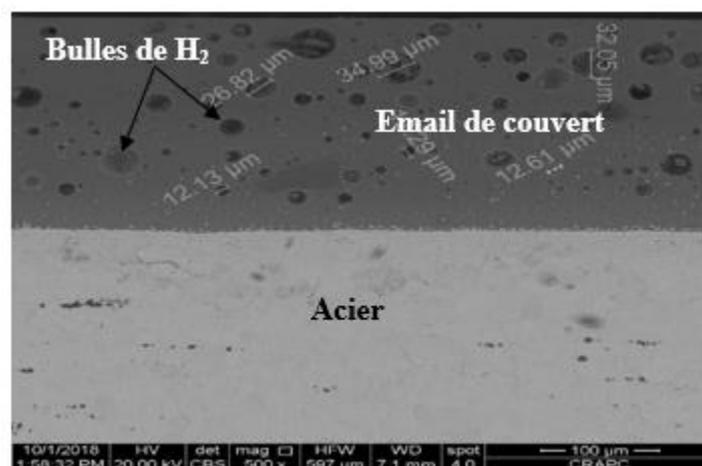


Figure. IV.6. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle émaillée en couverte montrant des bulles d'hydrogène dans cet émail couvert.

La mesure du diamètre des bulles d'hydrogène ont été effectuées par Microscopie Electronique à balayage. Elles sont d'un diamètre variable et hétérogène allant de $12.13\mu\text{m}$ à $34.99\mu\text{m}$, avec une moyenne de $21.82\mu\text{m}$ à l'échelle de $100\mu\text{m}$.

3. Des débris à l'interface acier/émail :

- Sur la micrographie qui suit (**figure. IV.7**), on remarque la formation des débris d'aciers à l'interface métal/émail qui se présentent avec un contraste brillant similaire à celui du fer. Ces débris d'aciers se concentrent à l'interface, elles sont provoquées par le polissage mécanique suite aux frottements qui engendre leur arrachement. Ces débris donc se détachent puis se trouvent noyées sur la couche d'émail.

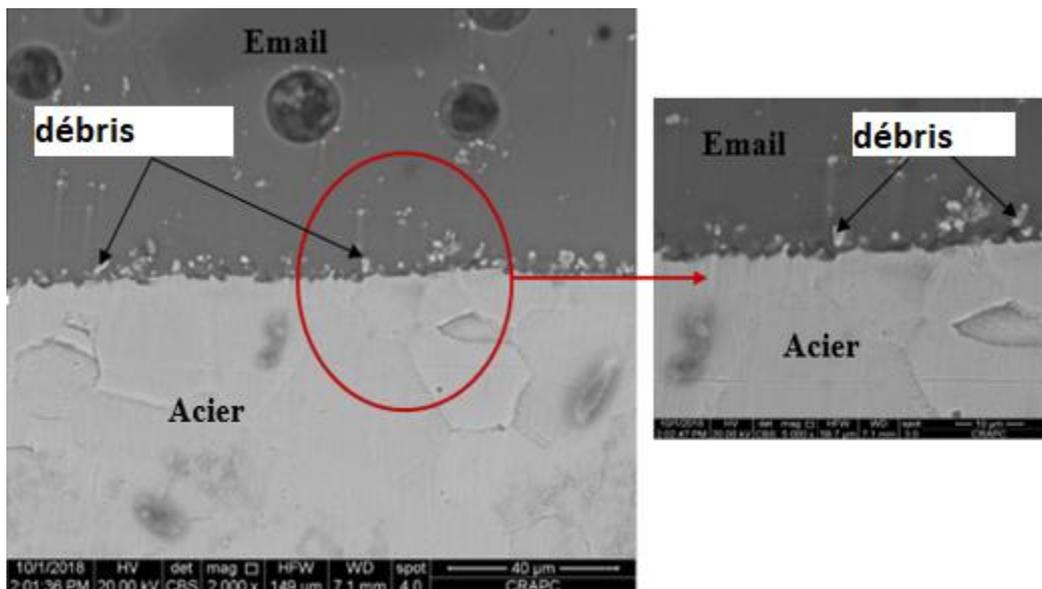


Figure. IV.7. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle émaillée en couvert montrant l'interface acier/émail

IV.4.2. Email de masse :

- L'analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB) de la tôle d'acier émaillée en masse nous a permis d'avoir la micrographie, de la **figure .IV.8**, en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats obtenus semblent pratiquement identique à ceux obtenus dans l'émail de couvert. On constate également la

présence de deux contrastes différents, l'un claire et brillant, correspondant à la phase contenant pratiquement que le fer, l'un sombre attribué à la phase de l'email masse.

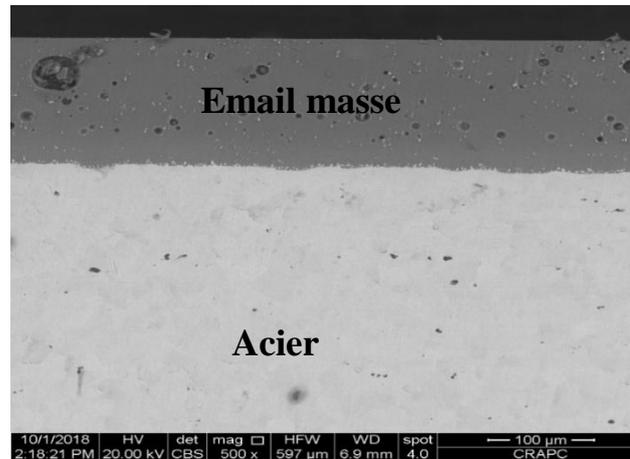


Figure .IV.8. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillé en masse.

- ✚ Au niveau de la couche d'émail, on constate aussi une accumulation de bulles d'hydrogène qui se trouvent dispersées sur toute la surface de l'émail avec des tailles différentes. Ces bulles d'hydrogène qui sont considérées comme des défauts ont tendance à s'échapper et se dégager au cours du refroidissement ; mais elles se trouvent emprisonnées à ce niveau-là. Ce qui provoque par la suite des contraintes internes qui apparaissent sous forme des éclats d'émail (coups d'ongles).
- ✚ Ces bulles d'hydrogène ont été mesuré, dans l'email masse, elles se trouvent avec un diamètre variable, comme le montre **la figure. IV.9**, allant de $8.28 \mu\text{m}$ à $13.81 \mu\text{m}$, avec une moyenne de $10.61 \mu\text{m}$ à l'échelle de $50 \mu\text{m}$.

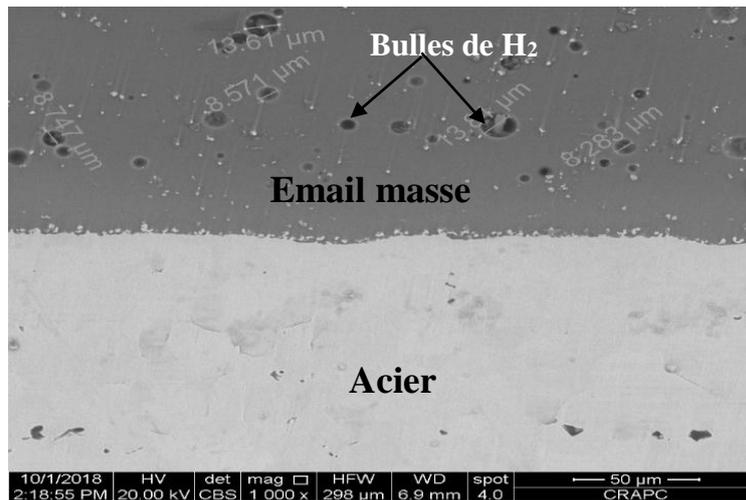


Figure IV.9. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés des bulles d'hydrogène dans l'émail masse

Comme dans le cas de la couverture, on constate également la formation des ramifications à l'interface métal/émail comme le montre la **figure .IV.10.**

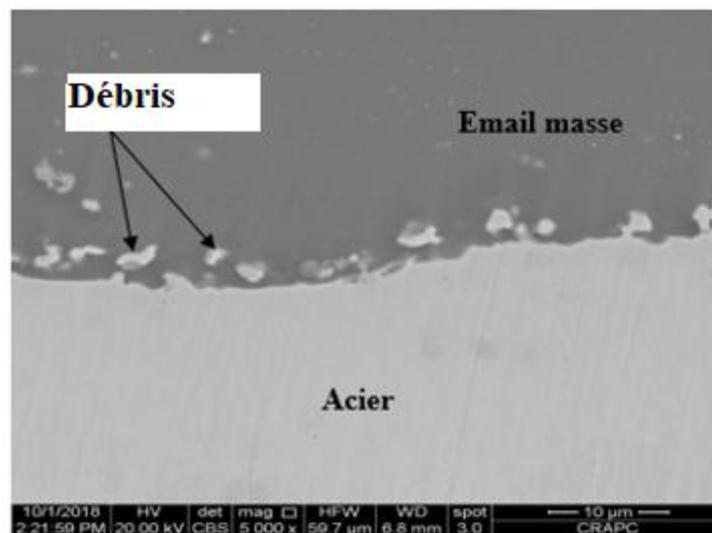


Figure.IV.10. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle émaillée en masse montrant l'interface acier/émail

Ces débris d'aciers se présentent avec un contraste brillant similaire à celui du fer. Elles se concentrent à l'interface, elles se détachent puis se trouvent noyées sur la couche d'émail. On peut attribuer ces débris d'aciers à leur arrachement lors du polissage mécanique.

IV.4.3. Autonettoyant :

L'observation en Microscope Electronique à Balayage en mode électrons rétrodiffusés, permettant de distinguer les phases par contraste d'image, de la tôle d'autonettoyant nous a permis d'avoir la micrographie représentée en **figure. IV.11**.

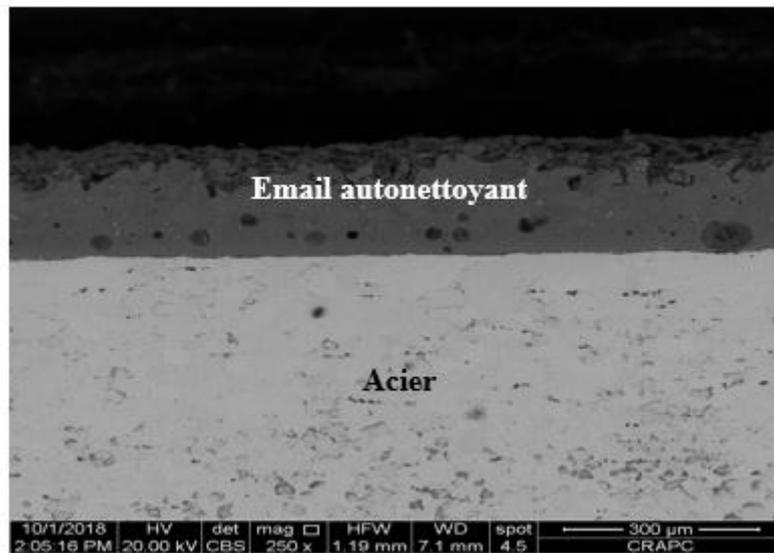


Figure .IV.11. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de la tôle d'acier émaillé en autonettoyant

D'après la micrographie, On constate deux contrastes différents, la couche de fer en claire et brillante, et une couche d'email moins claire et sombre, ce qui laisse penser que cette couche est composée d'éléments moins lourds.

La surface de la couche d'email d'autonettoyant semble rugueuse et très fragile. Elle se dégrade et elle s'use en fonction du polissage.

Au niveau de la couche d'email, on remarque également la présence des bulles d'hydrogène qui se trouvent dispersées en faible densité contrairement à ce qui a été constaté dans les émaux précédent (masse et couverte). Ces bulles d'hydrogène se trouvent concentrée à l'interface acier/email. Cet hydrogène migre vers l'interface acier/email et se trouve emprisonnées à ce niveau à cause de l'email solidifié.

La mesure de la taille de ces bulles d'hydrogène a été réalisée. Elles sont d'un diamètre variable allant de $9.05\mu\text{m}$ à $34.99\mu\text{m}$, avec une moyenne de $29\mu\text{m}$ à l'échelle de $100\mu\text{m}$ comme montre la **figure. IV.12**.

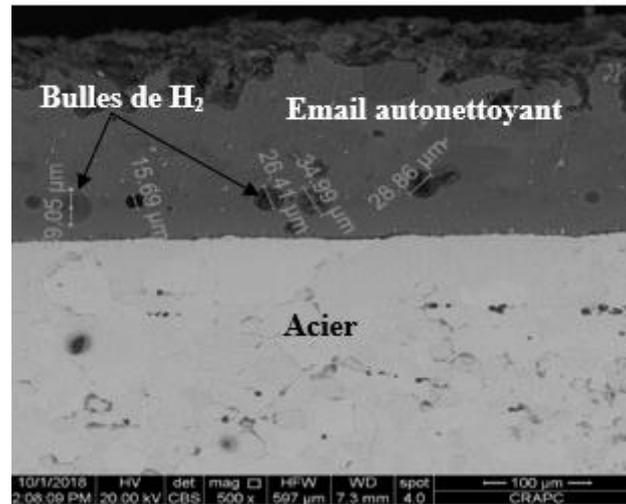


Figure. IV.12. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de l'email autonettoyant. Montrant les bulles d'hydrogène.

Dans la **figure.IV.13**, on constate aussi la présence des débris d'aciers à l'interface acier/email mais à faible concentration en le comparant à celles trouvées dans le cas des autres émaux (masse et couverte).

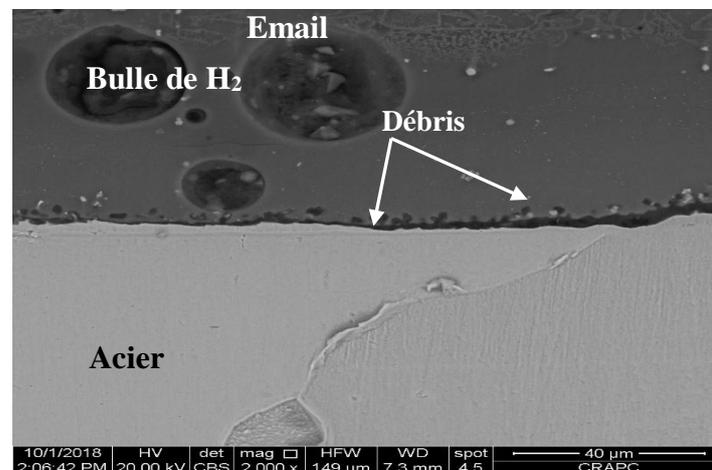


Figure. IV.13. Micrographie MEB au mode électrons rétrodiffusés de l'email autonettoyant. Montrant les débris d'aciers à l'interface acier/email.

IV.5. Caractérisation mécanique

IV.5.1. Essai de micro dureté :

L'essai de la microdureté Vickers HV des tôles d'aciers émaillées nous a permis d'obtenir les empreintes résultantes montrées sur les micrographies en **figures .IV.14**.

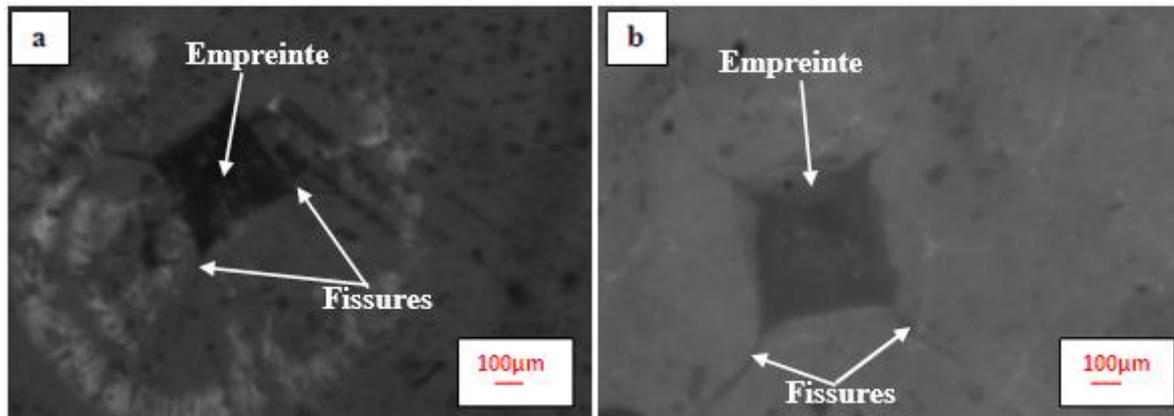


Figure IV.14. Micrographies optiques montrent les empreintes de micro dureté HV sur les échantillons émaillés. (a) émail masse et (b) émail de couvert

- ✚ L'empreinte résultante dans l'email de couverte semble très importante par rapport à celle de masse, ce qui correspond à une dureté importante de l'ordre de 324.33HV pour l'échantillon masse en **figure a** et 311.75HV pour l'échantillon de couverte en **figure b**.
- ✚ A de propos de l'échantillon autonettoyant, on a pu prendre des mesures et cela à cause de l'état de surface et de la rugosité de la surface de la tôle émaillée.
- ✚ On constate également des fissures au voisinage des empreintes, ce qui confirme la fragilité de la couche d'email.

IV.5.2. Teste d'adhérence :

Après l'essai de choc sur les trois tôles émaillées, on a pu récupérer les différentes empreintes de l'essai présentées en **figure. IV.15**.

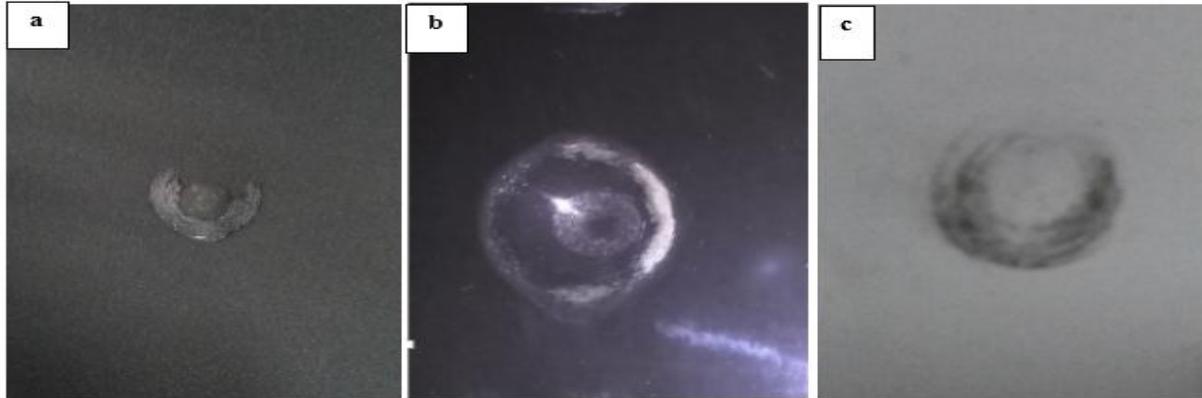
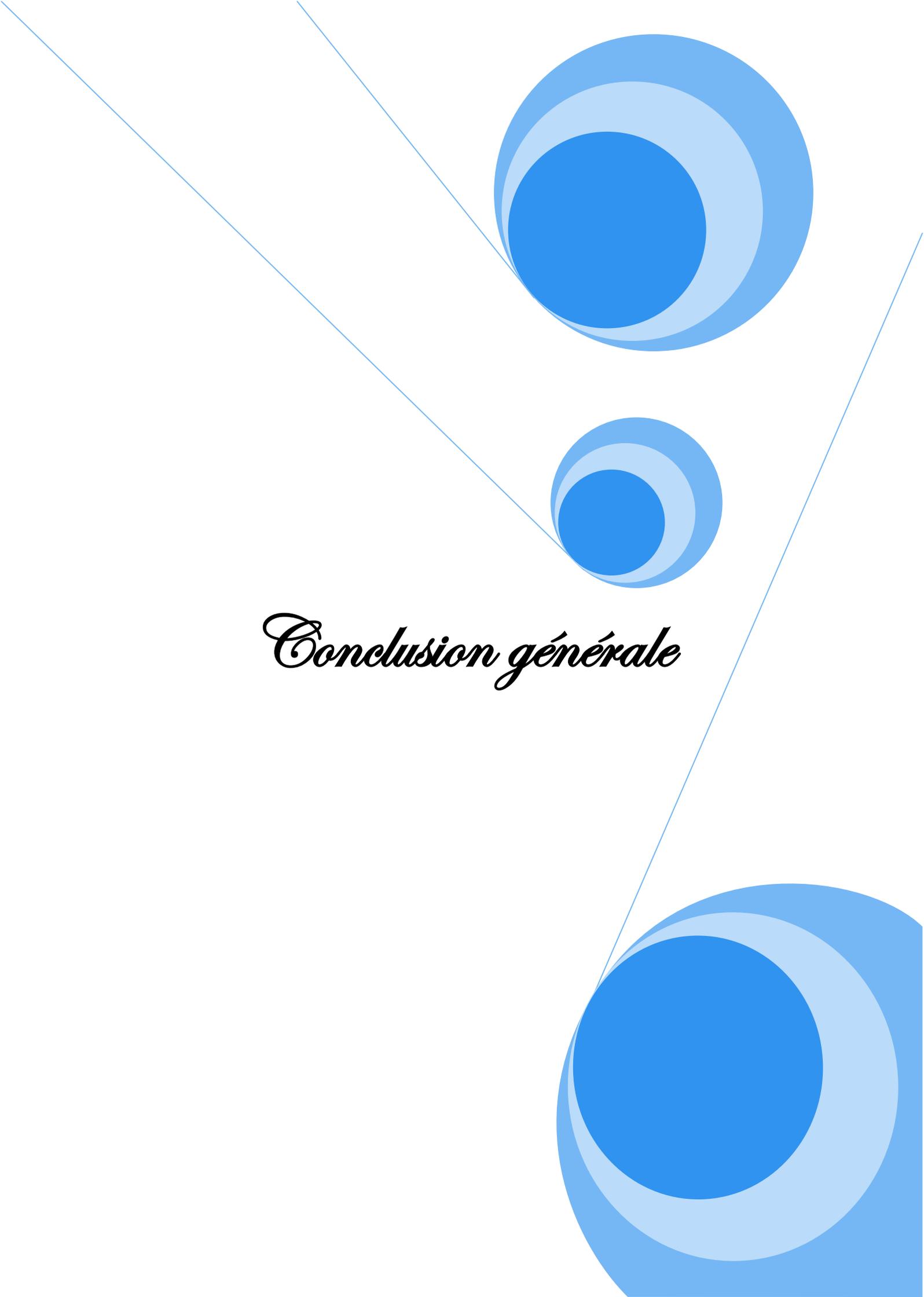


Figure. IV.15. Empreintes de teste d'adhérence réalisé après l'impact

En comparant l'aspect de l'impact réalisé sur les tôles émaillées aux images de référence présentées dans le chapitre III, on peut conclure que les niveaux d'adhérence dans les figure (a) et (b) est de la **classe 2** qui correspond à une très bonne adhérence, la surface de d'impact est presque complètement recouverte avec de l'email fracturé avec quelques petits traces du substrat visibles. La figure (c) est de la **classe 3** qui correspond à une bonne adhérence, la surface d'impact est encore recouverte avec de l'email fracturé, mais des zones importants du substrat sont visibles.

The page features a decorative design with three blue circles of varying sizes, each composed of concentric rings of different shades of blue. Two thin blue lines intersect at the center, forming a large 'V' shape that frames the central text. The circles are positioned at the top, middle, and bottom of the page, with the middle one being the smallest and the top and bottom ones being the largest.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail, porte sur l'étude du processus d'émaillage sur des tôles d'aciers décarburé obtenu par un dépôt de différents émaux sur la surface d'un acier dans le but de conférer à l'acier des caractéristiques mécaniques élevées à savoir la dureté et l'adhérence, une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion et un aspect décoratif et esthétique meilleur.

La méthode consiste à projeter sur la surface d'une tôle d'acier décarburée, soigneusement préparée par un traitement de surface adéquat, de la poudre d'email choisie selon l'utilisation par effet électrostatique. La poudre s'adhère sur la surface de l'acier après cuisson.

Après cuisson, les tôles d'aciers émaillées sont caractérisées par les différentes techniques utilisées et on a abouti aux différents résultats suivant :

L'analyse par Microscopie optique nous a permis d'observer les différentes couches d'email formées à savoir la couche de masse, de couverte et d'autonettoyant. Elles apparaissent avec une forme rectiligne et homogène. Leurs épaisseur varient d'une couche a une autre, elle est de l'ordre de $93.6\mu\text{m}$ pour la masse, $256.5\mu\text{m}$ pour le couverte et $145.4\mu\text{m}$ pour l'autonettoyant. Ces épaisseur ont été confirmé par la mesure au micro test appart celle de l'autonettoyant et cela à cause de sa surface fragile qui se dégrade par un simple polissage.

L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage en mode électrons rétrodiffusés nous a permis de mettre en évidence les différentes couches d'email par contraste chimique. Les deux couches observées apparaissent avec deux contrastes différents, l'un claire et brillant, correspondant à la phase contenant pratiquement que le fer, et l'autre sombre attribué à la phase de l'email correspondante.

On constate également une accumulation de bulles d'hydrogène qui se trouvent dispersées d'une manière homogène sur toute la surface de l'email avec différents diamètres. Ces bulles d'hydrogène qui sont considérées comme des défauts ont tendance à s'échapper et se dégager au cours du refroidissement ; mais elles se trouvent emprisonnées à ce niveau-là. Ce qui

Conclusion Générale

provoque par la suite des contraintes de compression internes qui apparaissent sous forme des éclats d'émail (coups d'ongles).

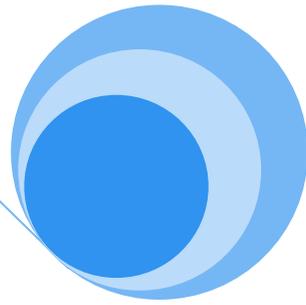
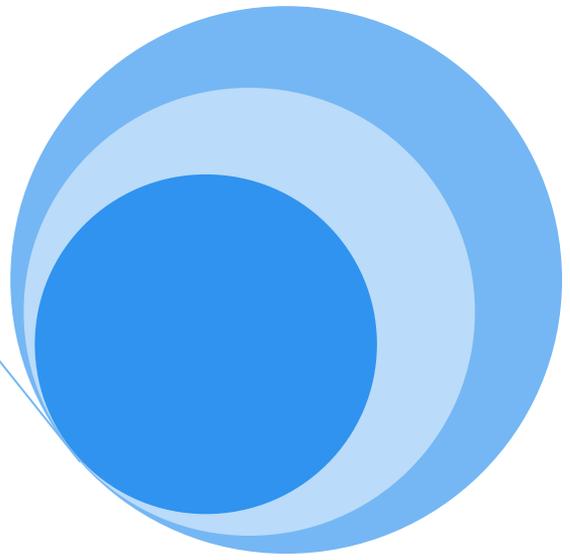
De plus, on constate la formation des débris d'aciers à l'interface métal/émail qui se présentent avec un contraste brillant similaire à celui du fer. Ces débris d'aciers se concentrent à l'interface, tout en se détachant lors du polissage mécanique puis se trouvent noyées sur la couche d'émail.

Des tests de microdureté Vickers (HV) ont permis d'évaluer la dureté de la couche d'émail. Elle correspond à une dureté importante avec une valeur de l'ordre de 324.33 HV pour la masse et 311.75 HV pour l'émail de couverte, ce qui conduit à une fragilité de l'émail.

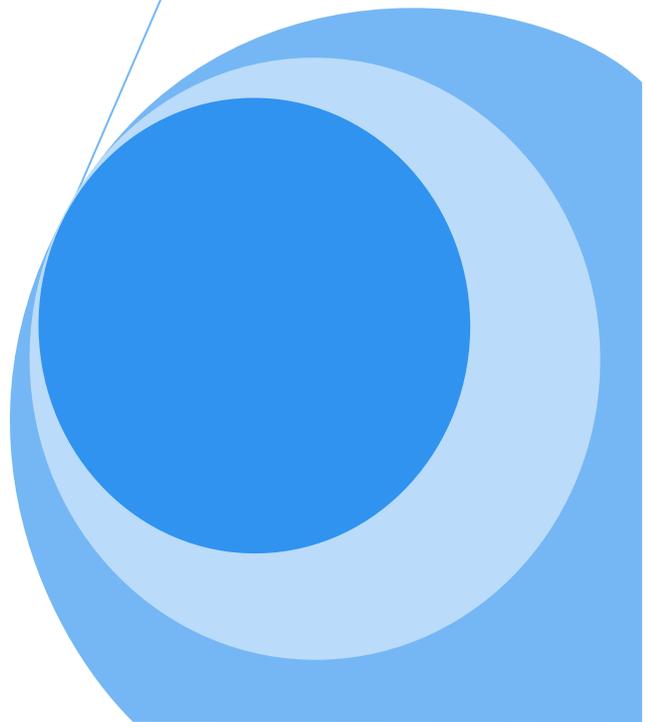
Des tests de choc ont été aussi réalisés sur la surface de l'acier émaillé dans le but d'évaluer le niveau d'adhérence de l'émail sur le support. Les résultats ont montré que les niveaux d'adhérence obtenu dans les trois couches d'émail sont de bonne classe de l'ordre de 2 et 3 et cela en comparant l'aspect de l'impact réalisé sur les tôles émaillées aux images de références.

En perspectives, en envisage de :

- Réaliser des tests de corrosion pour évaluer le comportement à la corrosion des couches d'émail dans des milieux agressif et oxydant.



Références
Bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] : Robert.Lévêque, « traitement et revêtements de surface des métaux », 2013
- [2] : Yvette.D, les Adhérents « Émaillage des métaux », Techniques de l'ingénieur, 10 juin 2010.
- [3] : Arcelor Mittal, les aciers pour emailage et l'acier emailé .guide d'utilisation.
- [4] : Afnor, Produits sidérurgique, Aciers pour construction, Recueil de normes françaises, 1988.
- [5] : Madeleine Durand-Charre : la microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris(2003)
- [6] : William D. Callister, Jr, Science et génie des matériaux, MODULO, Canada 2001.
- [7] : Mir, métallographie et traitements thermiques des métaux, 3ième édition 1982.
- [8] : Colombier : les aciers à outils et leur traitement thermique(1971), pyc-édition, Paris.
- [9] : J.P. Bailon, JU-M-Dorlot, Des Matériaux, presses internationales polytechniques, 2007.
- [10] : Hache André : corrosion des métaux.
- [11] : H.Hamadache ; Concepts Fondamentaux de la Mécanique Des Matériaux, éditions dde l'université de Badji Mokhtar, 2007.
- [12] : Muriel Hantcherli, pour obtenir le grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 15 Avril 2010.
- [13] : J. Campbell : Solidification structure castings second édition(2003), pages 117-177.
- [14] :Taotsung shun, C.M. Wan, J.G. Byrne: A study of work hardening in austenitic Fe---Mn-C and Fe-Mn-Al-C alloys. ActaMetallurgicaetMaterialia: 40 (12), 3407-3412(1992).
- [15] : CH.Harkati (1998), Thèse de magistère, Université de Constantine.
- [16] : Traitement de surface controlab 1985.
- [17] : Etude des traitements de surface et technique de mesure du revêtement 1996.
- [18] : Les aciers émaillés. Arcelor FCS commercial 19, avenue de la liberté LU 2930 Luxembourg
- [19] : Fiche technique, procédés d'émaillage. Réf : NM15E, NM20E
- [20] : Acier –émaillage-Philippe Gousselot.Octobre 2014
- [21] : Cabanne .F, .Pyrométrie optique. [R 2 610], Traité Mesures et Contrôle (juil.1990)
- [22] : Fosse.J , Broyage des émaux et préparation des barbotines d'email. email-Métal (F) ,3 fig., n 17, p. 19-29, (1973).
- [23] : Blanchard.G, Fabrication et caractéristiques des tôles minces pour émaillage.1972
- [24] :Cagnet.M, Aciéries de conversion. [M 7 650], Traité Matériaux Métalliques (mars1989)].

- [25] : Walker.B , Fischscale formation in enameled sheet steels (Formation du coup d'ongle dans le tole d'acier émaillé). Inst. Vitreous Enamellers, vol. 20, 33 fig., n_1, p. 22-52 (1969)].
- [26] : Faure.M , Les défauts d'émaillage liés à l'hydrogène. Bull IEV (F), n] _37, p. 31-3 (1966)
- [27] : Guillot.L et Cholet.V, L'hydrogène et les aciers pour émaillage. Revue de la Métallurgie (janv. 1995).
- [28] : Tuleff (J) –Principe du pistolage electrostatique.Email-Métal (F), p 7-8(mars 1969
- [29] :Lambert.M,Technique modernes d'emaiillage electrostatiques en phase pulvérulente.Email-metal, p.19-25 (1975).
- [30] : Metohdes d'essai et de mesure en émaillage .Farbenfabrieken Bayer, p.83
- [31] : Million . Thèse sur la nature de l'adhérence email-acier. SOLLAC (1989)
- [32] : Harf.C, etude de la decontamination de surface de materiau à usage menager.Larebron Université Louis Pasteur, strasbourg (1991).
- [33] : Viquesnel.A , Emaillage des chauffe-eau à accumulation, Document présente au sixième Congres international de l'Email Vitriifie Wien (8-12 oct. 1968)
- [34] : J. Bortoluzzi, B. Malatrait, L. Ribstein, Les microscopes électroniques, Université de Strasbourg, 2011-2012.