



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE MECANIQUE
OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

PRESENTE PAR

SAGHI Lynda

THEME

ETUDE DES PARAMÈTRES DE REVÊTEMENT DES ACIERS À CHAUD PAR LE ZINC

Devant le jury d'examen composé de :

Mr YEFSAH Saïd	Pr. à l'UMM Tizi-Ouzou	Président
Mr MEZIANE Abdallah	M. C. à l'UMM Tizi-Ouzou	Rapporteur
Mr AIT TAHAR Kamal	Pr. à l'UMM Tizi-Ouzou	Examineur
Mr AZEM Saïd	M.C. à l'UMM Tizi-Ouzou	Examination
Mr BILEK Ali	M.C. à l'UMM Tizi-Ouzou	Examineur

Année 2010

A mes très chers parents

A mon frère et mes sœurs

A la mémoire de ma grand mère

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Monsieur MEZIANE Abdallah à qui j'adresse mes profonds et sincères remerciements pour m'avoir suivie tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur le professeur YEFSAH Saïd de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour tout ce qu'il m'a apporté scientifiquement et pour m'avoir fait bénéficier de sa connaissance. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur d'être le président du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance et vifs remerciements à Monsieur AZEM Saïd, Maître de conférences au département de Mécanique et directeur de la Post-Graduation pour son aide précieuse et les conseils qu'il m'a apportés. Sa présence dans le jury fait pour moi un grand honneur.

Je remercie vivement Monsieur AIT TAHAR Kamal, professeur au département de Génie Civil pour m'avoir fait l'honneur d'accepter l'examen de ce manuscrit.

Je suis très reconnaissante à Monsieur BILEK Ali, Maître de conférences au département de Mécanique, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et de participer à ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur AMIROUCHE Saïfi pour ses remarques et conseils qu'il m'a apportés.

Je remercie également tous mes amies et tous mes collègues de promotion et de laboratoire pour leurs encouragements et sympathie.

Je souhaiterais enfin terminer en remerciant toute ma famille pour leur soutien durant les longues heures de travail.

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Première partie : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Les aciers et leurs classifications

Introduction	4
I.1. Définition d'un acier	4
I.2. Constituants des aciers	5
I.3. Diagramme simplifié fer-carbone	6
I.3.1. Aciers hypoeutectoïdes	6
I.3.1.1. Aciers extra-doux	7
I.3.1.2. Aciers doux	7
I.3.1.3. Aciers mi-doux	7
I.3.1.4. Aciers mi-durs	7
I.3.1.5. Aciers durs	7
I.3.2. Aciers eutectoïdes	8
I.3.3. Aciers hypereutectoïdes	8
I.3.3.1. Aciers durs	8
I.3.3.2. Aciers extra-durs	8
I.4. Différentes phases observées dans les aciers	9
I.4.1. La ferrite	9
I.4.1.1. La ferrite α	9
I.4.1.2. La ferrite δ	9
I.4.2. L'austénite γ	9
I.4.3. La cémentite	9
I.4.4. La perlite	10
I.5. Caractéristiques mécaniques	10
I.5.1. Essai de traction	10
I.6. Classification des aciers	10
I.6.1. Aciers non alliés ou ordinaires	11
I.6.1.1. Les aciers d'usage général	11

I.6.1.2. Les aciers de moulage	11
I.6. 1.3. Les aciers de traitement thermiques.....	12
I.6. 1.3.1.Série CC	12
I.6.1.3.2.Série XC	12
I.6.2. Aciers alliés.....	12
I.6.2.1. Aciers faiblement alliés.....	13
I.6.2.2. Aciers fortement alliés	14

Chapitre II : Phénomène de corrosion

Introduction	15
II.1. Processus de la corrosion.....	15
II.1.1. Corrosion chimique	15
II.1.2. Corrosion électrochimique (corrosion humide).....	16
II.1.3 Corrosion avec érosion	17
II .2. Processus de corrosion électrochimique	17
II.3. Forme de corrosion	17
II.3.1 La corrosion uniforme.....	17
II.3.2 corrosion galvanique.....	17
II.3.3 Corrosion caverneuse (par crevasses).....	18
II.3.4 Corrosion par piqûre	19
II.3.5 Corrosion intergranulaire.....	21
II.3.6.Corrosion sous contrainte	21
II.4.Corrosion sèche (oxydation).....	22
II.4.1 Mécanisme de corrosion	22
II.4.2. Types de couche d'oxydes.....	23
II.4.3. Affinité des métaux pour l'oxygène	23
II.4.4. Cinétique d'oxydation	25
II.4.4.1. Loi linéaire	25
II.4.4.2. Loi parabolique.....	25
II.4.4.3. Loi logarithmique	25
II.4.5. Processus de formation de la couche d'oxyde.....	26
II.5. Protection contre la corrosion.....	27
II.5.1. Protection par revêtement.....	27

II.5.1.1 Protection par revêtement non métallique	27
II.5.1.1.1. Phosphatation	27
II.5.1.1.2. L'anodisation	28
II.5.1.1.3. Chromatation.....	28
II.5.1.2. Protection par revêtement métallique	28
II.5.1.2.1. Revêtement anodique	29
II.5.1.2.2. Revêtement cathodique.....	29
II.5.2. Procédés de revêtement métallique	30
II.5.2.1. Immersion dans un bain fondu	30
II.5.2.2. Electrolyse	30
II.5.2.3. Métallisation au pistolet.....	30
II.5.2.4 Zingage par shérardisation (cémentation par le zinc).....	31

Chapitre III : Procédé de galvanisation

Introduction	32
III.1 Généralités sur le zinc	32
III.2 Préparation des surfaces	33
III.2.1 Préparation de surface d'un matériau nu avant traitement de surface.....	33
III.2.1.1. Le dégraissage	34
III.2.1.1.1 Dégraissage solvant.....	34
III.2.1.1.2 Dégraissage en phase aqueuse.....	34
III.2.1.2 Décapage	35
III.2.1.2.1 Décapage par voie humide	35
III.2.1.2.2 Décapage par voie mécanique.....	35
III.2.1.3 Fluxage	36
III.3 Galvanisation à chaud	37
III.3.1 Description du procédé.....	37
III.3.1.1 Refroidissement et contrôle.....	38
III.4. Paramètres de la galvanisation	38
III.4.1.Composition du zinc dans le bain de galvanisation	39
III.4.2. Influence de la température	40
III.4.3. La durée d'immersion	41
III.4.4. Influence de la vitesse d'immersion et d'émersion	41

III.4.4.1 Vitesse d'immersion.....	41
III.4.4.2 Vitesse d'émersion	41
III.4.5 Condition de refroidissement	42
III.5. Qualité de l'acier	42
III.5.1. Aciers peu réactifs	42
III.5.2. Acier réactifs	43
III.6. Choix des aciers	43
III.7. La couche de galvanisation	44
III.8. Les propriétés	45
III.9. Equilibre Fe-Zn, Fe-Zn-Al et cinétiques	45
III.10. Présentation du système Fe-Zn	46
III.10.1 Les composés intermétalliques Fe-Zn.....	47
III.10.1.1 La phase zêta ζ	48
III.10.1.2 La phase delta δ	48
III.10.1.3 La phase Γ_1	48
III.10.1.4 La phase gamma Γ	49
III.10.2. Formation des phases Fe-Zn	49
III.10.3. Cinétique de croissance des phases Fe-Zn	51
III.11 Présentation du système Fe-Zn-Al	52
III.11.1. Le rôle de l'aluminium	53
III.11.2 Formation des phases Fe-Al, Fe-Zn	55
III.11.3 La couche d'inhibition	56
III.10.4 Modèles proposés pour la disparition de la couche d'inhibition Fe_2Al_5	58

Deuxième partie : Techniques expérimentales

Résultats et discussions

Chapitre IV : Techniques expérimentales

IV.1. Techniques expérimentales	61
IV.1.1 Procédé de galvanisation	61
IV.1.1.1 Préparation des échantillons à galvaniser	61
IV.1.1.2 Préparation de l'état de surface des aciers à galvaniser	61

IV.1.1.2.1 Dégraissage	61
IV.1.1.2.2 Décapage	62
IV.1.1.2.3 Fluxage	62
IV.1.1.3 Préparation des bains de galvanisation	62
IV.1.1.3.1 Préparation du bain de galvanisation à zinc pur	63
IV.1.1.3.2 Préparation du bain de galvanisation à 99,8Zn% et 0,2% Al	63
IV.1.1.4 Immersion des échantillons d'acier dans les bains de galvanisation	63
IV.1.1.5 Refroidissement des échantillons galvanisés	64
IV.1.1.6 Polissage mécanique des échantillons à galvaniser	64
IV.1.1.7 Polissage de finition	64
IV.1.1.8 Attaque chimique	65
IV.2 Techniques de caractérisation	65
IV.2.1 Microscopie optique (M.O).....	66
IV.2.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	67
IV.2.3 Diffraction des rayons X (D.R.X)	68
IV.2.4 Essai de microdureté	70

Chapitre V : Résultats et interprétations

V.1 Matières premières	71
V.1.1 Micrographies des aciers de base	72
V.1.2 Analyse de zinc utilisée par diffraction des rayons X	73
V.1.3. Composition chimique de l'aluminium utilisé	73
V.1.4 Analyse de l'aluminium utilisée par diffraction des rayons X	74
V.2. Caractérisation par microscopie optique (M.O)	74
V.2.1 Microstructure des aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C	74
V.2.2 Microstructure des aciers galvanisés dans le bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 450°C	76
V.2.3 Microstructure des aciers galvanisés dans le bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 420°C	77
V.3. Mesure de l'épaisseur de la couche de revêtement	78
V.3.1. Cas des deux aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C	78

V.3.2.Cas des deux aciers galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C	79
V.4. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	80
V.4.1 L'analyse en surface par DRX de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur pendant 30mn à 450°C	81
V.4.2 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain de zinc pur pendant 30mn à 450°C.....	82
V.4.3 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8% Zn et 0,2% Al pendant 30mn à 450°C	84
V.4.4 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al pendant 30mn à 420°C	86
V.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B)	87
V. 5.1. Caractérisation des échantillons galvanisés au zinc pur.....	88
V.5.1.1.Caractérisation d'acier XC10 galvanisé au zinc pur pendant 30mn à 450°C	88
V.5.1.2. Caractérisation d'acier XC48 galvanisé au zinc pur pendant 30mn à 450°C	94
V. 5.2. Caractérisation des échantillons galvanisés dans le bain de 99,8%Zn et 0,2%Al	99
V.5.2.1. Caractérisation d'un acier XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C	99
V. 5.2.2. Caractérisation d'un acier XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 420°C	105
V. 6. Essais de microdureté.....	109

Introduction générale

Aujourd'hui l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : bâtiment, industrie automobile, appareils électriques...

Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion. Cette dernière est un processus électrochimique, pendant lequel l'oxygène présent sous forme de vapeur ou de gouttes d'eau va consommer le fer par l'oxydation. Malheureusement à cause de sa porosité et de sa mauvaise adhérence, l'oxyde de fer qui se développe alors à la surface n'a pas d'action protectrice contre la corrosion.

Pour cette raison, l'acier est généralement protégé de la corrosion par différents procédés, sans altérer leurs propriétés mécaniques. De nos jours, le procédé de galvanisation est le plus fréquemment utilisé pour combattre la corrosion.

Le procédé de galvanisation à chaud consiste à tremper, après préparation, une pièce métallique, généralement des tôles en acier dans un bain de zinc obtenu à une température se situant entre 450°C à et 460°C.

Les aciers galvanisés sont utilisés dans la construction, le transport, l'agriculture et tout autre domaine où la lutte contre la corrosion est primordiale.

Le revêtement en zinc va protéger l'acier d'une façon à fournir une protection galvanique ou protection cathodique ; le zinc joue alors le rôle d'anode et s'oxyde préférentiellement par rapport à l'acier.

Les galvanisateurs ont cherché à améliorer le procédé de galvanisation tout en s'adaptant à l'évolution des aciers avec ajout de nouveaux éléments d'alliage au bain de zinc ou en modifiant le mode opératoire.

Ainsi la galvanisation en continu consiste à immerger durant quelques secondes l'échantillon en acier dans un bain de zinc allié. Ce bain contient de l'aluminium ajouté délibérément entre 0,15 et 0,2% et du fer (quelques %) issu de la diffusion des aciers. Cette galvanisation est utilisée pour les pièces métalliques qui vont être ensuite déformées, comme les tôles embouties pour l'industrie automobile.

L'ajout d'aluminium permet la création d'une couche d'inhibition Fe_2Al_5 à la surface de la tôle d'acier, suivi d'une couche de zinc η . La couche d'inhibition a pour caractéristique d'empêcher la formation des composés Fe-Zn, fragiles et très sensibles à la déformation ; et donc d'améliorer la ductilité et l'adhérence du revêtement de galvanisation. Ainsi dans les années 30, lorsque la galvanisation s'effectuait sans aluminium, les intermétalliques Fe-Zn se décollaient facilement lors de la mise en forme de l'acier ainsi revêtu.

Par conséquent, l'objet de ce travail vise à étudier l'effet des paramètres sur la galvanisation à chaud des aciers au carbone.

Les paramètres influents sur la technique de galvanisation :

- L'état de surface
- La température du bain de zinc
- La composition du bain
- La durée d'immersion

Ce mémoire se compose de deux parties :

- La première partie est consacrée à la synthèse bibliographique.

- La deuxième partie présente les matières premières et les techniques expérimentales ainsi que l'interprétation des résultats.

La première partie est divisée en trois chapitres :

Le premier est consacré à donner des généralités sur les aciers et leurs classifications. Dans le second chapitre, on trouve le détail des phénomènes de corrosion. Egalement, les différentes méthodes de protection sont rappelées. Le procédé de galvanisation à chaud et le rôle essentiel de la couche d'inhibition sera abordé dans le troisième chapitre

La seconde partie se compose de deux chapitres :

Le premier fait le point sur la nature des matériaux utilisés, les dispositifs, la méthode expérimentale et l'ensemble des techniques de caractérisation telles que la microscopie optique(MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la microdureté.

Le second (chapitre V) est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

Le travail est, clôturé par une conclusion générale, qui résume les renseignements acquis à partir de cette étude.

Première partie
Synthèse bibliographique

Chapitre I

Les aciers et leurs classifications

Introduction

Sur le plan technologique, les aciers sont toujours d'une importance capitale dans l'industrie, presque tous les domaines ; l'électroménager, l'automobile, aérospatiale, ferronnerie...etc.

L'histoire de l'évolution technologique des civilisations, est d'ailleurs strictement liée au développement des alliages à base de fer et au degré de facilité de leur élaboration, cette importance technologique repose sur plusieurs facteurs tel que :

- les composés contenant du fer existent en grandes quantités dans la croûte terrestre.
- l'extraction, l'affinage, l'obtention des alliages et la fabrication du fer métallique et des aciers alliés, sont relativement peu coûteux.
- Ils offrent une grande souplesse d'emploi, car on peut le façonner de manière à obtenir une grande variété de propriétés mécaniques et physiques, notamment en recourant aux traitements thermiques et à l'addition d'éléments d'alliage, ce qui permet de les adapter aux exigences de fabrication et d'utilisation les plus divers.

En termes de performance, les constructions en acier offrent une excellente résistance mécanique (résistance à la torsion, traction etc..) et permettent de travailler sous fortes contraintes. L'acier garantit aussi une excellente longévité aux constructions.

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, par divers traitements de surface (Peinture, Zincage, Galvanisation à chaud...etc.).

I.1 Définition d'un acier

Les aciers sont essentiellement des alliages à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone environ de (0,008 à 2,14% en masse), qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faibles quantités au moment de leur élaboration. La teneur en carbone a une influence considérable sur les propriétés de l'acier, par rapport à la ductilité, il peut subir des changements de forme par compression ou extension à chaud ou à froid. Il est caractérisé, en outre, par une propriété fondamentale qui est la raison du développement considérable de ses emplois : il (prend la trempe), c'est-à-dire qu'il est susceptible d'acquiescer une grande dureté lorsqu'il est chauffé à une température suffisamment élevée et refroidi à une vitesse assez grande.

En dessous de 0,008%, l'alliage est plutôt malléable et on parle de fer, au-delà de 2,14% l'inclusion de carbone sous forme graphite, fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone à tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage, on parle d'aciers (doux, mi-doux, mi-durs, durs, extra- durs). On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments principalement métalliques, et on parle d'aciers alliés. Les aciers au carbone ordinaires ne contiennent que des concentrations résiduelles en impuretés autres que le carbone et un peu de manganèse, et on parle d'aciers non-alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à cœur de la matière on parle alors d'aciers traités. En fonction du nombre d'élément d'alliage ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes

I.2 Constituants des aciers

Les constituants de l'acier sont alliés au fer qui est un élément métalliques de symbole Fe, de numéro atomique 26, de masse atomique 55,85g/mole .Il est solide à la température ambiante, devient liquide à la température 1538°C et gazeux à la température de 2880°C [1]. Il existe sous plusieurs formes cristallines différentes (allotropies) selon la température (Fig. I.1). A basse température, la structure cristalline du fer est du type cubique centrée (CC), c'est-à-dire qu'ils occupent les sommets et le centre d'un cube, avec un paramètre cristallin de 2,9Å, on l'appelle fer- α . Cette structure est stable jusqu'à une température de 910°C. Aux températures comprises entre celle-ci et 1390 °C, le fer- α se transforme en fer- γ , de structure cristalline cubique à faces centrées (C.F.C). Au-delà de 1394°C, la structure cristalline stable est de nouveau du type cubique centrée que l'on appelle alors fer- δ .

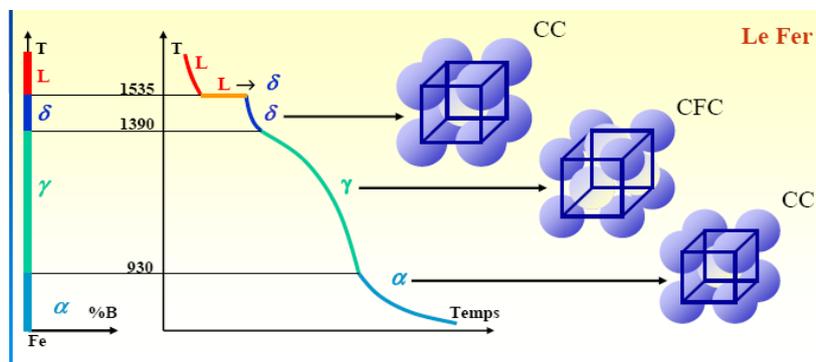


Fig. I.1 Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température

L'existence des deux variétés allotropiques du fer joue un grand rôle pour les propriétés de l'acier. Le fait essentiel réside dans la différence de solubilité du carbone dans chacune de ces formes, cette solubilité est nulle ou extrêmement faible dans le fer- α , alors qu'elle est notable dans le fer- γ , voisine de 2% à 1145°C. La solution de carbone dans le fer γ est appelée austénite, tandis que la solution très diluée (0,0218% à 727°C) dans le fer- α est appelée ferrite. En raison de cette faible solubilité, le carbone forme un troisième constituant le carbure de fer (Fe_3C) ou cémentite. Ainsi, un acier est constitué à la température ordinaire d'un mélange de ferrite et de cémentite, mais à température plus élevée, le fer α s'est transformé en fer γ . Le chauffage destiné à provoquer cette transformation est appelé austénisation. La présence de carbone entraîne d'ailleurs des modifications de la température à la quelle se fait la transformation, ces modifications sont exprimées dans le diagramme Fer-Carbone.

I.3 Diagramme simplifié fer-carbone

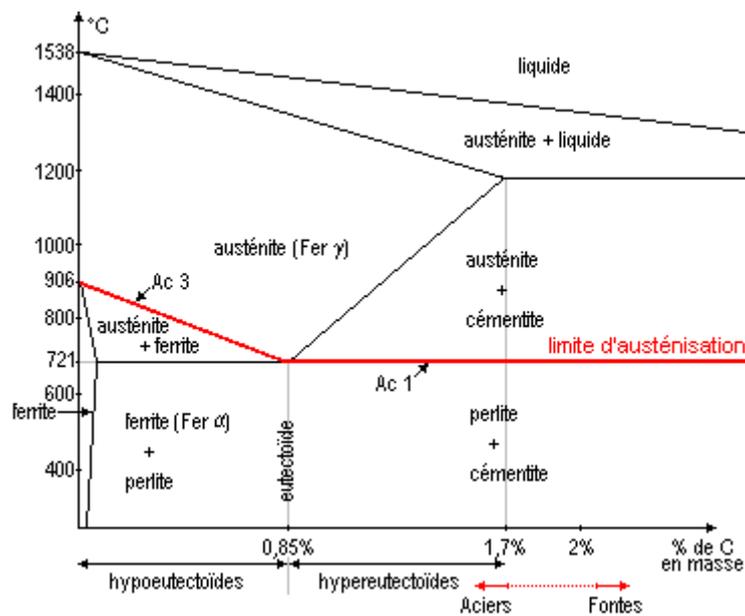


Fig. I.2 Diagramme d'équilibre Fer-Carbone

Le diagramme simplifié représente en fonction de la température et de la teneur en carbone, les domaines d'existences des différents constituants des aciers. Au dessus de 2% de carbone on parle de fontes, en dessous de 1,7% de carbone, on parle d'acier. La ligne AC3-AC1 dite limite d'austénisation.

I.3.1 Aciers hypoeutectoïdes

Un acier hypoeutectoïdes est un acier avec un pourcentage de carbone inférieure à 0,8%, il est constitué de ferrite (α) et de perlite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).

La perlite se présente sous forme d'îlots aux joints de grains de la ferrite.

I.3.1.1 Aciers extra -doux

Contiennent uniquement de la ferrite, et un peut de perlite et de cémentite tertiaire. Leur teneur en carbone est inférieur à 0,15%. les aciers dont la teneur est comprise entre 0 et 0,02% sont entièrement formés de ferrite avec quelques îlots de cémentite tertiaire, aux joints de grains ferritiques sont employé comme des pièces de forge, feuillards, quincaillerie...etc.

I.3.1.2 Aciers doux

Dont la teneur en carbone est comprise entre 0,15% et 0,2%. Ils sont employés pour charpente métallique, construction mécanique courante, boulons...etc.

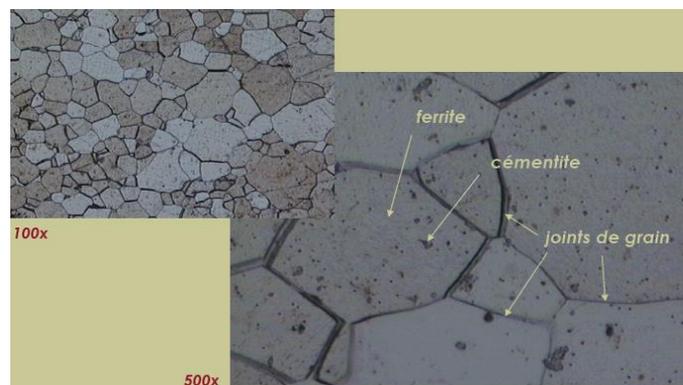


Fig. I.3 *Microstructure d'un acier doux*

I.3.1.3. Aciers mi-doux

Dont la teneur en carbone est compris entre 0,25 et 0,4%, sont employés pour les pièces ou bâtis moulés, pièces forgées.

I.3.1.4. Aciers mi-durs

Dont la teneur en carbone comprise entre 0,4 et 0,6%, sont employés dans les éléments de machines agricoles, petit outillage.

I.3.1.5. Aciers durs

Leur teneur en carbone est comprise entre 0,6 et 0,8%, sont employés pour les pièces moulées et traitées, ressorts...etc. En général, les aciers hypoeutectoïdes présente une structure constituée de grains de ferrite (proeutectoïde) et de perlite.

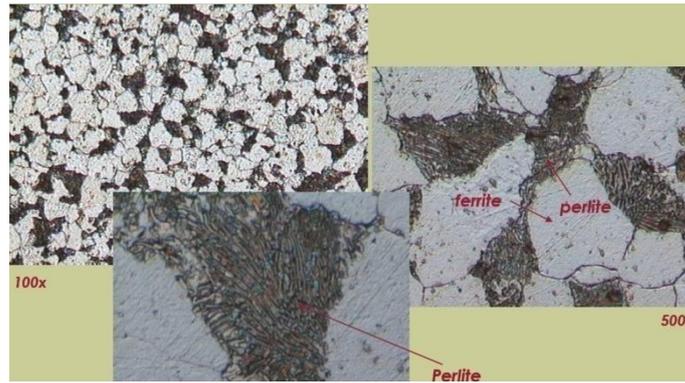


Fig. I.4 Microstructure d'un acier hypoeutectoïde

I.3.2 Aciers eutectoïdes

Ce sont des aciers dont la teneur en carbone est égale à 0,8%. Les aciers eutectoïdes présentent une structure constituée de lamelle alternée de ferrite et de cémentite ; la perlite lamellaire parfois est dite globulaire (cémentite) dispersée dans la ferrite.

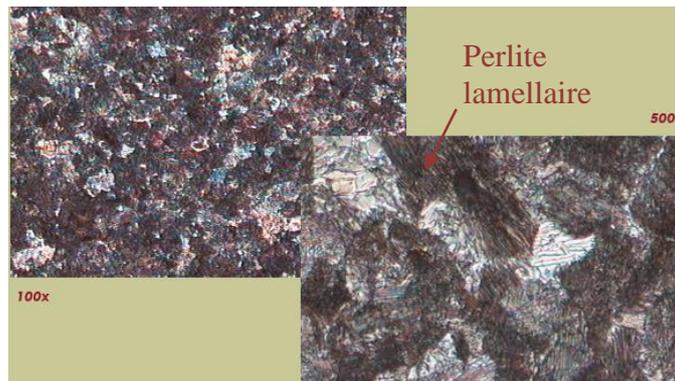


Fig. I.5 Microstructure d'un acier eutectoïde

I.3.3 Aciers hypereutectoïdes :

Leur teneur en carbone est comprise entre 0,8 à 2,14%. Il est constitué de perlite et de carbure.

I.3.3.1 Aciers durs

La teneur en est de 0,8 à 1%.

I.3.3.2 Aciers extra-durs

La teneur en carbone est de 1 à 2,14%. Les aciers hypereutectoïdes présentent en général une structure constituée de plage de perlite séparée par des lisières de cémentite.

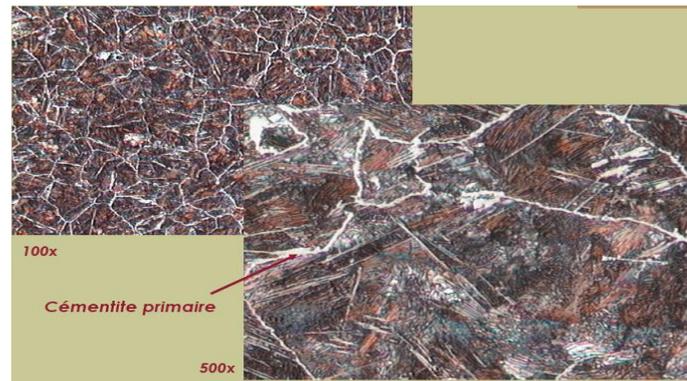


Fig. I.6 Microstructure d'un acier hypereutectoïde.

I.4 Différentes phase observées dans les aciers

I.4.1 La ferrite

On distingue deux sortes de ferrite :

I.4. 1.1 La ferrite α

La ferrite α est une solution solide d'insertion du carbone dans le **fer α** , sa solubilité au carbone à température ambiante allant jusqu'à 0,02%. Elle est malléable et facilement usinable, sa dureté est de l'ordre de 80 à 90HB.

I.4. 1.2 La ferrite δ

La ferrite δ est une solution solide d'insertion de carbone dans le **fer δ** , sa solubilité limite au carbone à haute température allant jusqu'à 0,1%. Au microscope, la ferrite a l'aspect de grain homogène. Ses caractéristiques sont :

La résistance à la traction = 300N/mm²

Très ductile A%=40.

I.4.2 L'austénite γ

L'austénite γ est une solution solide du carbone dans le **fer γ** . Cette phase dissout 0,8% à 727°C et 2,14% à 1147°C, elle est stable qu'au dessus de 723°C. C'est une phase plastique, mais sa charge de rupture est relativement faible.

I.4. 3 La cémentite

La cémentite est une combinaison chimique de fer et de carbone (Fe_3C) dont la teneur en carbone est de 6,67%. Elle cristallise dans un système rhomboédrique, sa température de fusion est de 1550°C. Cette phase est très dure (environ 1000HV), mais fragile. La cémentite existe sous forme de carbure de fer hypereutectoïde (cémentite primaire) et sous forme de cémentite secondaire (hypoeutectoïde).

I.4. 4 La perlite

La perlite est un mélange hétérogène de ferrite α et de cémentite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) à 0,8% en masse de carbone, qui peut avoir deux aspects : lamellaire ou globulaire.

Elle est caractérisé par sa dureté (elle est de l'ordre de 200HB), sa résistance mécanique ($R_m = 850 \text{ N/mm}^2$) et sa dureté. Facile à usiner et offre une assez bonne résistance à l'usure par frottements.

I.5 Caractéristiques mécaniques

Les propriétés mécaniques usuelles des aciers se rattachent aux notions courantes d'élasticité et de plasticité. L'élasticité est la possibilité que possède le métal de pouvoir subir une déformation qui cesse après la suppression, de l'effort qui l'a provoquée. La plasticité est la possibilité de subir une déformation permanente sans que rupture s'ensuive, elle prend deux aspects principaux : malléabilité (possibilité de réduire le métal en feuilles plus ou moins minces) et ductilité (possibilité de pouvoir l'étier en fils), cette propriété est utilisée dans le forgeage, le laminage, le tréfilage ...

Parmi les caractéristiques mécaniques des aciers les plus couramment utilisées pour une application de construction métallique est :

I.5.1 Essai de traction

Cette expérience qui permet de déterminer les caractéristiques mécaniques essentielles d'un métal à la température ordinaire consiste à soumettre une éprouvette de forme définie à un effort lent et continu dirigé suivant l'axe longitudinal le plus souvent jusqu'à rupture. Un dispositif mécanique permet de tracer la courbe qui représente la charge en fonction de l'allongement [2]

Les caractéristiques déterminées sont :

R_m Résistance à la rupture

R_e Résistance à la limite élastique.

A% Allongement

E Module d'élasticité longitudinal

I.6 Classification des aciers

On peut classer les aciers selon leur composition et leurs structure, leurs emplois, ou suivant leur teneur en carbone. D'après la composition on distingue deux catégories d'aciers :

- Les aciers non alliés.
- Les aciers alliés : aciers faiblement alliés et fortement alliés.

I.6.1 Aciers non alliés ou ordinaires

Ils sont composés essentiellement de fer et de carbone et n'ayant fait l'objet d'aucune addition volontaire d'élément d'alliages. Les teneurs limites de ces derniers sont inférieures à celles du tableau I.1 [3]

Tableau I.1 Teneur limites des divers éléments (%massique)

% lim		% lim		% lim		% lim	
Al	0,10	Cu	0,40	Pb	0,40	V	0,10
B	0,0008	Mn	1,65	Se	0,10	W	0,10
Bi	0,10	Mo	0,08	Si	0,50	Zr	0,05
Co	0,10	Ni	0,30	Te	0,10	Autres sauf	
Cr	0,30	Nb	0,06	Ti	0,05	C, N, S, P 0,05	

On distingue trois nuances dans les aciers non allié :

- Les aciers d'usage général
- Les aciers de moulage
- Les aciers de traitement thermique

I.6.1.1 Les aciers d'usage général

Ce sont les aciers des classes A et E. La désignation conventionnelle des aciers d'usage général ne nécessitant pas de traitement thermique, il est fondé sur les caractéristiques mécaniques (résistance à la rupture (R_m) ou la résistance à la limite d'élasticité (R_e)).

- Suivant la résistance à la rupture, la lettre A suivie d'un nombre représentant la valeur minimale en Mpa de R_m . **Exemple** Acier A-37[4].
- Suivant la résistance à la limite élastique, la lettre E suivie d'un nombre représentant la valeur minimale en Mpa de R_e **Exemple** : E26

I.6.1.2 Les aciers de moulage

La désignation se compose de la lettre E suivie d'un premier nombre qui fixe la limite d'élasticité minimale exprimée en Mpa, d'un second nombre qui donne la résistance minimale à la traction exprimé en Mpa et la lettre M qui indique qu'il s'agit de produit moulés.

Exemple : E280-480-M

I.6.1.3 Les aciers de traitement thermiques

Destinés à n'être utilisés qu'après traitement thermique leur donnant des caractéristiques précises.

On distingue deux séries : la série CC et la série XC

I.6.1.3.1 Série CC

Ces aciers sont désignés par le symbole CC suivi d'un nombre égal à 100 fois la teneur moyenne centésimale en carbone. Cette teneur approximative peut se situer entre deux limites impératives.

Exemple : acier CC 10 → teneur en carbone moyenne 0,1% (entre 0,05% et 0,15%)

I.6.1.3.2 Série XC

Dans cette série, l'étendue de la teneur en carbone est plus faible. Les teneurs maximales en soufre et phosphore sont réduites en vue de la fabrication de pièces de qualité particulière. Ces aciers sont désignés par le symbole XC suivi de :

- un nombre égal à 100 fois la teneur en carbone ;
- éventuellement la lettre S garantie de soudabilité ;
- parfois un groupe de lettres personnalisant l'emploi de l'acier;

Exemples :

Acier XC 48 → 0,48% de carbone, soufre + phosphore < 0,035%.

Acier XC 38 TS → 0,38% carbone moyen avec garantie à la trempe superficielle.

Acier XC 12 S → 0,12% carbone moyen avec garantie de soudabilité

I.6.2 Aciers alliés

Les aciers alliés sont essentiellement des alliages Fe-C qui contiennent au moins un troisième élément M en proportion suffisante pour obtenir une modification sensible d'une propriété ou de l'ensemble des propriétés de l'acier. Ils contiennent toujours comme les aciers non alliés, un peu de Si et Mn et S et P en teneurs aussi faible que possible. L'élément supplémentaire peut donc exister normalement en petite quantité dans l'acier ordinaire (Mn, Si).

Voici la liste des principaux éléments ajoutés avec l'indication de la teneur maximale : nickel(30%), Chrome(30%), manganèse(14%),Silicium(4%), Tungstène(20%),molybdène(8), Vanadium(55%), Cuivre(2%),Aluminium(12%),Cobalt(18%), Titane(1,6%).

D'après les normes françaises (A02-025), est considéré comme acier allié tout acier pour lequel au moins une teneur limite indiquée ci-dessous est atteinte :

Tableau I.2 *Eléments d'addition et leur teneur en % masse pour les aciers alliés [2].*

Elément d'addition	Symbole chimique	Symbole métallurgique	Teneur limite en % de masse
Manganèse	Mn	M	1,50
Silicium	Si	S	0,50
Nickel	Ni	N	0,25
chrome	Cr	C	0,25
Molybdène	Mo	D	0,05
Vanadium	V	V	0,05
Tungstène	W	W	0,10
Cobalt	Co	K	0,10
Aluminium	Al	A	0,10
Titane	Ti	T	0,05
Cuivre	Cu	U	0,35
Plomb	Pb	Pb	0,40
Bore	Bo	B	0,0005

Deux catégories d'aciers alliés :

I.6.2.1 Aciers faiblement alliés

Aucun élément d'alliage ne dépasse la teneur de 5% en masse.

L'écriture normalisée se fait comme suit :

-un nombre égal à 100 fois la teneur en carbone ;

-un groupe de lettres, symboles abrégés des éléments d'addition dont la teneur est au moins égale à celle du tableau ;

L'ordre de ces lettres est celui des teneurs décroissantes ;

Un groupe de nombres dans le même ordre des teneurs décroissantes que le groupe de lettres.

Chaque nombre correspond au symbole abrégé de même rang. Ces nombres sont égaux aux pourcentages correspondants multipliés par :

- 4 pour (Cr, Ni, Mn, Si, Co) ;
- 10 pour tous les autres éléments.
- A la suite du groupe de nombres éventuellement S, M ou TS.

Exemple :

28 C DV 5-08 soit	-0,28% de carbone (28/100) -1,25% de chrome (5/4) -0,8% de molybdène (08/10) - moins de 0,8% de vanadium
-------------------	---

40 NCD 2 TS soit	-0,4% de carbone (40/100) -0,5 de nickel (2/4) - moins de 0,5% de chrome et molybdène -TS pour trempe superficielle
------------------	--

I.6.2.2 Aciers fortement alliés

Un élément d'alliage au moins dépasse 5% en masse.

L'écriture normalisée se fait comme suit :

- lettre initial Z caractéristique de ce groupe ;
- un nombre égal à 100 fois la teneur en carbone ;
- un groupe de lettres élaboré comme dans les aciers faiblement alliés ;
- un groupe de nombres dans le même ordre des teneurs décroissantes que le groupe de lettres.

Chaque nombre représente la teneur moyenne de l'élément correspondant (coefficient 1)

Comme dans le groupe précédent, il n'y a pas systématiquement autant de nombres que d'éléments.

Exemple :

Z 65 WDCV 6-05	-Z acier fortement allié -0,65% de carbone (65/100) -6% de tungstène (6/1) -5% de molybdène (5/1) - % chrome < 5% - % vanadium < chrome
----------------	--

Z 12 NCS 37-18	-Z acier fortement allié -0,12% de carbone (12/100) -37% de nickel (37/1) -18% de chrome (18/1) - % silicium < 18%
----------------	--

Chapitre II

Phénomène de corrosion

Introduction

Les métaux se dégradent sous l'effet de trois causes principales : l'usure, la fatigue et surtout la corrosion. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. La corrosion est une destruction relativement lente et progressive qui résulte d'une attaque chimique à basse température ($T < 100\text{C}^\circ$) effectuée par les agents atmosphériques (constructions métalliques, charpentes, ponts, chemin de fer...), par l'eau ou sa vapeur (chaudières, conduites, bateaux...) ou par les divers produits chimiques (industries chimiques, produits alimentaires). La corrosion se traduit généralement par les effets tels que ; la diminution de poids, altération de la surface et affaiblissement des propriétés mécaniques. Le phénomène de corrosion résulte de la tendance irrésistible de métaux à réagir électrochimiquement avec l'oxygène, l'eau, et les autres substances dans l'environnement aqueux pour revenir à leur état naturel. Cependant, notant qu'heureusement les métaux les plus utiles réagissent avec l'environnement pour former des films de produits de corrosion, plus ou moins protecteur, qui limitent la réaction de dissolution.

II.1 Processus de la corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

- Corrosion chimique
- Corrosion électrochimique
- Corrosion accompagnée d'érosion

II.1.1 Corrosion chimique

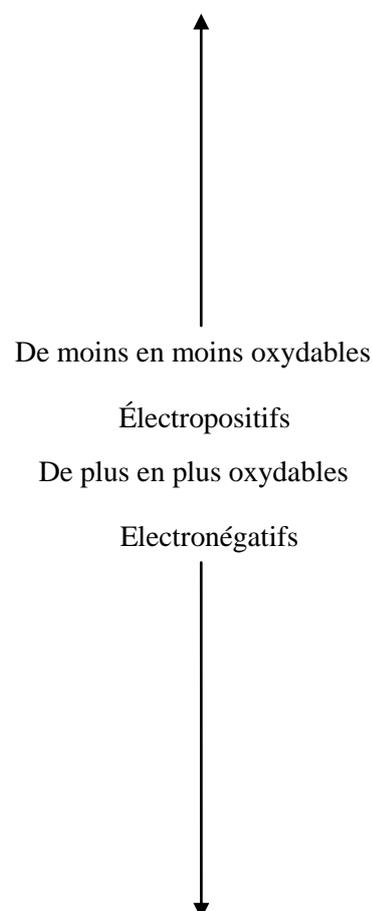
Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (métal), et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, apparaît un phénomène dit corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec une formation d'un produit de corrosion à sa surface même. La corrosion purement chimique se produit sans formation du courant électrique [5].

II.1.2 Corrosion électrochimique (corrosion humide)

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant électrique circule entre l'anode (zone attaquée) et la cathode (zone protégée). Les métaux, même les plus purs, ne sont en général pas monophasés, lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique. Le tableau II.1 illustre la proportion à la corrosion électrochimique de plusieurs métaux. La tendance des métaux à passer à l'état d'ions en milieu aqueux, dépend du potentiel de l'électrode indiqué dans le tableau II.1. Ceux qui figurent en haut (tels que l'or et le platine) sont des métaux nobles, c'est-à-dire chimiquement inertes. Plus un métal est situé près du bas du tableau plus il est actif, ou susceptible de s'oxyder.

Tableau II.1 Classification de la résistance à la corrosion des métaux selon leur potentiel

Métal	Réaction de l'électrode	Potentiel standard de l'électrode(Volt)
Or	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	+1,420
Platine	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	~ + 1,200
Argent	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	+ 0,800
Fer	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
Cuivre	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0, 340
Bismuth	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Bi}$	+0,230
Antimoine	$\text{Sb}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Sb}$	+0,200
Etain	$\text{Sn}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Sn}$	+0,050
Hydrogène	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	+0,000
Plomb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
Nickel	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,250
Cobalt	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0,277
Cadmium	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,403
Fer	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
Chrome	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,744
Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,662
Magnésium	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,363
Sodium	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2,714
Potassium	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2,924



II.1.3 Corrosion avec érosion

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface du métal, ils ralentissent en général la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même, ou bien à celui des particules solides qu'il contient. Il y'a alors accélération de la corrosion.

II .2 Processus de corrosion électrochimique

La corrosion des métaux en milieu aqueux est considérée actuellement comme un phénomène purement électrochimique dont les différents aspects peuvent être expliqués par la cinétique électrochimique. Le métal dont ils ont étudiés la corrosion fait partie, en général, d'une pile électrochimique ou galvanique, dans laquelle les deux électrodes sont en contact, c'est ce qu'on appelle une pile de corrosion. Cette pile est engendrée par un transfert de charge à l'interface, entre un conducteur électronique (électrode) et un conducteur ionique (électrolyte).

II.3 Forme de corrosion

La corrosion métallique est répartie en plusieurs catégories.

II.3.1 La corrosion uniforme

La corrosion uniforme se caractérise normalement par une réaction électrochimique qui poursuit uniformément sur toute la surface exposée. Autrement dit, c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface et avec la même vitesse d'attaque. Cette attaque se trouve généralement sur les métaux exposés au milieu acide.

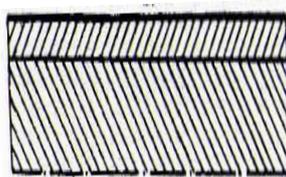


Fig. II.1 Représentation schématique du mécanisme de corrosion uniforme

II.3.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique survient lorsque deux métaux, dont les potentiels de corrosion sont différents, restent en contact en présence d'un électrolyte : il se forme alors une pile de

corrosion (Fig. II.2). Le métal dont le potentiel de corrosion est le plus faible va se consommer préférentiellement, protégeant ainsi le métal « noble ».

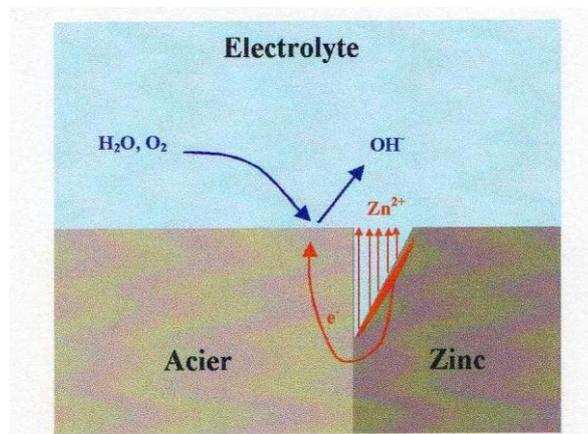


Fig. II.2 Cas de corrosion galvanique d'un revêtement de zinc sur acier. Le métal le plus actif (ou anodique) va se corroder rapidement tandis que le métal en contact le moins actif (ou cathodique, qui est l'acier dans notre exemple) sera préservé [6].

Par exemple, une pièce d'aluminium non passivée en contact avec une pièce en acier se corrodera tandis que la pièce en acier sera épargnée. Sur un véhicule actuel, les pièces de carrosserie telles que les capots moteurs en aluminium doivent être isolés électriquement des parties en acier par des séparateurs isolants pour éviter ce phénomène.

II.3.3 Corrosion caverneuse (par crevasses)

La corrosion caverneuse est le type de corrosion le plus dommageable pour un véhicule ; c'est en effet une corrosion localisée qui passe habituellement inaperçue durant les premiers stades car elle s'initie à l'intérieur des corps creux : l'attaque est souvent rapide et peut aller jusqu'à la perforation des pièces. La corrosion caverneuse peut provenir de petits volumes d'électrolyte piégés dans des trous, des interstices ou des joints d'étanchéité. Elle est due à un gradient de concentration en dioxygène dissous entre deux parties de la même pièce de métal, créant une pile de concentration électrochimique. La corrosion apparaît aux endroits où la concentration en oxygène est la plus faible.

On décrit la corrosion caverneuse [6] par la création d'une cellule d'aération différentielle (abondance d'oxygène à la surface de l'électrolyte et déficience d'oxygène à la surface du métal). Le mécanisme proposé pour expliquer la corrosion caverneuse est illustré à la figure II.3.

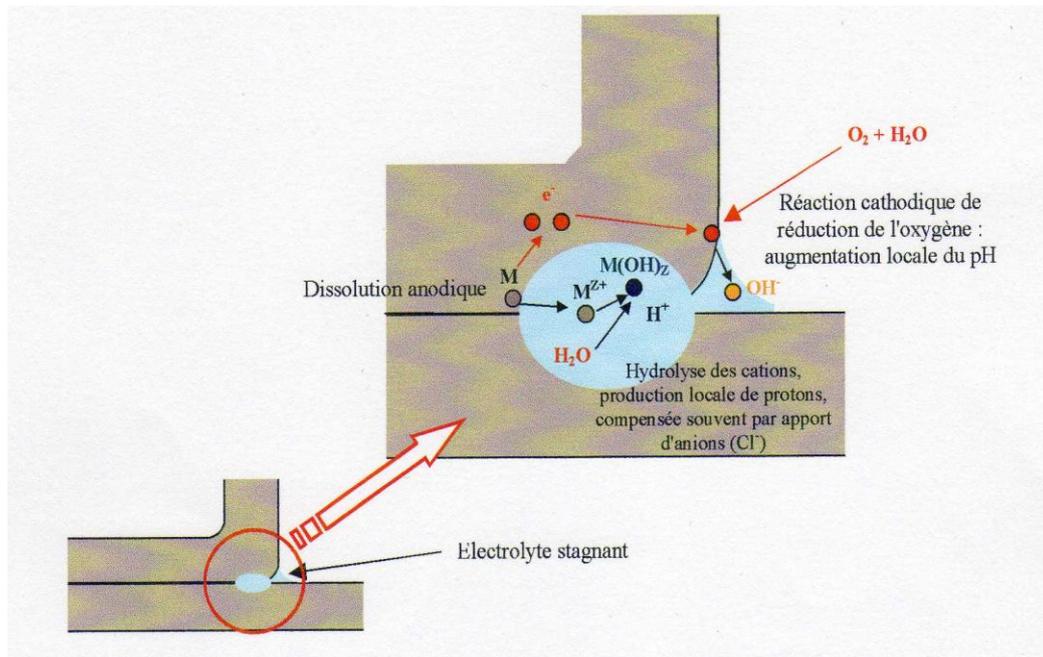
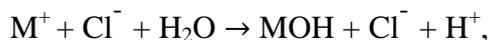


Figure II.3 Représentation schématique du mécanisme de corrosion caverneuse entre deux plaques par création d'une cellule d'aération différentielle [6].

Le mécanisme de cette corrosion peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. l'oxygène initialement présent dans la cavité est consommé par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Le confinement empêche le renouvellement de l'oxygène, la pile d'aération différentielle rend alors le métal encore plus anodique accélère la dissolution du métal et provoque l'accumulation de cations dans la cavité,
2. l'accumulation de cations conduit à la diffusion d'anions (souvent des chlorures qui sont très mobiles) afin de conserver la neutralité électrique. Il en résulte une concentration élevée de chlorures métalliques facilement hydrolysables :



3. la diminution locale du pH conduit à l'accélération de la dissolution du métal. La réaction est alors autocatalytique.

II.3.4 Corrosion par piquûre

La corrosion par piquûre est une autre forme de corrosion très localisée, qui se manifeste par de petites piquûres sur le métal. Elle s'amorce habituellement sur la partie supérieure d'une surface horizontale et se propage presque verticalement vers le bas. Elle est produite par certains anions notamment l'ion chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (acier inoxydable par exemple). La figure II.4 montre un couteau de cuisine qui présente des

piqûres à sa surface. La figure II.5, présente le mécanisme de progression d'une piquête constitue la zone anodique, la réaction cathodique se produit à la surface passivée, autour de la piquête.

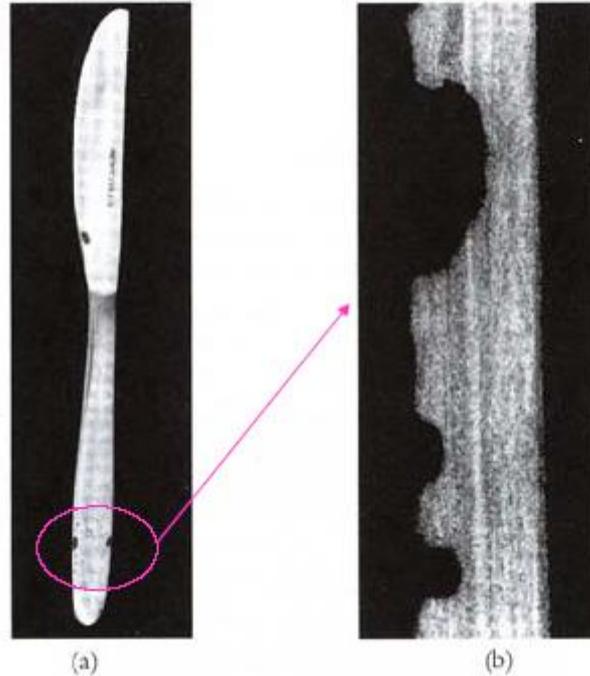


Figure II.4 a) Piquêtes de corrosion sur un couteau en acier inoxydable (12% Cr).
b) Coupe métallographique de piquêtes (plan de coupe perpendiculaire à la lame) [7].

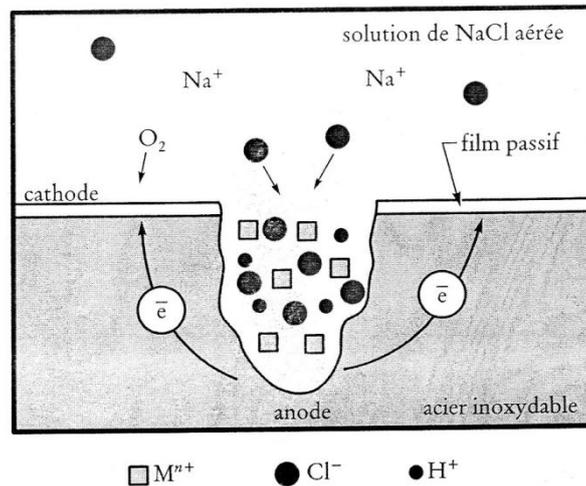


Figure II.5 Représentation schématisée du mécanisme de progression d'une piquête dans un acier inoxydable. Le fond de la piquête constitue la zone anodique ; la réaction cathodique se produit à la surface passivée, autour de la piquête. $M^{n+} + nH_2O + Cl^- \rightarrow M(OH)_n + nH^+ + Cl^-$ [7].

II.3.5 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se produit généralement le long des joints de grains de certains alliages. Ce type de corrosion prévaut notamment dans certains aciers inoxydables qui deviennent, après avoir été chauffés assez longtemps à une température comprise entre 500C° et 800C° , vulnérable à une attaque intergranulaire. Ce traitement thermique favorise la formation de petites particules de précipité de carbure de chrome (Cr_{23}C_6) à la suite d'une réaction entre le chrome et le carbone dans l'acier inoxydable (figure II.6). Ces deux éléments diffusent jusqu'aux joints de grains pour que se forment les précipités, ce qui engendre une zone appauvrie en chrome près du joint de grains. Cette région devient alors fortement sujette à la corrosion intergranulaire.

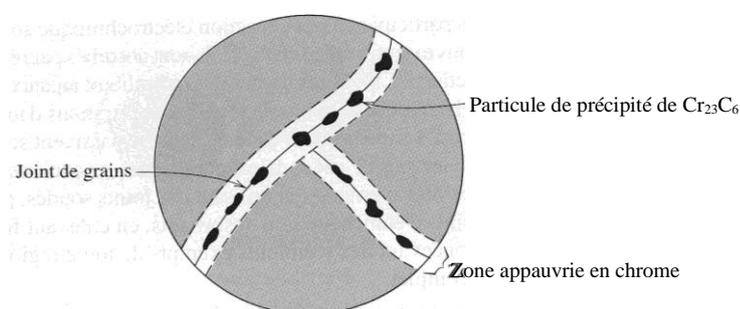


Figure. II.6 Représentation schématique de particules des carbures de chrome qui ont précipité le long de joints de grains d'un acier inoxydable [8].

II.3.6 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est un phénomène résultant de l'action combinée simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique (la traction résiduelle ou appliquée) conduisant à la fissuration des matériaux métalliques, qui se propage ensuite dans une direction perpendiculaire à celle de la contrainte. La figure. II.7 montre la micrographie illustrant la corrosion sous contrainte dans le chlorure de magnésium d'un acier inoxydable.

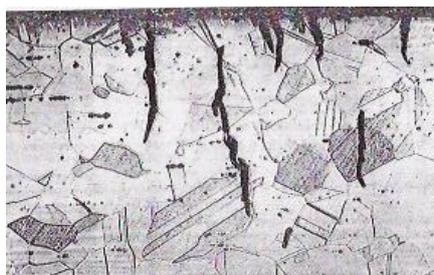


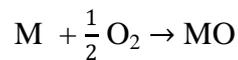
Figure II.7 Corrosion sous contrainte dans le chlorure de magnésium d'un acier inoxydable [5].

II.4 Corrosion sèche (oxydation)

La corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz qui est souvent riche en oxygène à température élevée. Cette attaque correspond à l'oxydation : il se forme en effet une couche d'oxyde à la surface du métal.

II.4.1 Mécanisme de corrosion :

Le processus de formation de la couche d'oxyde est de nature électrochimique et peut s'exprimer pour le métal M, au moyen de la réaction suivante :



Cette réaction se compose en fait de deux demi-réactions d'oxydation et de réduction. La première lors de laquelle forme des ions métalliques ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) survient à l'interface du métal et la couche d'oxyde.

La demi-réaction de réduction produit des ions d'oxygène comme suit : $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ et se déroule à l'interface de la couche d'oxyde et du gaz. La figure II.8 résume les réactions qui contribuent à la croissance d'une couche d'oxyde compacte.

A l'interface oxyde-gaz, l'oxygène se réduit en O^{2-} avec deux électrons. A l'interface métal-oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cation M^{n+} et libèrent n électrons. De plus les cations M^{n+} se déplacent vers la surface extérieure du film, tandis que les anions O^{2-} migrent vers l'intérieur.

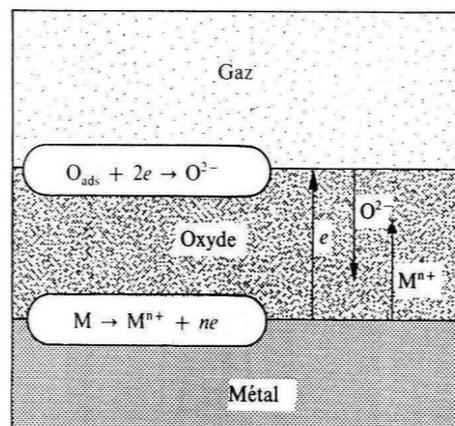


Figure. II.8 Représentation schématique des processus en jeu dans l'oxydation gazeuse d'une surface métallique [9].

Les oxydes métalliques peuvent protéger le métal contre une oxydation rapide lorsqu'elle fait fonction de barrière à la diffusion ionique ou à la conduction électrique.

La plupart des oxydes métalliques sont de très bons isolants électriques.

II.4.2 Types de couche d'oxydes

La vitesse d'oxydation est liée aux volumes relatifs d'oxyde et de métal. Le rapport entre ces volumes appelé rapport de Pilling Bedworth, se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta = \frac{M_O \rho_M}{M_M \rho_O} \quad [8]$$

Où M_O est la masse molaire de l'oxyde, M_M est la masse molaire du métal, ρ_O et ρ_M sont respectivement la masse volumique de l'oxyde et celle du métal.

Dans le cas des métaux dont le rapport Δ est inférieur à l'unité, la couche d'oxyde est généralement poreuse et non protectrice parce qu'elle ne suffit pas à couvrir entièrement la surface métallique.

Lorsque ce rapport est supérieur à l'unité, des contraintes de compression apparaissent dans la couche d'oxyde pendant qu'elle se forme.

Lorsque le rapport est supérieur à 2 ou 3, la couche d'oxyde peut se craqueler et s'écailler, exposant ainsi continuellement une surface métallique non protégée.

Le rapport de Pilling-Bedworth idéal pour la formation d'une couche d'oxyde protectrice est l'unité.

II.4.3 Affinité des métaux pour l'oxygène

L'affinité standard d'un métal pour un élément est définie à une température donnée T par la variation de l'enthalpie libre standard ΔG°_T accompagnant la formation d'un composé entre le métal et cet élément.

Cette affinité est donnée par la relation suivante :

$$A = \Delta G^\circ_T = RT \log P_{O_2} \quad [5]$$

Pour comparer les affinités des métaux pour l'oxygène, on peut, en première approximation, faire appel aux valeurs de la chaleur de formation de l'oxyde ΔH° rapportée à la fixation d'une molécule-gramme d'oxygène, car les variations de ΔH° restent voisines de celles de ΔG° quand on passe d'un métal à un autre.

Le tableau donne une classification des métaux en quatre catégories en fonction de la chaleur de formation de leurs oxydes.

La connaissance de l'affinité d'un métal pour un gaz est insuffisante pour prévoir si l'attaque du métal pourra se poursuivre avec le temps. En effet, pour qu'il en soit ainsi, il faut que les deux corps A et B ou l'un des deux au moins, puissent diffuser au travers du composé AB formé et venir ainsi à la rencontre l'un de l'autre.

Tableau II.2 Affinité des métaux pour l'oxygène [5]

<i>Métaux nobles</i>				<i>Métaux à faible affinité</i>			
Métal	Oxyde	ΔH	ΔG	Métal	Oxyde	ΔH	ΔG
Au	Au ₂ O ₃	-0,6	12,4	Cu	Cu ₂ O	80,8	70,0
Ag	Ag ₂ O	14,4	5,0	Bi	Bi ₂ O ₃	92,0	79,0
Ir	IrO ₂	40,0	28,0	Pb	PbO	104,0	90,1
Hg	MgO	43,4	28,0	As	As ₂ O ₃	104,6	91,8
Pd	PdO	45,8	23,6	Sb	Sb ₂ O ₃	112,3	99,4
				Co	CoO	114,0	103,2
				Ni	NiO	114,6	101,2
				Cd	CdO	124,4	110,2
				Fe	FeO	127,6	117,5
<i>Métaux à forte affinité</i>				<i>Métaux à très forte affinité</i>			
Métal	Oxyde	ΔH	ΔG	Métal	Oxyde	ΔH	ΔG
Mo	MoO ₂	132,5	121,5	B	B ₂ O ₃	203,5	199,9
W	WO ₂	137,0	124,6	Si	SiO ₂	209,9	196,9
Sn	SnO ₂	138,8	124,2	Ti	TiO ₂	247,8	232,8
Zn	ZnO	166,5	142,2	Zr	ZrO ₂	261,5	247,7
K	K ₂ O	172,8	152,6	Al	Al ₂ O ₃	266,4	258,2
Cr	Cr ₂ O ₃	181,8	168,8	Ba	BaO	267,0	253,0
Mn	MnO	184,1	173,5	Sr	SrO	282,2	268,0
V	V ₂ O ₃	197,3	184,6	Li	Li ₂ O	284,8	267,6
Na	Na ₂ O	198,8	179,8	Be	BeO	286,2	272,1
				Mg	MgO	287,6	272,2
				Th	ThO ₂	293,2	279,2
				Ca	CaO	301,3	286,5

ΔH et ΔG représentent respectivement ΔH_{298}° et ΔG_{298}° en kcal/mole O₂

II.4.4 Cinétique d'oxydation

La cinétique de l'oxydation dépend en premier lieu de la température à laquelle celle-ci se produit ; en effet, la constante de vitesse k varie en fonction de la température T , selon la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-Q/RT)$$

Où Q est l'énergie d'activation et R la constante molaire des gaz. La vitesse d'oxydation se calcule grâce à la mesure du gain de masse par unité de surface en fonction du temps.

Dans le cas d'une attaque par l'oxygène, trois lois peuvent être observées.

II.4.4.1 Loi linéaire

$m = k_1 t$ avec m : le gain de masse par unité de surface, k_1 : une constante, t : le temps. Elle est suivie par les métaux alcalins et alcalino-terreux (Na, Mg, Li). La masse volumique de l'oxyde est supérieure à celle du métal. L'oxygène a toujours la possibilité d'atteindre directement le métal puisque la couche d'oxyde est discontinue ou poreuse.

Dans de telles conditions l'oxygène est toujours susceptible de réagir avec une surface métallique non protégée parce que l'oxyde ne fait pas fonction de barrière à la réaction.

II.4.4.2 Loi parabolique

$m^2 = k_2 t + K_3$, elle est suivie par de nombreux métaux courants Fe, Ni, Cu.

La masse volumique de l'oxyde est donc continue ou bien non poreuse et qu'il adhère à la surface métallique. L'oxydation ne peut se poursuivre que si le métal et l'oxygène sont susceptibles de diffuser au travers de la pellicule.

II.4.4.3 Loi logarithmique

$m = k_4 \log(k_5 t + k_6)$, elle a été observée dans le cas du zinc [5]. Il y a une diffusion interstitielle du métal résultant de la présence de boursouffures (gonflement) dans la pellicule d'oxyde.

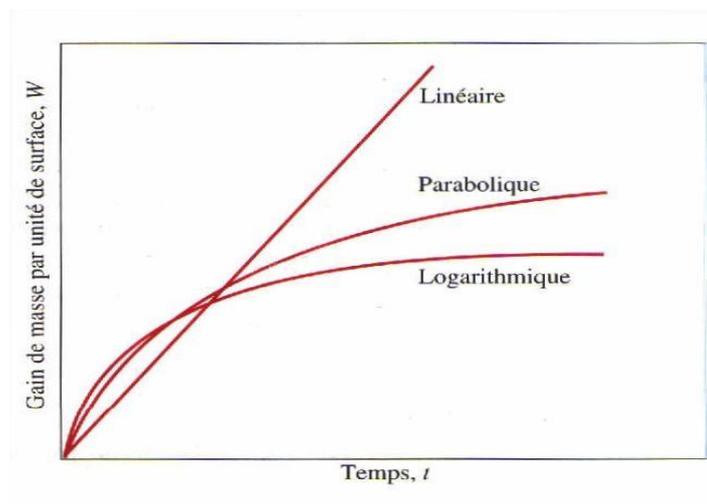


Figure. II.9 Courbes de croissance de la couche d'oxydation lorsque la vitesse suit une loi linéaire, parabolique ou logarithmique

II.4.5 Processus de formation de la couche d'oxyde

La formation de la couche d'oxyde se fait en quatre étapes, illustrées schématiquement à la fig. II.10

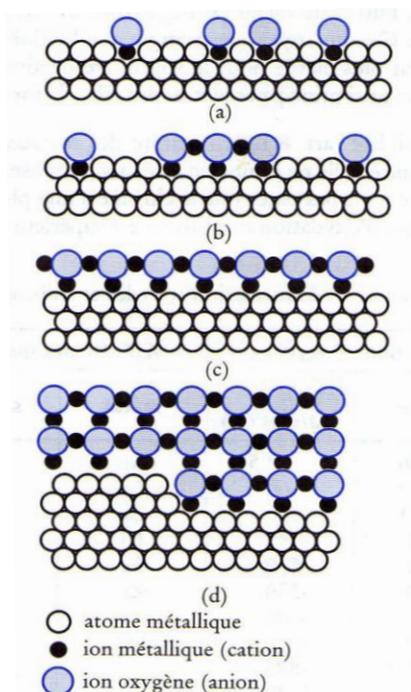


Fig. II.10 Formation d'une couche d'oxyde d'un métal :

a) adsorption chimique de l'oxygène ; b) germination de l'oxyde ; c) croissance uniforme de l'oxyde

En premier lieu, il y a adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal. Cette adsorption conduit à la formation entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons

ioniques, en général (fig. II.10.a). Cette étape est favorisée par le fait que, à la surface, les liaisons métalliques des atomes ne sont pas saturées. Après une certaine période d'incubation, il y a germination de l'oxyde à la surface du métal (fig. II.10.b). Puis la croissance latérale des germes, ce qui entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde (fig. II.10.c). La croissance uniforme de l'oxyde se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal (fig. II.10.d). C'est cette dernière étape qui détermine la cinétique de l'oxydation, puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente au détriment de celle du métal.

II.5 Protection contre la corrosion

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs, comme le sol, l'air et plus particulièrement le milieu marin. Les protections contre ce phénomène défini précédemment, reposent sur des principes qui prennent en considération les particularités de ce mode de dégradation. Parmi les méthodes de protection la plus employée, la protection par revêtement.

II.5.1 Protection par revêtement

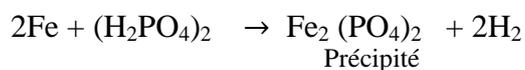
C'est la méthode la plus utilisée pour des raisons économiques elle consiste à couvrir le métal, avec une couche mince métallique ou non métallique, qui isole ce métal de l'environnement. Ces revêtements nécessitent tous une préparation de la surface du métal à protéger pour avoir une bonne adhérence.

II.5.1.1 Protection par revêtement non métallique

Cette protection consiste à recouvrir la surface du métal d'un véritable revêtement ou à modifier la couche superficielle afin de la rendre protectrice.

II.5.1.1.1 Phosphatation

La phosphatation consiste à plonger les pièces en acier dans une solution aqueuse contenant essentiellement un phosphate métallique diacide. Des produits de réaction précipitent à la surface formant une couche de phosphate :



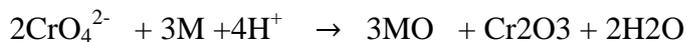
La phosphatation n'apporte pas une grande protection contre la corrosion. Elle est utilisée en tant que base pour les peintures car elle donne une bonne adhérence à la peinture de l'acier.

II.5.1.1.2 L'anodisation

Elle est appliquée essentiellement pour l'aluminium et ses alliages. Ce procédé consiste à renforcer le film d'oxydation (alumine) naturel par oxydation anodique, qui présente une bonne protection contre la corrosion atmosphérique. L'anodisation de l'aluminium est réalisée par l'immersion de ce dernier dans une solution appropriée, par exemple l'acide sulfurique, avec l'application d'une tension de 15 à 25V [3]. Il se forme un film d'oxyde (Al_2O_3).

II.5.1.1.3 Chromatisation

La Chromatisation s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation dont elle renforce l'effet. La Chromatisation est réalisée par l'immersion de l'objet dans une solution qui contient des ions chromate ou bichromate. La réaction suivante indique de manière simplifiée la réaction du métal formant un oxyde bivalent avec des chromates :



II.5.1.2 Protection par revêtement métallique

Il existe deux types de revêtements métalliques suivant les places relatives qu'occupent dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger. Les revêtements de zinc, cadmium, aluminium sont anodique, par contre les revêtements de nickel, chrome, titane sont cathodique (figure II.11a).

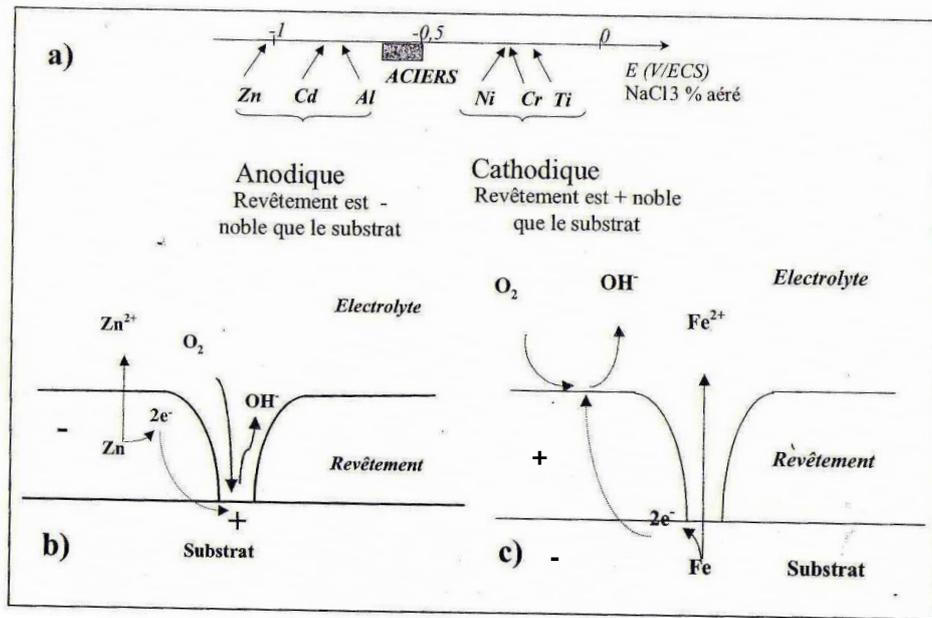


Fig. II.11 (a) Classification de quelques dépôts usuels comparés aux aciers, (b) mécanisme de corrosion des revêtements anodiques, (c) mécanisme de corrosion des revêtements cathodiques [11].

II.5.1.2.1 Revêtement anodique

Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple, le fer constitue la cathode de la pile, c'est donc le zinc qui est attaqué (figure II.11.b). Le fer est protégé par le zinc moins noble que lui et le revêtement peut sans danger n'être pas parfaitement continu.

II.5.1.2.2 Revêtement cathodique

Dans le cas d'un revêtement de nickel par exemple, le fer constitue l'anode de la pile (figure II.11.c). La moindre fissure dans le revêtement entraînera l'attaque du fer. Il est donc nécessaire que le revêtement soit parfaitement continu. La figure II.12 montre la coupe d'un revêtement de nickel discontinu sur le fer. Après un certain temps d'immersion dans un électrolyte, le fer est attaqué bien au-delà des bords de la discontinuité.

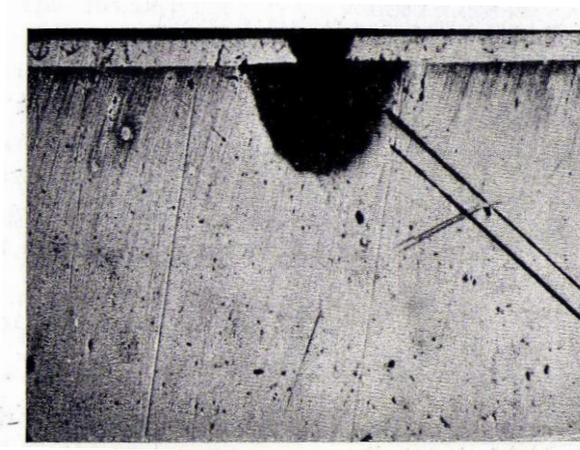


Fig. II.12 La discontinuité du revêtement de nickel avec l'attaque du fer [5].

II.5.2 Procédés de revêtement métallique

II.5.2.1 Immersion dans un bain fondu

Le métal à protéger est plongé dans un bain de métal protecteur fondu. L'opération se faisant à chaud, la couche formée est complexe car des phénomènes de diffusion interviennent. Cette méthode est utilisée en particulier pour le dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage)

II.5.2.2 Electrolyse

Il s'applique aux pièces petites et moyennes. Le dépôt présente toujours une certaine porosité due à la présence de particule étrangères ou de gaz pendant l'électrolyse. Donc il est obligé d'effectuer des dépôts d'épaisseur suffisante pour avoir la continuité des pores. Dans le cas d'un revêtement de nickel sur le fer, il faut que les dépôts aient au moins 30μ d'épaisseur [5].

II.5.2.3 Métallisation au pistolet

Le métal fondu au chalumeau est projeté en fines gouttelettes sur la structure à protéger. Les revêtements présentent un aspect granuleux et ils sont très poreux. Le dépôt doit être suffisant pour avoir la continuité des pores. Les principaux métaux utilisés pour la projection sont le zinc, l'aluminium, le plomb.

II.5.2.4 Zingage par shérardisation (cémentation par le zinc)

La shérardisation est un procédé thermochimique anticorrosion de diffusion en poudre, à la surface des pièces en métal ferreux, tel que l'acier. Ce procédé se déroule donc en phase solide dans un caisson fermé à une température comprise entre 380 à 400C°) en présence de poudre de zinc .Le revêtement de zinc obtenue de cette manière est généralement plus mince que celui de galvanisation à chaud et ne comporte pas aussi de couche de zinc pur.

Chapitre III

Procédé de galvanisation

Introduction

La galvanisation à chaud est un procédé de revêtement anticorrosion traditionnel. Inventé par le français J.Malouin en 1742. Il a connu de nombreux développements, techniques (fluxage) grâce à l'ingénieur français Stanislas SOREL, en 1836-1837. Dans les années qui suivent (1837-1842) SOREL déposa des additifs à son brevet d'origine couvrant ce qui est maintenant appelé la cémentation au zinc (shérardisation).

Le procédé de galvanisation à chaud consiste à recouvrir le fer par le zinc fondu à une température de 450C°. Le zinc a un potentiel électrochimique plus négatif que celui du fer. Dans la pile fer-zinc, il constitue l'anode (zinc) qui est attaquée et se dissout, alors que le fer qui constitue la cathode qui reste inattaquée. Ce qui lui donne un pouvoir «sacrificiel» puisqu'il protège celui-ci électro chimiquement en se consommant à son profit, le protégeant ainsi contre toute attaque par corrosion et lui évitant sa transformation en oxyde de fer (ou rouille Fe₂O₃). Cette protection est efficace même si le revêtement de zinc est rendu discontinu par rayures aux cassures et se prolonge jusqu'à complète disparition du zinc. Le revêtement ne sera correctement réalisé que si un bon mouillage a été obtenu entre le métal à revêtir et le métal fondu à déposer. Le mouillage est toujours réactif, en ce sens que des composés intermétalliques précipitent à l'interface entre l'acier et le métal liquide durant l'immersion. La réactivité de l'acier vis-à-vis du bain de métal fondu est gouvernée par quatre familles de facteurs : la composition chimique du bain de métal fondu, les facteurs déterminant l'état de surface de l'acier à l'immersion, la température à la quelle se déroule la réaction avec le métal liquide et sa durée. Le zinc en tant que revêtement anticorrosion, reste encore actuellement d'un rapport performance, coût inégalé. Cela explique l'utilisation de tels produits dans les différents domaines de l'industrie, surtout à l'état de tôles zinguées pour l'automobile, l'électroménager.

III.1 Généralités sur le zinc

Le zinc est un élément chimique métallique blanc légèrement bleuâtre et brillant, appartenant au sous groupe IIB de la classification périodique. Il est cassant à froid mais devient malléable et ductile entre 100 et 150°C. Dans un environnement humide, il se couvre

d'une mince couche d'hydrocarbonate qui le patine et le protège contre l'oxydation. Le zinc se différencie sensiblement des autres métaux industriels, notamment par point de fusion relativement bas et par sa structure cristalline, c'est en effet, un des rares métaux cristallisant dans le système hexagonal compact. Le zinc est principalement utilisé comme revêtement protecteur du fer et de l'acier. Il se prête facilement à cet usage étant donné sa parfaite adhérence sur le métal de base. En outre, le zinc étant nettement moins noble que le fer, il offre une résistance cathodique à la corrosion. En effet, l'attaque par les agents corrosifs a lieu préférentiellement sur le zinc et non sur le fer, même si ce dernier n'est que partiellement recouvert. Ces caractéristiques sont présentées sur le tableau suivant

Tableau.III.1 *Caractéristiques de zinc*

Numéro atomique	Masse atomique g/mole	Densité g/cm ³	Température de fusion	Etat d'oxydation	Température d'ébullition
30	65,37	7,133	419°C	2	906,9°C

III.2 Préparation des surfaces

La qualité et l'adhérence de la couche galvanisée, dépend en grande partie de l'état de surface de l'acier. Ce dernier est généralement oxydé et couvert d'huile ou de graisses, donc nécessite une préparation rigoureuse en nettoyant préalablement et soigner la surface avant l'immersion dans le bain de zinc.

III.2.1 Préparation de surface d'un matériau nu avant traitement de surface

La surface d'une pièce industrielle (figure III.1) est toujours souillée par différents polluants : les pollutions organiques (huiles, graisses...) et les composés métalliques (oxydes, nitrure, carbures...). Il s'agira donc de passer d'une surface métallique polluée à une surface physiquement et chimiquement propre en éliminant la couche souillure

Le processus de préparation comporte les opérations suivantes :

- Dégraissage
- Décapage
- Fluxage

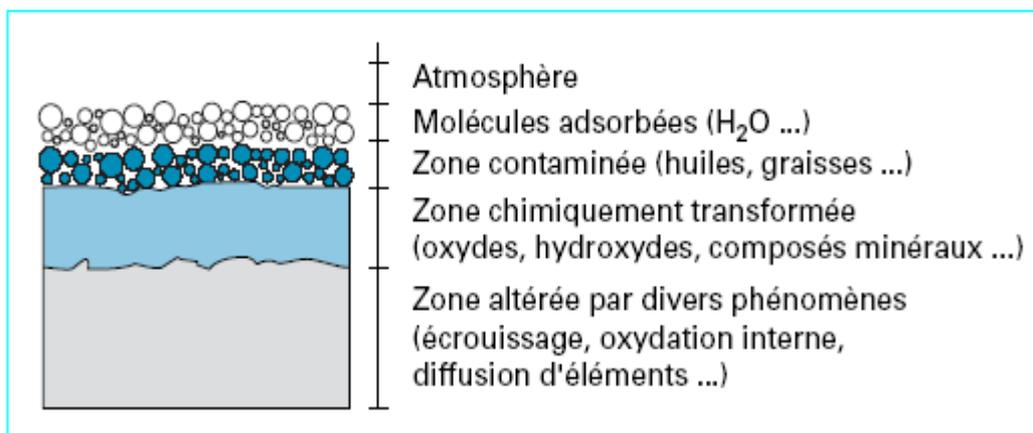


Figure III.1. Représentation schématique d'une surface métallique industrielle [12].

III.2.1.1 Le dégraissage

C'est l'une des opérations qui déterminent la qualité de la galvanisation. Le but est d'enlever les graisses, les huiles, le lubrifiant et les traces des manipulations précédentes. Elle confère un caractère hydrophobe à l'interface et qui gêne la suite des opérations de celle-ci (couche grasseuse) sur le métal ou plus précisément à rompre la liaison huile-oxyde métallique [11]. Cette opération est nécessaire pour avoir un bon décapage.

Le dégraissage peut se faire par plusieurs façons

- Dégraissage solvant
- Dégraissage en phase aqueuse

III.2.1.1.1 Dégraissage solvant

Il fait appel au pouvoir dissolvant de liquides organiques divers : solvant chlorés, hydrocarbures dérivés, oxygénés. On peut citer par exemple le trichloréthylène (C_2HCl_3), le perchloroéthylène (C_2Cl_4) et le trichloroéthane ($CHCl_3$). Ils sont souvent utilisés en pré dégraissage dans le cas des pièces très grasses, ils donnent aux dégraissages chimiques ou électrochimiques postérieurs un matériau d'efficacité et une longévité plus importante [12].

III.2.1.1.2 Dégraissage en phase aqueuse

Il met en œuvre des solutions alcalines ou neutres. Ce type de solutions est plus couramment utilisé, il se fait dans des bains contenant du carbonate de sodium ou de la soude additionné de détergents (polyphosphates ou silicates de sodium) à une température comprise

entre 60 et 80C°. Le dégraissage doit être suivi d'un rinçage efficace et soigné pour débarrasser les pièces des corps gras surnageant et des mousses qui se seraient redéposées sur les pièces lors de la sortie du bain.

III.2.1.2 Décapage

Le décapage est l'opération destinée à débarrasser les oxydes superficiels formés lors des traitements thermiques ou mécaniques ultérieurs ou ceux engendrés au cours de la phase précédente (dégraissage). Dans le cas de l'acier, on parle de décalaminage qui élimine les couches d'oxyde (calamines, Fe₂O₃) formés à hautes températures sur leurs surfaces et de dérouillage qui élimine la rouille qui se forme à température ambiante.

En industrie deux types de décapage sont réalisés :

- Par voie humide à l'aide d'acide chlorhydrique ou sulfurique.
- Par voie mécanique (grenaillage)

III.2.1.2.1 Décapage par voie humide

Il est effectué par immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) dilué à température ambiante (concentration 120 à 210 g/l). Il a comme avantages de donner des chlorures de fer très solubles, un bon aspect de surface satiné et de ne provoquer qu'un faible risque de fragilisation du métal. Le décapage se fait aussi par l'acide sulfurique mis en œuvre à 70-80C°. Cette méthode est moins utilisée car elle nécessite un chauffage et une extraction rigoureuse des vapeurs acides toxiques.

III.2.1.2.2 Décapage par voie mécanique

Il est réalisé généralement par grenaillage. Il consiste en une projection sur des pièces de grenaillage d'acier permettant une élimination efficace des peintures, calamines...etc. Il est utilisé plus particulièrement pour des pièces en fonte et en acier moulé, il peut être éventuellement suivi d'un court décapage humide. Un rinçage est également effectué après le décapage afin de laver les pièces des sels de fer et des traces d'acide qui pollueraient l'opération suivante.

III.2.1.3 Fluxage

Il évite à l'acier de se réoxyder entre la sortie du décapage et l'entrée dans le bain de zinc. Le fluxage a trois objectifs :

- le premier est la dissolution des oxydes de fer reformés à la surface au cours des rinçages
 - le second est la protection de la surface des pièces par un film de flux qui évite l'oxydation
 - le dernier objectif est d'assurer une bonne mouillabilité par le zinc fondu.
- Le bain de fluxage est composé de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium sous forme de sel double $ZnCl_2 \cdot 2(NH_4Cl)$ de concentration comprise entre 300 à 700g/l. Pendant l'immersion de l'acier dans ce flux, il se forme une fine couche qui protège l'acier de l'oxydation en attendant qu'il soit en contact avec le zinc chaud. La couche de flux fond, ce qui garantit un excellent contact et permet aussi également de favoriser la réaction métallurgique Fer/Zinc, lors de l'immersion de la pièce dans le bain de zinc. Après fluxage, les pièces sont séchées à une température de $120C^\circ$ dans une étuve pour former une pellicule de flux à la surface du métal. Ce séchage doit être complet pour éviter des projections de zinc liquide lors de l'introduction des pièces dans le bain.

Lors de la galvanisation, plusieurs réactions chimiques sont mises en jeu.

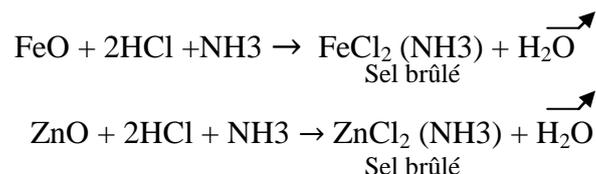
➤ Décomposition du flux

Les sels du flux se décomposent selon la réaction suivante :



➤ Attaque des oxydes

NH_3 et HCl dissolvant les oxydes selon les réactions suivantes :



Les ammoniacates, chimiquement ce sont des complexes ($FeCl_2, NH_3$ et $ZnCl_2, NH_3$), appelés sels brûlés, donnent des «cendres» qui surnagent à la surface de zinc (figure III.2)

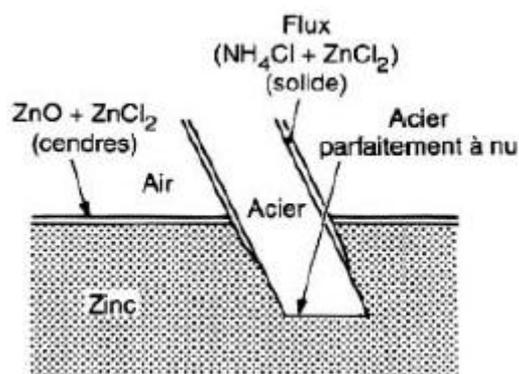


Figure.III.2. Représentation schématique de procédés de galvanisation au trempé [13].

Le flux se décompose au moment de l'immersion dans le bain de zinc, permettant le démarrage uniforme de la réaction fer-zinc.

III.3 Galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud est un procédé très ancien qui consiste à revêtir et à lier de l'acier avec du zinc, en immergeant l'acier dans le bain de zinc en fusion à 450C° .

III.3.1 Description du procédé

Le respect des différentes opérations de traitement de surface décrites ci-dessus, a permis d'obtenir une surface propre favorable à une bonne réaction fer-zinc, donc prête à être galvanisée par immersion dans le bain de zinc fondu. La durée de cette immersion varie suivant le volume de la pièce à galvaniser et peut prendre entre 3 et 15 minutes. Pendant l'immersion dans le bain de zinc, l'acier prend progressivement la température du zinc (450C°). Lors de la création de cet équilibre thermique, l'acier est sorti lentement du bain. Il n'y a pas qu'un simple entraînement de zinc qui se solidifie à la surface de l'acier, mais également une réaction chimique (métallurgique) de diffusion entre le zinc et le fer, et formation de plusieurs couches d'alliage zinc-fer qui se produit pendant l'immersion dans le bain de zinc. Les différentes couches sont désignées par les lettres grecques utilisées dans le diagramme d'équilibre fer-zinc. Leur teneur en zinc est de plus en plus élevée au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface du revêtement. La composition et la dureté sont indiquées dans le tableau III.2. La dureté des composés fer-zinc est plus élevée que celle de l'acier de base, confère au revêtement une résistance au frottement et à l'abrasion très intéressante.

Tableau III.2. Composition et dureté des différentes couches du revêtement de zinc [14].

Couche	Teneur en fer(%)	Teneur en zinc (%)	Dureté(Mpa)
Éta	≤0,03	≈ 100	300 - 500
Zéta	5 à 6	94 à 95	1800-2700
Delta	7 à 12	88 à 93	2500-4500
Acier	≈ 100	0	1200-1500

III.3.1.1 Refroidissement et contrôle

Les pièces galvanisées sont refroidies généralement à l'air libre ou ambiant.

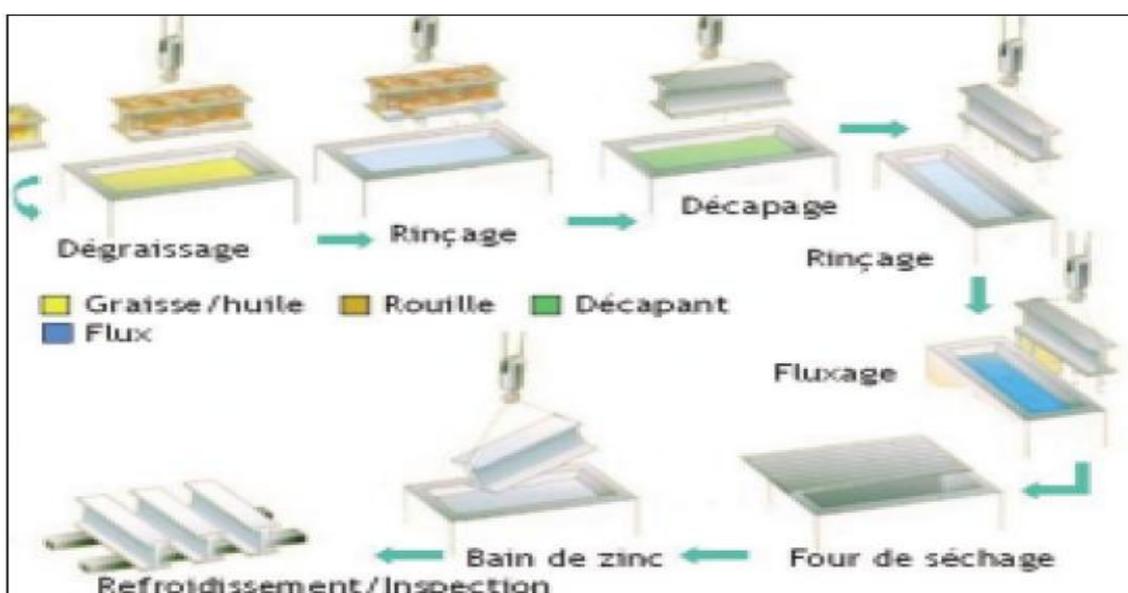


Figure.III.3. Représentation des différentes étapes de la galvanisation à chaud.

III.4. Paramètres de la galvanisation

Les résultats obtenus lors de la galvanisation à chaud ne dépendent pas uniquement de l'état de surface de l'acier, qu'on vient de voir, mais aussi de la manière du déroulement de la galvanisation. Le nombre appréciable de paramètres dont les principaux sont :

- La composition du bain
- La température du bain
- La durée d'immersion
- La vitesse d'immersion et d'émersion.

III.4.1. Composition du zinc dans le bain de galvanisation

Un zinc extra pur (99,99%Zn) ne permet pas une galvanisation convenable, faute du pouvoir mouillant. Le zinc utilisé dans le bain de galvanisation est de la classe Z7 ou Z8 suivant la norme NF A 55-101. La composition chimique de ce type est donnée dans le tableau III.3. [13].

Tableau III.3. Composition chimique du zinc (d'après la norme NF A 55-101)

Désignation des types normaux	Teneur minimale en zinc (% en masse)	Matières étrangères : teneur maximale(%)					
		Pb	Cd	Fe	Sn	Cu	Al
Z9	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,005
Z8	99,95	0,03	0,02	0,02	0,001	0,002	0,005
Z7	99,50	0,45	0,15	0,05	0,01	0,005	0,01
Z6	98,5	1,4	0,2	0,05	0,5	0,03	0,02
Z5	98	1,6	0,25	0,08	0,5	/	/
Z4	97,75	1,75	0,25	0,1	/	/	/

L'existence de plomb favorise la mouillabilité de l'acier par le zinc, et formation de fleurs à la surface du revêtement (il permet une cristallisation du zinc en gros grains observables à l'œil appelée : fleurage). Il joue aussi le rôle de lubrifiant.

Concernant la teneur en aluminium, elle diminue la formation de composés intermétalliques zinc-fer à l'interface acier-revêtement et donne après refroidissement une très fine couche (< 0,2µm) d'alliage Fe₂Al₅, ce qui confère au revêtement une bonne ductilité. Il permet aussi de diminuer la vitesse d'oxydation superficielle du bain du zinc par formation d'une très fine pellicule d'alumine. Il augmente aussi la brillance de revêtement galvanisé. Un bain sans aluminium s'oxyde très vite.

Par contre le fer, sa teneur dans le bain représente la limite de solubilité dans le zinc à la température de galvanisation (450C°). Au-delà, le fer se combine avec le zinc pour former un

composé intermétallique Zn-Fe, de masse inférieure à celle du zinc (il précipite sous forme de composés intermétalliques).

III.4.2. Influence de la température

La température du bain est extrêmement importante, car la plupart des réactions chimiques sont mises en cause lors de la galvanisation (réactivité Fe-Zn, formation des cendres). La formation des composés intermétallique est quasiment linéaire en fonction de la température ;

- De 420C° à 480C°
- De 480C° à 520C°

On a intérêt à travailler à la température la plus basse possible, compatible avec une fluidité correcte du bain. Les températures qui se situent entre 480C° et 520C°, causent la réaction Fe-Zn très intense (accélération brutal de l'attaque de l'acier par le zinc), avec formation d'un revêtement épais et fragile (figure.III.4)

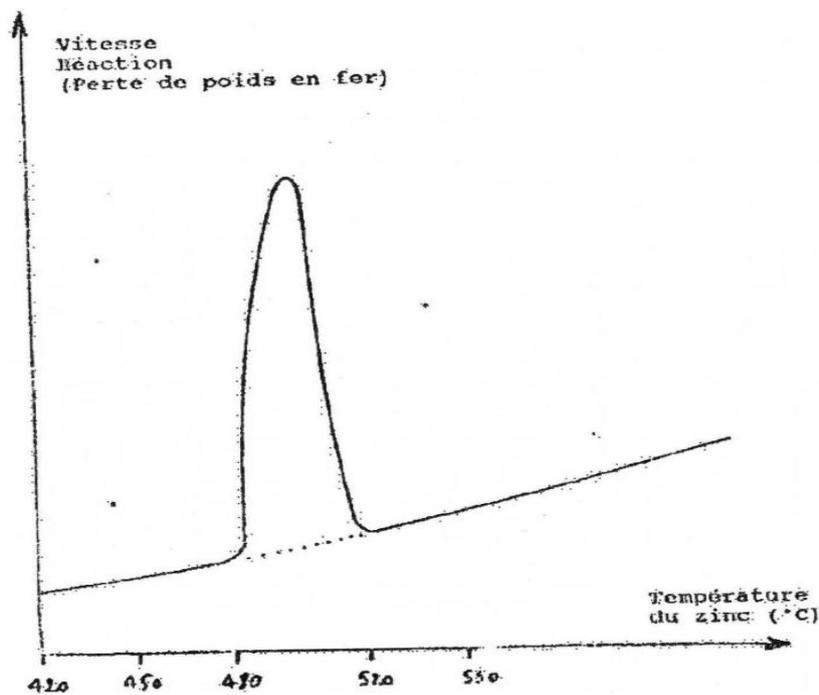


Figure.III.4. Influence de la température du zinc sur la vitesse de réaction Fe-Zn [15].

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

III.4.3. La durée d'immersion

La durée d'immersion qui dépend du volume de la pièce, doit être suffisante pour permettre d'obtenir l'épaisseur nécessaire de protection, c'est-à-dire jusqu'à la fin de l'évolution (instant où la pièce aura atteint la même température que le zinc, soit environ 450C°). L'épaisseur d'un acier galvanisé présente l'allure parabolique en fonction du temps.

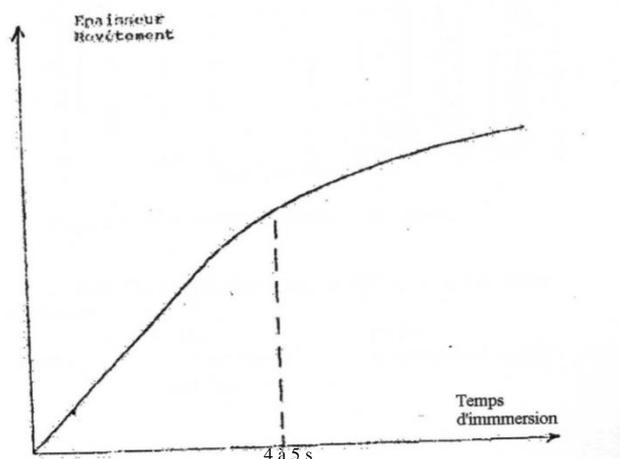


Figure III.5. Influence de la durée d'immersion dans un bain de 450C° sur l'épaisseur du revêtement.

III.4.4 Influence de la vitesse d'immersion et d'émersion

III.4.4.1 Vitesse d'immersion

La vitesse d'immersion est un facteur important ; une vitesse trop lente conduit à fondre le flux (par chauffage) à la surface de la pièce pouvant mettre l'acier à nu, cela cause des risques de ré oxydation et les problèmes de mouillage. Une vitesse trop rapide peut avoir pour effet de piéger à la surface de l'acier des résidus de sels, le flux n'ayant pas eu le temps de fondre, de se décomposer et d'attaquer les oxydes. Il ya risque de collage de sels, donc de défauts. En industrie, la vitesse d'immersion est de l'ordre de 2 à 3 m/min.

III.4.4.2 Vitesse d'émersion

La vitesse d'émersion a une influence sur l'épaisseur finale du revêtement obtenu. Elle conditionne essentiellement l'épaisseur de la couche de zinc (η) liée à l'écoulement du zinc et à la vitesse de solidification (figure III.6).

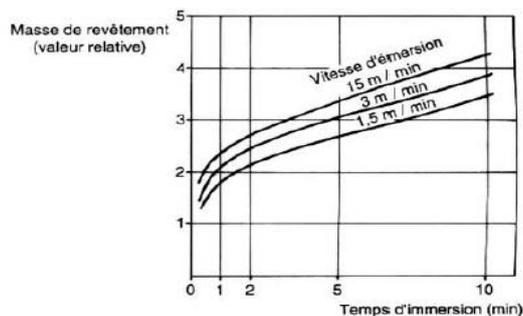


Figure III.6. Influence de la vitesse d'émersion sur la masse de revêtement déposée [13].

En pratique, les vitesses sont de l'ordre de 0,5 à 2m/min. L'émersion peut être aussi assortie d'un vibrage qui contribue à :

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

III.4.5. Condition de refroidissement

Le refroidissement, en général est effectué à l'air ambiant. Un refroidissement lent conduit à la continuation de la diffusion du fer, cela cause l'augmentation des alliages Fe-Zn. Une immersion à l'eau peut stopper ces réactions.

III.5 Qualité de l'acier

Le revêtement d'une pièce galvanisée à chaud (épaisseur, structure et aspect) varie principalement suivant la composition de l'acier, en particulier de ses teneurs en silicium et en phosphore. Certains pourcentages de ces éléments mentionnés rendent l'acier très réactif vis-à-vis du zinc fondu.

III.5.1 Aciers peu réactifs

Sur ces aciers, après formation assez rapide des couches d'alliages fer-zinc décrites ci-dessus, la vitesse de réaction décroît avec le temps, et l'épaisseur de revêtement n'augmente plus même si l'on prolonge le temps d'immersion.

III.5.2 Aciers réactifs

Sur ces aciers, la vitesse de formation des couches d'alliage ne décroît pas avec le temps d'immersion. Ce qui conduit à l'obtention de revêtements dont les épaisseurs sont notablement supérieures. Ces revêtements sont constitués en majeure partie par des composés fer-zinc qui permettent d'apparaître en surface et sont de couleur grise. La présence de silicium et de phosphore au-delà de certaines teneurs dans l'acier est à l'origine de cette réactivité accrue. Les composés intermétalliques fer-zinc ayant une tenue à la corrosion atmosphérique est identique à celle du zinc.

III.6 Choix des aciers

La nature de l'acier utilisé à un rôle beaucoup plus important sur l'épaisseur du dépôt de zinc et en particulier certaines teneurs en silicium et phosphore (norme NF A35 503). Ils conduisent à la formation de couches de galvanisation très épaisses avec une structure de phases à grains fins non stratifiés. On l'appelle l'effet Sandelin [13]. Pour cet effet, on distingue trois domaines de concentration consignés dans le tableau III.4, figure III.7.

Tableau III.4 Classification des aciers suivant leur teneur en silicium et en phosphore

Domaine I	$Si\% < 0,03$ $Si\% + 2,5P\% < 0,09$
Domaine II	$Si\% < 0,04$ $Si\% + 2,5P\% < 0,110$
Domaine III	$0,15 \leq Si \leq 0,25$ $Si\% + 2,5P \leq 0,35$ $P \leq 0,04$

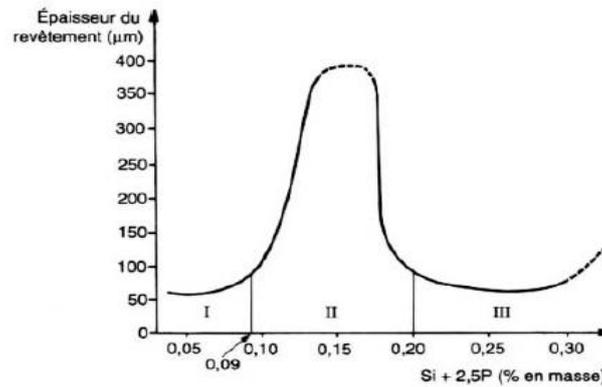


Figure III.7. Effet conjoint du silicium et du phosphore.

Les aciers de domaine I et II sont réactifs, après galvanisation, ils ont un bel aspect uniforme avec la présence de cristaux ζ débouchants. L'adhérence du revêtement est généralement médiocre, due à une fragilité liée aux fortes quantités de composés intermétalliques. Les aciers de classe III sont plus réactifs, leur aspect après galvanisation est plus mat, avec possibilité de zones grisées marbrées ou rugueuses sans conséquence sur la tenue à la corrosion. Les épaisseurs atteignent 120 à 200 μm , elles peuvent dépasser 200 μm pour des pièces nécessitant des temps d'immersion plus important.

III.7 La couche de galvanisation

Le revêtement galvanisé n'est pas un simple dépôt de zinc à la surface de l'acier, il s'agit réellement d'une réaction métallurgique de double diffusion entre le zinc et le fer. Cette diffusion conduit à la formation d'une succession de couches de composés intermétalliques Fe-Zn, qui se forment en différentes proportions avec une concentration de moins en moins élevée de fer vers l'extérieur (fig.III.8). Elles sont suivies d'une couche finale de zinc externe entraînée en sortie de bain. La figure III.8 montre donc les différentes couches qui constituent le revêtement galvanisé dans le bain de zinc pur.

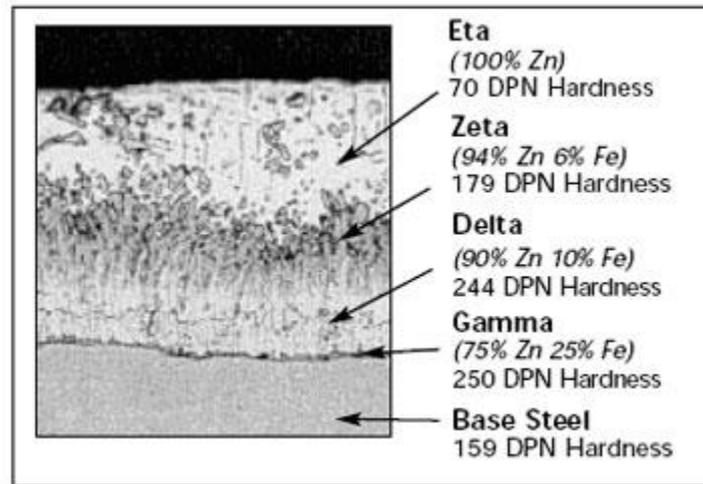


Figure III.8. Revêtement galvanisé dans le bain de zinc pur [16].

III.8 Les propriétés

Ce type de galvanisation est réservé aux pièces finies ou semi finies pour une bonne protection contre la corrosion. Les pièces galvanisées et trempées sont variées et vont du poteau électrique au boulon. Ce procédé est destiné aux pièces finies qui ne subissent pas de déformation en sortie de bain. En effet, les composés intermétalliques Fe-Zn sont considérés comme fragiles et les revêtements issus du procédé de galvanisation à chaud dans le bain de zinc pur présentent de nombreuses fissures. Afin de pallier à ce problème, il existe un deuxième procédé, appelé galvanisation en continu, qui présente de meilleures aptitudes mécaniques à la déformation grâce à la présence de l'aluminium dans le bain.

III.9 Equilibre Fe-Zn, Fe-Zn-Al et cinétiques

Pour la galvanisation en continu, la formation des composés intermétalliques Fe-Zn-Al en sous-couches réalisées par deux aspects :

D'une part, *l'aspect thermodynamique*, les diagrammes de phases Fe-Zn et Fe-Zn-Al à 450°C doivent nous permettre, en effet, de connaître les limites en composition des domaines de phases solides en équilibre avec le zinc liquide : Γ , δ , ξ , et Fe_2Al_5 . Ces diagrammes nous offrent également la possibilité de connaître les chemins de diffusion entre les différentes phases solides et ainsi de prévoir l'ordre et la nature des sous-couches des composés intermétalliques Fe-Zn-Al constituant le revêtement de galvanisation.

D'autre part, *l'aspect cinétique*, il est divisé en deux processus, les réactions chimiques aux interfaces solide /solide et solide /liquide, et la diffusion dans le liquide et dans le solide. Cette cinétique est contrôlée donc par différents paramètres :

- les caractéristiques de l'acier,
- la composition et la température du bain de galvanisation,
- la durée d'immersion,
- la vitesse d'émersion,

III.10 Présentation du système Fe-Zn

Le fer et le zinc représentent tous deux les éléments majeurs de la galvanisation de tôles en acier. Il est donc primordial d'énumérer, grâce à la description du diagramme Fe-Zn, les différents composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation.

Le diagramme binaire Fe-Zn a connu de nombreuses modifications depuis sa première version en 1938. Cependant aujourd'hui, la référence reste le diagramme binaire proposé par Kubaschewski en 1982 et sa partie riche en zinc (fig. III.10). Le diagramme d'équilibre fer-zinc, présenté à la figure III.9, mentionne l'existence de quatre composés intermétalliques tels que ζ , δ , Γ , Γ_1 [1]. Les caractéristiques de chacun de ces intermétalliques sont données dans le Tab.III.6. Quant à la phase zinc liquide, elle peut accepter une limite de solubilité en fer jusqu'à 0,035% en masse à 450°C.

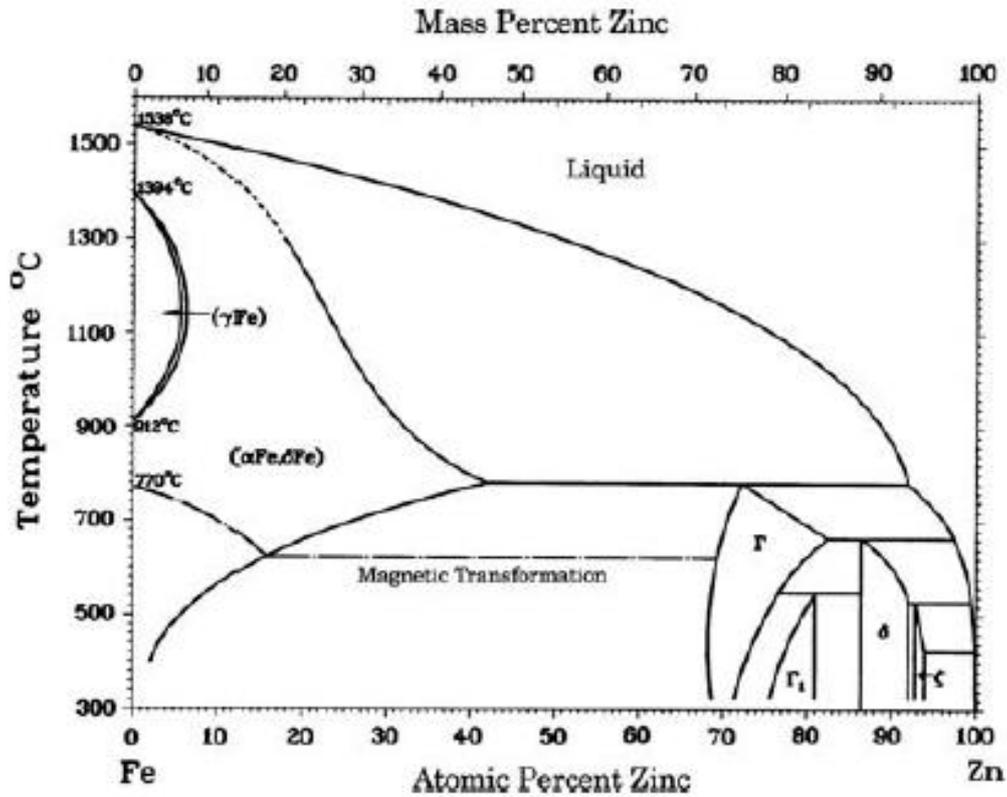


Figure III.9. Diagramme d'équilibre du système Fe-Zn [18].

III.10.1 Les composés intermétalliques Fe-Zn

Une courte description de chaque phase intermétallique Fe-Zn trouvée dans les couches formées après, apparaît ci-dessous par ordre de contenu croissant de fer.

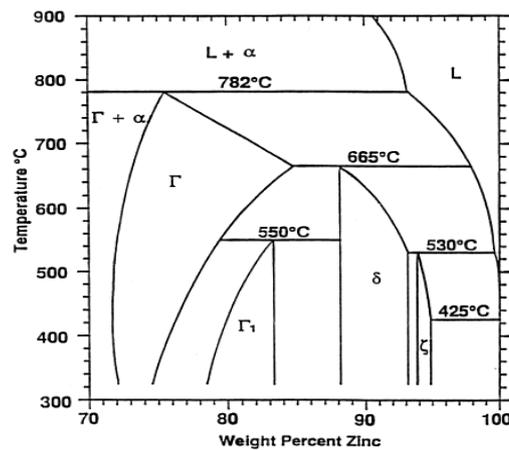


Figure III.10. Diagramme d'équilibre Fe-Zn dans le côté riche en zinc [19].

III.10.1.1. La phase zêta ζ

La phase zêta (FeZn_{13}) contient approximativement de 5 à 6% en fer, de structure monoclinique [19]. Elle est formée à partir de la réaction péritectique entre la phase du delta (δ) et le zinc fondu à 530C° . La phase du zêta (ζ) s'est révélée entre la phase à l'état libre de l'état (η) de zinc et la phase delta (δ).

III.10.1.2. La phase delta (δ)

La phase delta (δ), FeZn_{10} a une gamme de composition en fer variant entre 7 et 11,5%. Elle possède une structure hexagonale. Cette phase se forme à partir d'une réaction péritectique, entre la phase gamma (Γ) et liquide à 665C° . Auparavant cette phase était séparée en deux morphologies : δ_{1K} compacte, côté (Γ) (trouvée du côté riche en fer), l'autre δ_{1P} palissade, côté (ζ) (trouvée du côté riche en zinc). Toutefois, en raison d'une similitude dans leur structure cristallographique [20], ses deux morphologies font aujourd'hui référence à une seule et même phase δ . Ainsi, pour des temps d'immersion courts, une seule morphologie de la phase δ est observée [8].

III.10.1.3. La phase Γ_1

La phase gamma1 (Γ_1), $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, possède une structure cubique à face centrée avec une composition en fer comprise entre 17 et 19,5% en points à 450C° . Cette phase est le résultat d'une réaction péritectoïde entre la phase gamma (Γ) et la phase delta (δ) à 550C° . La phase gamma1 (Γ_1) a une valeur de micro dureté plus élevée. Les valeurs de microdureté des différentes phases sont rapportées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. La micro dureté des phases Fe-Zn [19].

Phases	Microdureté Vickers (20mg)
α Fe	104
Γ	326
Γ_1	505
δ	358
ζ	208
η Zn	52

III.10.1.4. La phase gamma Γ

La structure cristallographique de la phase gamma Γ , $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ est cubique centré et a une composition en fer variant 23,5 et 28,0% à 450°C°. Elle est issue de la réaction péritectique à 782°C° entre le fer α et le liquide.

Lorsque l'on retire l'acier du bain, il y a entraînement du zinc qui se solidifie à la surface des composés intermétalliques Fe-Zn et forme ainsi la couche η .

Les systèmes cristallins et les formules chimiques des différentes phases formées sont regroupées dans le tab. III.6

Tableau III.6. Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn

Phase	Composés formés	Système cristallin	densité
Éta (η)	Zn	Hexagonal, a=0,266nm, c=0,495nm	7,14
Zeta (ζ)	FeZn_{13}	Monoclinique, a=1,365nm, b=0,761nm, c=0,510nm, $\beta=128^\circ44$	7,18
Delta (δ)	FeZn_7	Hexagonal, a=1,28nm, c=5,76nm	7,25
Gamma (Γ)	FeZn_3 $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	Cubique, a= 0,9nm	7,36
	Acier	Cubique à face centrées	7,85

III.10.2. Formation des phases Fe-Zn

Lorsque l'acier est immergé dans un bain de zinc liquide à une température comprise entre 450 et 490°C, le revêtement est composé d'une suite de sous-couches : Γ , δ , ζ , et η .

C'est par la germination de la phase ζ que débute la formation du revêtement de galvanisation, Fig.III.11, suivie par la phase δ et après un temps par la phase Γ . Cette figure montre ainsi la chronologie du développement des composés intermétalliques formant les sous-couches du revêtement avec t_0 le temps correspondant à l'immersion de la tôle dans le bain de galvanisation et $t_0 < t_2 < t_3 < t_4$. Au temps t_1 la phase ζ se forme au niveau du substrat en fer, suivie juste après, à t_2 , par la formation de la phase δ à l'interface fer α / ζ . Ces deux phases ζ et δ , forment alors une couche continue après seulement 5 secondes d'immersion. Ensuite, après un temps de 30 secondes, une fine couche de Γ se forme à l'interface δ /fer α .

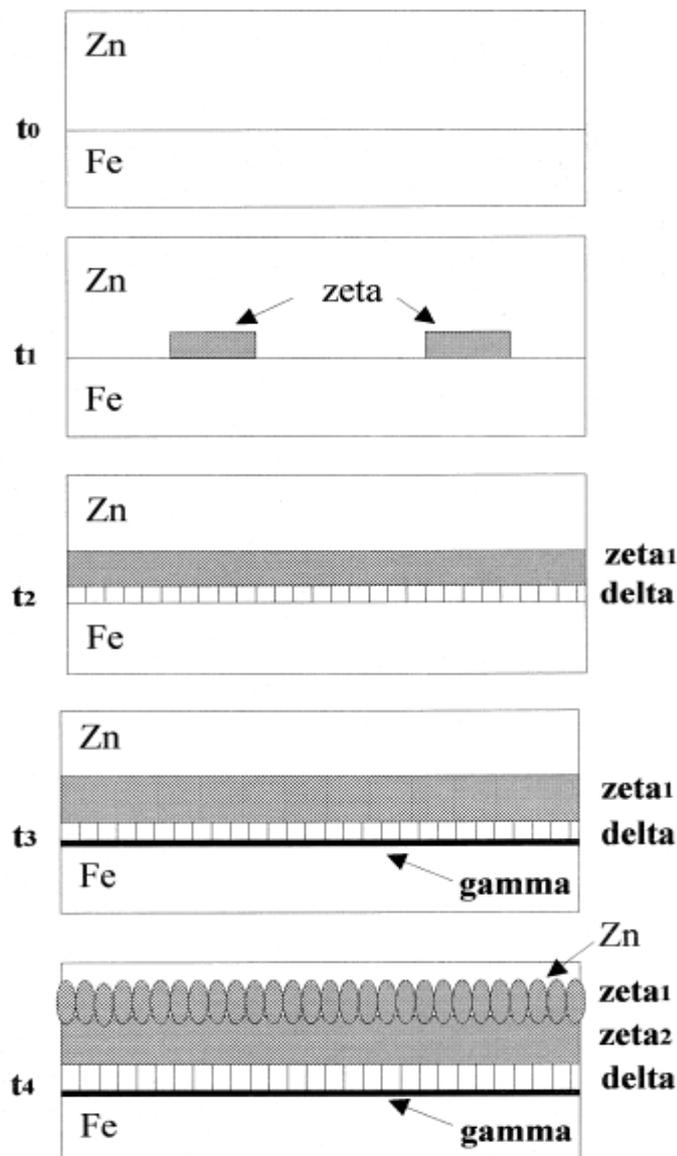


Fig.III.11. Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans le bain de zinc pur [19].

Cependant, la morphologie colonnaire de la phase δ va favoriser l'apparition de fissures, qui vont ainsi augmenter la fragilité de cette couche. Les fissures peuvent ensuite s'étendre aux phases adjacentes ζ et Γ . La phase ζ peut avoir deux couches suivant la sursaturation en fer du zinc liquide. Ainsi si le liquide en zinc est sursaturé en fer, de nombreuses mattes ζ , en équilibre avec le zinc liquide peuvent se former à proximité de la première couche de ζ .

La diminution de la teneur en fer entre la surface extérieure du revêtement et l'interface avec le substrat entraîne la formation de ζ . Ce composé intermétallique est donc toujours la première phase à se former à l'interface solide/liquide, alors que les autres composés intermétalliques Fe-Zn, moins riches en zinc, se forment par diffusion à l'interface solide / ζ [21].

III.10.3. Cinétique de croissance des phases Fe-Zn

Dans le revêtement de galvanisation, chaque composé intermétallique Fe-Zn possède ses propres caractéristiques de cinétiques de croissance, qui dépendent :

- des caractéristiques de l'acier,
- de la composition et de la température du bain de galvanisation,
- de la durée d'immersion,
- de la vitesse d'émersion,

Ainsi pour des temps de 300 secondes à 450°C, l'épaisseur de la couche de la phase ζ croît rapidement au début pour ensuite stagner, alors que l'épaisseur de la couche de la phase δ commence par croître doucement, puis augmente rapidement après une centaine de secondes d'immersion dans le bain (Fig.III.12). Contrairement à la couche de la phase Γ atteint une épaisseur maximale d'environ 1 μm .

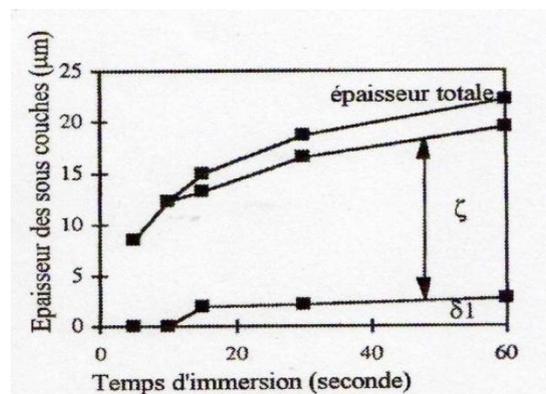


Fig.III.12. Croissance des couches des phases solides Fe-Zn ζ et δ pour un acier immergé à chaud à 450°C [22].

Pour évaluer la cinétique de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn, il existe une loi empirique du type :

$$Y = Kt^n$$

Avec :

- Y représentant l'épaisseur de la sous-couche d'une phase,
- K une constante de cinétique de croissance,
- t le temps de la réaction,
- n l'indice de la cinétique de croissance.

L'indice n permet d'avoir une bonne indication sur le type de cinétique de la réaction à l'origine de la croissance des sous-couches des différents composés intermétalliques formant le revêtement de galvanisation. Ainsi un indice de 0,5 est caractéristique d'une cinétique de croissance parabolique contrôlée par diffusion, alors qu'un indice de 1 est représentatif d'une cinétique linéaire pour laquelle la croissance est contrôlée par l'interface.

III.11. Présentation du système Fe-Zn-Al

La description du diagramme Fe-Zn-Al doit nous permettre de connaître les différents composés intermétalliques ternaires en équilibre avec le zinc liquide et qui constituent le revêtement de galvanisation. L'ajout de l'aluminium, permet la formation d'une couche d'inhibition Fe-Zn-Al qui améliore les propriétés mécaniques du revêtement. Devant l'intérêt des galvanisateurs pour l'apport d'aluminium dans les bains de zinc, les dernières études sur le système Fe-Zn-Al à 450°C se sont surtout focalisées sur le côté riche en zinc. En effet, ce côté permet de déterminer la solubilité de l'aluminium dans le zinc liquide, et du zinc dans les différents composés intermétalliques Fe-Al (Fe_2Al_5 , Fe_4Al_{13} , $FeAl_2$). L'optimisation du diagramme Fe-Zn-Al à 450°C a été réalisée [9]. Le diagramme optimisé dans sa totalité, Fig. III.14, permet de retrouver les composés intermétalliques décrits expérimentalement : Fe_2Al_5 , Fe_4Al_{13} , $FeAl_2$, Γ , δ , ζ et la phase liquide.

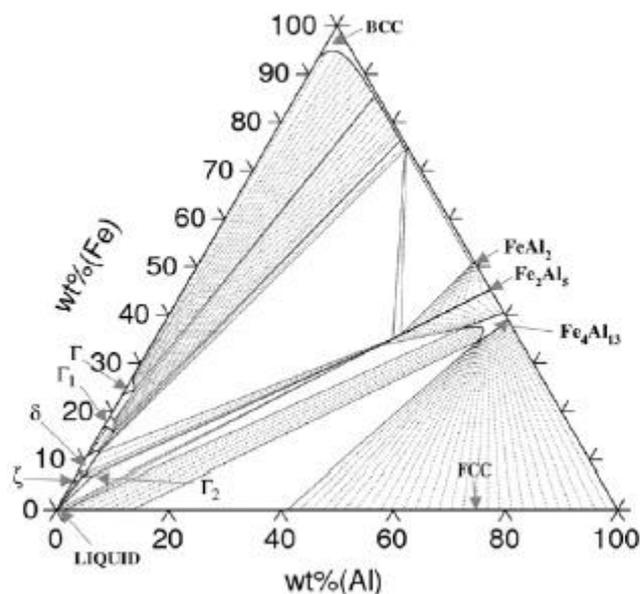


Fig.III.13. Diagramme de phase Zn-Fe-Al à l'isotherme 450°C [23].

III.11.1. Le rôle de l'aluminium

Pour la galvanisation en continu (*galvanizing*) une faible teneur en aluminium (de 0,15 à 0,20 masse%) est délibérément ajoutée au bain de zinc, afin d'obtenir des aciers avec un revêtement dit *galvanized*. A l'origine, cette addition d'aluminium était effectuée dans un but purement esthétique en donnant un aspect plus brillant au revêtement.

Aujourd'hui, l'apport d'aluminium permet de réduire l'oxydation des bains de galvanisation en formant une couche protectrice d'alumine, Al_2O_3 , à la surface du bain. Toutefois, l'avantage majeur de l'aluminium reste l'amélioration de la ductilité du revêtement permettant l'emboutissage des tôles ainsi galvanisées.

En effet, l'aluminium permet, grâce à sa forte interactivité avec le fer, la formation d'une fine couche de composé intermétallique Fe-Al-Zn [24], appelée également couche d'inhibition, à l'interface acier/revêtement. Cette couche forme une barrière protectrice qui va empêcher la diffusion des atomes de zinc et de fer. Cette couche joue alors le rôle d'inhibiteur à la cinétique de formation des composés intermétalliques Fe-Zn traditionnels. La couche de Fe_2Al_5 est très fine (quelques microns) Fig.III.14, et va retarder la réaction entre le fer et le zinc. Le revêtement de galvanisation est alors formé d'une fine couche d'inhibition, identifiée comme étant du Fe_2Al_5 recouverte d'une couche de zinc η .

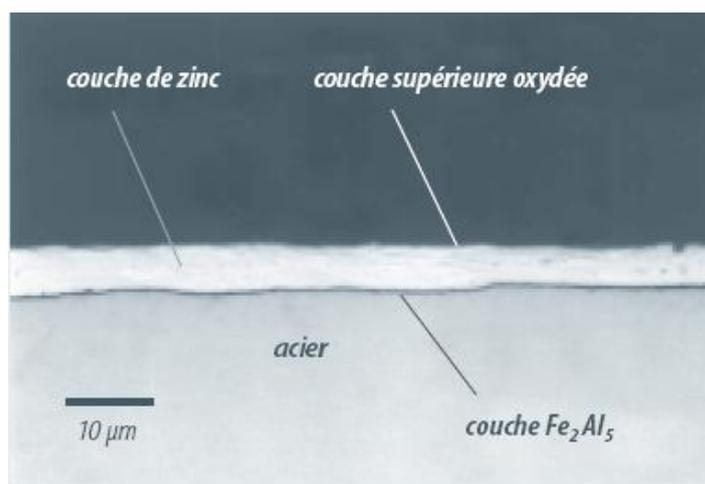


Figure III.14. Revêtement galvanisé dans le bain (Zn+0,16%Al)

Ce type de revêtement possède une meilleure propriété mécanique qu'un revêtement constitué par la succession des composés intermétalliques Fe-Zn issus par immersion dans le bain de zinc pur. En effet ces derniers possèdent une très mauvaise résistance à la déformation à cause de leur dureté, et de leur fragilité. Un tel comportement limite alors les mises en forme comme l'emboutissage. De plus, la formation d'un composé intermétallique Fe-Zn-Al, à l'interface acier/revêtement, obtenu par diffusion du fer et des éléments d'alliage du bain, permet d'obtenir une bonne adhérence entre l'acier et le revêtement de galvanisation et ainsi d'améliorer la déformabilité des pièces galvanisées. En outre, la fine couche d'inhibition ne favorise pas le développement de fissures internes, les pièces galvanisées peuvent ensuite être déformées sans voir la couche de galvanisation se dégrader.

L'aluminium retarde la réaction Fe-Zn plutôt que de la supprimer. Ainsi, la fin de la période d'incubation est marquée par des ruptures locales de la couche d'inhibition, suivies de la croissance rapide et incontrôlée de composés intermétalliques Fe-Zn en contact avec l'acier. Ce type de croissance également appelé « outburst » [19].

La période d'inhibition croît avec :

- l'augmentation de la teneur d'aluminium dans le bain, Fig.III.15,
- l'utilisation de faible température,
- une faible teneur de fer dans le bain,
- la présence de silicium dans l'acier

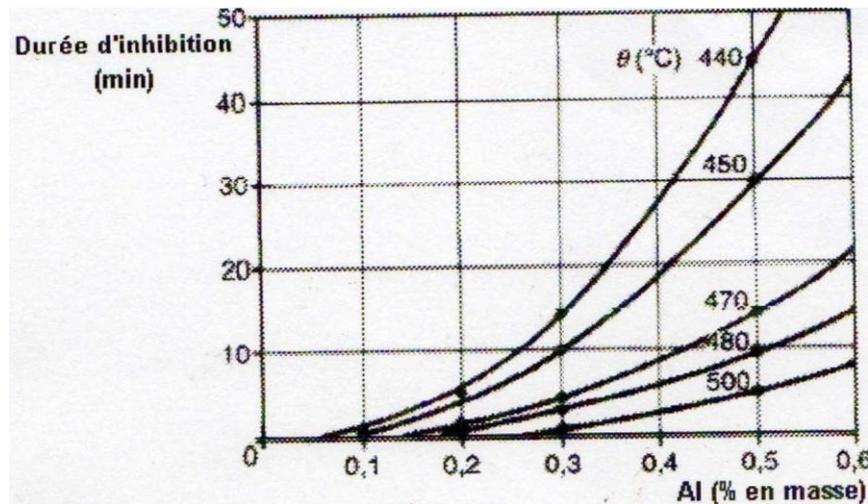


Fig.III.15 Durée de l'inhibition en fonction du pourcentage d'aluminium et de la température du bain [13].

Lors de la production industrielle (*galvanizing*), le temps d'immersion de la tôle, dans un bain à 450°C contenant 0,15 à 0,20 masse %, n'excède pas cette période d'incubation (1 à 3 secondes), afin d'obtenir un revêtement de galvanisation ductile pouvant subir par la suite d'éventuelles mises en forme.

III.11.2 Formation des phases Fe-Al, Fe-Zn

La croissance totale de la couche d'alliage Fe-Zn du bain de Zn à 0, 20 %Al a été empêchée par la formation initiale d'une couche intermétallique de Fe-Al (Fe_2Al_5) à l'interface d'acier/revêtement à t_1 (fig. III.16). Le développement de la couche de phase Fe-Zn se produit selon le temps $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Au temps t_1 la phase Fe_2Al_5 se forme au niveau du substrat en fer. La nature de cette couche d'inhibition est passagère, elle est par la suite pénétrée par le zinc liquide à la croissance localisée de la phase delta formé à (t_2) et après un certain temps le gamma-phase (t_3). Les croissances localisées en *outbursts* combinent par la suite pour former des régions d'une couche continue d'alliage de Fe-Zn; cependant, les régions d'une couche de l'inhibition Fe_2Al_5 reste jusqu'à 300 s (t_4).

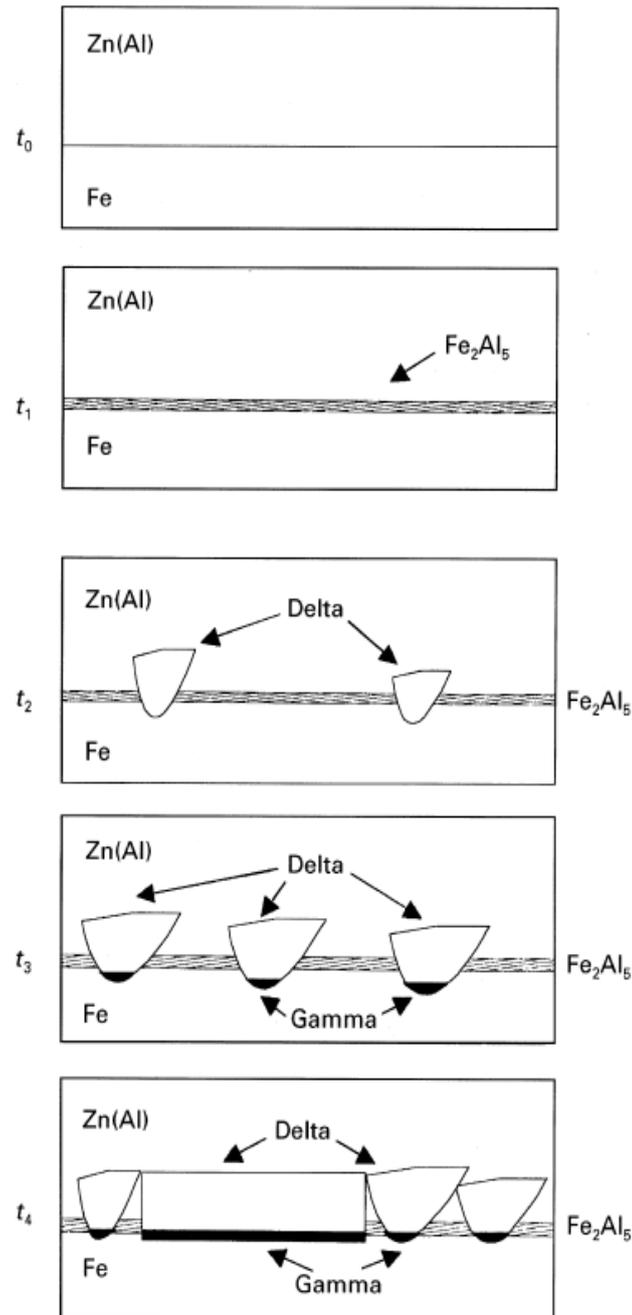


Fig. III.16 Représentation schématique de la formation de couche de phase de Fe-Zn dans un bain de galvanisation à 0,20 % Al [19].

III.11.3 La couche d'inhibition

La compréhension des différentes réactions qui ont lieu à l'interface zinc liquide/acier, notamment la formation de la couche d'inhibition, est nécessaire pour connaître et contrôler les phases du système Fe-Zn-Al constituant le revêtement de galvanisation. Cette compréhension des différents mécanismes est rendue complexe à cause de trois facteurs :

- Plusieurs phénomènes ont lieu en même temps : le mouillage du substrat par le zinc, la dissolution de l'acier dans le bain de zinc, la solidification isotherme des composés intermétalliques Fe-Zn-Al, transformation de phases par diffusion à l'état solide ainsi que la solidification du zinc liquide.
- Les vitesses des réactions sont très rapides et dans certains cas elles peuvent prendre moins d'une seconde.
- Les réactions à l'interface sont souvent instables.

La teneur de 0,12% Al dans le bain est une valeur de transition dans le diagramme de phases Fe-Zn-Al à 450°C, Fig.III.17. C'est à partir de cette teneur que se forme la phase $Fe_2Al_5Zn_x$ grande consommatrice d'aluminium. Ce composé intermétallique est de structure cristallographique orthorhombique. En effet pour une teneur en aluminium inférieure à cette valeur (bain à faible teneur en Al), la phase Fe_2Al_5 n'est plus en équilibre avec le liquide, et ce sont les phases ζ , δ et Γ qui se retrouvent thermodynamiques stables.

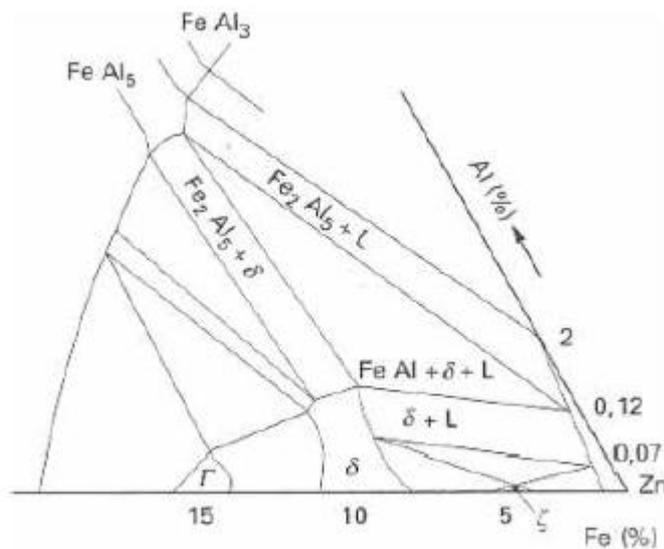


Figure.III.17. Diagramme ternaire fer-aluminium-zinc à liquide

L'existence de l'aluminium sous deux formes, dissous dans le zinc liquide et dans les composés intermétalliques Fe-Zn-Al, complique le contrôle et le suivi de la teneur d'aluminium dans le bain.

La consommation d'aluminium par la couche d'inhibition varie avec la température du bain, le temps d'immersion de l'acier et la composition en aluminium du bain. Ainsi la

formation de la couche d'inhibition se fait, selon Tang [25], en deux étapes. La première qui se traduit par une consommation élevée, pendant une courte période, d'aluminium à l'interface acier/revêtement, est contrôlée par la germination continue de Fe_2Al_5 .

III.11.4 Modèles proposés pour la disparition de la couche d'inhibition Fe_2Al_5

La formation de composés intermétalliques Fe-Zn par $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ est transitoire et dépend de la teneur en aluminium et du temps d'immersion de l'acier. Les aciers galvanisés par immersion dans le bain de $\text{Zn}+0,2\%\text{Al}$, à différents temps de maintien ; 5s, 10s, 30s, 60s, 120s et 300s, montre la croissance des régions localisées de Fe-Zn et le développement d'une couche intermétallique Fe-Zn, Fig.III.18 [26]. Les échantillons qui ont été galvanisés pendant 60s, 120s, 300s ont montré quelques régions de croissance de phase intermétallique Fe-Zn.

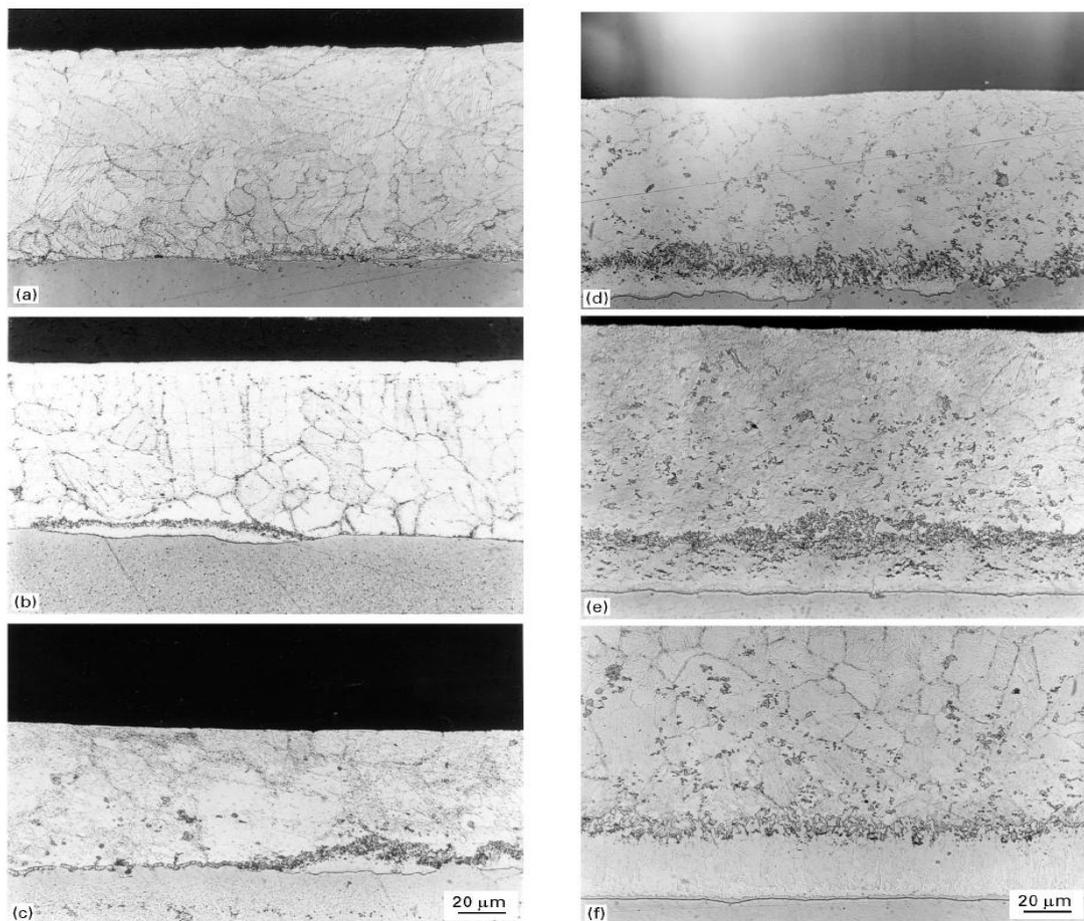


Fig.III.18. Les revêtements galvanisés par immersion dans le bain de Zinc à 0,2%Al à 450°C pendant ;(a) 5s, (b) 10s, (c) 30s, (d) 60s, (e) 120s et (f) 300s [27].

La structure de couche d'alliage de Fe-Zn qui a été formé au cours des temps de réaction (60s, 120s, 300s) étudiés s'est composée de deux couches distinctes la phase gamma Γ et delta δ .

Ainsi une couche de Fe_2Al_5 d'épaisseur 5 μm , est détruite complètement au bout de 30mn d'immersion dans un bain de zinc à 0,16%Al à 450°C. Or, d'après le diagramme de phases Fe-Zn-Al, Fig.III.17, à 0,16%Al, le liquide est en équilibre avec $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$.

Ce composé intermétallique ne peut, thermodynamique, se dissoudre dans le liquide saturé en aluminium. Ce caractère transitoire de la couche d'inhibition ne peut donc pas s'expliquer à l'aide de l'équilibre thermodynamique entre le liquide et $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ [28].

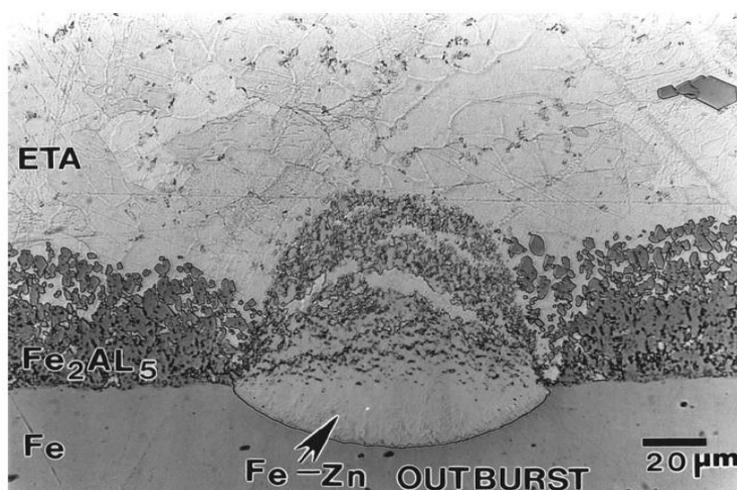


Fig.III.19. Phénomène d'outburst observé après une galvanisation dans un bain à 0,20% Al à 450°C pendant 3600s [19] [29].

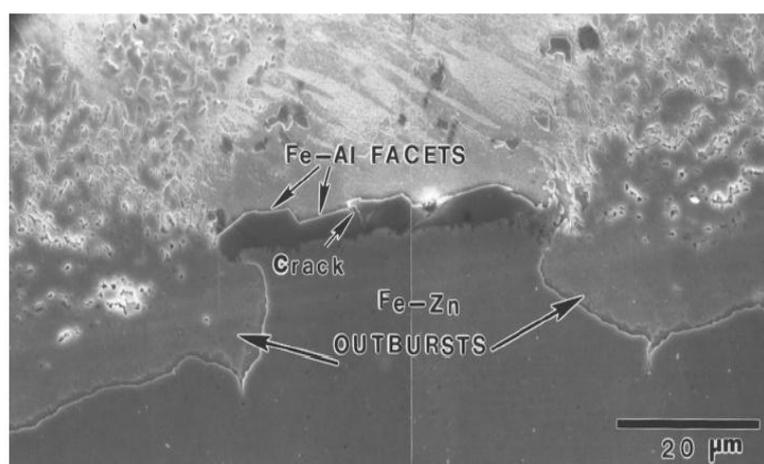


Fig.III.20. Phénomène d'outbursts observé après une galvanisation dans un bain de zinc à 0,20%Al pendant 1800s [19] [26].

De plus la disparition de la couche d'inhibition se produit de façon locale, entraînant la croissance incontrôlée et rapide dite en *outburst* de composés intermétalliques Fe-Zn, (Fig.III.19, Fig.III.20).

Deuxième partie
Techniques expérimentales
Résultats et discussions

Chapitre V

Résultats et interprétations

V.1. Matières premières

Deux nuances d'aciers au carbone sont utilisées dans ce projet ; l'un est un acier à 0,1% de carbone désigné par XC10 et l'autre est aciers avec un pourcentage en carbone supérieur au premier (0,48% C), il est désigné par XC48. Les compositions respectives des impuretés dans nos aciers sont consignées dans les tableaux (V.1, V.2). Les bains de galvanisation sont obtenus avec la fusion du zinc sous forme de tiges et de l'aluminium en morceaux.

Tableau. V.1 Composition chimique de l'acier XC10 en masse (%)

Symbole chimique	C	Si	Mn	P	S
% en masse	0,1	0,012	0,55	0,016	0,045

Tableau. V.2 Composition chimique de l'acier XC48 en masse (%)

Symbole chimique	C	Si	Mn	P	S
% en masse	0,45 à 0,50	0,15 à 0,40	0,50 à 0,80	0,035	0,035

V.1.1 Micrographies des aciers utilisées

Les observations microstructurales des aciers de base au microscope optique, après polissage et attaque chimique (figure. V.1) à différents grossissements permettent de mettre en évidence, la présence de la ferrite (phase claire) et de la perlite (phase sombre).

La structure de l'acier XC10 est formée principalement de ferrite qui apparaît en phase claire et d'une quantité relativement faible de perlite, qui apparaît en phase sombre.

L'acier XC48 possède un taux de perlite plus élevé par rapport à la ferrite.

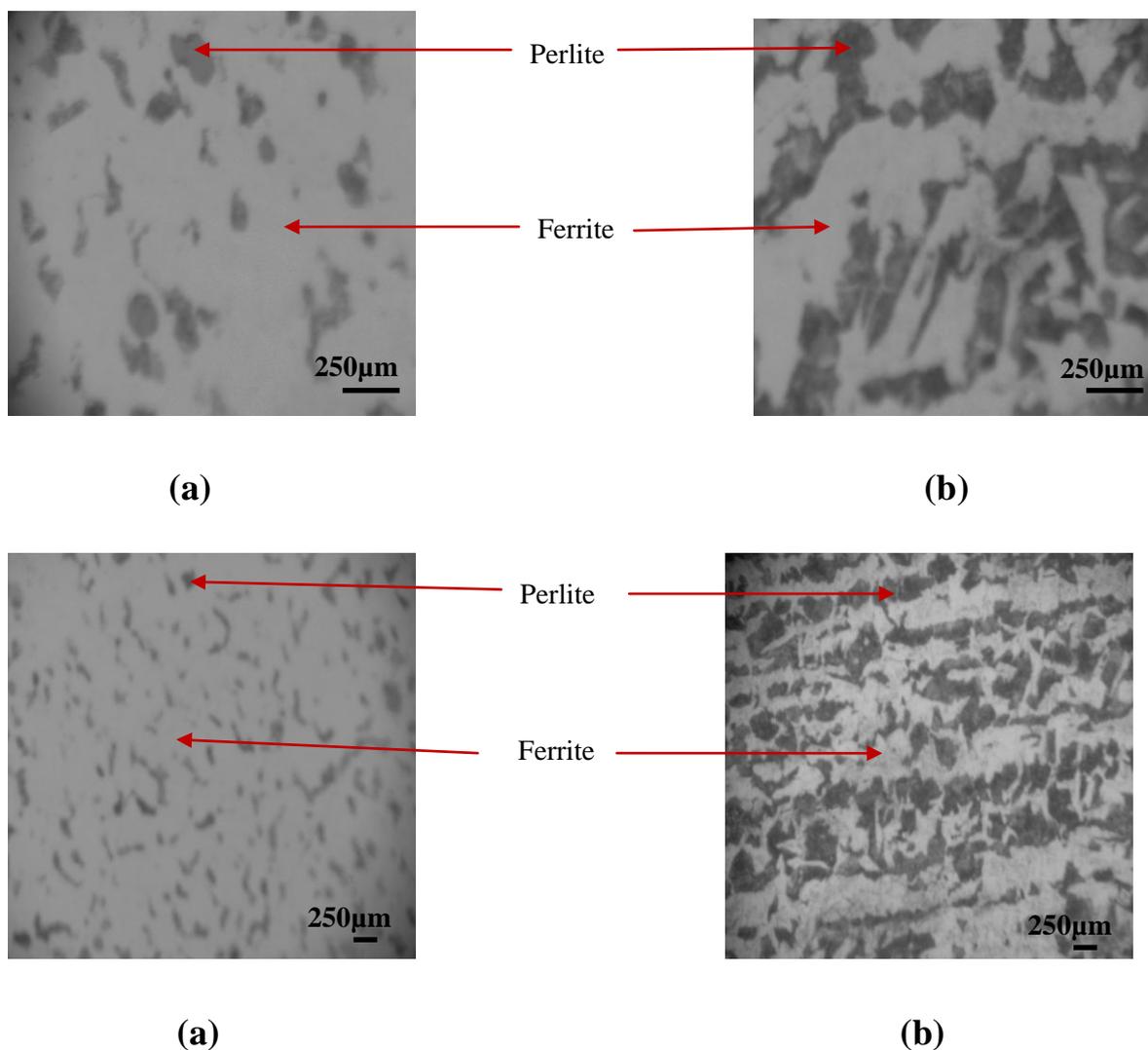


Figure. V.1. Microstructure des aciers de base

(a) : Acier à XC10 (b) : Acier à XC48

V.1.2. Analyse par diffraction des rayons X de Zinc utilisée

Le spectrogramme des rayons X du zinc utilisé (Fig. V.2), ne montre que la présence des raies propres à ce métal relativement à la fiche JCPDS 04-0831.

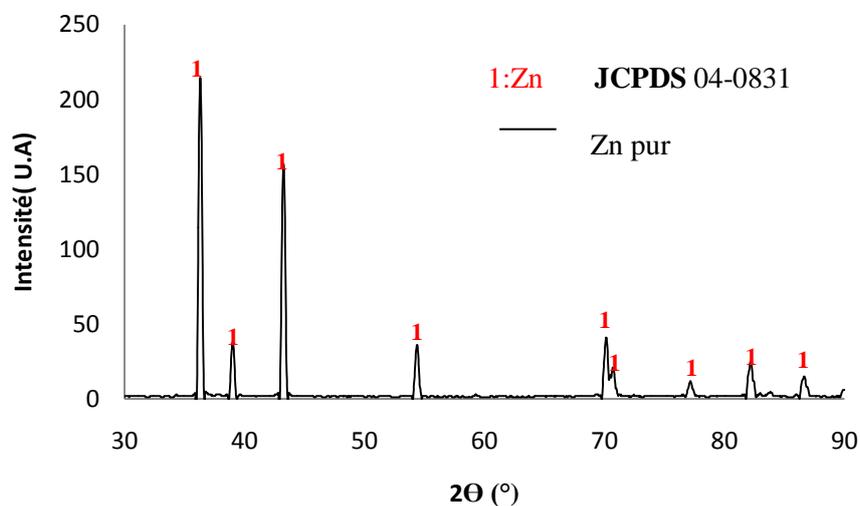


Fig. V.2 Diffractogramme du zinc utilisé

V.1.3 Composition chimique de l'aluminium utilisé

L'aluminium utilisé dans notre étude est relativement pur. Il contient des impuretés comme le Fe, Si, Zn et Cu. Les taux respectifs sont présentés dans le tableau (V.3)

Tableau. V.3 Composition chimique de l'aluminium.

Eléments chimiques	Al	Fe	Si	Zn	Cu
Pourcentage massique (%)	99,5	0,25	0,20	0,03	0,02

Afin de confirmer cette analyse chimique, l'aluminium utilisé est soumis à l'analyse par diffraction de rayons X.

V.1.4 Analyse de l'aluminium utilisée par diffraction des rayons X

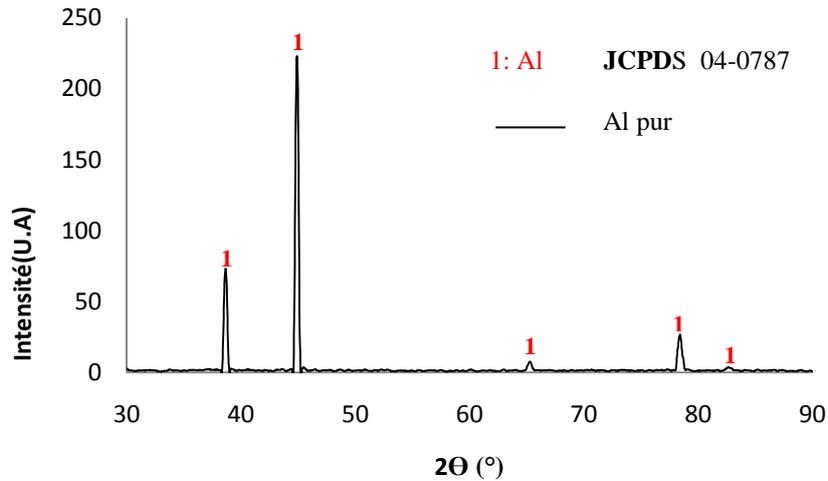


Fig. V.3 Diffractogramme de l'aluminium utilisé

L'analyse par diffraction des rayons X confirme l'absence totale de raies des éléments considérés comme impuretés. Le spectre de rayons X met en évidence seulement les raies principales de l'aluminium pur correspondant à la fiche JCPDS 04-0787.

V.2 Caractérisation par microscopie optique(M.O)

V.2.1 Microstructure des aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C

Après avoir découpé les échantillons galvanisés au zinc pur à 450°C pendant différents temps d'immersion. . Ces derniers sont polis conformément aux normes de polissage puis elles sont attaquées au nital. Les différents échantillons sont soumis à l'examen au microscope optique.

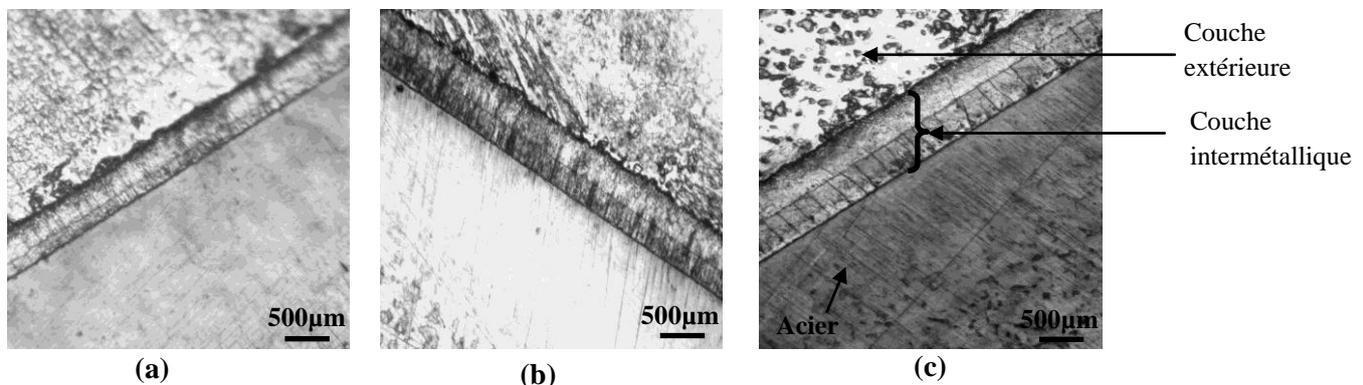


Fig. V.4. Micrographies de l'acier XC10 galvanisé dans un bain de zinc pur à 450°C pour différentes durées : (a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30mn

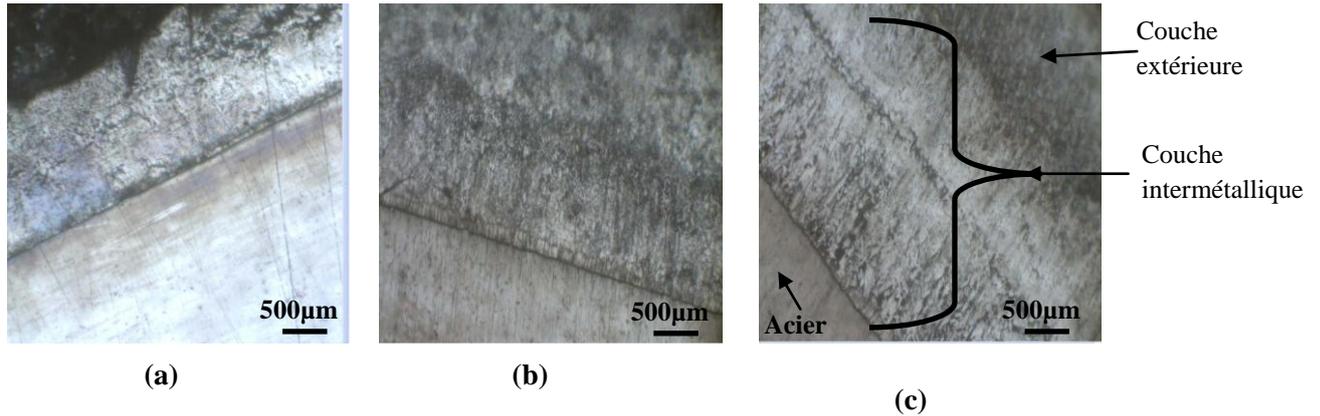


Fig. V.5 Micrographies de l'acier XC48 galvanisé dans un bain de zinc à 450C° pour différentes durées : (a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30mn.

Les micrographiques présentées dans les (figures. V.4, V.5) correspondant aux aciers XC10 et XC48, révèlent l'évolution du revêtement en fonction du temps d'immersion. Les figures montrent que la constitution du revêtement n'est pas homogène car il est formé de couches différentes de l'interface vers l'extérieur. On remarque que la morphologie des couches est liée à la teneur en carbone de l'acier. La première couche est relativement fine et uniforme, elle apparaît en sombre et possède la plus faible épaisseur. La deuxième couche présente un aspect beaucoup plus fissuré ; elle est formée de nombreux cristaux en aiguille accolés et dirigés perpendiculairement à la surface.

Pour l'acier XC10, on constate que la limite entre la deuxième couche et la troisième couche est bien définie, contrairement à l'acier XC48. Autrement dit, la différence entre les deux couches n'est pas très nette comme dans l'acier XC10. La troisième couche présente une cristallisation plus fine que la deuxième couche, la structure n'est pas vraiment orientée, elle est aciculaire.

V.2.2 Microstructure des aciers galvanisés dans le bain de 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C

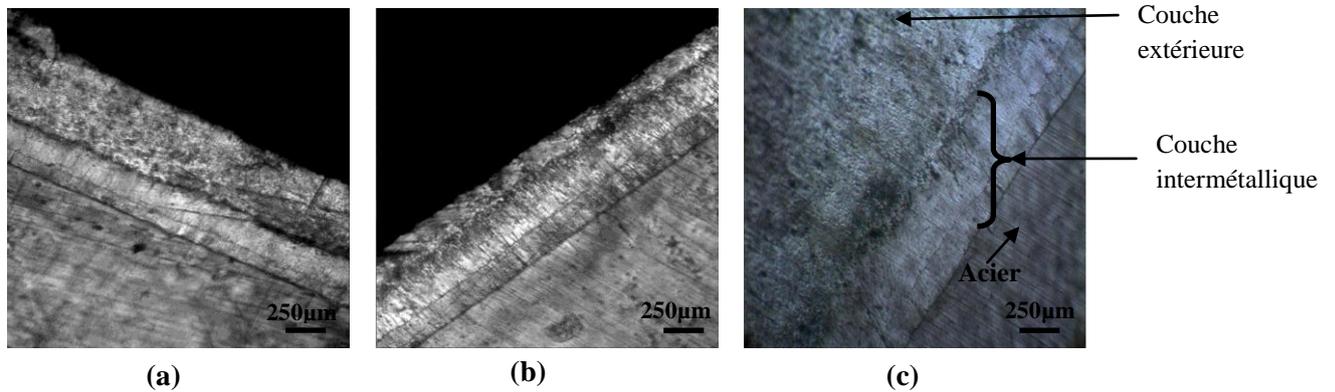


Fig. V.6 Micrographies de l'acier XC10 galvanisé dans un bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 450°C

(a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30mn.

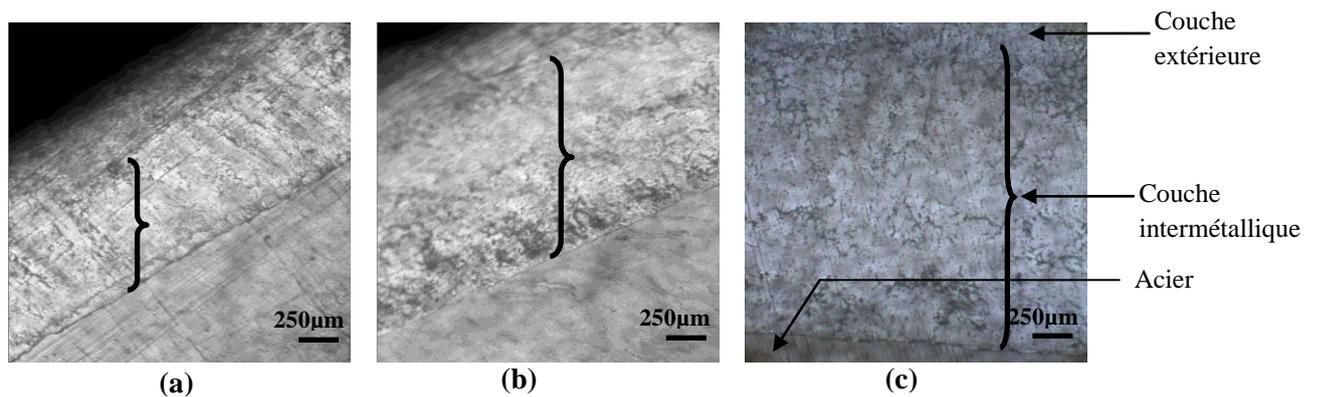


Fig. V.7 Micrographies de l'acier XC48 galvanisé dans un bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 450°C

(a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30mn

L'observation au microscope optique des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C permet de mettre en évidence le développement de la couche intermétallique sur les substrats en aciers en fonction du temps de maintien. Dans les deux aciers la croissance de la couche de diffusion est de forme régulière et continue. Par conséquent, les figures montrent que la morphologie des couches intermétalliques formées est liée à la nuance de l'acier de base. Dans l'acier à faible teneur en carbone (XC10), on remarque la formation de trois couches intermétalliques dont les limites entre ces couches sont bien définies. Par contre dans l'acier XC48, on constate la formation d'une seule couche intermétallique.

V.2.3 Microstructures des aciers galvanisés dans le bain de 99,8%Zn et 0,2%Al à 420°C

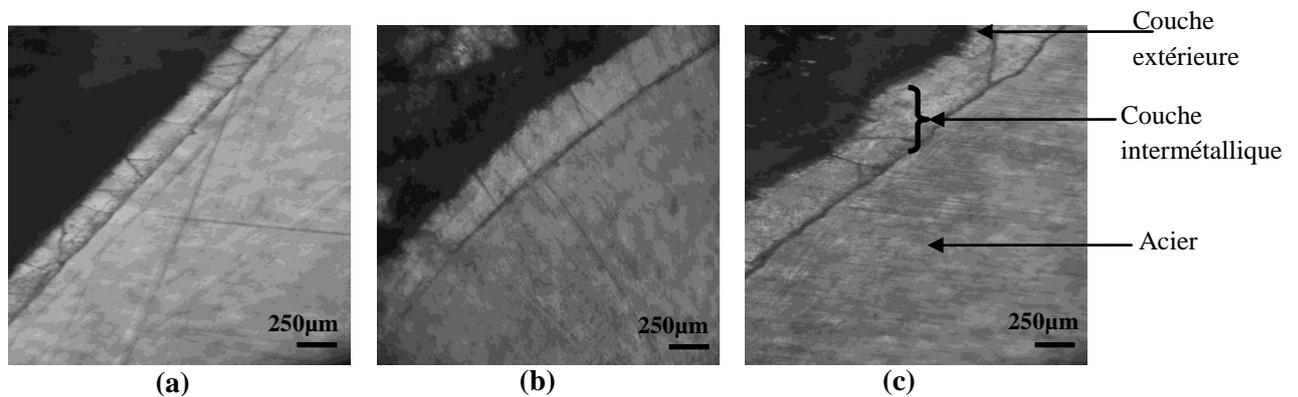


Fig. V.8 Micrographies de l'acier XC10 galvanisé dans un bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 420°C

(a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30mn

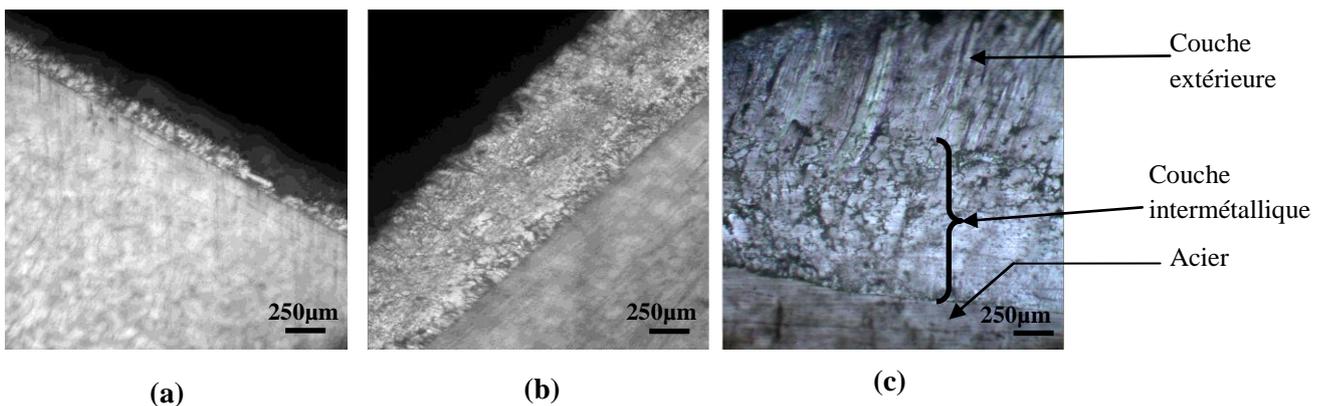


Fig. V.9 Micrographies de l'acier XC48 galvanisé dans un bain de 99,8% Zn et 0,2% Al à 420°C

(a) 10mn, (b) 20mn, (c) 30m

Des micrographies optiques des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,20%Al à 420°C sont respectivement représentées sur les figures V.8 et V.9. Après l'ajout d'Al dans le bain de zinc fondu 420°C, on a constaté la formation d'une seule couche intermétallique, pour les deux nuances d'acier. En comparant la figure V.8 avec V.6, on constate que la couche de diffusion ne présente qu'une seule couche intermétallique. En comparant maintenant la figure V.5 avec V.6, on remarque que la cristallisation est beaucoup plus fine dans l'acier à faible teneur en carbone (XC10).

V.3 Mesure de l'épaisseur de la couche de revêtement

L'épaisseur de la couche du revêtement formé est mesurée sur les micrographies selon le grossissement choisi en prenant la valeur moyenne. Les résultats obtenus sont consignés dans des tableaux et traduits par des courbes.

V.3.1 Cas des deux aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C

Tableau. V.4 L'épaisseur du revêtement des aciers galvanisés dans le bain de zinc pur en fonction du temps.

Température(C°)	Temps (mn)	Epaisseur du revêtement de l'acier XC10 (μm)	Epaisseur du revêtement de l'acier XC48 (μm)
450	10	375,76	699,15
	20	497,87	1396,18
	30	593,22	1790,23

La figure V.10 illustre la variation de l'épaisseur du revêtement des deux aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C en fonction du temps d'immersion. On remarque que l'épaisseur de la couche intermétallique formée augmente linéairement avec le temps d'immersion.

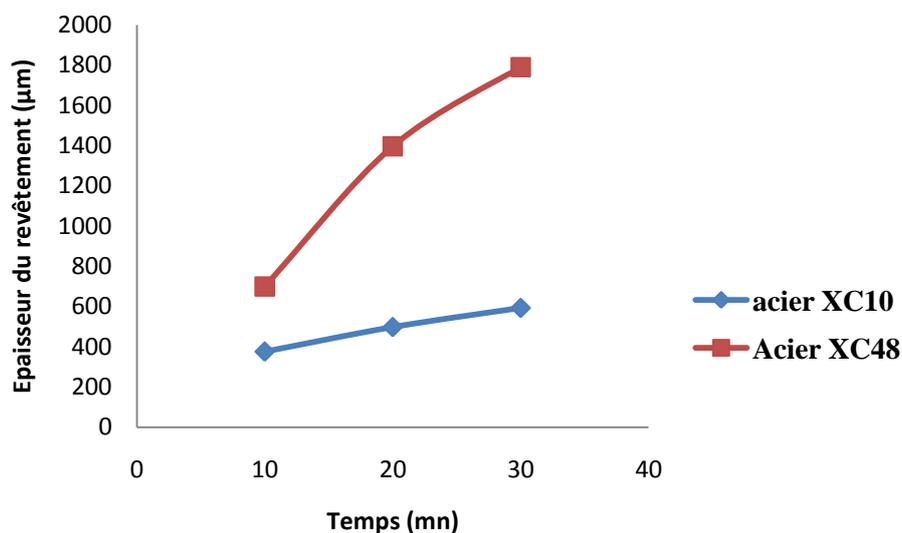


Fig. V.10 La variation de l'épaisseur du revêtement en fonction du temps d'immersion.

V.3.2 Cas des deux aciers galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C

Tableau. V.5 L'épaisseur du revêtement des aciers galvanisés dans le bain 99,8%Zn et 0,2%Al en fonction du temps.

Température(C°)	Temps (mn)	Epaisseur du revêtement de l'acier XC10 (μm)	Epaisseur du revêtement de l'acier XC48 (μm)
450°C	10	262,74	405,42
	20	360,74	956,68
	30	477,52	1873,91

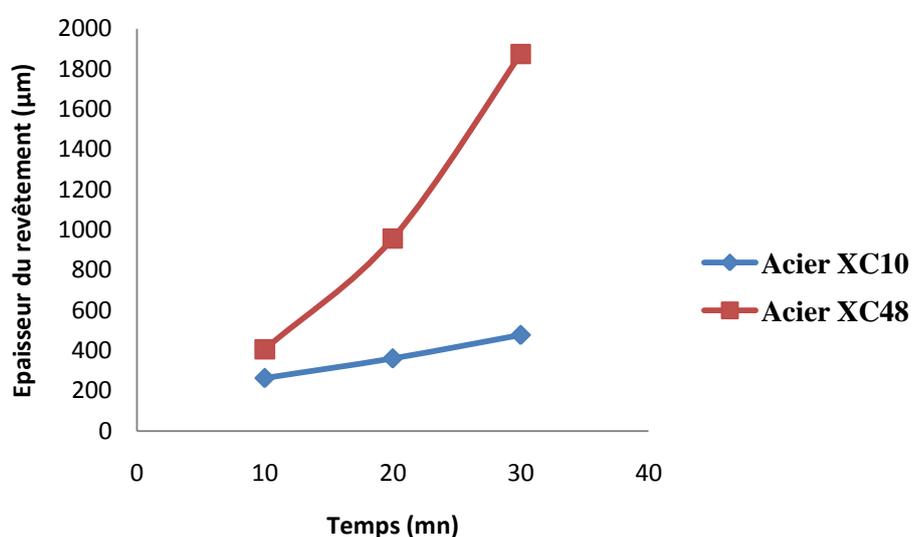


Figure V.11 La variation de l'épaisseur du revêtement en fonction du temps d'immersion.

La figure V.11 montre l'évolution de la couche de revêtement en fonction du temps de maintien. L'épaisseur du revêtement augmente en fonction du temps pour les deux nuances d'aciers. On note que l'épaisseur de la couche de revêtement de l'acier XC48 plus riche en carbone est plus importante par rapport au celle de l'acier XC10.

V.4 Caractérisation par diffraction des rayons X

La structure du revêtement et la nature des phases intermétalliques formées au cours de la galvanisation ont été mises en évidence par diffraction des rayons X. L'analyse est réalisée à la surface de l'échantillon ainsi que la couche du revêtement, à travers la ligne AB, comme il est montré sur les figures V.12, V.13 et V.14.

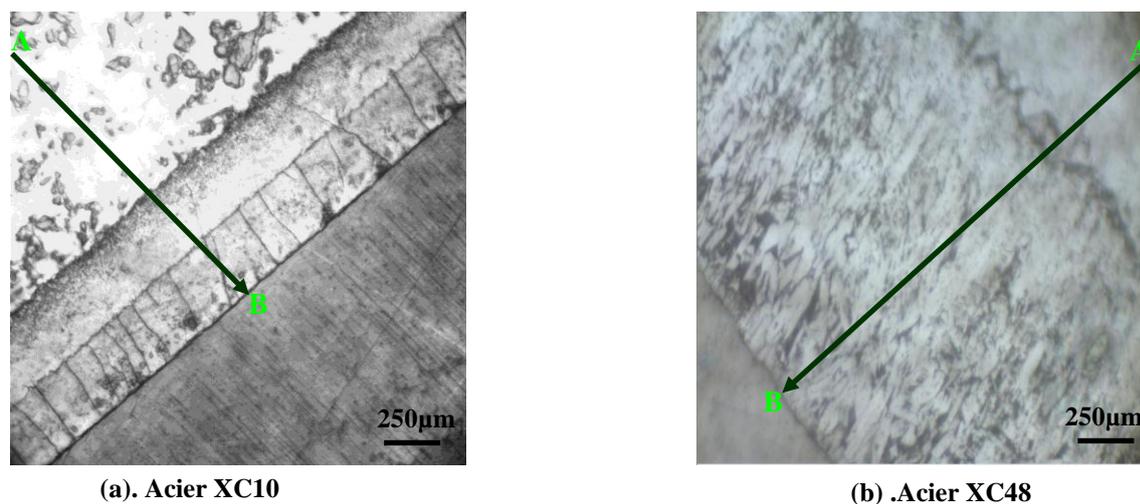


Fig. V.12 L'analyse par DRX de la couche du revêtement à travers la ligne AB des aciers galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C pendant 30m.

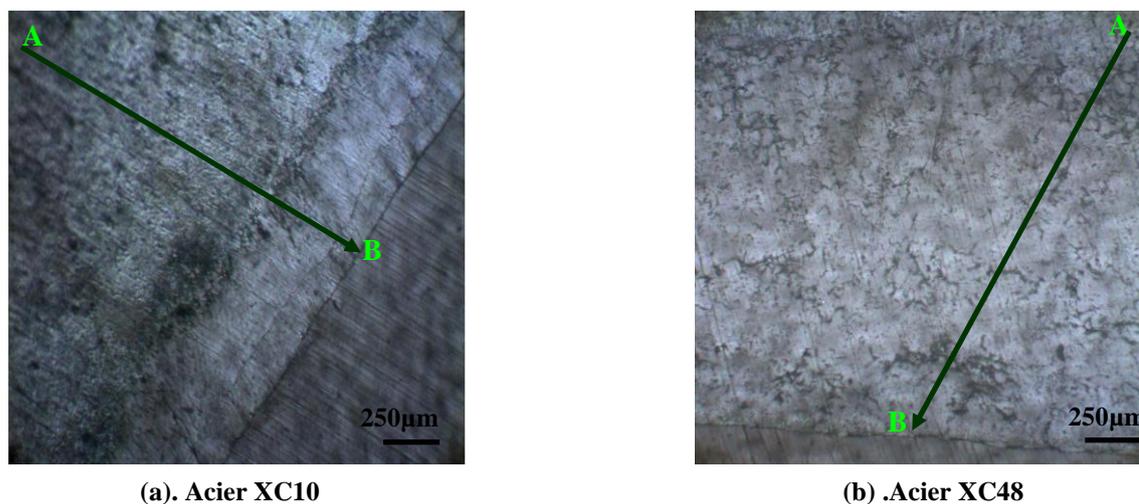
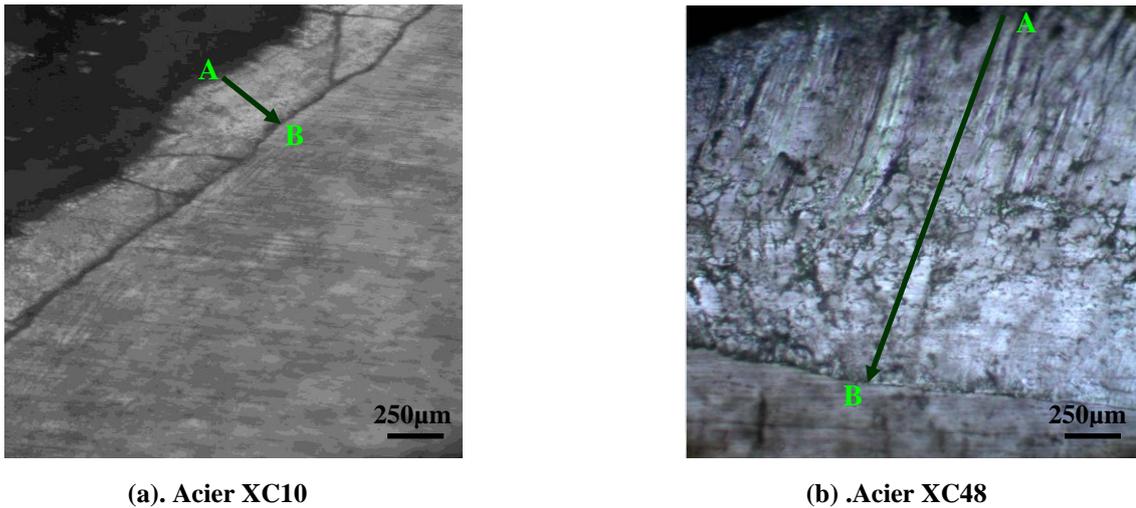


Fig. V.13 L'analyse par DRX de la couche du revêtement à travers la ligne AB des aciers galvanisés dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C pendant 30m



(a). Acier XC10

(b). Acier XC48

Fig. V.14 L'analyse par DRX de la couche du revêtement à travers la ligne AB des aciers galvanisés dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 420 °C pendant 30mn.

V.4. 1 L'analyse en surface par DRX de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur pendant 30mn à 450°C.

Une analyse en surface du revêtement a été réalisée, le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure V.15.

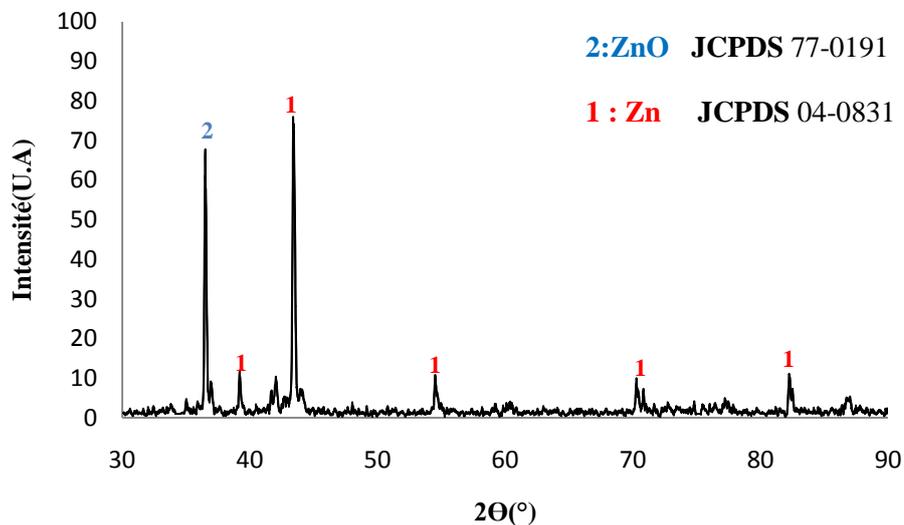


Fig. V.15 Diffractogramme de l'analyse superficielle du revêtement par DRX de l'acier XC10

Le spectrogramme permet d'identifier deux éléments dont leurs raies se superposent à notre matériau. Il s'agit du Zinc et ZnO avec leurs fiches JCPDS respective 04-0831 et 77-0191. Par contre on remarque l'absence des raies de fer, ce qui laisse penser que le fer ne diffuse pas jusqu'à la surface du revêtement.

V.4. 2 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain de zinc pur pendant 30mn à 450°C

L'analyse des différentes couches est réalisée sur une surface des échantillons galvanisés, polie à chaque fois de 0,02 à 0,23mm jusqu'à l'apparition de l'acier de base. Elle met en évidence la formation des composés intermétalliques formés durant la galvanisation à chaud. Cette analyse indique que la couche de revêtement de zinc déposée sur l'acier se compose d'un mélange de phases qui varient selon la température et la composition du bain. La formation de ces phases est le résultat de la diffusion du zinc dans l'acier et l'interdiffusion des deux métaux (Fe et Zn). Des liaisons chimiques sont donc établies entre ces métaux, ce qui renforcerait l'adhérence du revêtement sur l'acier.

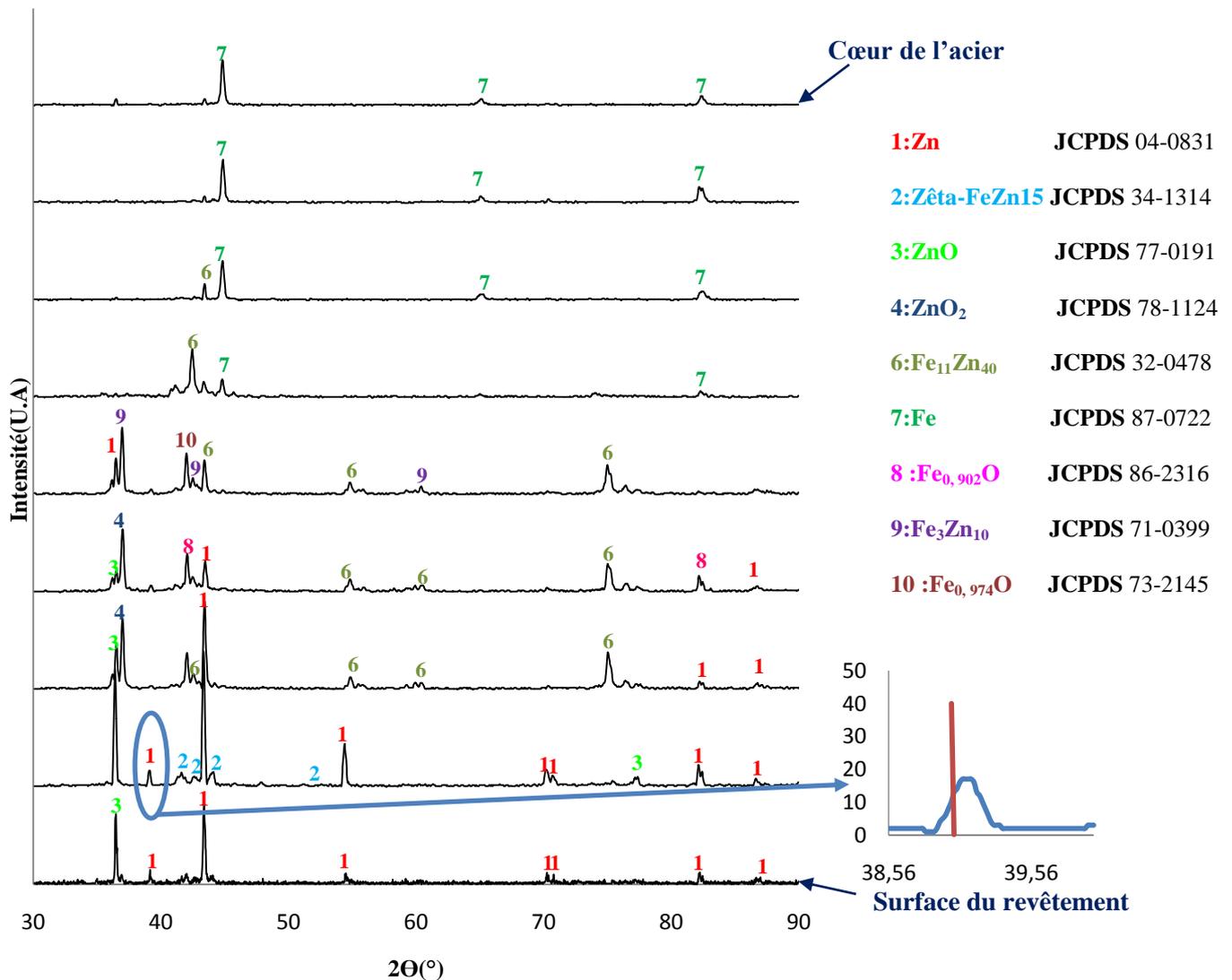


Fig. V.16 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successif de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C.

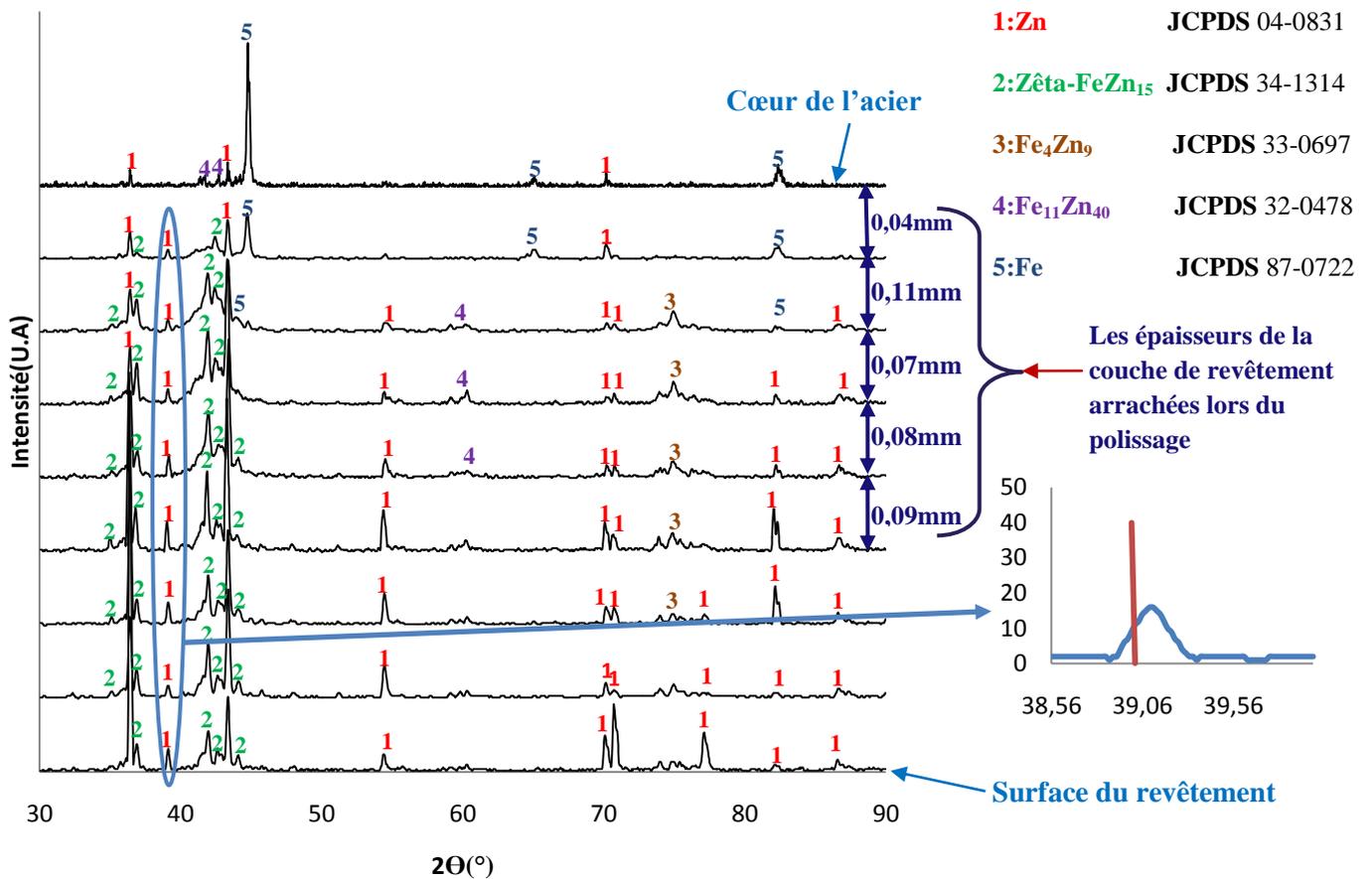


Fig. V.17 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successif de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C.

L'analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C, permet d'identifier les différentes phases formées.

- Dans l'acier XC10 : trois phases sont mises en évidence : Zêta-FeZn₁₅, Fe₁₁Zn₄₀ et Fe₃Zn₁₀.
- Dans l'acier XC48 : on retrouve également trois phases dont les deux premières sont analogues à celles de l'acier XC10 (zêta-FeZn₁₅, Fe₁₁Zn₄₀) mais la troisième est différente (Fe₄Zn₉).

Le détail de ces phases est porté sur les spectrogrammes des figures (V.16, V.17).

Sur ces spectres, on remarque le taux du fer qui augmente au détriment du zinc qui diminue. On peut dire qu'il existe une interdiffusion entre les deux éléments Fe-Zn pour donner les combinaisons intermétalliques.

L'analyse par DRX a montré aussi un décalage des raies de zinc vers les grands angles. Ce décalage signifie une diminution du paramètre de la maille, ceci s'explique par le départ des atomes de zinc pour donner des composés intermétalliques.

V.4.3 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8% Zn et 0,2% Al pendant 30mn à 450°C

L'analyse par DRX des échantillons galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C révèle une autre phase différente de celles trouvées précédemment. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur les figures V.18 et V.19.

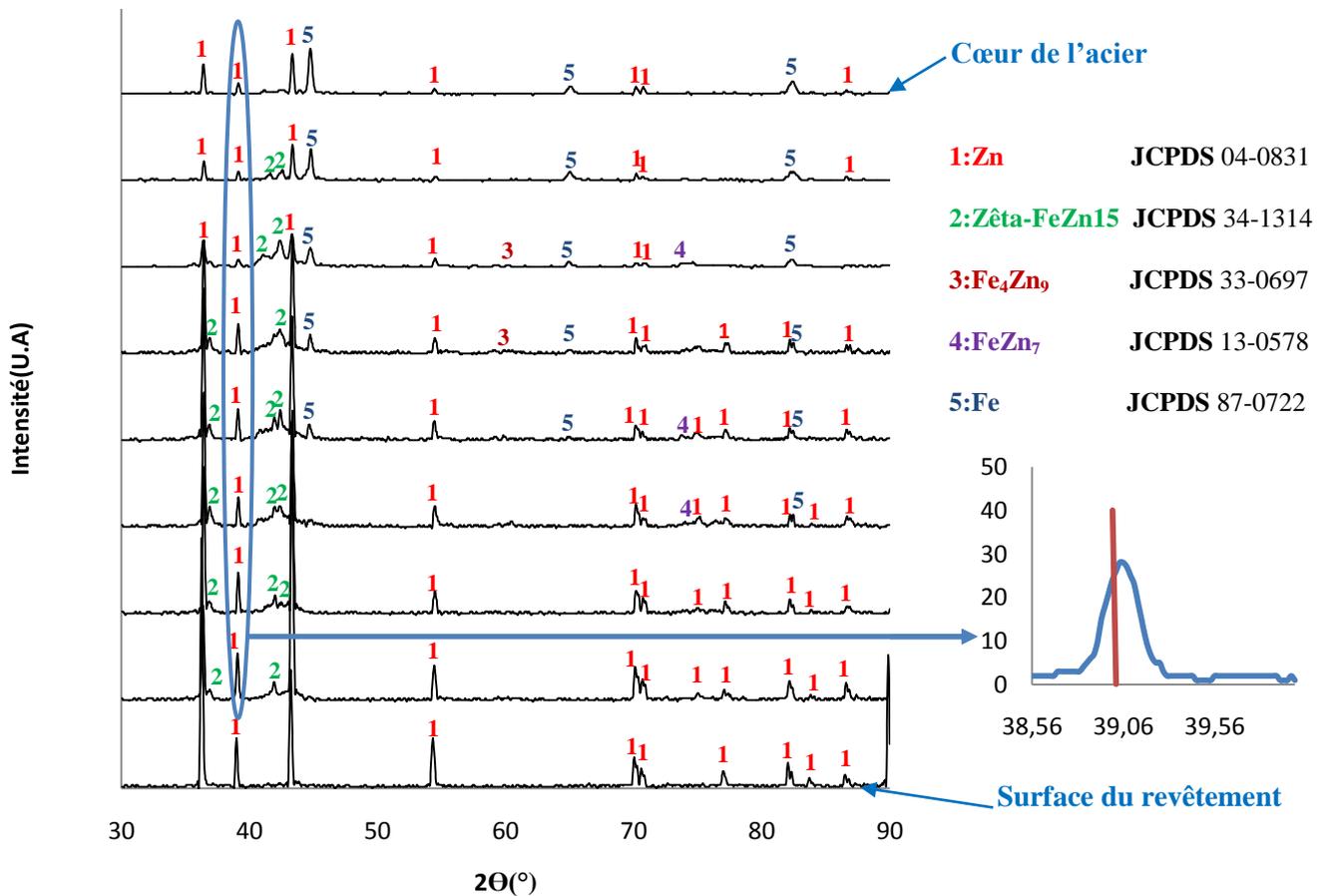


Fig. V.18 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successifs de l'acier XC10 galvanisé dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

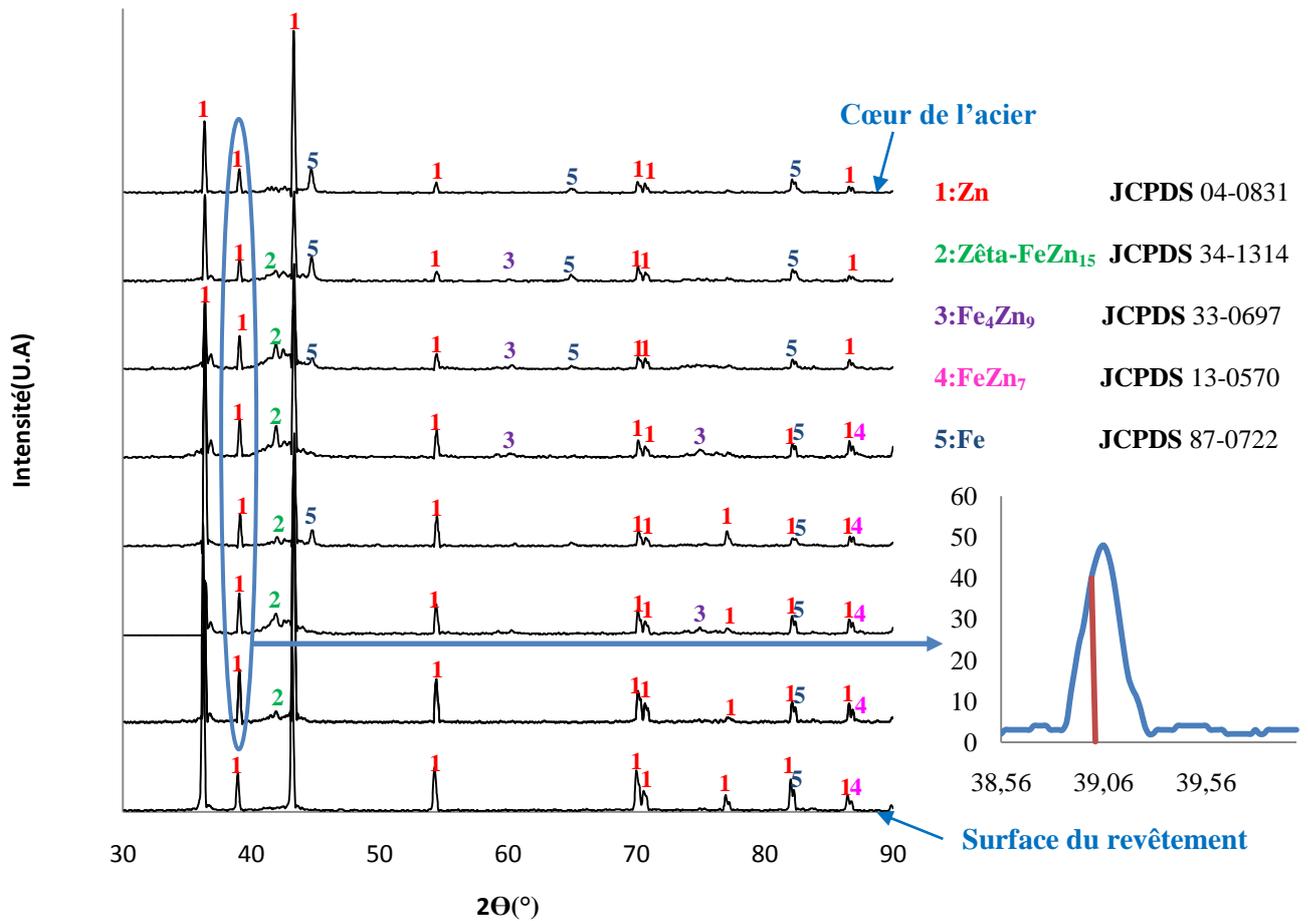


Fig. V.19 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successifs de l'acier XC48 galvanisé dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

Cette nouvelle phase (FeZn₇) est obtenue suite à l'ajout de l'aluminium dans le bain de zinc. On remarque aussi que toutes les phases obtenues dans les deux aciers sont identiques.

Marder et Gary ont prouvé que les bains à 0,2%Al sont à l'origine de la formation de la phase Fe₂Al₅, à des courtes durées (5 à 60 secondes). Cette dernière agit en tant que barrière physique pour la diffusion de zinc, ayant pour résultat la croissance de phase d'alliage Fe-Zn. Par contre, l'immersion à des grandes durées (1800 secondes) ne présente pas cette phase qui est instable. Par la suite, elle est pénétrée par le zinc liquide [19], [23], [24].

Egalement pour les aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al, l'analyse a montré un décalage des raies de zinc vers les grands angles. Ceci est significatif d'une diminution du paramètre de maille. La perduration du réseau de zinc est due au départ d'atomes de zinc pour former les combinaisons intermétalliques.

V.4. 4 Analyse par DRX des aciers XC10 et XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al pendant 30mn à 420°C

Comme dans le cas précédent, les diffractogrammes obtenus lors de l'analyse de ces échantillons révèlent la formation de composées intermétalliques Zêta-FeZn₁₅, FeZn₇, Fe₄Zn₉.

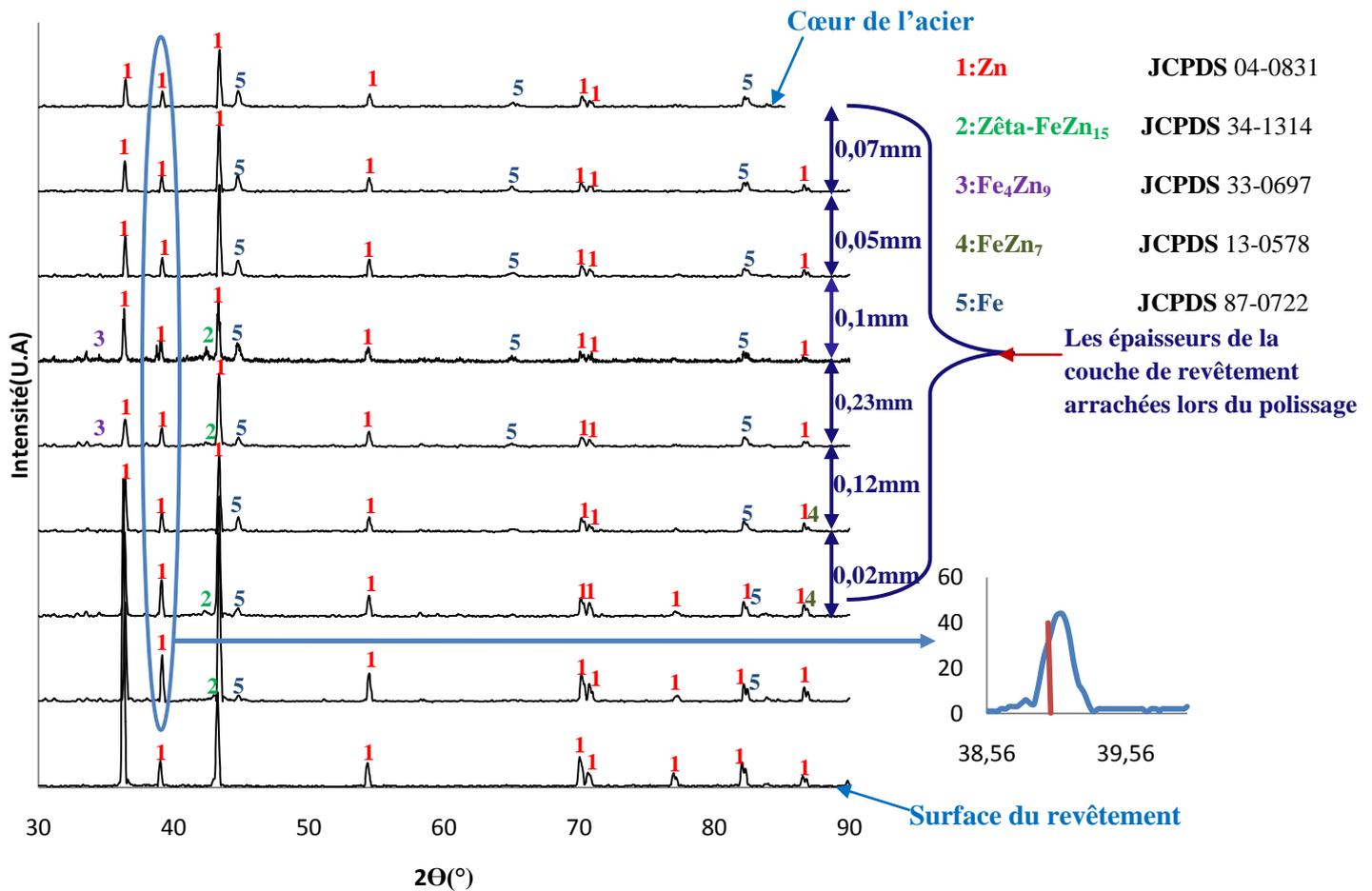


Fig. V.20 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successifs de l'acier XC10 galvanisé dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C.

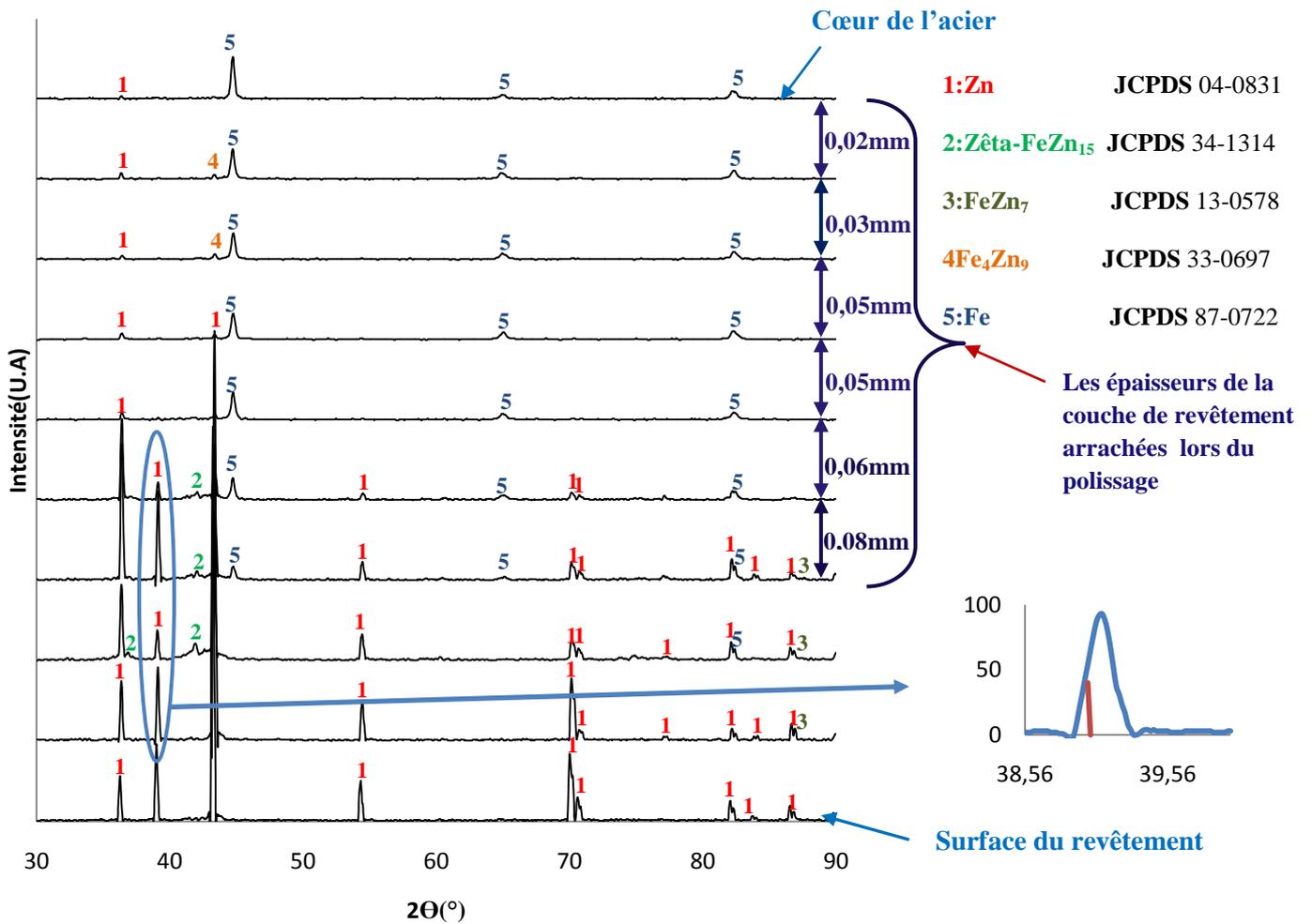


Fig. V.21 Diffractogrammes de la surface du revêtement après polissage successifs de l'acier XC48galvanisé dans le bain (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C.

Un agrandissement de la raie correspondant au Zn est effectué. Ceci montre un décalage de cette dernière vers les grands angles. Ce décalage est la conséquence d'une diminution du paramètre de la maille du Zn. Ceci peut s'expliquer par le départ des atomes de cet élément pour former les composés intermétalliques.

V.5 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Les surfaces des échantillons galvanisées ont été observées par microscopie électronique à balayage.

V.5.1 Caractérisation des échantillons galvanisés au zinc pur

V.5.1.1 Caractérisation d'acier XC10 galvanisé au zinc pur pendant 30mn à 450°C.

L'analyse de coupe transversale d'acier XC10 galvanisée dans le bain de zinc pur à 450°C, en électrons secondaires et rétrodiffusés a été effectuée. Les micrographie obtenues sont représentées sur la figure. V.22

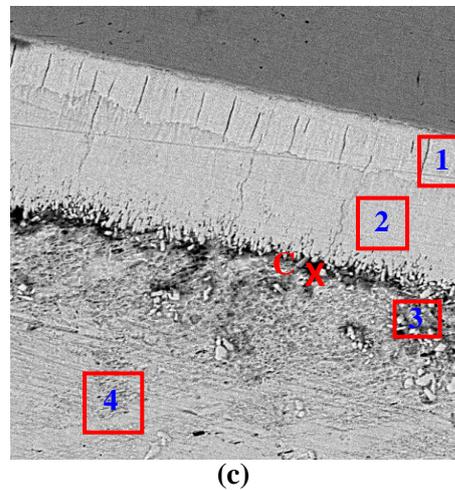
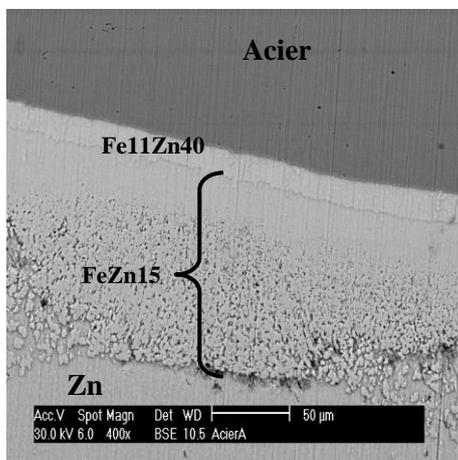
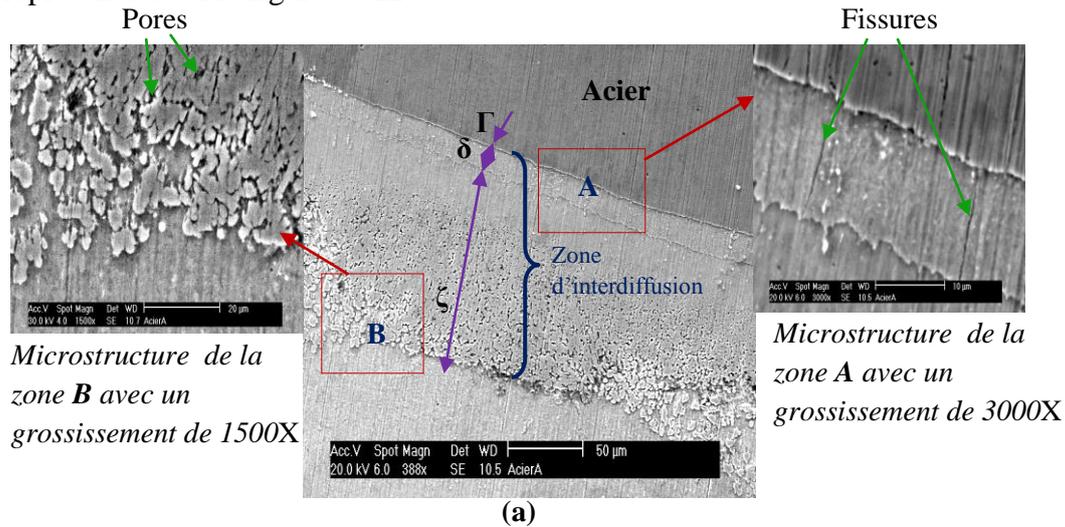


Fig. V.22 Micrographies de l'acierXC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

(a). En électrons secondaires, (b). En mode rétrodiffusé, (c). Analyse EDS-X.

La figure. V.22. (a), montre l'existence d'une zone d'interdiffusion entre le revêtement de zinc et l'acier de base. Cette zone est constituée de trois couches, ζ , δ et Γ , dont la majeure partie est occupée par la couche zêta ζ [30].

On constate aussi que la zone de l'interdiffusion montre deux régions différentes (**A**) et (**B**). La zone (**B**) présente une porosité importante, tandis que la zone (**A**) qui est proche de l'acier de base ne présente aucune porosité, juste quelques fissurations orientées perpendiculairement à la couche de diffusion. Ce qui laisse croire que la zone (**A**) est compacte.

Le contraste chimique obtenu en électrons rétrodiffusés est lié au numéro atomique des éléments d'alliages (Fe, Zn). Les régions claires indiquent la présence d'éléments lourds ; ces derniers sont des zones riches en zinc. Tandis que les zones plus foncées (sombres) révèlent la présence d'éléments plus légers, elles sont donc plus riches en fer.

Les observations des couches intermétalliques en électrons rétrodiffusés nous montrent que la deuxième couche est nettement plus claire que les autres.

Ces examens permettent de suggérer que :

- ✚ La première couche soit de type : $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$
- ✚ La deuxième couche soit de type : FeZn_{15}

Ces phases ne peuvent être que les composés intermétalliques identifiés par diffraction de rayons X. Voir la figure. V.22. (b).

La zone sombre est attribuée à l'acier de base qui est riche en fer, sachant que le fer est plus léger que le zinc.

Des microanalyses EDS-X ont été effectuées sur les zones notées par le chiffre 1, 2, 3 et 4 ainsi que le point A sur la matrice observée. Voir figure V.22(c).

Les spectres EDS-X ont permis de déterminer la distribution des éléments d'alliages (Fe, Zn) dans la couche de revêtement avec leurs pourcentages massiques et atomiques.

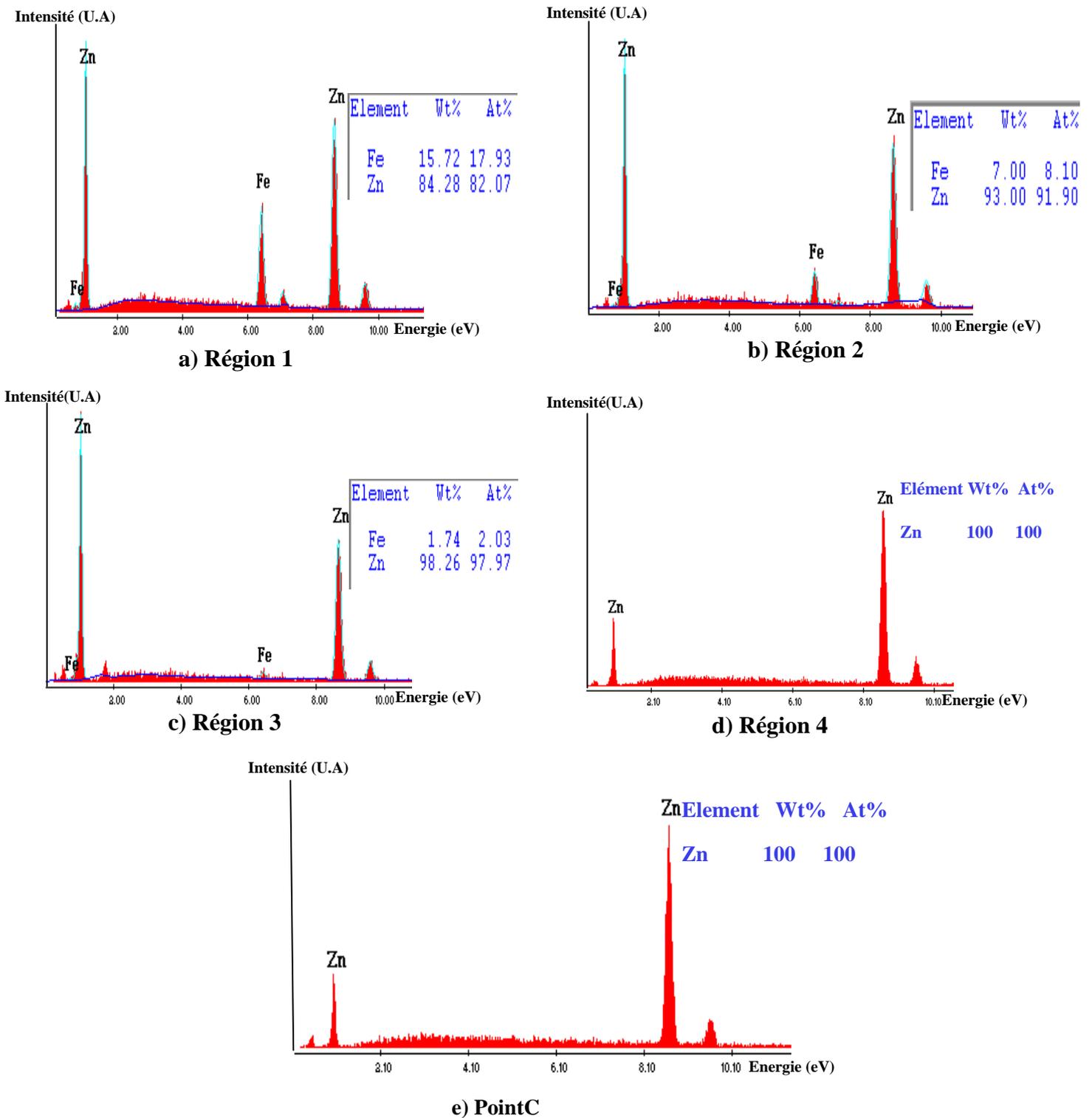


Fig. V.23 Résultats d'analyse EDS-X de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

L'analyse EDS-X menée de la région 1 vers la région 4 montre une augmentation du taux de Zn au détriment de celui du Fe. On peut dire qu'il existe un gradient de concentration de Zn

croissant du cœur de l'échantillon vers l'extérieur ou encore un gradient de concentration de Fe décroissant de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon.

On note également que les spectres EDS-X confirment l'absence du fer dans la région 4 ainsi que dans le point C, ce qui laisse penser que le fer ne diffuse pas jusqu'à la couche extérieure qui est le zinc (η).

La figure V. 24, montre l'analyse ponctuelle aux points 1, 2 effectuée dans l'interface (couche intermétallique Fe-Zn/couche extérieur Zn). Cette analyse montre la présence des spectres de zinc relativement plus importants, avec un pourcentage massique de 94,87 et 98,70%. Cependant, les pics de fer identifiés sont relativement faible au point 1(5,13%) et négligeable dans le point 2(1,30%), ce qui confirme que le fer ne diffuse pas jusqu'à la couche extérieure.

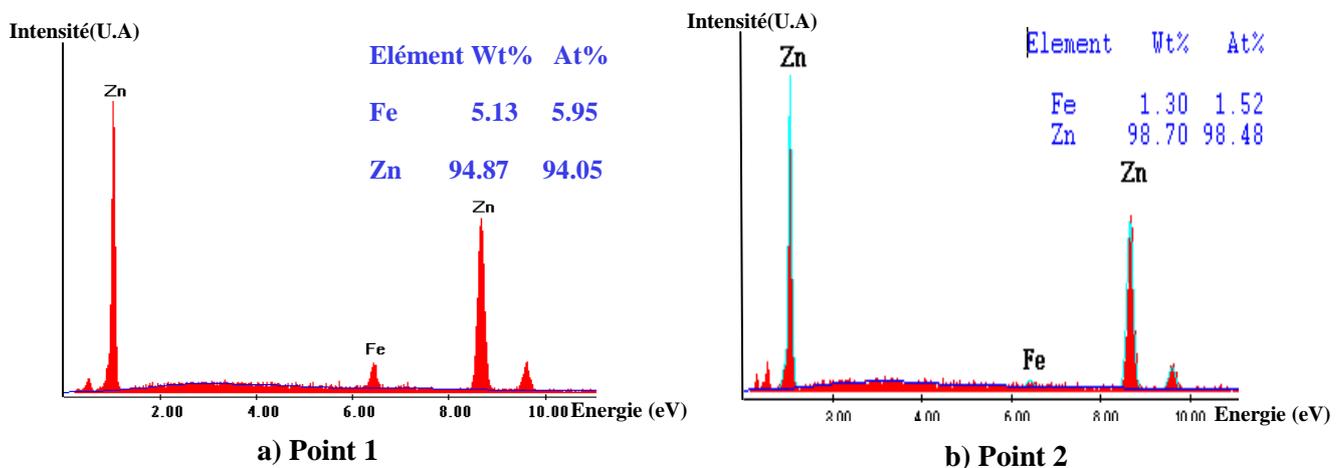
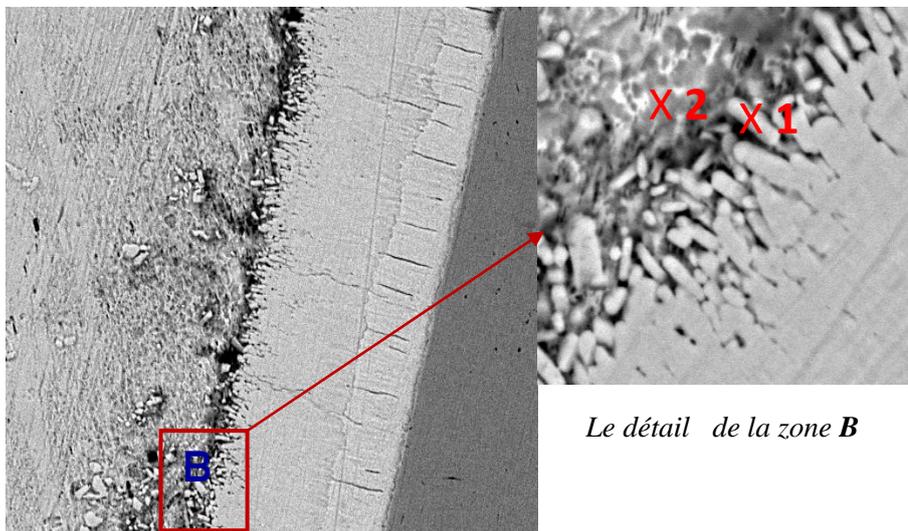


Fig. V.24 Micrographie et résultats d'analyses EDS-X de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

Pour voir la répartition des éléments d'alliages Fe et Zn dans les couches intermétalliques formées durant la galvanisation à chaud, une cartographie X a été réalisée. Le résultat obtenu est montré sur la figure V.25.

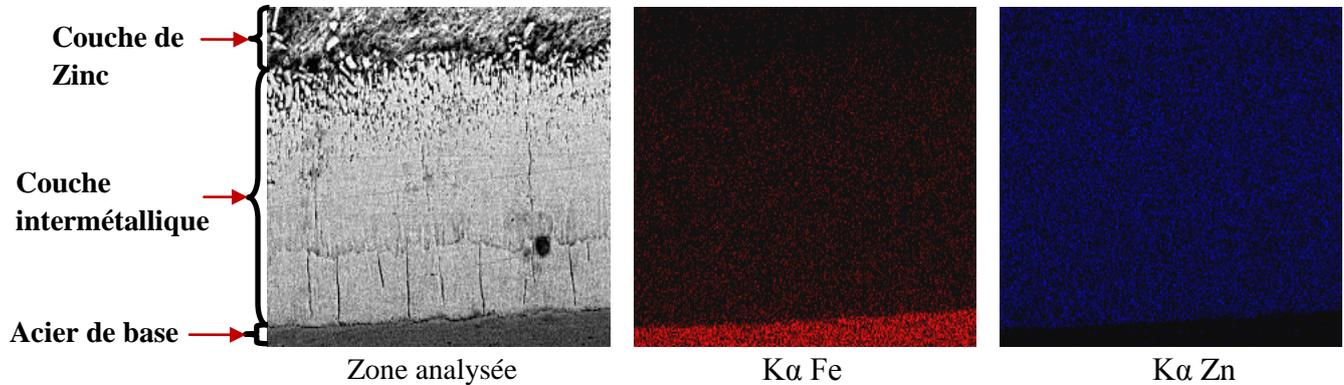


Fig. V.25 Cartographie X de l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

Ce résultat montre que le fer qui apparaît en rouge, se trouve en quantités relativement élevées dans la phase grise qui est l'acier de base. Par contre le zinc qui apparaît en bleu, est plus concentré dans la phase blanchâtre. Le zinc est réparti d'une façon homogène au niveau de la couche intermétallique mais sa présence est nulle dans la partie de l'acier. Tandis que le fer est réparti uniformément avec une faible quantité dans la couche de zinc.

Les profils de concentration des éléments principaux de Fe, Zn le long de la ligne **AB**, d'une section transversale de la couche formée sont montrés dans la figure V.26. Trois régions sont identifiées :

- ✚ La région (a) est saturée en fer, tandis que la quantité de zinc est nulle, cela confirme que la région (a) est bien l'acier de base.
- ✚ A l'interface, la concentration du fer diminue brutalement mais celle du zinc augmente. Dans la région (b), il y a coexistence du fer et du zinc. Ce résultat explique une interdiffusion entre le fer et zinc.
- ✚ La région (c) démarre à 50µm de l'interface ; la quantité de fer est nulle. Par contre la quantité de zinc est maximale. Ce résultat peut être interprété par la non diffusion du fer jusqu'à la couche extérieure.

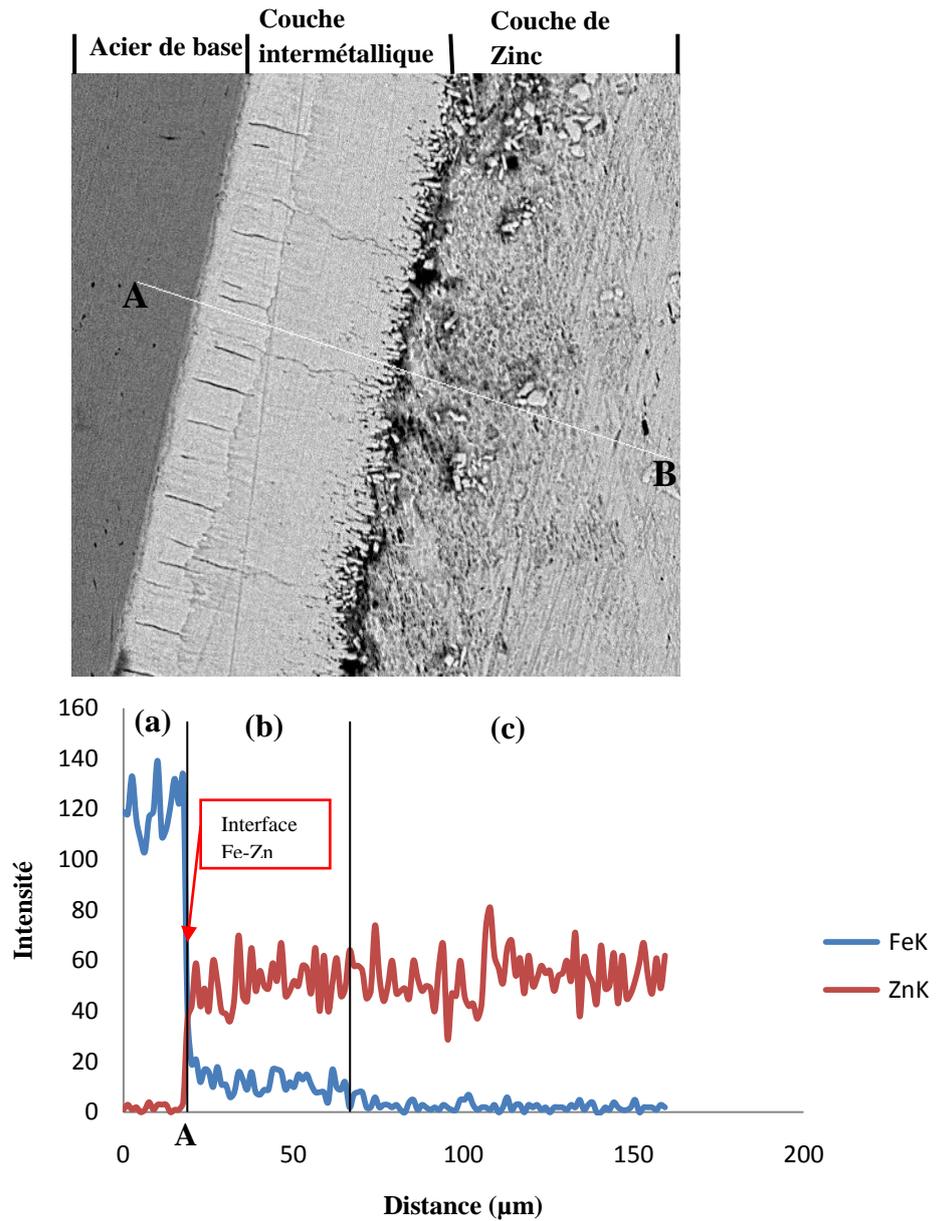
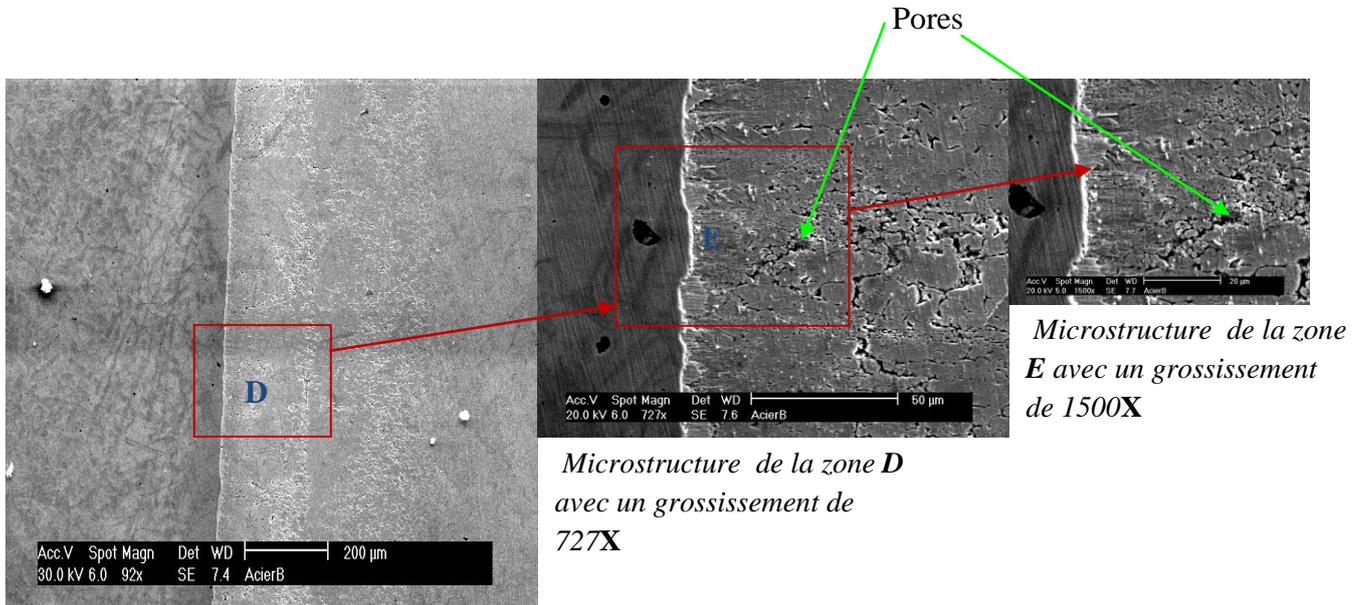


Fig. V.26 Profil de concentration des éléments fer et zinc correspondant à l'acier XC10 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

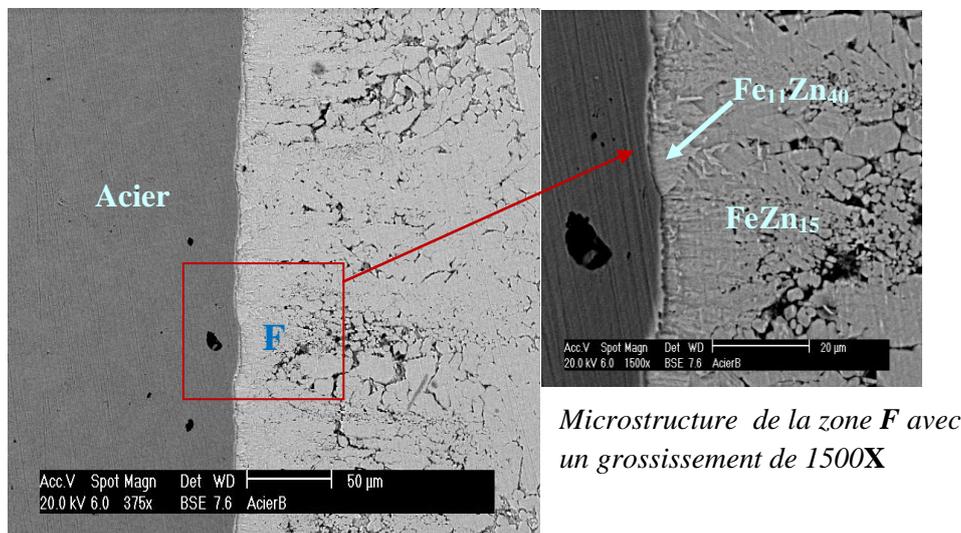
La position A sur l'axe horizontal indique la position de l'interface de Fe-Zn où la concentration de fer diminue brusquement contrairement à celle du zinc.

V.5.1.2 Caractérisation d'acier XC48 galvanisé au zinc pur pendant 30mn à 450°C

La surface de l'acier XC48 galvanisé au zinc pur pendant 30mn à 450°C a été observée par microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.27.



(a)



(b)

Fig. V.27 Micrographies d'un acierXC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

(a). En électrons secondaires. (b). En mode rétrodiffusé

Les micrographies de la figure .V.27 montrent l'existence d'une couche d'interdiffusion relativement poreuse. La formation de porosité semble avoir pour origine, la formation des lacunes laissées par l'élément de zinc qui diffuse plus rapidement que le fer. Cette diffusion rapide peut être attribuée à la différence de mobilité du deux élément ($D_{Zn} \gg D_{Fe}$), qui aurait provoqué un effet Kirkendall [31][32]. L'observation en mode électrons rétrodiffusé, met en évidence la présence de deux zones par contraste chimique. La zone grise liée à la présence d'éléments légers, est donc riche en fer et la zone claire liée à la présence d'éléments lourds, est donc riche en zinc.

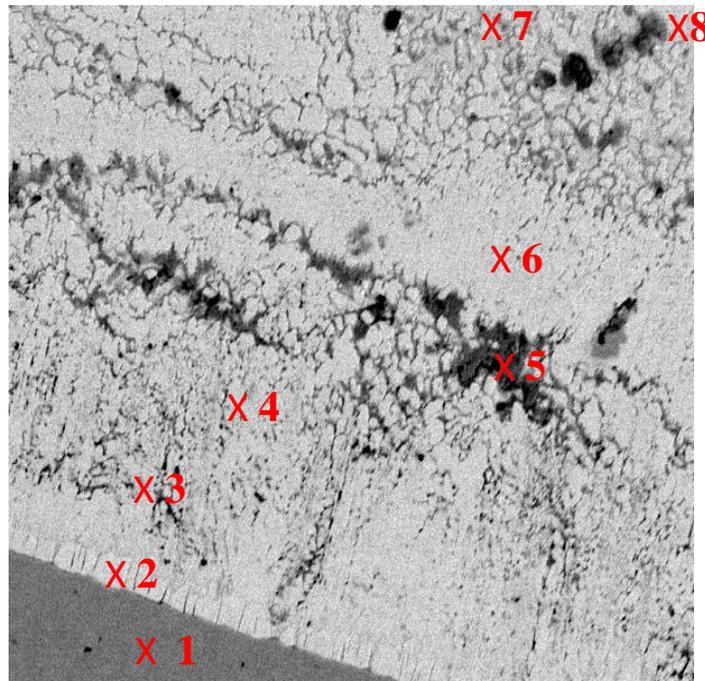


Fig. V.28 Micrographie de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

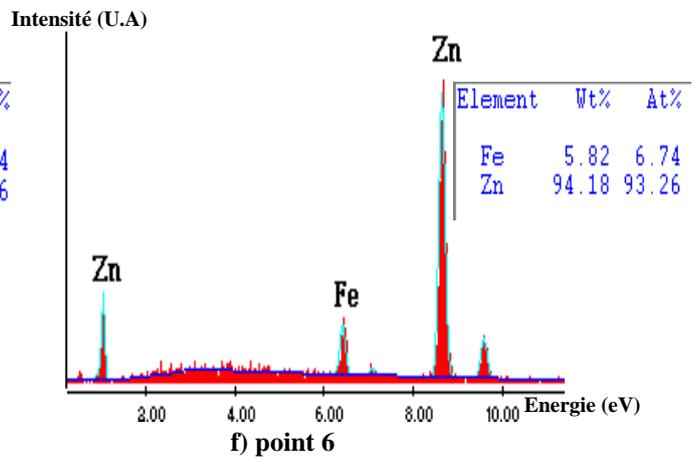
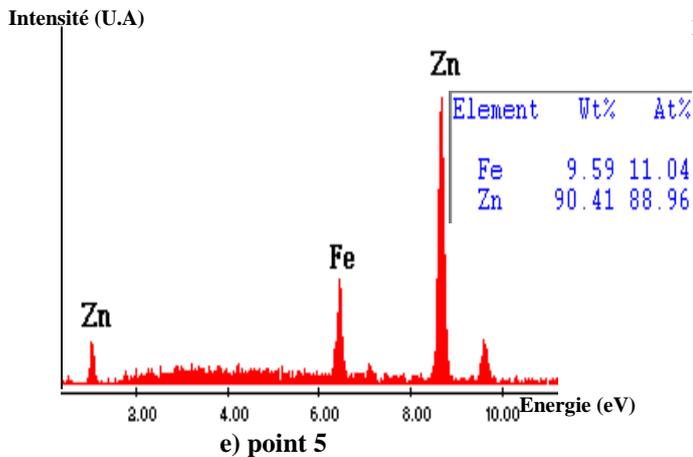
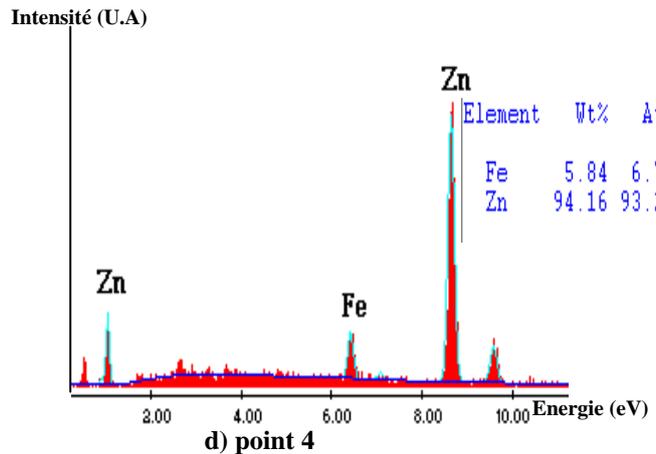
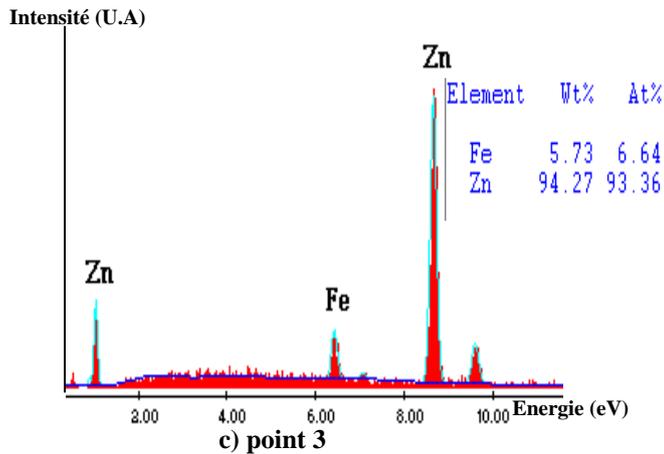
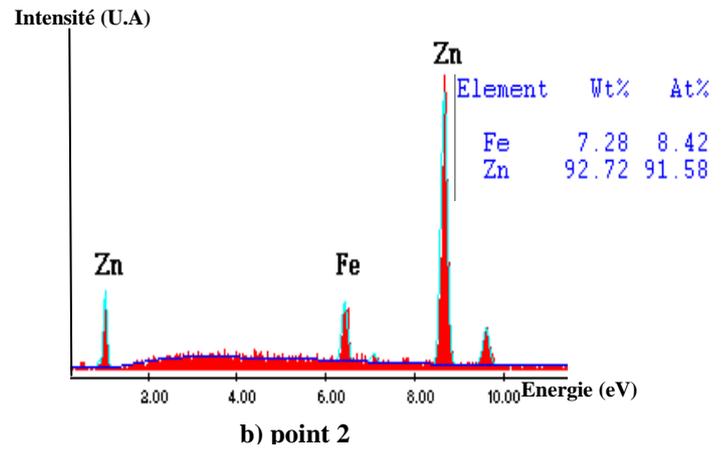
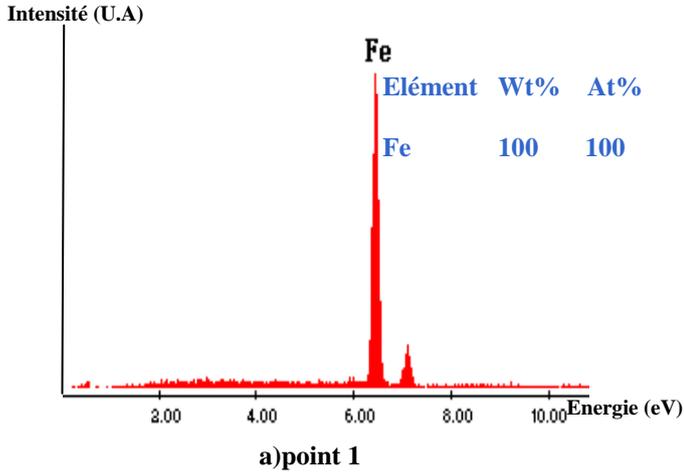
Des analyses ponctuelles ont été effectuées aux points indiqués par le chiffre 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 sur la micrographie représentée par la figure V.28.

L'analyse au point 1 montre un pic de fer relativement important, qui indique que la zone grise est bien l'acier de base. Les analyses aux points 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 révèlent des pics intenses du zinc avec un pourcentage massique de 92,72; 94,27 ; 94,16 ; 90,41 ; 94,18 ; 94,97 et 98,87%, respectivement. Voir figure (V. 29). Cette analyse a permis d'identifier le fer en quantité relativement faible. L'analyse au point 8 montre un pic du fer relativement plus faible qu'aux points 2, 3, 4, 5, 6 et 7. Ce résultat explique que la diffusion du fer dans la couche de zinc est quasiment nulle.

Ces examens montrent de conclure que :

- La phase claire est de type : $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$
- La phase moins claire est de type : FeZn_{15}

Ces composées intermétalliques sont identifiées par diffractions des rayons X.



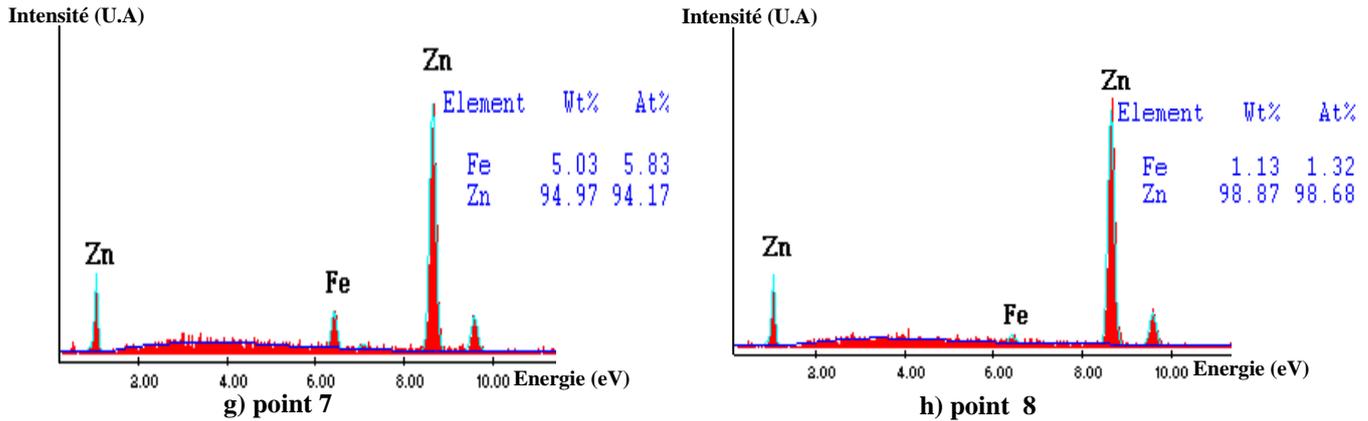


Fig. V.29 Résultats d'analyse EDS-X de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

Afin de mettre en évidence la distribution des éléments d'alliages dans les couches intermétalliques observées, une cartographie X a été réalisée et présentée sur la figure (V. 30).

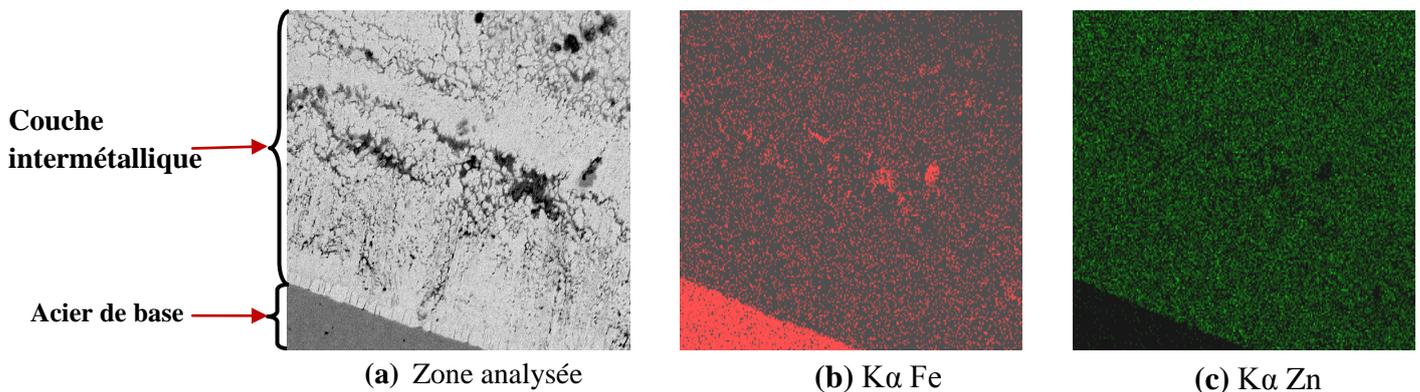


Fig. V.30 Cartographie X de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

Cette figure montre la répartition homogène du fer dans la zone grise. En effet, dans la couche intermétallique une région ayant une grande quantité de fer a été vue en couleur rouge. Ceci peut être interprété par la ségrégation du fer.

Le zinc est réparti uniformément dans la zone claire Fig. V.30 (a), la partie noire de la même zone apparaît en rouge dans la cartographie du fer.

Les profils de concentration des éléments principaux Fe, Zn à travers l'interface acier-couche intermétallique ont été montrés dans la figure V. 31.

L'analyse est réalisée le long de la droite AB en allant de l'acier de base vers la couche extérieure. On constate plusieurs domaines d'intervalles :

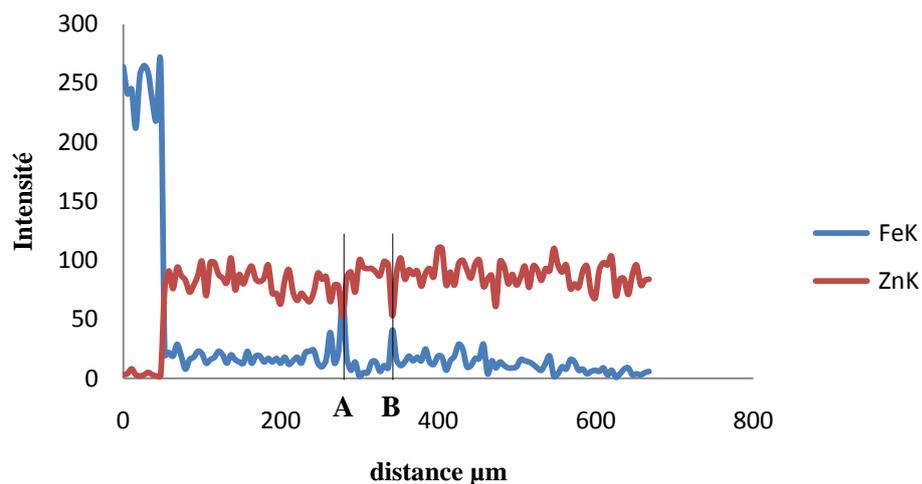
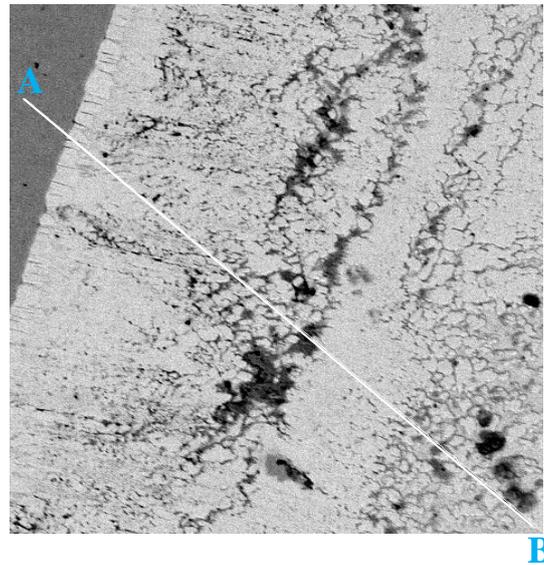


Fig. V.31 Profil de concentration des éléments fer et zinc correspondant à l'acier XC48 galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C

- ✚ De 0 à 40μm ; la concentration du fer est maximale, contrairement à celle du zinc qui est nulle.
- ✚ A 40μm ; la concentration du fer diminue brusquement, contrairement à celle du zinc qui augmente. C'est l'interface Fe-Zn.
- ✚ Au delà de 40μm, la concentration de zinc est maximale, par contre celle du fer augmente légèrement.

Les positions A et B pourraient être interprétées par la ségrégation du fer dans la couche intermétallique. En ces points, la quantité de fer augmente.

V.5.2 Caractérisation des échantillons galvanisés dans le bain de 99,8%Zn et 0,2%Al

V.5.2.1 Caractérisation d'un acier XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C

Une micrographie en électrons secondaires et rétrodiffusés de cet échantillon est montrée sur la figure. V.32. L'observation en mode électrons secondaires, permettant de mettre en évidence la topographie de l'échantillon, qui montre un détachement dans la couche de diffusion.

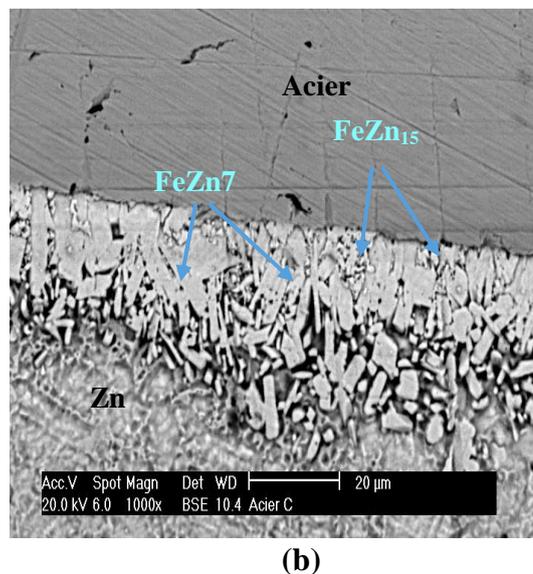
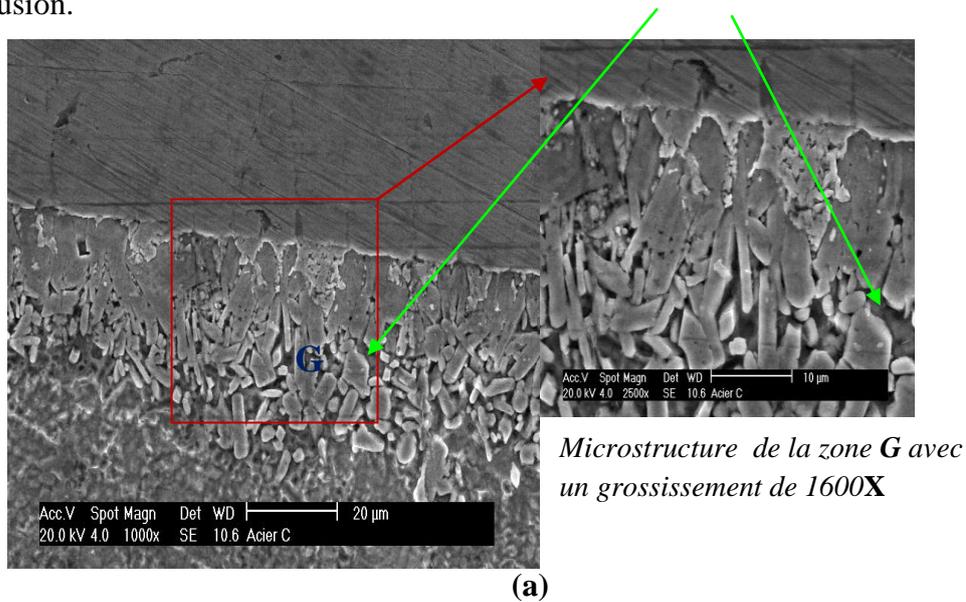
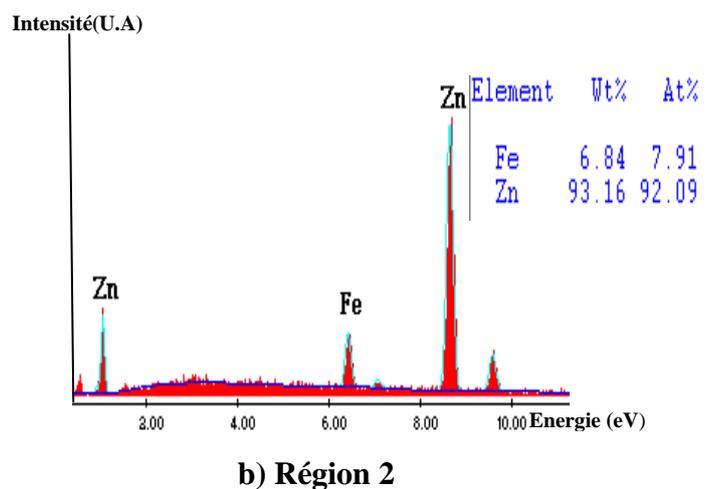
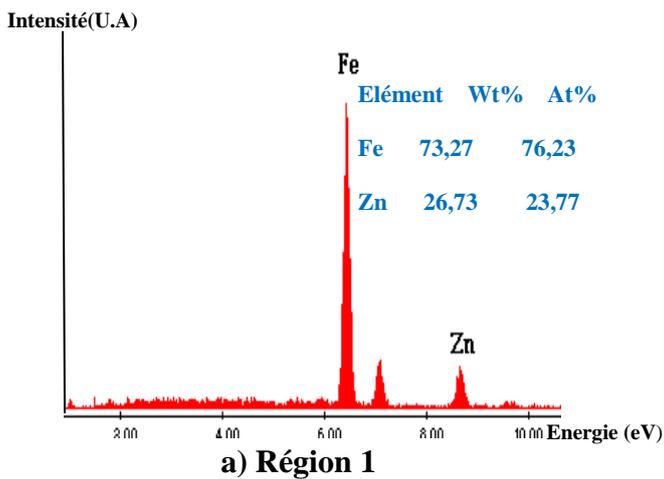
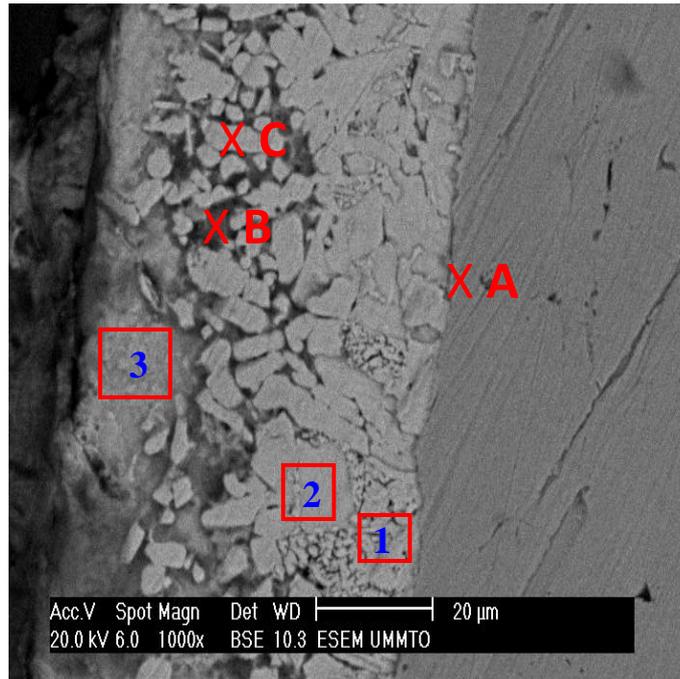


Fig. V.32 Micrographies d'un acierXC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C

(a). En électrons secondaires. (b). En mode rétrodiffusé

Le contraste atomique dans l'image en électrons rétrodiffusés indique l'apparition de deux zones. Les zones claires liées à la présence d'éléments lourds sont donc riches en zinc et les zones sombres révèlent la présence du fer considéré comme élément léger par rapport au zinc.

Afin de déterminer la composition chimique de la couche intermétallique, des microanalyses EDS-X ont été réalisées sur les zones notées par le chiffre 1, 2 et 3. Voir la figure V.33.



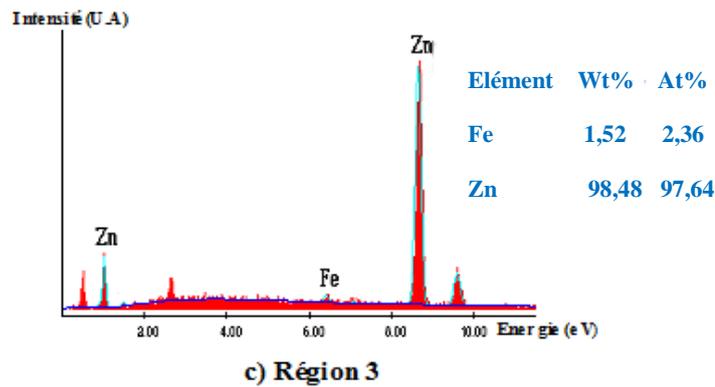


Fig. V.33 Micrographie et Résultats d'analyse EDS-X de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

Ces analyses montrent l'existence de deux éléments (Fe et Zn).

L'analyse dans la zone 1, a permis d'identifier le pic de fer relativement plus important que celui du zinc, avec un pourcentage massique de 73,27%. En revanche, l'analyse aux zones 2 et 3 révèle la présence des pics de zinc relativement plus important que ceux du fer avec un pourcentage massique de 93,16 et 98,48%, respectivement.

Ce résultat montre que le fer a diffusé dans la couche du zinc pour former des composés intermétalliques. Mais la quantité du fer diminue en déplaçant vers la couche extérieure.

Egalement d'autres analyses ponctuelles EDS-X ont été réalisées sur trois points portés sur la micrographie. Les résultats sont montrés sur la figure V.34.

L'analyse au point **A**, a permis d'identifier seulement le fer, cela confirme que ce point est bien l'acier de base. L'absence de zinc laisse penser que le Zn ne diffuse pas dans l'acier de base. Mais l'analyse aux points **B** et **C** montre des pics de zinc relativement plus importants que ceux du fer, avec un pourcentage massique de 93,93 et 94,20%, respectivement.

Ces analyses permettent d'affirmer que :

- La phase proche de l'acier est de type : FeZn_7

- La phase proche de la couche de zinc est de type : FeZn_{15}

Ces composés intermétalliques sont identifiés par diffractions des rayons X.

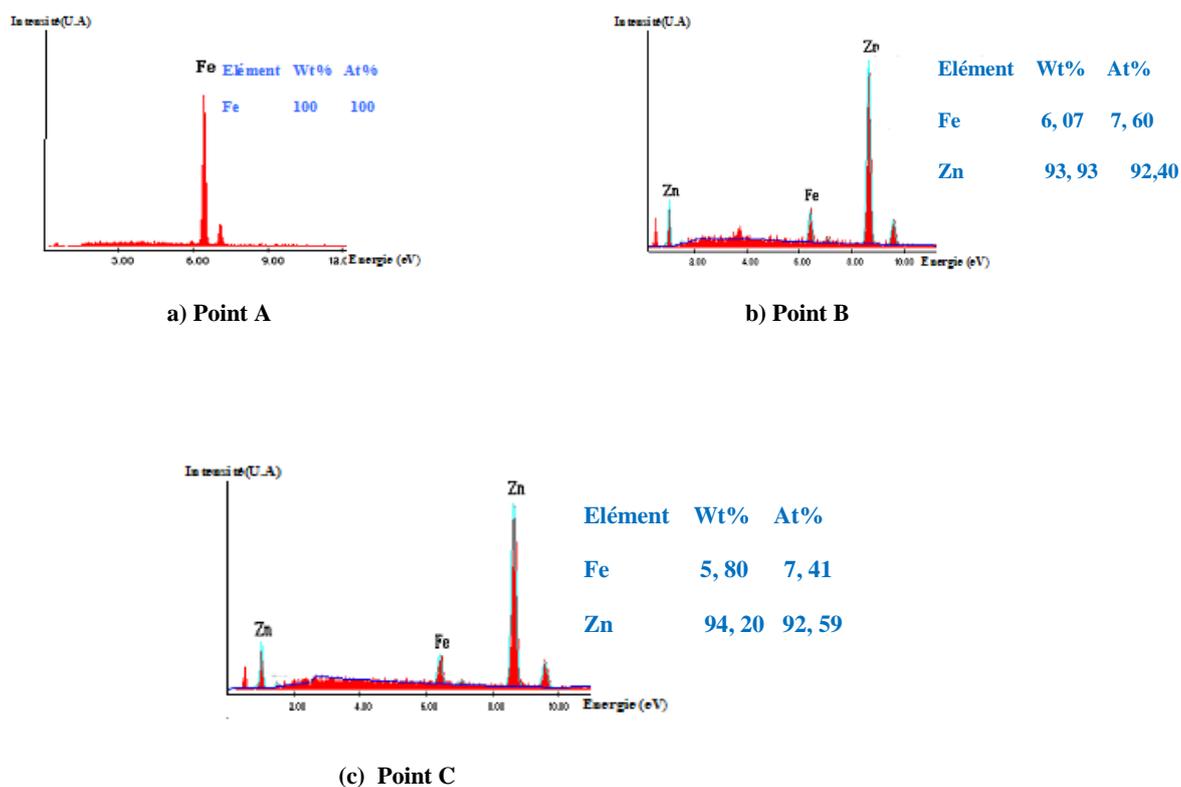


Fig. V.34 Analyses ponctuelles de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

Pour connaître la répartition des éléments d'alliages dans cet échantillon, nous avons effectué des cartographies X. Voir figure V. 35.

Les cartographies montrent en effet que la zone grise correspond à la région riche en fer.

Alors que la zone claire riche en zinc présente une répartition homogène. Nous remarquons que la cartographie du fer révèle sa répartition dans la couche intermétallique avec un léger enrichissement.

Ce résultat confirme que le fer a diffusé dans la couche de zinc pour former les composés intermétalliques.

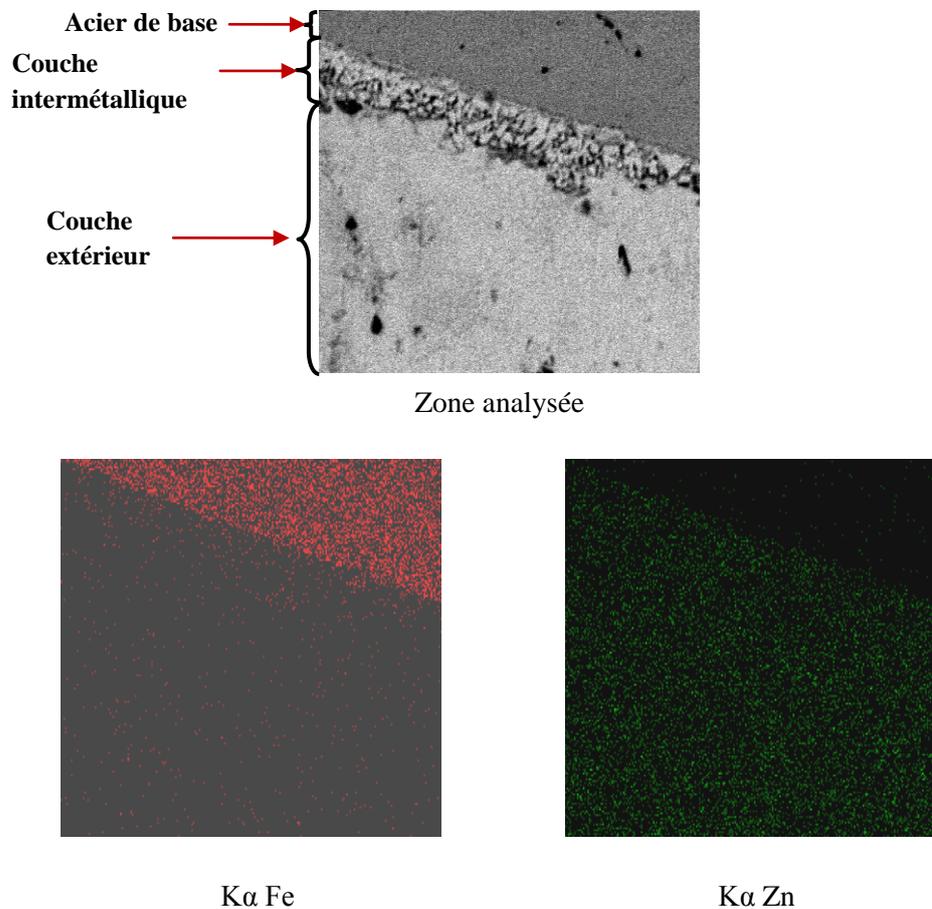


Fig. V.35 Cartographie X de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

Les profils de concentration des éléments d'alliages (Fe, Zn) obtenus perpendiculairement à la couche intermétallique Fe-Zn, sont montrés dans la figure V.36.

L'analyse est réalisée sur la ligne AB en allant de la couche extérieure vers le cœur de l'acier.

Trois zones distinctes apparaissent sur la micrographie :

- ✚ La zone (a) est riche en zinc, mais le fer est inexistant. Cela confirme que le fer ne diffuse pas jusqu'à la couche extérieure.

- ✚ La zone (b), montre une légère augmentation du fer, cela confirme que le fer a diffusé dans la couche de zinc pour former les composés intermétalliques.
- ✚ La zone (c) riche en fer, tandis que celle du zinc est nulle. Ce résultat confirme que le zinc ne diffuse pas dans l'acier de base lors de la galvanisation à chaud.

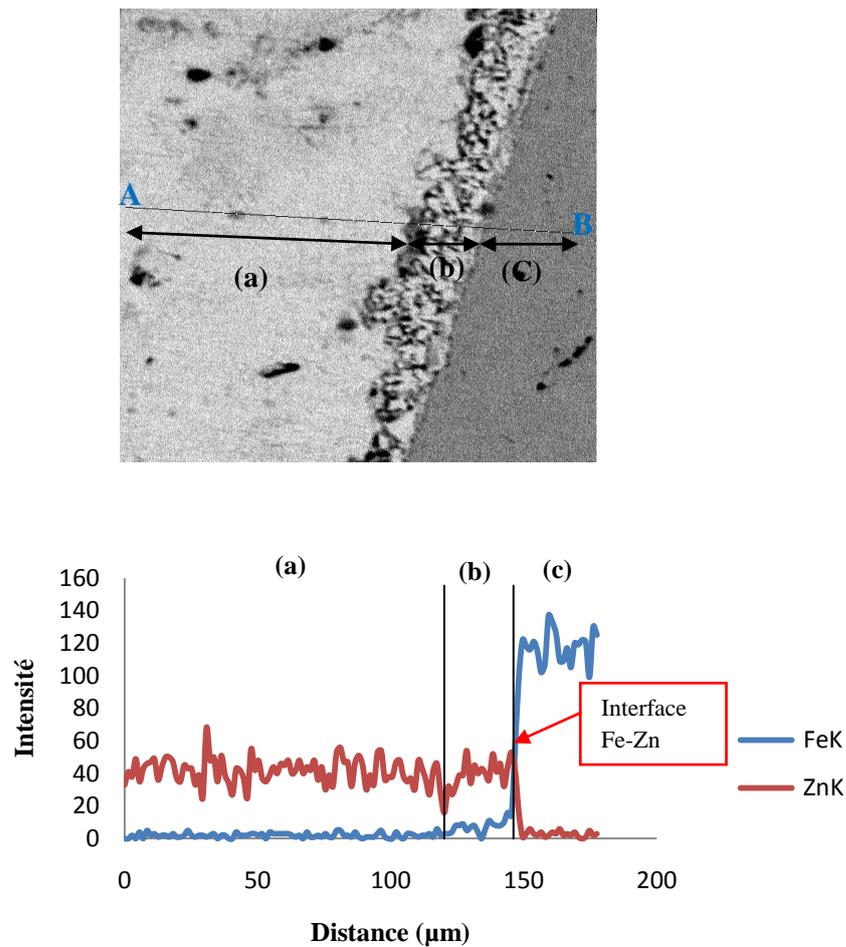
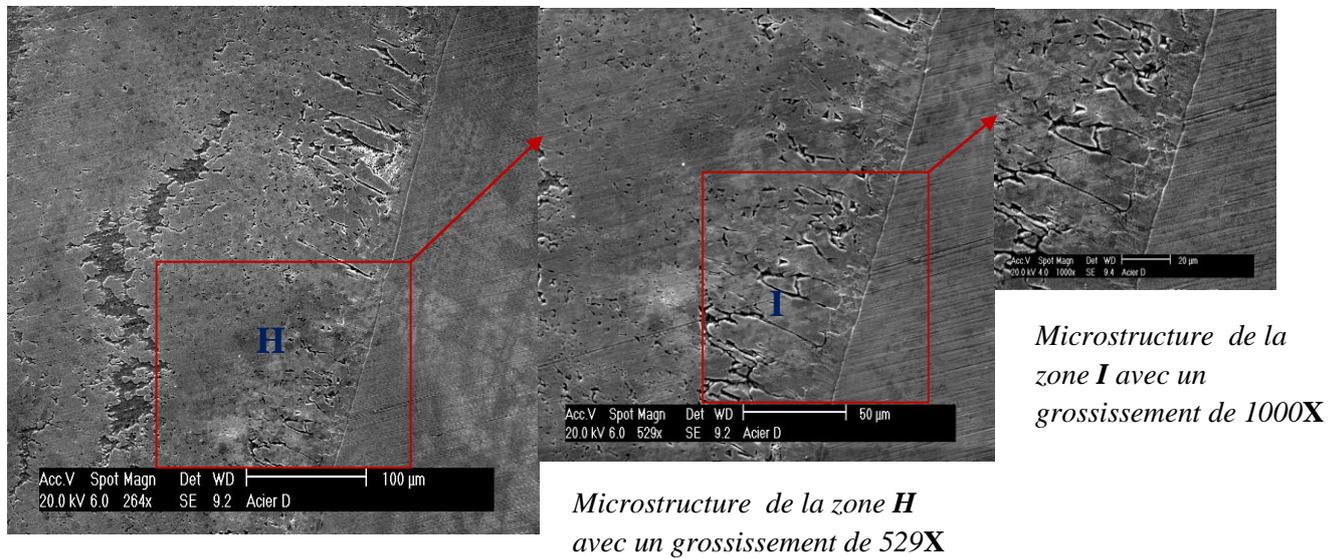


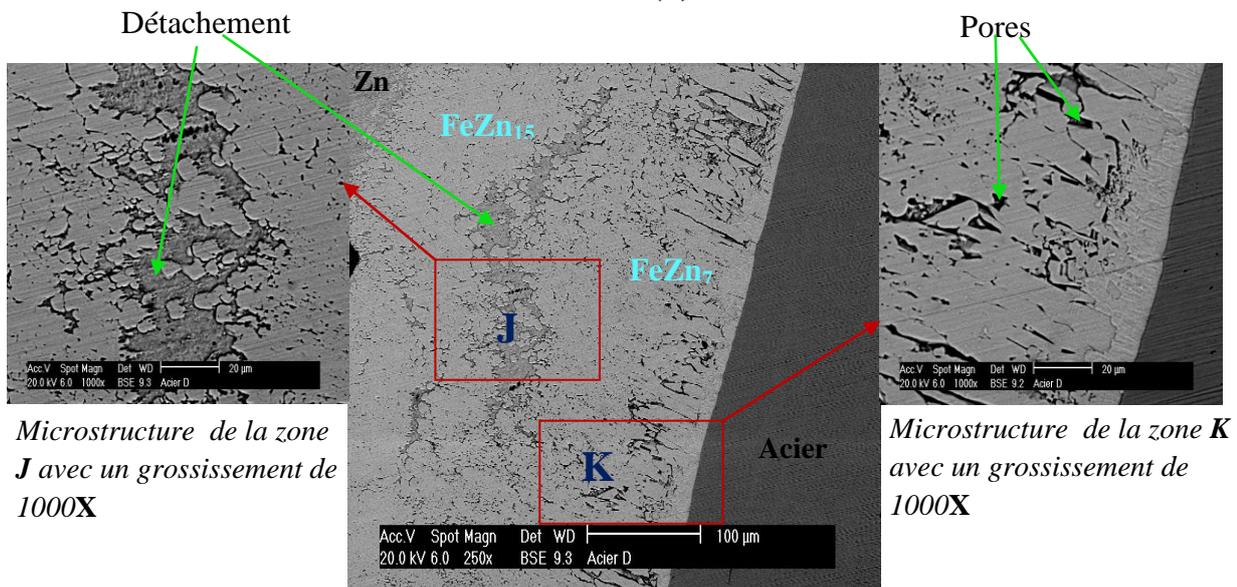
Fig. V.36 Profil de concentration des éléments fer et zinc correspondant à l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 450°C.

V.5.2.2 Caractérisation d'un acier XC48 galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 420°C

Les micrographies de cet échantillon en électrons secondaires et rétrodiffusés sont représentées sur la figure. V.37.



(a)



(b)

Fig. V.37 Micrographie d'un acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C

(a). En électrons secondaires. (b). En mode rétrodiffusé

Ces micrographies permettent d'affirmer que la couche de diffusion dans ce cas présente une importante porosité, qui peut être due à la différence des coefficients de diffusion du fer et de zinc qui provoque un effet Kirkendall, comme il est montré dans la zone (K). On remarque

aussi que la morphologie de la couche d'interdiffusion est détachée comme il est montré dans la zone (J).

L'observation en mode rétrodiffusé permet de distinguer deux zones par contraste de couleur. La zone grise liée à la présence d'éléments légers, elle est donc riche en fer et la zone claire liée à la présence d'éléments lourds, est riche en zinc.

Des analyses ponctuelles ont été effectuées aux points indiqués par 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 sur la micrographie représentée par la figure V.38.

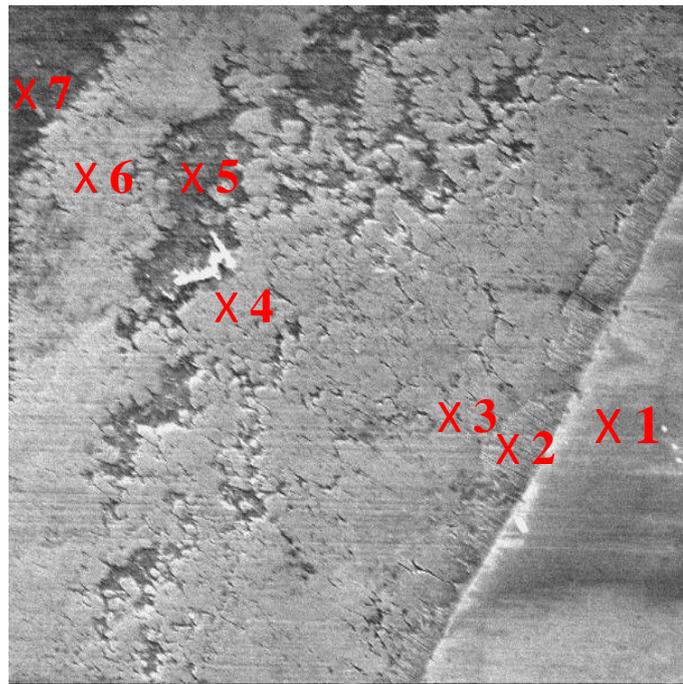


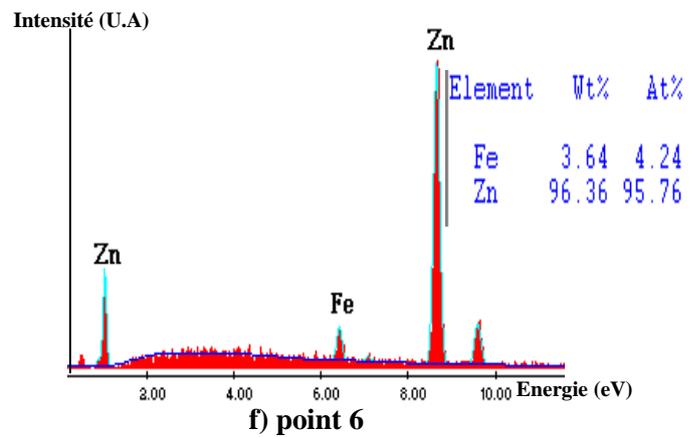
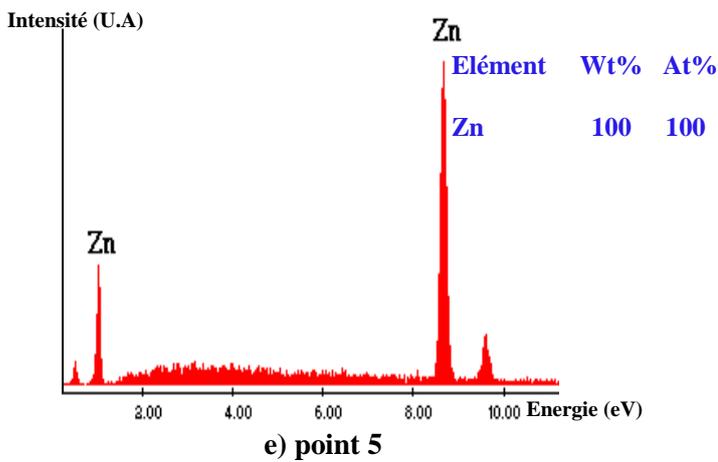
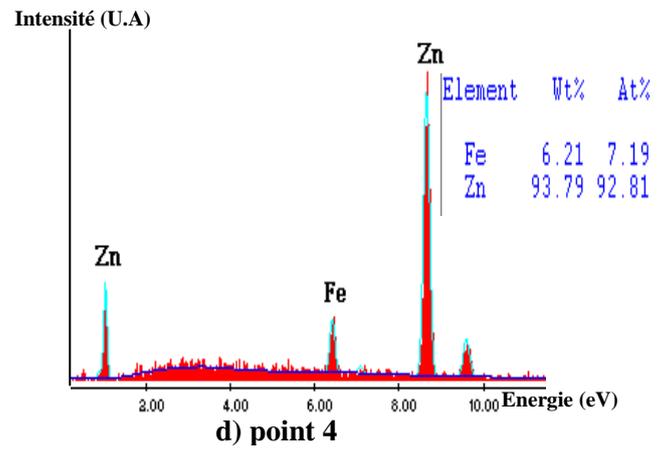
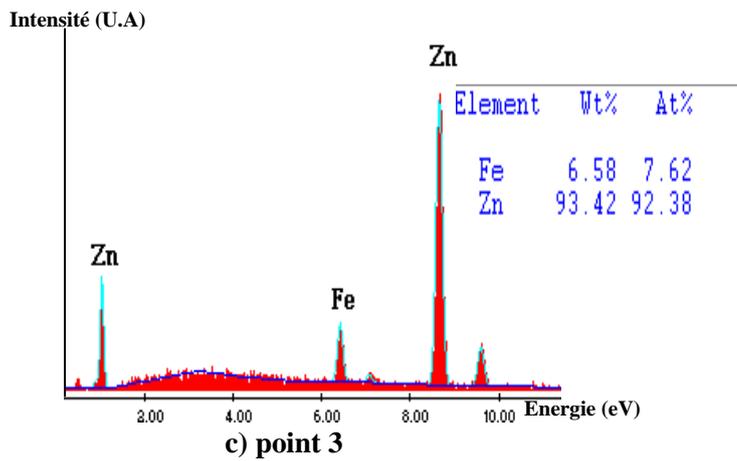
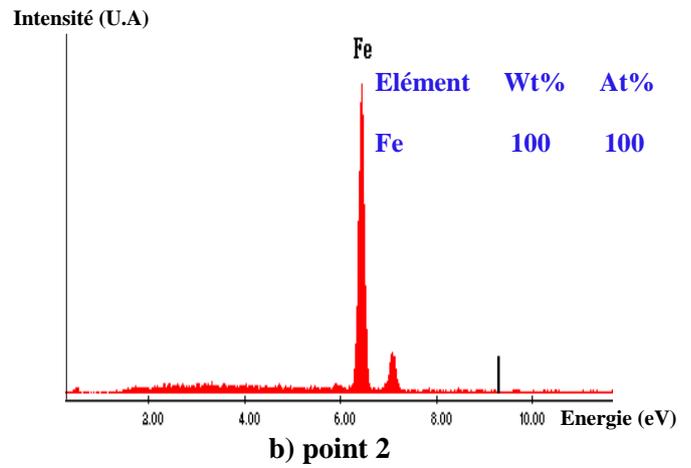
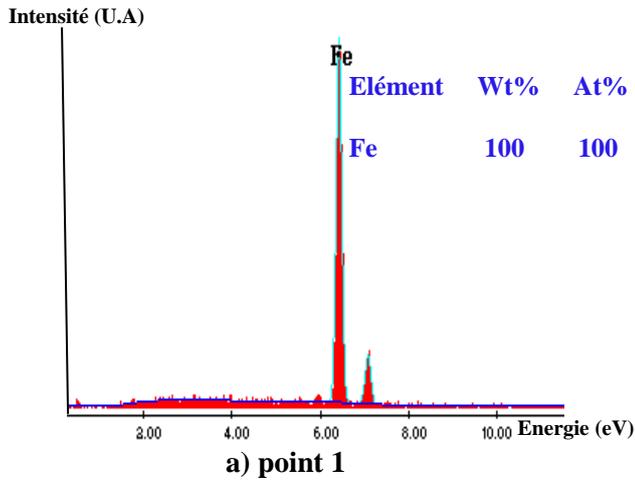
Fig. V. 38 Micrographie de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C

L'analyse aux points 1, 2 met en évidence les raies intenses du fer. Nous remarquons l'absence du zinc au point 2, ce phénomène peut être dû à la dissolution du fer dans le zinc [33]. En revanche, l'analyse aux points 3, 4 et 6 met en évidence les raies intenses du zinc, tandis que celles du fer sont relativement moins intenses, avec un pourcentage massique de 6,58 ; 6,21 et 3,64% respectivement. Ce résultat confirme la présence du fer dans la couche de zinc.

L'analyse aux points 5 et 7, a permis d'identifier les raies intenses du zinc. Le détachement de la couche intermétallique est confirmé par l'absence du fer au point 5.

Ces analyses permettent d'affirmer que :

- La phase proche de l'acier est de type : FeZn_7
- La phase proche de la couche de zinc est de type : FeZn_{15} , plus riche en Zinc.



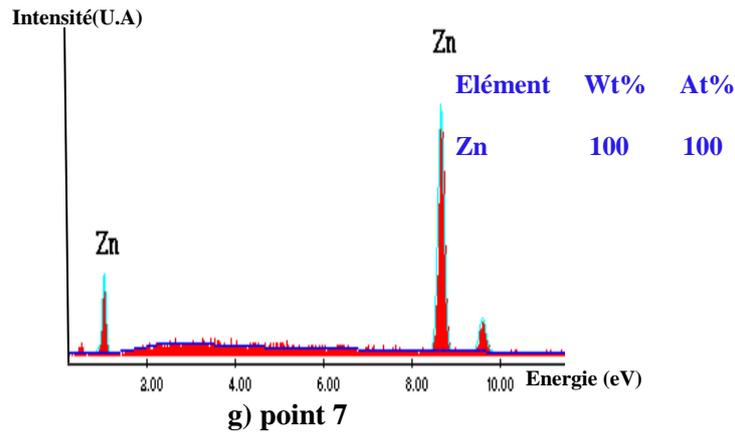


Fig. V. 39 Analyses ponctuelles de l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C.

Les profils de concentration des éléments d'alliages le long de la section transversale d'une couche formée sont représentés sur la figure V. 40.

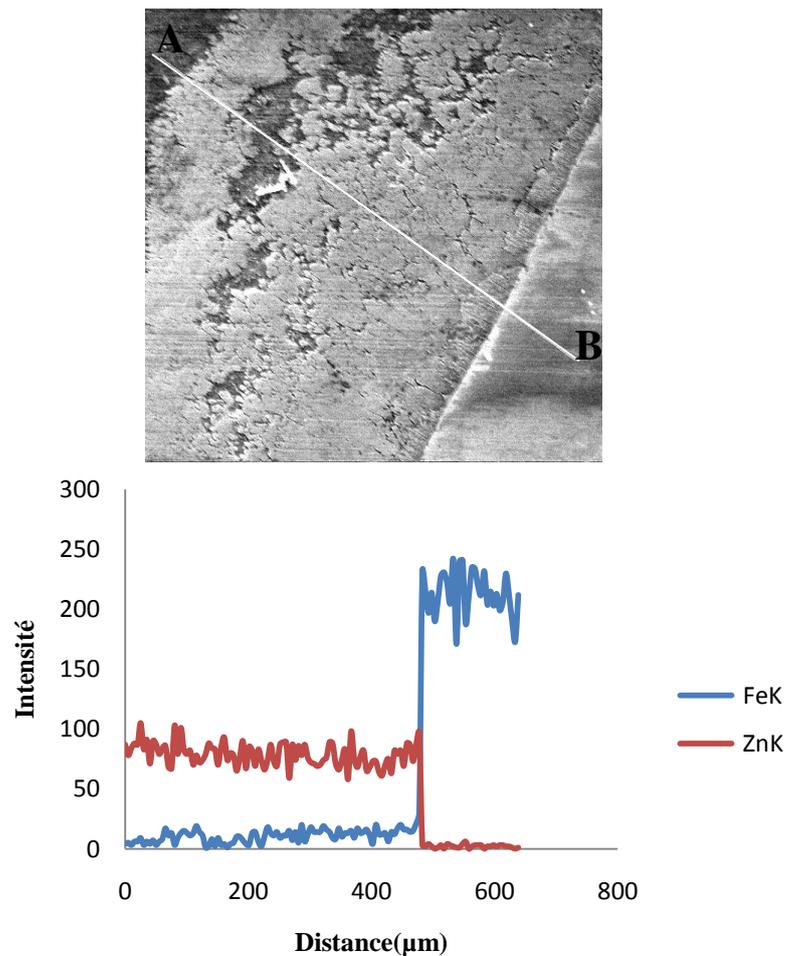


Fig. V.40 Profil de concentration des éléments fer et zinc correspondant à l'acier XC48 galvanisé dans le bain de (99,8%Zn+0,2%Al) à 420°C.

L'analyse est réalisée sur la ligne AB en allant de la couche extérieure de zinc vers l'acier de base. Les profils de concentration effectués sur les éléments d'alliages Fe, Zn, montrent clairement la présence du fer dans la couche de zinc. Ce résultat confirme que le fer a diffusé dans la couche de zinc pour former les composés intermétalliques.

A l'interface Fe-Zn la concentration en zinc diminue pour atteindre zéro, contrairement à celle du fer.

V.6 Essais de microdureté

Afin de caractériser sur le plan mécanique les différentes phases de la couche de revêtement, nous avons procédé à mesurer les valeurs de la microdureté.

Les mesures de microdureté ont été réalisées sur les couches de revêtement formé sur l'acier galvanisé dans le bain de zinc pur à 450°C, avec une charge de 50g pendant 20s. La dureté de diverses phases est présentée dans tableau. V.2.

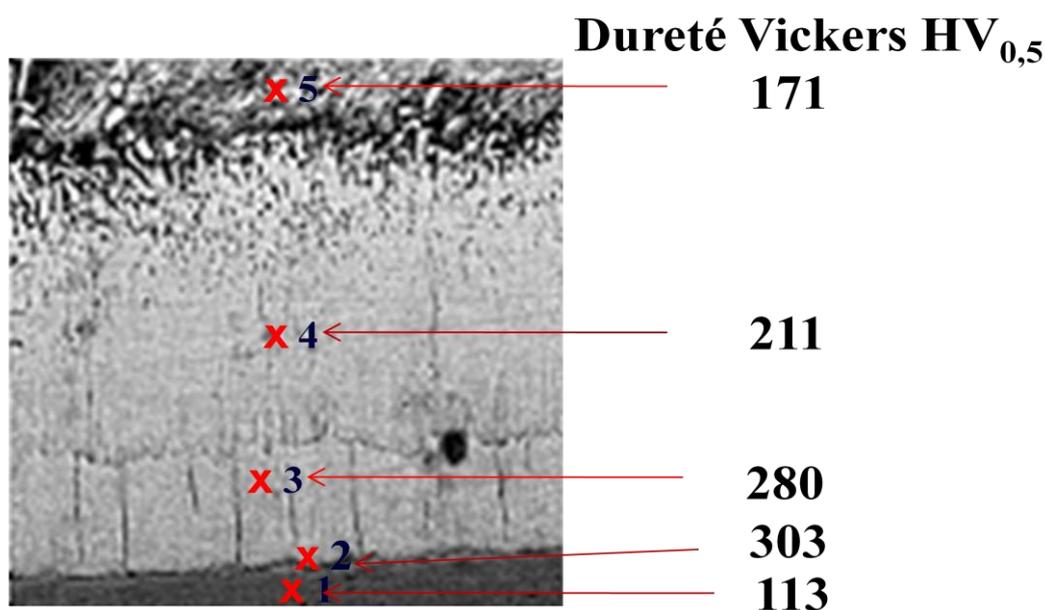


Fig. V.40 : *Microdureté des sous couche Fe-Zn*

Suivant les résultats obtenus, la mesure de la microdureté est nettement plus importante dans les alliages Fe-Zn par rapport à celle du Zn et de l'acier.

L'intermétallique $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ proche de l'acier, présente une valeur trois fois supérieure à celle de l'acier.

Au point de vue mécanique, on peut dire que cette couche sert de protection de l'acier.

Chapitre IV

Techniques expérimentales

IV.1 Techniques expérimentales

IV.1.1 Procédé de galvanisation

IV.1.1.1 Préparation des échantillons à galvaniser

Les échantillons ont été tronçonnés puis réduits à des épaisseurs de 1mm à 6mm, à l'aide d'une scie à métaux et polis au papier abrasif de granulométrie 120. Ils sont en suite percés et accrochés à un fil métallique servant à les maintenir suspendus dans les différents bains.

IV.1.1.2 Préparation de l'état de surface des aciers à galvaniser

Les surfaces des aciers à recouvrir doivent être soigneusement préparées afin de permettre la réaction du zinc avec l'acier. Pour cela, avant l'immersion dans les bains, les aciers à galvaniser subissent tout d'abord, trois étapes essentielles : le dégraissage, le décapage et le fluxage.

IV.1.1.2.1. Dégraissage

Cette étape a pour objectif d'enlever tous les éléments étrangers qui pourraient empêcher la dissolution des oxydes de fer qui se trouvent à la surface de l'acier à traiter. Pour cela, l'acier est plongé dans une solution d'hydroxyde de sodium (soude) NaOH de concentration 30g /l pendant 15mn à la température de 50°C. Cette solution est préparée à l'aide de 2,25g de soude cristallisée dans 75ml d'eau distillée, l'homogénéisation de la solution est assurée par un agitateur magnétique. Les aciers sont ensuite rincés à l'eau pour les débarrasser des corps gras surnageant et des mousses qui se seraient redéposés sur les aciers lors de la sortie de la solution.

IV.1.1.2.2. Décapage

Il se fait à l'aide d'acide chlorhydrique dilué de concentration 120g/l à la température ambiante pendant 5mn. La solution est préparée à l'aide de 27,2ml de HCl à 37% de pureté dans 100ml d'eau distillée. Cela permet d'éliminer les oxydes présents à la surface d'un acier, engendrés au cours de l'opération précédente (dégraissage), ensuite les échantillons sont rincés à l'eau.

IV.1.1.2.3. Fluxage

Cette dernière étape avant la galvanisation est une étape de prévention de réoxydation de l'acier. Pour cela, les aciers sont plongés dans une solution aqueuse double de chlorure d'ammonium et de zinc [$ZnCl_2, 2(NH_4Cl)$], chauffée à 92°C. Elle est préparée dans un récipient en verre à l'aide de 22,5g de chlorure de zinc et de 45g de chlorure d'ammonium dans 75ml d'eau distillée. La dissolution totale des deux sels dans l'eau distillée est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Au bout de 5mn, les échantillons sont retirés puis séchés à l'air chaud.

IV.1.1.3. Préparation des bains de galvanisation

Après les étapes préparatoires des surfaces de l'acier, deux bains de galvanisation sont préparés, l'un contient de zinc pur et l'autre contient du zinc pur avec quelques pourcent d'Aluminium. Ils sont réalisés à l'intérieur d'un four électrique porté à des températures choisies pour l'opération de galvanisation. Le four utilisé dans cette étude est un four à moufle de type Heraeus (figure IV.1), constitué d'une chambre isolée, protégée extérieurement par une carcasse métallique avec une porte basculante. Les résistances placées sur les parois, produisent la chaleur nécessaire au chauffage. La boîte de commande du four est équipée d'une armoire de commande qui permet de régler les différents paramètres de fonctionnement telle que la température. Sa température limite est de 1600C. Le refroidissement de la chambre de chauffage est assuré par un ventilateur.

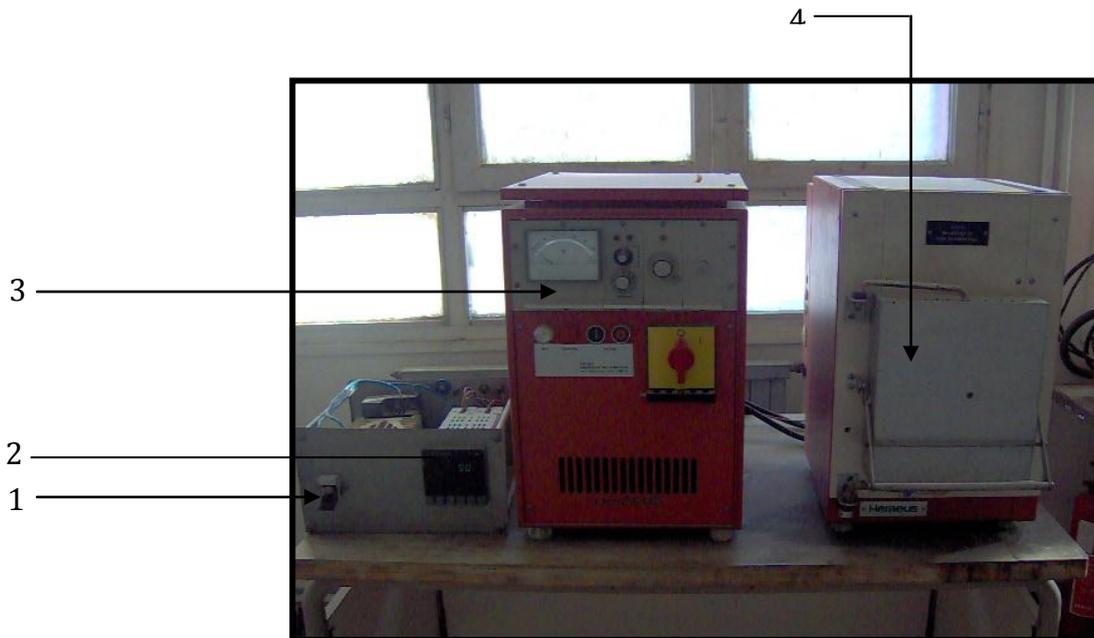


Figure IV.1 Le four à moufle utilisé

- 1 Interrupteur d'allumage.
- 2 Programmateur du cycle de traitement thermique choisi.
- 3 Transformateur.
- 4 Chambre de chauffage.

IV.1.1.3.1. Préparation du bain de galvanisation à zinc pur

Le bain de galvanisation est obtenu par la fusion du zinc pur. Ce dernier est introduit sous forme de petits morceaux dans un creuset en graphite qui est placé dans un four à moufle porté à 450°C. Pour des considérations précises, nous avons songé à préparer un autre bain de zinc auquel nous avons ajouté 0,2% Al.

IV.1.1.3.2. Préparation du bain de galvanisation à (99,8%Zn+0,2% Al)

Le bain est préparé dans les mêmes conditions que précédemment. Néanmoins, cette fois, nous avons considéré une autre température de 420°C pour la fusion de l'ensemble.

IV.1.1.4. Immersion des échantillons d'acier dans les bains de galvanisation

Après que les échantillons d'acier à galvaniser et les bains sont prêts, les échantillons sont immédiatement immergés dans les bains, à des temps de maintien différents (10mn, 20mn, 30mn). Le refroidissement des échantillons galvanisés est effectué à l'air libre.

IV.1.1.5. Refroidissement des échantillons galvanisés

Le refroidissement des échantillons galvanisés est effectué à l'air libre régnant dans le laboratoire.

IV.1.1.6. Polissage mécanique des échantillons galvanisés

Cette opération est réalisée au moyen d'une polisseuse mécanique de type PEDEMAX2, (figure IV.2) ayant un disque tournant à deux vitesses différentes 150 et 300 tr/mn. Elle consiste à rendre la surface à analyser plane et brillante et dénuée de toute rayure. Pour cela, on frotte l'échantillon sur des papiers abrasifs en carbure de silicium, de granulométries décroissantes (80, 120, 320, 800, 1000, 1200, 2400 et 4000), collés sur le disque d'une polisseuse. Pour réaliser cette condition il faut polir l'échantillon avec un papier dans un sens et dans le sens perpendiculaire avec le papier suivant, sous l'arrosage d'eau pour éviter l'échauffement. Cette opération dure environ 3 minutes par granulométrie. Le passage par tous ces papiers doit assurer un polissage miroir de la surface à analyser qui ne présente aucune rayure discernable à l'œil nu.

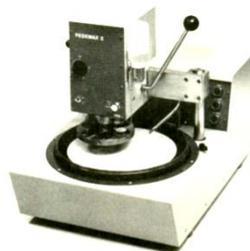


Figure IV.2. La polisseuse à disque.

IV.1.1.7. Polissage de finition

Le polissage mécanique est suivi d'un polissage de finition qui est destiné à améliorer l'état de la surface à analyser. Elle consiste à frotter la surface polie sur un feutre collé sur le disque tournant sur lequel on a versé un abrasif d'alumine en suspension, préparée à l'aide de 100g de poudre très fines d'alumine dans deux litres d'eau distillée dans un flacon. Les surfaces obtenues présentent les caractéristiques d'un miroir.

IV.1.1.8 Attaque chimique

Après le polissage de finition l'échantillon est lavé puis séché. Il est soumis ensuite à une attaque chimique, pendant quelques secondes pour faire disparaître l'éclat miroir mais sans trop noircir la surface à observer.

Le réactif utilisé dans notre cas est le nital 4%, préparé à partir de 4ml d'acide nitrique (HNO_3) dans 100ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Après l'attaque, les échantillons sont lavés à l'eau afin d'éliminer les impuretés puis séchés.

Cette étape est destinée à révéler les différentes phases ainsi les joints de grains et l'orientation des grains. Cela est montré dans la figure IV.3.

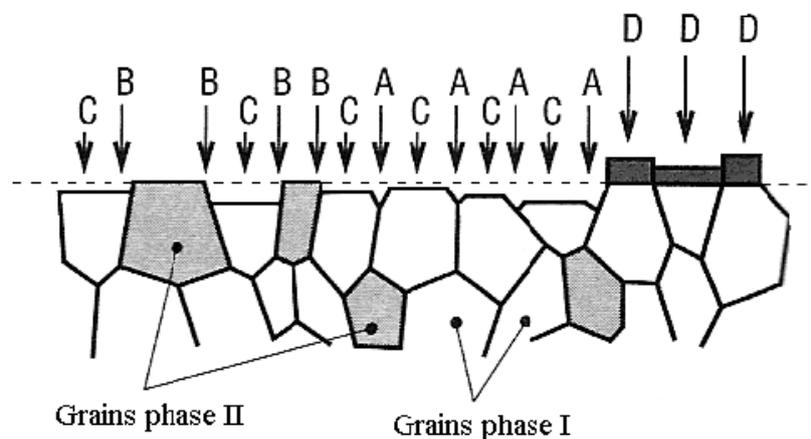


Figure IV.3. Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique [3].

A : dissolution des joints de grains d'une même phase.

B : dissolution des joints d'interphases.

C : dissolution de la surface 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.

IV.2 Techniques de caractérisation

Les échantillons obtenus sont caractérisés par plusieurs techniques. Les micrographies sont réalisées par la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage

(MEB). L'identification des phases formées est effectuée au moyen de diffractomètre à rayons X et la mesure de la microdureté des phases formées.

IV.2.1 Microscopie optique (M.O)

L'observation métallographique sur des surfaces polies et attaquées des échantillons galvanisés, a été réalisée au moyen d'un microscope optique de type Zeiss Axio plan. Il est constitué essentiellement d'un objectif qui donne de l'objet une première image réelle et agrandie par un oculaire qui donne une image définitive.

L'échantillon est porté par la platine qui se déplace dans les trois directions.

Les rayons lumineux sont concentrés par une lentille convergente diaphragmée sur la surface à analyser. Il est muni également de quatre objectifs avec grossissement allant de 50 à 1000 fois et d'un dispositif photographique solidaire du microscope. Ce dernier permet la prise des micrographies. La figure (IV.4) illustre le microscope optique utilisé dans ce travail.

- 1.1 Chambre photographique
- 1.2 Corps de base avec obturateur
- 1.3 Commande d'exposition
- 1.4 Photosenseur
- 1.5 Bague de serrage du corps de base
- 1.6 Oculaires
- 1.7 .Phototube binoculaire inclinée
- 1.8 Tirette de commutation :
 - observation
 - photographie et observation
- 1.9 Loupe additionnelle.

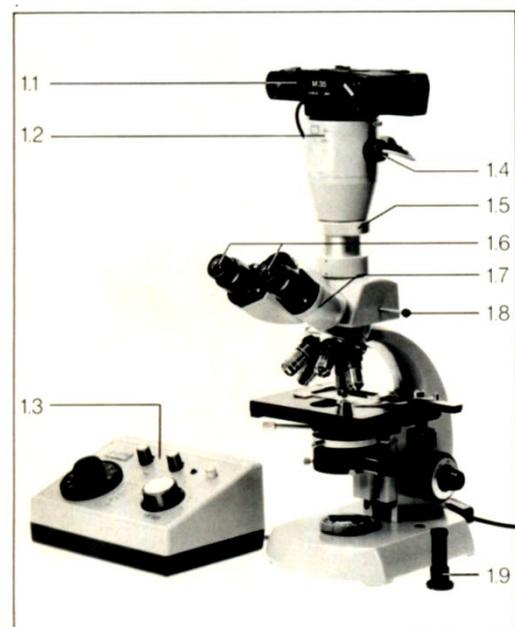


Figure IV.4. *Microscope optique*

IV.2.2. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Afin d'observer les échantillons polis à plus fort grossissement et de connaître qualitativement leurs compositions chimiques, un microscope électronique à balayage de marque ESEM Philips XL 30 à filament de W est utilisé. Le microscope de l'UMMTO est muni d'un système d'analyse X à dispersion en énergie EDS-X (Energy Dispersive Spectrometry of X-Rays). Les photos tirées de ces observations ainsi que les profils d'analyse étaient recueillis par ordinateur. La surface des échantillons est balayée par un faisceau d'électrons accélérés à une tension de 20KV, obtenu par chauffage d'un filament de tungstène. L'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon se traduit par l'émission d'électrons secondaires SE et rétrodiffusés BSE (Backscatterd Electrons). La détection de ces électrons est mise à profit pour obtenir des images réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon.

La méthodologie employée consiste à observer les échantillons en image d'électrons secondaires pour obtenir une bonne résolution. Elle permet donc d'obtenir la topographie de l'échantillon. L'observation des échantillons en mode rétrodiffusé permet de mieux visualiser les différentes phases et leurs contrastes chimiques. En effet, le contraste est dû à la différence de masses atomiques des éléments présents dans l'échantillon. Les atomes lourds renvoient plus d'électrons rétrodiffusés ; cela produit des zones claires sur la micrographie contrairement aux atomes légers s'y présentent en zones sombres.

L'analyse EDS-X permet une caractérisation chimique des différentes phases. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons, l'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L) caractéristiques des éléments constituants de l'échantillon. Ces rayons X vont permettre de réaliser une topographie de répartition des éléments sur les différentes phases. L'image obtenue est dite cartographie. Les éléments légers vont apparaître avec une couleur plus sombre. Elle permet aussi de mettre en évidence des gradients de concentration des éléments présents dans l'échantillon. La figure IV.5 montre le principe de fonctionnement d'un MEB.

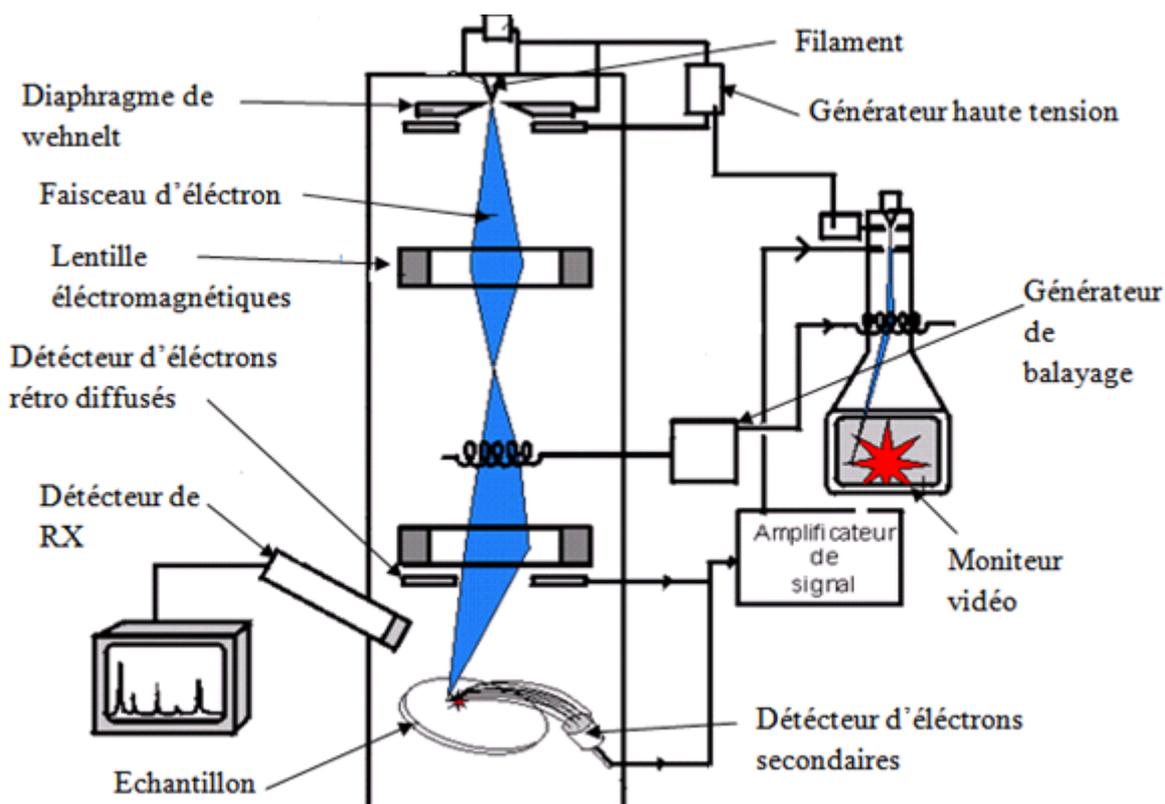


Figure IV.5 Schéma de principe de MEB.

IV.2.3 Diffraction des Rayons X (D.R.X)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline des produits. C'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires, des atomes constitutifs d'un réseau plus ou moins dense qui sont désignés par leurs indices (h, k, l). Les spectres de diffraction des rayons X, relatifs à nos échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER D8 ADVANCE (figure IV.6), muni d'un logiciel (EVA) pour traiter les spectres obtenus. Les rayons X diffractés sont produits par un tube à rayon X monochromatique, en utilisant une anticathode Cu K α de longueur d'onde de 1,54Å. La diffraction est effectuée sur un domaine angulaire 2θ allant de 30° à 100° avec un pas de $0,02^\circ$ par seconde



Figure IV.6. *Diffractomètre utilisé (Bruker D8)*

Le diagramme de diffraction est obtenu en faisant tourner l'échantillon placé au centre de Goniomètre (figure. IV.7), pour pouvoir balayer toute la surface à analyser.

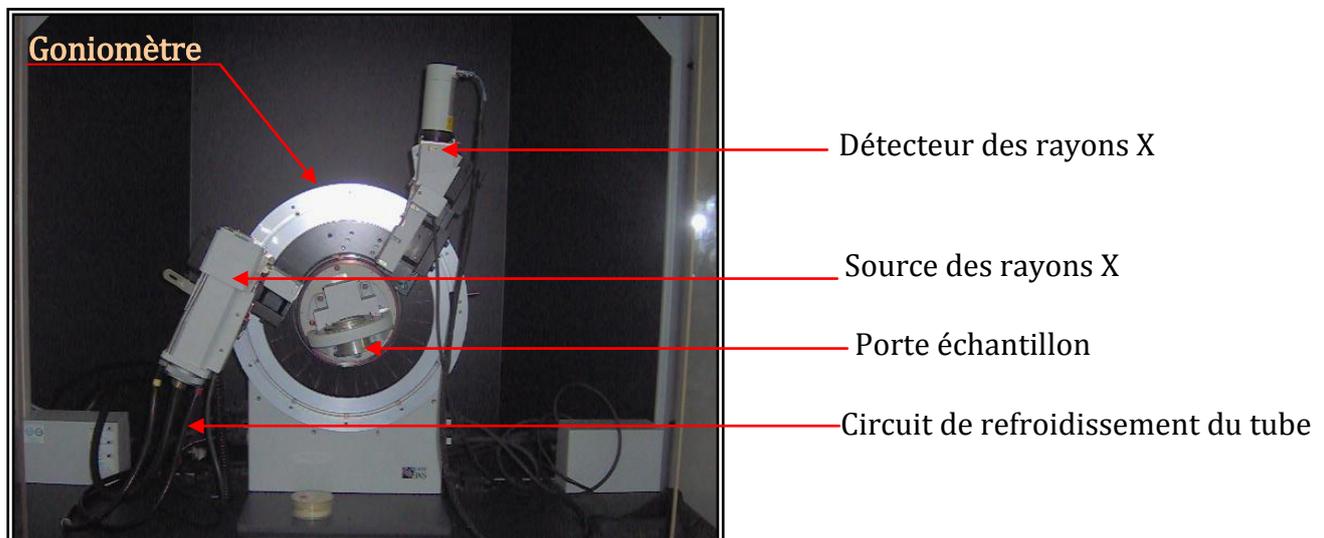


Figure IV.7 *Le goniomètre*

Le tube à rayon X est fixe, l'échantillon tourne d'un angle θ et le détecteur d'un angle 2θ . Le schéma de la figure. II.8 présente le principe de fonctionnement du goniomètre.

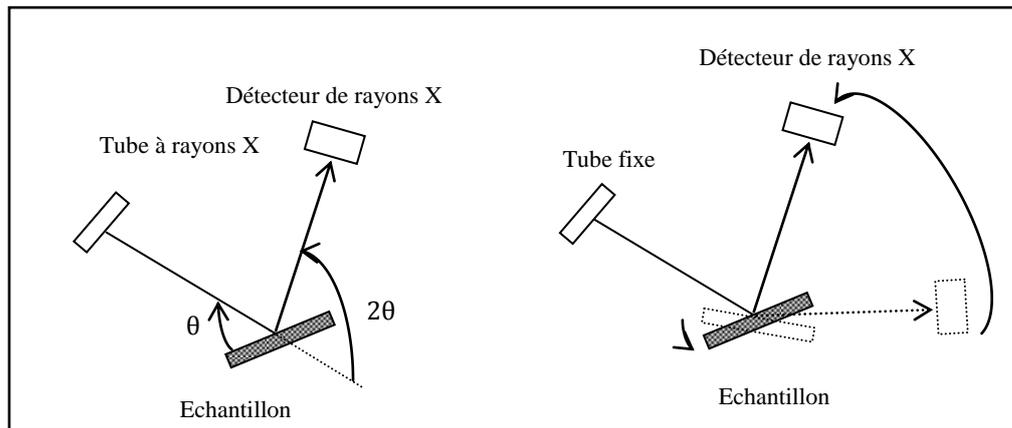


Figure IV.8 Principe de fonctionnement du goniomètre

Ce diagramme donne l'intensité des rayons diffractés, représentés par des pics en fonction des angles de diffraction 2θ . Chaque pic de diffraction correspond à une famille de plans cristallins parallèles, et leurs positions donnent la distance interréticulaire d_{hkl} selon la relation de BRAGG :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Où:}$$

λ est la longueur d'onde (Å)

θ est l'angle mesuré.

d_{hkl} est la distance interréticulaire (Å)

IV.2.4. Essai de microdureté :

La microdureté de différentes couches du revêtement formé a été déterminée à l'aide de mesures faites sur le microduremètre de type ZWICKROELL ZHV, sous une charge de 50g pendant 20 secondes. Les essais ont été effectués à l'aide d'un indenteur Vickers qui est un diamant taillé en forme de pyramide dont la base est carrée. La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (F) par la relation :

$$\mathbf{HV = 1,854F / d^2} \quad \text{Avec}$$

F : charge de test en (Kgf)

d : longueurs des diagonales (en mm)

Pour obtenir la meilleure précision possible lors des mesures de dureté, les empreintes ont été observées grâce au microscope optique. Les mesures effectuées sont affichées sur l'appareil et à l'aide d'un programme, on obtient la valeur de la microdureté correspondante.

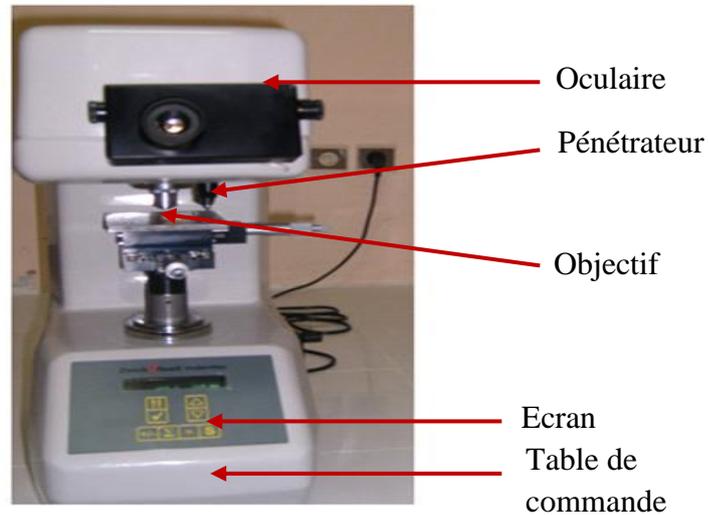


Fig. IV.9 *Microduromètre utilisé*

Conclusion Générale

La galvanisation à chaud des aciers est une méthode classique et qui demeure toujours pratiquée. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier les paramètres intervenant dans le processus de la galvanisation.

L'étude a été entreprise avec une multitude de techniques, allant de la préparation des échantillons à galvaniser à leurs caractérisations physico-chimiques et mécaniques. La préparation des échantillons est très importante, elle consiste à obtenir des états de surface aptes à être revêtus par le zinc en fusion. Pour cela, un protocole est suivi avec l'opération de dégraissage en premier lieu, suivi de décapage et enfin le fluxage ; opération indispensable afin d'éviter la ré-oxydation de l'acier. Les échantillons à galvaniser sont préparés puis ils sont immergés dans le bain de zinc avec une grande délicatesse. Les temps de maintien sont de 10, 20 et 30mn. Les échantillons retirés du bain présentent des surfaces recouvertes de zinc puis ils sont refroidis à l'air ambiant.

Avec les analyses physico-chimiques, la couche de revêtement renferme les phases classiques de la galvanisation, en l'occurrence les phases Zêta, Delta et Gamma. Dans la partie suivante, un autre bain de zinc auquel est additionné un ajout d'aluminium est mis au point. Cet ajout est envisagé afin de diminuer la formation de composés intermétalliques (Fe-Zn), donner un aspect brillant au revêtement et améliorer la ductilité de ce dernier. De plus, cet apport en aluminium permet de réduire l'oxydation des bains de galvanisation en formant une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) à la surface du bain.

Les échantillons galvanisés dans ce bain ont subi les mêmes analyses. Toutes les couches essentielles sont retrouvées.

L'ensemble des échantillons obtenus avec les divers paramètres sont soumis aux analyses par microscopie optique, diffraction de rayons X et microscopie électronique. De même ils sont caractérisés sur le plan mécanique en mesurant les valeurs de microdurété.

Il est constaté que nos échantillons sont revêtus de métal qui est une combinaison, surtout, de zinc et de fer suite aux réactions chimiques et l'interdiffusion entre ces deux éléments (Fe-Zn). Ce recouvrement est une couche constituée d'une série de phases et de composés intermétalliques.

L'analyse par diffraction des rayons X des aciers XC10, XC48 galvanisés dans le bain de zinc pur à 450°C révèle la formation des composées intermétalliques.

- Dans l'acier XC10 : trois phases sont identifiées ; Zêta-FeZn₁₅, Fe₁₁Zn₄₀, Fe₃Zn₁₀.
- Dans l'acier XC48 : trois phases sont mises en évidence dont les deux premiers sont analogues à celles de l'acier XC10 (Zêta-FeZn₁₅, Fe₁₁Zn₄₀), mais la troisième est différente.

Par contre, l'analyse par DRX des aciers galvanisés dans le bain à 99,8%Zn et 0,2%Al à 450°C révèle une autre phase différente de celle trouvée précédemment telle que FeZn₇.

Des résultats analogues ont été constatés dans le cas des aciers galvanisés dans le bain à 99,8% et 0,2%Al à 420°C à ceux des aciers galvanisés dans le même bain à la température de 450°C.

Des observations au MEB ont permis de mettre en évidence la présence de pores dans la couche intermétallique. La répartition des éléments d'alliages dans la couche formée a été révélée par des cartographies X. Cette répartition est confirmée par des analyses EDS-X ainsi que des profils de concentration de ces éléments obtenues par la microscopie électronique.

Le mécanisme de formation de pores par effet Kirkendall [31], [32] lors de la diffusion, peut être attribué à la différence de mobilité des atomes du fer et zinc ($D_{Zn} \gg D_{Fe}$).

Dans cette étude, les facteurs prépondérants dans la galvanisation à chaud sont principalement :

- La nuance d'acier a un effet important sur la microstructure et sur l'épaisseur de la couche de zinc déposée.
- La température et la composition du bain de zinc font varier la morphologie des différentes phases sur la couche de revêtement.
- Également le temps d'immersion n'est pas négligeable dans l'évolution de l'épaisseur de notre couche.

Les composés intermétalliques (Fe-Zn) présentent une dureté plus élevée par rapport à celle du zinc et de l'acier de base, ce qui assure une excellente résistance du revêtement de l'acier.

Lorsqu'un acier de base est immergé dans un bain de ce type, il se forme par réaction et diffusion à la surface du solide une couche constituée d'une suite de phases et de composés intermétalliques qui confèrent au revêtement une excellente protection contre la corrosion.

En perspective, on envisage ;

- ❖ Des essais d'oxydation à la température de 400°C par l'analyse thermogravimétrique d'un acier galvanisé.
- ❖ Zingage par shérardisation.

Références bibliographiques

- [1] G.BERANGER, G. HENRY, G. SANZ, « *Le livre de l'acier* ». Technique et Documentation, Lavoisier, 1994
- [2] C. CHAUSSIN, G. HILLY «Elaboration des métaux», tome II, DUNOD, 1984.
- [3] J.BARRALIS, GERARD MAEDER, Métallurgie,« Elaboration, Structure- Propriétés, Normalisation», AFNOR, NATHAN.
- [4] LIGMON, R. MAILLEBUAU « Métaux ferreux », Etude des Matériaux I, FASCICULES 9, 1983.
- [5] J.BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, «Métallurgie Générale», MASSON, Et C^{ie}, Editions, 1969.
- [6] B. LEFEVRE, thèse de doctorat, «*Corrosion des aciers revêtus de zinc dans les zones Confinées des carrossiers*», Métallurgie et Matériaux, Laboratoire de Physico-Chimie des Surface, ENSCP. Paris VI, 2004.
- [7] J-P. BAÏLON, J-M. DORLOT, « Des matériaux », École Polytechnique de Montréal, 3^e ÉDITION, 2000.
- [8] WILLIAM D. CALLISTER, JR, « Science et génie des matériaux », École d'ingénieurs, 5^e ÉDITION, 2001.
- [9] D. LANDOLT, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Traité des Matériaux, Polytechniques et universitaires romandes 1997.
- [10] JOSEPH F. BOSICH, «prévention de la corrosion», deuxième édition ,1977.
- [11] B. NORMAND, N. PÉBÈRE, C. RICHARD, M.WERY, «Prévention et lute contre la corrosion», Presses polytechniques et universitaires romands, 2004.
- [12] M. WERY «Dégraissage» , technique de l'ingénieur, M1450.
- [13] DANIELE QUANTIN, traitements de surface des métaux « Galvanisation à chaud », technique de l'ingénieur, M1534, 1-28.

- [14] M. COLOMBIE, Matériaux industriels, «Matériaux métalliques», DUNOD, PARIS, 2000.
- [15] BATICIM, «la préparation de surface », Galvan Consiel 1982.
- [16] BY JOHN W. KRZYWICKI, «Zinc Coatings: Steel's Corrosion Inhibitor» Multifaceted finish serves dual purpose in shielding steel substrates from atmospheric exposure while offering cathodic protection, October 2006.
- [17] J. FOCT, A. IOST, G.REUMONT, «Mechanical behaviour of zinc coating», The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, edited by A.R. Marder, 21-30, 1993.
- [18] S. PAN, F. YIN, M. ZHAO, YA LIU, Xuping Su «The zinc-rich corner of the 450°C isothermal section of the Zn–Al–Fe–Si quaternary system», Journal of Alloys and Compounds 470 600–605, 2009.
- [19] A.R. MARDER, «The metallurgy of zinc-coated steel», Progress in Materials Science 191-271, 2000.
- [20] P.J. GELLINGS, E.W. DE BREE, G. GIERMAN, « Synthesis and characterization of Homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds», Z.Metallkde, 70,312, 1979.
- [21] G. REUMONT, T. GLORANT, P. PERROT, J.FOCT, « Diagnostic d'un mécanisme de réaction solide- liquide par une réaction solide-vapeur. Application à la galvanisation des aciers » C.R.Acad. Sci. Paris, 319, II, 1299-1305, 1994.
- [22] J. FOCT, P.PERROT, G.REUMONT, « Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics», Scripta Met. Mat. 28, 1195-1200, 1993.
- [23] JINICHIRO NAKANO, DMITRI V. MALAKHOV, SHU YAMAGUCHI, GARY R. PURDY, «A full Thermodynamic optimization of the Zn–Fe–Al system within the 420–500 °C temperature range», Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 31 125–140, 2007.
- [24] T. KATO, K. NUNOME, K. KANEKO, H. SAKA, « Formation of the zeta at an interface Between an Fe substrate and a molten 0, 2 mass% Al-Zn during galvannealing » Acta Mater 48, 2257-2262, 2000.
- [25] N. Y. TANG, « Modeling of enrichment in galvanized coatings», Met Mater Trans, 26A, 1669, 1995.
- [26] C.E. JORDAN AND A.R. MARDER, « Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing» VOLUME 28A, 2683, December 1997.

- [27] C. E. JORDAN, A. R. MARDE, «Fe–Zn phase formation in interstitial-free steels hot-Dip galvanized at 450 °C», *Journal of materials science*, 32 5603-5610, 1997.
- [28] I. HERTVELDT, « Hot-dip galvanizing and galvannealing of Ti and Nb stabilized interstitial free high strength steels», universiteit of Gent, 2000.
- [29] C.E. JORDAN, R. ZUHR, and A.R. MARDER, « Effect of Phosphorous Surface Segregation on Iron-Zinc. Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing», *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, VOLUME 28A, 2695, DECEMBER 1997.
- [30] S. UEDA. O. TAGUCHI. Y. IJIMA. G. TAKAHASHI. K. YAMAGUCHI, «Growth kinetics of intermediate phase layers in an early stage of hot dip galvanizing at 450°C», *J Mater Sci* 43:5666–5668, 2008.
- [31] C.S. CHE*, J.T. LU, G. KONG, Q.Y. XU and J.H. CHEN, « INFLUENCE OF SILICON IN STEELS ON GALVANIZED COATINGS», *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* Vol. 19 No. 2 pp85-90 Apr. 2006.
- [32] Lu JINTANG *, CHE CHUNSHAN, KONG. G, XU. QIAOYU, CHEN JINHONG« Influence of silicon on the a-Fe/G interface of hot-dip galvanized steels», *Surface & Coatings Technology*, 200, 5277 – 5281, (2006).
- [33] L. CHEN, R. FOURMENTIN, and J.R. MC DERMID, « Morphology and Kinetics of Interfacial Layer Formation during Continuous Hot-Dip Galvanizing and Galvannealing» *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, DOI: 10.1007/s11661-008-9552-z, 2008.

