



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Thèse

Pour obtenir

Le diplôme de Doctorat en Physique

Option :

Physique des Couches Minces

Par

Oualid Fertas

Thème

Revêtement en zinc d'un acier doux

Soutenue le : 17 / 06 /2021

devant le jury:

Chala Abdelouahad
Boumerzoug Zakaria
Nessark Belkacem
Boucheur Merzoug

Président
Encadreur
Examineur
Examineur

Professeur à l'université de Biskra
Professeur à l'université de Biskra
Professeur à l'université de Sétif 1
Professeur à l'université de Constantine 1

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Introduction.....	02
I-1 Traitements de surface.....	02
I-1-1 Définition.....	02
I-1-2 Types de traitement de surface.....	02
I-1-3 Revêtement.....	02
I-1-3-1 Définition de revêtement.....	02
I-1-3-2 Types de revêtements.....	03
I-1-3-2-1 Revêtements inorganiques.....	04
I-1-3-2-2 Revêtements organiques.....	04
I-1-3-3 Revêtement métallique.....	05
I-1-3-3-1 Procédés de revêtement.....	05
I-1-3-3-2 Types de revêtements métalliques.....	07
I-1-3-3-2-1 Revêtement anodique.....	08
I-1-3-3-2-2 Revêtement cathodique.....	09
I-1-3-3-3 Techniques de revêtements métalliques.....	09
I-1-3-4 Revêtements de protection.....	10
I-1-3-4-1 Revêtement anti corrosion.....	10
I-1-3-4-2 Revêtements résistants aux hautes températures.....	10
I-1-3-4-3 Revêtements anti-usure.....	11
I-1-3-5 Revêtements fonctionnels.....	11
I-1-3-6 Industries utilisant des traitements de surface.....	11
I-2 Généralité sur la corrosion.....	13
I-2-1 Définition de corrosion.....	13
I-2-2 Modes de corrosion.....	13
I-2-2-1 Corrosion chimique.....	13

I-2-2-2 Corrosion électrochimique	14
I-2-2-3 Corrosion bactérienne	14
I-2-3 Classification des différentes formes de corrosion	14
I-2-3-1 Corrosion uniforme	14
I-2-3-2 Corrosion localisée.....	14
I-2-4 Facteurs de la corrosion.....	16
I-2-5 Différent types de protection.....	17
I-2-5-1 protections par barrière.....	17
I-2-5-2 La protection galvanique	18

Chapitre II : La galvanisation de l'acier

Introduction.....	24
II-1. La galvanisation	25
II-1-1 Définition	25
II-1-2 Les étapes de la galvanisation à chaud.....	26
II-1-3 Composition chimique du bain de zinc dans la galvanisation à chaud	27
II-1-4 Paramètres de la galvanisation	27
II-1-4-1 Composition du bain	27
II-1-4-2 Température du bain	28
II-1-4-3 Durée d'immersion	29
II-1-4-4 Vitesse d'immersion et d'émersion	29
II-1-4-4-1 Vitesse d'immersion	29
II-1-4-4-2 Vitesse d'émersion	30
II-1-4-5 Condition de refroidissement.....	31
II-1-4-6 Qualité de l'acier (substrat)	31
II-1-5 Couche de galvanisation	31
II-1-6 Types de la galvanisation à chaud	33
II-1-6-1 Galvanisation à chaud en continu	34
II-1-6-2 La galvanisation à chaud en discontinu	35
II-1-6-3 Galvanisation à chaud par centrifugation	36
II-1-7 Les avantages et les inconvénients de la galvanisation.....	37
II-2 Electrodéposition	37

II-2-1 Principe de l'électrodéposition	37
II-2-2 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	40
II-2-2-1 Nature du métal	40
II-2-2-2 Nature du substrat	41
II-2-2-3 Composition d'électrolyte.....	41
II-2-2-4 Influence de la température	41
II-2-2-5 Influence de la densité de courant	41
II-2-2-6 Influence d'agitation	41
II-2-2-7 Influence de pH de la solution	42
II-2-2-8 Influence des additifs organiques	42
II-3 Fissuration	43
II-3-1 Fissuration intergranulaire	43
II-3-2 Fissuration intragranulaire (clivage)	43
II-3-3 Préfissuration	44

Chapitre III : Méthodes et techniques de caractérisation

Introduction.....	47
III- 1 Procédés de revêtement par galvanisation de l'acier	47
III-1-1 Substrat utilisé	47
III-1-2 Galvanisation à chaud réalisée dans l'usine Trefissoud, El-Eulma, Sétif.....	47
III-1-3 Galvanisation par électrodéposition réalisée à l'université de Biskra	49
III-1-3-1 Procédé d'électrodéposition	49
III-1-3-2 Dispositif expérimental	49
III-1-3-2-1 Matériaux utilisés	49
III-1-3-2-2-Préparation de la surface.....	50
III-1-3-2-3 Electrodeposition de zinc	52
III -1-3-2-3-1 Bains électrolytiques	52
III-1-3-2-3-2 Montage de l'électrodéposition	53
III-2 Préparation métallographique des échantillons revêtus et leurs traitements	54

III-3 Techniques de caractérisation	55
III-3-1- Microscopie optique	55
III-3-2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	56
III-3-2-1 Principe du Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	56
III-3-2-2 MEB utilisé	58
III-3-3 Diffraction des rayons X	60
III-3-3-1 Principe de la diffraction des rayons X	60
III-3-3-2 Diffractomètre de RX utilisé	63
III-3-4 Tests de corrosion	63
III-3-4-1 Voltamétrie cyclique (VC)	63
III-3-4-1-1 Principe du VC	63
III-3-4-1-2 Avantages de la voltampérométrie	66
III-3-4-2 Courbes de polarisation	66
III-3-4-3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	67
III-3-4-4 Dispositifs expérimentaux	70
III-3-5 Mesure de microdureté Vickers	72

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Introduction.....	77
IV -1- Galvanisation à chaud	77
IV -1-1 Observation microstructurale	77
IV -1-1-1 Microstructure de l'acier	77
IV-1-1-2 Macrostructure de l'acier galvanisé à chaud	78
IV-1-1-3 Microstructure de l'acier galvanisé	78
IV-1-2 Diffraction des rayons X.....	82
IV-1-3 Mesure de dureté Vickers	84
IV-1-4 Effet de traitements thermiques à haute température sur le zinc déposé sur l'acier doux	85
IV-1-5 Test de corrosion	88

VI-1-5-1 Voltammétrie cyclique	88
VI-1-5-1 -1 Effet de temps.....	88
VI-1-5-1 -2 Effet de la température	91
VI-1-5-2 Les courbes de Tafel	91
VI-1-5-3 Etude d'impédance	95
VI-2 Galvanisation par électrodéposition	97
VI-2-1 Microstructures	98
VI-2-2 Diffraction de rayons X	100
VI-2-3 Mesure de dureté Vickers.....	102
VI-2-4 Test de corrosion.....	103
VI-2-4-1 Voltammétrie cyclique.....	103
VI-2-4-1 -1Effet de temps.....	103
VI-2-4-1 -2Effet de température.....	105
VI-2-4-2 Les courbes de Tafel	106
VI-2-4-3 Etude d'impédanc.....	108
VI-3 Comparaison des résultats des deux types de galvanisation.	112
Conclusion générale	116
Abstract	117

Liste de figures

Figure I-1-1 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge.....	07
Figure I-1-2 : (a) Classification de quelques dépôts usuels comparés aux aciers, (b) mécanisme de corrosion des revêtements anodiques, (c) mécanisme de corrosion des revêtements cathodiques.....	08
Figure I-2-1 : Schéma du mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu atmosphérique.....	13
Figure I-2-2 : Corrosion uniforme.....	14
Figure I-2-3 : Corrosion galvanique.....	15
Figure I-2-4 : Corrosion caverneuse.....	15
Figure I-2-5 : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium.....	16
Figure I-2-6 : Protection par effet barrière (a-b).....	18
Figure I-2-7 : Protection galvanique(c-d).....	19
Figure II-1 : Processus de galvanisation par immersion à chaud.....	27
Figure II-2 : Influence de la durée d'immersion dans un bain de 450 °C sur l'épaisseur du revêtement.....	29
Figure II-3 : Influence de la vitesse d'émergence sur la masse de revêtement déposée.....	30
Figure II-4 : Succession des composés intermétalliques en galvanisation à chaud.....	32
Figure II-5 : Diagramme des phases du système Fe-Zn.....	32
Figure II-6 : Classifications des types de la galvanisation à chaud.....	33
Figure II-7 : les étapes de la galvanisation à chaud continu.....	34
Figure II-8 : Fil d'acier galvanisé.....	35
Figure II-9 : Les applications de galvanisation à chaud discontinu.....	36
Figure II-10 : Les applications de galvanisation à centrifugation.....	36
Figure II-11 : représentation de la région interphase métal-électrolyte.....	38
Figure II-12 : Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition.....	39

Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental d'électrodéposition.....	40
Figure II-14 : Représentation du clivage.....	43
Figure III-1 : Processus de galvanisation à chaud d'un produit fini.....	48
Figure III- 2 : Montage d'électrodéposition de zinc.....	49
Figure III-3 : Polissage avec la perceuse à colonne.....	50
Figure III-4 : Montage de dégraissage électrochimique.....	51
Figure III-5 : Décapage chimique.....	52
Figure III-6 : Montage d'électrodéposition de Zinc.....	54
Figure III-7 : Microscope métallographique utilisé de la marque Vistavision.....	55
Figure III- 8 : Schéma de principe du MEB.....	56
Figure III-9 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon	58
Figure III-10 : MEB de type « JEOL, model JSM 6390LV».....	59
Figure III-11 : Mesure de l'épaisseur d'une couche de zinc à partir d'une image par MEB.....	60
Figure III-12 : Schéma représentent le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.....	61
Figure III-13 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	61
Figure III-14 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.....	62
Figure III-15 : Diffractomètre de rayons X de type Rigaku-miniflex600.....	63
Figure III-16 : Dispositif expérimental.....	64
Figure III-17 : Voltampérogramme cyclique.....	65
Figure III-18 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	66
Figure III-19 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.....	67
Figure III-20 : Montage de Cellule électrochimique.....	71
Figure III-21 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....	71

Figure III-22 : Essai de dureté Vickers.....	72
Figure III-23 : Microduromètre Vickers.....	73
Figure III-24 : Empreinte de microdureté Vickers obtenue sur la couche de zinc déposée à chaud sur l'acier doux.....	73
Figure IV-1 : Microstructure de l'acier doux avant la galvanisation (substrat).....	76
Figure IV-2 : Macrostructure de l'acier galvanisé à chaud.....	77
Figure IV-3 : Observations des coupes transversales par MEB de l'acier galvanisé: sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	79
Figure IV-4 : Observations des coupes transversales par MEB de l'acier galvanisé: sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	80
Figure IV-5 : Diffractogrammes de rayons X de l'acier galvanisé; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	82
Figure IV-6 : Diffractogrammes XRD de l'acier galvanisé; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	83
Figure IV-7 : EDX de la surface du zinc déposé.....	84
Figure IV-8 : Variation de la dureté de la couche de zinc déposée par galvanisation à chaud et traité à 200 et 400° C pendant 30 min, 1h, 4h et 20h.....	85
Figure IV-9 : Mode opératoire d'un traitement thermique.....	86
Figure IV-10 : Microstructures : a) l'acier galvanisé sans traitement thermique, puis traité 15 minutes à b) T=450 °C, c) T=650 °C, et (d;e) T=850 °C.....	87
Figure IV-11 : Voltampérogrammes cycliques correspondants à l'acier doux (a), et l'acier doux sur lequel est déposée une couche de zinc non traité (b), un dépôt de zinc sur l'acier non traité à 200 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre -1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.....	89
Figure IV-12 : Voltampérogrammes cycliques (premiers cycles) correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 400 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h	

(e), 20h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre -1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.....	90
Figure IV-13 : Exemple de l'effet de la température.....	91
Figure IV-14 : Les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%.....	92
Figure IV-15 : les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), et 20 h (f) et quia été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5 %.....	94
Figure IV -16 : Courbes d'impédance correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé et non traité (b), acier galvanisé et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, à intervalle de fréquence :100KHZ a 5mHZ.....	96
Figure IV-17 : Diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé et non traité (b), acier galvanisé et traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f), immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz.....	97
Figure IV-18 : Microstructures, (a): dépôt de zinc non traité. Dépôt de zinc traité à 200 ° C pendant (b): 30 min, (c) : 60 min, (d): 4h et (e) : 20 h.....	98
Figure IV-19 : Image MEB d'un revêtement de zinc obtenu en présence de CTAB (0,5 mmol/l, pour une densité de courant de 4 A/dm ²).....	99
Figure IV -20 : Image MEB de surfaces du zinc préparée par électrolyse.....	99
Figure IV-21 : Microstructures, (a): dépôt de zinc non traité. Dépôt de zinc traité à 400 ° C pendant (b) : 30 min, (c) : 60 min, (d) : 4h et (e): 20 h.....	100
Figure IV-22 : Diffractogrammes XRD de surface de zinc électrodéposé ; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	101
Figure IV-23 : Diffractogrammes de rayons X de la surface de zinc électrodéposée ; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).....	102

Figure IV- 24 : Variation de la dureté de la couche de zinc électro-déposée et traité à 200 et 400° C pendant 30 min, 60min, 4h et 20h.....	103
Figure IV -25 : Voltampérogrammes cycliques correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition et non traité (b), électodéposé et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5%, Voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre – 1,2 V à 1,3 V/ECS, et à une vitesse de balayage de 50 mV/S.....	104
Figure IV-26 : Voltampérogrammes cycliques (premiers cycles) correspondants à l'acier doux (a) acier revêtu par électrodéposition et non traité (b), électodéposé et traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5%, voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre – 1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.....	105
Figure IV-27 : Exemple de l'effet de la température.....	106
Figure IV-28 : Courbes de tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5%.....	107
Figure IV-29 : Courbes de tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5%.....	108
Figure IV-30 : Diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 30 min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5% sur une gamme de fréquences comprises entre 100 kHz et 5 mHz.....	110
Figure IV-31 : Diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400 °C pendant 30min (c), 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz.....	111

Liste de tableaux

Tableau I-1-1 : Exemples des principaux traitements de surface et de leurs utilisations.....	12
Tableau I-2-1 : Série galvanique des métaux et des alliages (électrode hydrogène)	18
Tableau II-1 : Composition chimique du zinc (d'après la norme NF A 55-101)	28
Tableau II-2 : Classification des aciers suivant leur teneur en silicium et en Phosphore	31
Tableau II-3 : Caractéristiques des différentes phases.....	33
Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier doux (faible teneur en carbone).....	47
Tableau III-2 : Les paramètres expérimentaux utilisés à dégraisser la surface de l'acier doux.....	51
Tableau III-3 : Composition chimique utilisée pour les dépôts électrolytiques.....	53
Tableau III-4 : Première série de traitements thermiques des échantillons galvanisés.....	55
Tableau III-5 : Deuxième série de traitements thermiques des échantillons galvanisés.....	55
Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres déduits des courbes de Tafel sur un acier galvanisé et traité à T=200 °C pendant plusieurs temps de recuit.....	92
Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un acier galvanisé non traité et traité à 400 °C pendant plusieurs temps de recuit.....	94
Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un revêtement de zinc non et traité à T=200 °C pendant plusieurs temps de recuit.....	108
Tableau VI-4 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un revêtu de zinc non et traité à T=400 °C pendant plusieurs temps de recuit.....	109

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Zakaria BOUMERZOUG, Professeur au Département de Génie Mécanique à l'Université Mohamed Khider, Biskra, d'avoir bien accepté d'assurer la direction de cette thèse, de l'avoir encadrée, surtout pour sa disponibilité et aussi pour ses orientations scientifiques.

Je remercie vivement Monsieur Chala Abdelouahad, Professeur à l'université de Biskra, d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance. Je le remercie aussi de m'avoir facilité l'accès au MEB existant dans son laboratoire de recherche LPCMA.

Je remercie monsieur Nessark Belkacem, Professeur à l'université de Sétif 1, d'avoir accepté de juger ma thèse et surtout son aide scientifique dans la réalisation des tests de corrosion dans son laboratoire de recherche LEM.

Je remercie également monsieur Boucheur Merzoug, Professeur à l'université de Constantine 1, d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Finalement, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents

Ma petite famille

Mes frères et sœurs

Introduction Générale

Introduction Générale

L'acier est un alliage métallique de fer et de carbone, qui a accompagné l'homme durant son évolution. L'acier est le métal le plus utilisé, notamment dans tous les domaines d'application. L'acier est un matériau très résistant aux chocs, à la déformation. Par contre, ils ont une mauvaise résistance à la corrosion. C'est pourquoi et pour certaines raisons, le revêtement de l'acier est une nécessité. Parmi les revêtements appliqués sur l'acier, on peut citer la galvanisation.

La galvanisation est un revêtement de l'acier par une couche de zinc pour le protéger contre la corrosion. On note qu'il existe deux principaux procédés de galvanisation et qui sont : la galvanisation à chaud et par électrodéposition.

L'objectif de ce travail de recherche est l'étude de la galvanisation à chaud et par électrodéposition sur un acier doux. La galvanisation à chaud a été réalisée à l'entreprise Tréfissoud d'El-Eulma, par contre pour la galvanisation par électrodéposition; elle a été réalisée au laboratoire de LMSM de l'université de Biskra.

Un autre objectif a été aussi réalisé durant cette étude est l'étude de l'effet du traitement thermique à différentes températures sur le comportement de la couche de zinc déposée. Cet objectif a été fixé au début de cette thèse, car on a remarqué qu'il y avait peu de travaux de recherche consacrés à l'effet des recuits sur la couche de zinc.

Les trois aspects de la métallurgie ont été étudiée; c'est à dire l'aspect microstructural; mécanique et chimique. L'aspect microstructural de la couche de zinc a été étudié par microscopie électronique à balayage au niveau du laboratoire LPCMA. Et complété par des analyses par diffraction des rayons X.

L'aspect mécanique est basé sur des mesures de microdureté. Et enfin; l'aspect chimique se résume dans l'étude de la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé et qui représente une partie non négligeable de cette thèse. Cette partie d'étude a été réalisée au laboratoire de LEM de l'université de Ferhat Abbas de Sétif.

Le manuscrit de la thèse est structuré de la manière suivante :

- Chapitre I : Traitement de surface de l'acier et généralités sur la corrosion. Dans ce chapitre, les plus importants procédés de traitements de surface ont été présentés avec une partie consacrée à des généralités sur la corrosion.

- Chapitre II : Revêtement de l'acier en zinc. Dans ce chapitre, il a été présenté les procédés de galvanisation à chaud et par électrodéposition.

- Chapitre III : Matériaux et Méthodes expérimentales. La première partie de ce chapitre a été consacrée aux deux méthodes de revêtement. Par contre la deuxième partie est réservée aux différentes techniques de caractérisation des échantillons préparés.

- Chapitre IV : Résultats et interprétation. Ce chapitre regroupe les différents résultats obtenus.

Des perspectives sont aussi proposées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I :

Traitements de

surface et généralités

sur la corrosion

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Introduction

Le premier chapitre présente les procédés des traitements de surface d'un côté et de l'autre des généralités sur la corrosion.

I-1 Traitements de surface

I-1-1 Définition

Les traitements de surface permettent de modifier les propriétés de la couche superficielle de l'acier. Les traitements de surface sont maintenant variés, et permettent de réduire le coût d'une pièce, lorsque l'on n'a pas besoin de propriétés à cœur. Par exemple, on peut utiliser un acier moins performant (réduction du coût matière) mais traité, ce qui permet aussi d'associer propriétés superficielles et propriétés à cœur, par exemple une surface dure (mais fragile) et un cœur ductile.

I-1-2 Types de traitement de surface

On note qu'il existe quatre principaux traitements de surface de l'acier :

Traitement mécanique : cela consiste à déformer la matière en surface, éventuellement à en enlever ;

Traitement de diffusion : cela consiste à faire pénétrer des atomes dans l'acier, donc à modifier la teneur en éléments d'alliage en surface ;

Traitements de conversion : cela consiste à former une couche par réaction chimique entre le fer et l'environnement (gaz, bain liquide) ;

Revêtements : cela consiste à déposer une autre couche de matériau sur l'acier.

I-1-3 Revêtement

I-1-3-1 Définition de revêtement

Un revêtement a pour but d'améliorer les propriétés de surface d'un objet. Par exemple, les revêtements peuvent servir pour préserver ou accroître l'apparence, l'adhésion, la

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

résistance à la corrosion, la mouillabilité ou ajuster les propriétés de surface de l'objet considéré face aux contraintes mécaniques et aux différents éléments de l'environnement extérieur (ultraviolets, eau, oxydation (corrosion), température, moisissures, etc.).

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 [1].

Le zinc a depuis très longtemps été utilisé comme revêtement anticorrosion pour des produits de différentes formes : tôles, feuillards, tubes, visserie, câbles.... La qualité d'un revêtement protecteur réside dans sa faculté à protéger et donc à allonger la durée de vie du métal qu'il recouvre. L'uniformité, l'épaisseur du revêtement ainsi que sa vitesse de dissolution conditionnent son efficacité à protéger le substrat.

On distingue deux grandes familles de procédés pour déposer du zinc sur un substrat ferreux :

- Les procédés à température ambiante, avec absence d'inter diffusion, comme par exemple la galvanoplastie (également appelée zingage électrolytique), la projection par « spray », les peintures...

- Les procédés à température élevée, au cours desquels interviennent des processus d'inter diffusion. La galvanisation à chaud et la sherardisation en sont des exemples répandus.

Chaque méthode confère aux revêtements des caractéristiques spécifiques qui se traduisent par des propriétés particulières. Par exemple l'électrodéposition permet un contrôle de l'épaisseur de dépôt relativement minutieux (de 4 à 14 microns en général) ainsi qu'une régularité de l'épaisseur. Cette uniformité de l'épaisseur peut s'expliquer en particulier par l'ajout éventuel d'additifs.

De plus, l'état de surface de la couche de zinc est de bien meilleure qualité que celui obtenu par galvanisation à chaud, avec entre autre des tailles de « grains » beaucoup plus fines (2 à 10 μm en électrodéposition contre une centaine de microns en galvanisation à chaud). Son caractère sacrificiel, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre ont fait du zinc le matériau le plus utilisé pour la protection de l'acier contre la corrosion [2].

I-1-3-2 Types de revêtements

Les revêtements trouvent une place importante dans la chimie et la parachimie grâce à leurs caractéristiques comme :

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

- * leur grande résistance à la corrosion ;
- * leur coût économique ;

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger [3].

D'une manière générale, une protection anti-corrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert un certain nombre de conditions à satisfaire :

- une bonne et durable adhérence du film au substrat
- l'absence de défauts débouchant
- une inertie chimique du dépôt dans le milieu considéré
- une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique néfaste au substrat [4].

Il existe principalement deux types de revêtements suivant leur composition :

I-1-3-2-1 Revêtements inorganiques

On note que les revêtements inorganiques non métalliques sont classés en deux types:

***Les couches de conversion**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir : l'anodisation, la phosphatation, et la sulfuration.

*** Les couches étrangères au substrat**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a : ceux qui sont plus nobles que le substrat, les émaux, les ciments, les céramiques réfractaires [5].

I-1-3-2-2 Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent aussi en trois familles :

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

- Les peintures et vernis.
- Les bitumes.
- Les revêtements polymériques.

Ces trois familles de revêtements organiques seront expliquées dans la partie suivante :

***Les peintures et vernis :**

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant.

***Les bitumes :**

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte.

***Les revêtements polymériques :**

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . On les applique par divers procédés: par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion. L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact [6].

I-1-3-3 Revêtement métallique

I-1-3-3-1 Procédés de revêtement

Les principaux procédés de revêtement peuvent être décomposés dans les grandes catégories suivantes :

Pour déposer des couches minces métalliques, nous disposons de quatre types de techniques [7] : mécaniques, physiques, chimiques et électrochimiques.

Ce paragraphe sera consacré à une brève analyse des techniques électrochimiques utilisables pour réaliser les revêtements métalliques.

Les techniques de dépôt d'un revêtement métallique par électrolyse ou galvanoplastie (électrodéposition) utilisent la réduction électrochimique du cation de ce métal mis sous

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

forme d'ion en solution suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/solution [8]. Elle dispose d'un nombre important de paramètres qu'on peut aisément contrôler, notamment, la composition chimique du bain, le potentiel, la densité de courant, le pH, la présence d'additifs, ...etc. Elle permet aussi de mieux comprendre les mécanismes de croissance et améliorer l'optimisation des dimensions des dépôts d'une façon contrôlée. Cette technique requiert cependant un substrat conducteur, comparativement à d'autres techniques où la nature du substrat n'est pas limitée. Actuellement, elle demeure la voie la plus utilisée pour fabriquer une large variété de dépôts sous forme de nanofils ou de nanotubes [9-10].

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, galvanostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus, etc.). L'électrodéposition d'un métal sur un substrat est un phénomène complexe composé d'une succession d'étape élémentaire en série, dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes :

a) Transfert de matière

Le transport des espèces électro-actives de l'électrolyte vers l'interface électrochimique est assuré par trois mécanismes distincts :

* **La diffusion** : il s'agit du mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, créé essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrolyte, l'interface électrochimique et le cœur du bain électrolytique. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro-active, à la cathode (dans le cas de la réduction par exemple).

* **La migration** : elle correspond aux mouvements des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique créé entre les électrodes.

* **La convection** : concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'influence d'une agitation mécanique ou thermique.

b) Transfert de charge

Généralement le transfert de charge est un processus se produisant plus précisément dans une zone appelée couramment double couche électrochimique. Il est considéré comme étant un phénomène complexe. Les ions subissent plusieurs interactions intermédiaires avant qu'ils réagissent. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter un tel processus. Selon la théorie de Lorenz [11], les ions contenus dans la double couche électrochimique se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

déchargent. L'autre théorie majoritairement retenue fut développée depuis les années 60 par Bockris [12,13]. Dans ce cas, l'ion solvaté vient s'adsorber à la surface et diffuse alors superficiellement sous la forme d'anion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se décharge.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus souvent en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La détermination de la vitesse globale de décharges est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires.

La figure I-1-1 montre les différentes étapes réactionnelles correspondantes au transfert de charge.

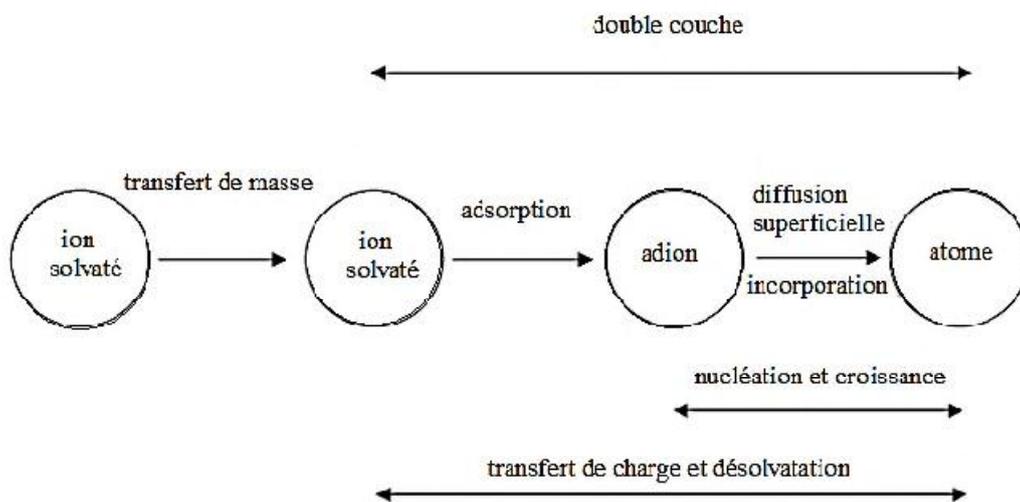


Figure I-1-1 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [14].

c) Cristallisation (formation de dépôt)

Cette étape concerne l'incorporation des atomes dans l'édifice cristallin, c'est-à-dire la fixation dans les sites de croissance d'une couche cristalline. La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux [15]. D'une part, les cristaux existant grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, ce qui permet de poursuivre la croissance cristalline du cristal initial (croissance). D'autre part, de nouveaux cristaux, sont formés, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation) [16].

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

I-1-3-3-2 Types de revêtements métalliques

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 anodiques, par contre les revêtements de nickel, chrome, titane sont cathodiques (Figure I-1-2: a).

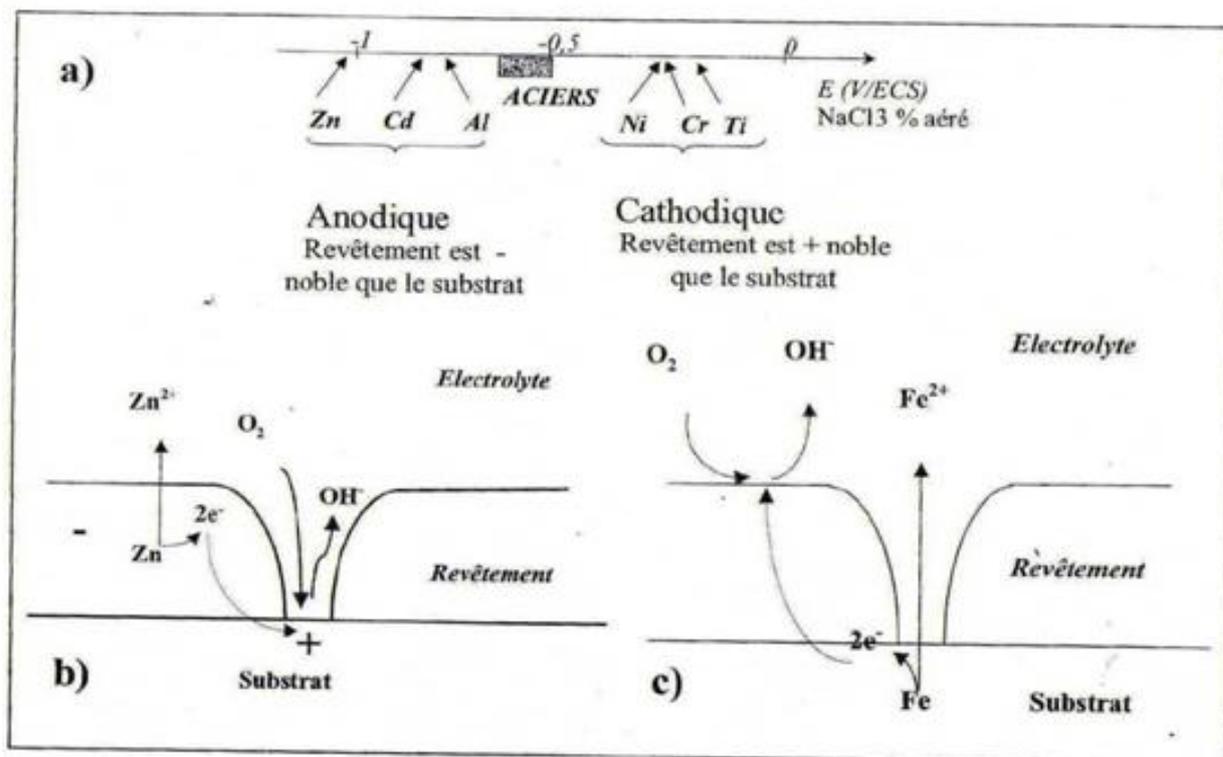


Figure I-1-2 : (a) Classification de quelques dépôts usuels comparés aux aciers, (b) mécanisme de corrosion des revêtements anodiques, (c) mécanisme de corrosion des revêtements cathodiques

[17].

D'une manière générale, on distingue deux types de revêtements métalliques :

I-1-3-3-2-1 Revêtement anodique

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué (Figure I-1-2.b). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement [18].

I-1-3-3-2-2 Revêtement cathodique

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier [19]. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [20].

Le fer constitue l'anode de la pile (Figure I-1-2.c). La moindre fissure dans le revêtement entraînera l'attaque du fer. Il est donc nécessaire que le revêtement soit parfaitement continu [21].

I-1-3-3-3 Techniques de revêtements métalliques

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe, nous citerons les méthodes les plus couramment employées.

- * Les dépôts électrolytiques,
- * Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques),
- * Les dépôts en phase vapeur,
- * Les dépôts par immersion,
- * Les dépôts par projection à chaud (shoopage),
- * L'anodisation,
- * La phosphatation,
- * La chromatation.

Les dépôts métalliques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer et parfois des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd,

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous couches [22].

I-1-3-4 Revêtements de protection

I-1-3-4-1 Revêtement anti corrosion

D'une manière générale, une protection anticorrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert que certaines conditions soient satisfaites :

- Une bonne et durable adhérence du film au substrat.
- L'absence de défauts débouchant à la surface.
- Une inertie chimique du dépôt dans le milieu considéré.
- Une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique néfaste au substrat [23].

En contraste avec les revêtements relativement poreux et oxydés classiquement fabriqués par projection thermique comme ceux de Mg, Zn, Al et de leurs alliages, les revêtements construits par projection à froid offrent une plus grande résistance à la corrosion et en conséquence ont une durée de vie en service plus longue en milieu industriel naturel corrosif. Les coûts de production d'une projection à froid sont comparables à ceux projection thermique à l'air. Il est également plus facile de déposer des revêtements de type cathodique tels que ceux de Ti [24], Al [25] et d'inox [26] pour protéger des surfaces en acier placées en environnement sévère. Le principal problème de ces revêtements de protection obtenus par projection à froid réside dans la façon de développer économiquement des équipements techniques industriels pour produire des revêtements sur des surfaces grandes et de formes complexes.

I-1-3-4-2 Revêtements résistants aux hautes températures

Les revêtements résistants aux hautes températures sont généralement constitués du matériau MCrAlY [27]. Ils sont utilisés comme revêtements de barrière thermique. Les revêtements de Cu-Cr [28] sont employés pour la protection contre l'oxydation sur les

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

structures en alliage. Les dépôts de Cu-Cr-Nb [29] sont adressés pour leur haute conductivité thermique et électrique comme protection dans les moteurs de fusée.

I-1-3-4-3 Revêtements anti-usure

Les revêtements anti-usure comprennent les cermets [30], composites à matrice métallique [31- 32] et les alliages anti-attribution (alliages Al ou de Zn ou de Bronze). Les plus prometteurs sont Al-12Si [33], Al-bronze, Ni-Cr-Al et de leurs composites avec des ajouts de polymère ou graphite car ils améliorent considérablement la résistance à l'usure de composants industriels. Les revêtements anti-usure fabriqués par projection thermique sont largement utilisés dans les moteurs des turbines à gaz.

I-1-3-5 Revêtements fonctionnels

Avec le développement de la projection à froid, de nombreux revêtements fonctionnels ont été étudiés parmi lesquels les revêtements amorphes [34], les biomatériaux et les matériaux composites [35], les couches intermétalliques [36], les revêtements nano structurés [37], les revêtements photo catalytiques de TiO₂ [30] ou encore les revêtements thermoplastiques [38].

Aujourd'hui, il est envisagé d'étendre le développement de cette technique à d'autres types de matériaux et pour d'autres applications.

I-1-3-6 Industries utilisant des traitements de surface

Le traitement de surface des métaux et des matières plastiques ne constitue pas en lui-même un secteur industriel vertical distinct. Les traitements de surface ne créent pas de produits ; ils modifient les propriétés de surface de composants ou de produits déjà existants pour une utilisation ultérieure. Les cartes de circuit imprimé pourraient être considérées comme des produits mais sont en réalité des composants fabriqués afin d'être utilisés dans d'autres produits, et sont réalisées au cours d'un nombre considérable de phases de fabrication interdépendantes. Le traitement de surface des métaux et des matières plastiques est donc en grande partie un service utilisé par de nombreux secteurs industriels (Tableau I-1-1), dont :

L'automobile, les boîtes de conserves, l'aérospatiale, l'imprimerie, les systèmes d'information, les appareils ménagers, le secteur des télécommunications, la joaillerie, la lunetterie et la décoration, l'industrie lourde, l'ameublement, la construction (bâtiment), l'habillement, la robinetterie, la monnaie, la quincaillerie, et le secteur médical.

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Tableau I-1-1 : Exemples des principaux traitements de surface et de leurs utilisations [39].

Type de traitement	Substrat	Exemple de pièces de fabrication	Effet obtenu
Zingage et passivation au chrome	Acier	Eléments de fixation (écrous, boulons, vis, clous, conception particulière, etc.) pour la construction, l'automobile, l'ameublement ; Composants de système de freinage automobile, composants de système de lavage de pare-brise ; Châssis et boîtiers d'appareils ménagers (télévision, chaîne HI-FI, appareils vidéo, machines à laver, réfrigérateurs).	<ul style="list-style-type: none"> • protection contre la corrosion • décoration
Chromage dur	Acier	Moteurs de grande puissance (marine, etc.) ; Roulement de laminoir (acier et métaux non ferreux). Rouleaux (pour papeteries) ; Composants de train d'atterrissage et de contrôle dans l'aérospatiale ; Equipement médical. Amortisseurs automobiles [157, ACEA, 2004].	<ul style="list-style-type: none"> • Caractère durable • Caractère anti-adhésif • Surface microlisse
Chromage	Bobine d'acier	Emballage de produits alimentaires, ménagers et commerciaux (boîtes métalliques)	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Décoration
Au nickel, dépôt autocatalytique (pour un chromage ultérieur)	Plastique, acier, aluminium, etc.	Eléments de salle de bains. Eléments de mobilier. Machines d'imprimerie et textiles ; Sellerie automobile [124, Allemagne, 2003].	<ul style="list-style-type: none"> • Décoration • Protection contre la corrosion
Au nickel, électrolytique	Acier	Pièces de monnaie (toutes les pièces de monnaie de l'UE) ; Eléments de fixation (vis, etc.). Sellerie automobile [157, ACEA, 2004].	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Décoration
Cuivrage et dépôt d'alliage de cuivre (laiton)	Acier	Pièces de monnaie (toutes les pièces de monnaie de l'UE) ; Eléments de fixation.	<ul style="list-style-type: none"> • Décoration
Cadmiage	Acier	Eléments de fixation de l'aérospatiale	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Anti-adhérence
Donure	Cuivre, cartes de circuit imprimé	Connecteurs et fils pour matériel de télécommunications et systèmes d'information	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Conductivité élevée
Dépôt de métaux précieux (or, argent, iridium, platine)	Acier, cuivre, laiton, alliages	Joierie, éléments de décoration (articles creuses), montures de lunette.	<ul style="list-style-type: none"> • Décoration • Protection contre la corrosion
Anodisation	Aluminium	Composants automobile [111, ACEA, 2003] ; Panneaux de fuselage et d'ailes dans l'aérospatiale ; Cadres de porte et de fenêtre, bardage. Emballage et biens de consommation	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Décoration (colorée ou non)
Anodisation dure	Aluminium	Surfaces d'appui des turbines de compresseur s pour les moteurs d'automobiles.	<ul style="list-style-type: none"> • Caractère durable, dureté accrue
Revêtement par traitement chimique, tel que la phosphatation, la chromatisation et autres [118, ESTAL, 2003]	Acier, aluminium et autres métaux	Ecrous, boulons, vis, tubes ; Pignons de moteurs, arbres à came, pistons, engrenage, soupapes ; Formage à froid de fils, de tubes, etc ; Emballage de produits alimentaires et ménagers. Carrosseries et panneaux automobile [111, ACEA, 2003] ; Appareils ménagers électriques, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Protection contre la corrosion • Caractère durable (lubrification des surfaces pour étirage ou formage à froid) • Permet de surmonter les irrégularités de surface • Caractère d'adhérence pour la peinture
Cartes de circuit imprimé (étamage et cuivrage, gravure, etc.)	Cuivre sur matières plastiques	Système de contrôle pour l'aérospatiale, produits automobile (gestion du moteur, freinage, etc.), télécommunications et systèmes d'information, articles ménagers.	<ul style="list-style-type: none"> • Systèmes de circuit

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

I-2 Généralité sur la corrosion

I-2-1 Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même [40].

Le mécanisme de cette corrosion, dans le cas de l'acier, peut être résumé par les réactions électrochimiques et le schéma de la figure I-2-1 :

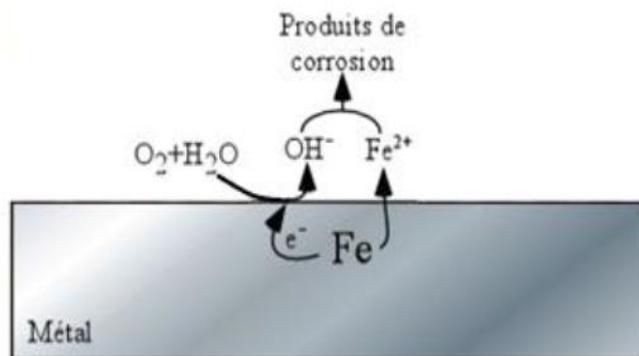
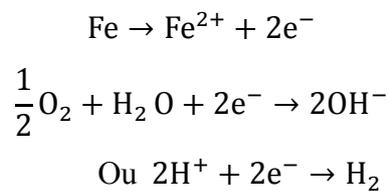


Figure I-2-1 : Schéma du mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu atmosphérique [41].

I-2-2 Modes de corrosion

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

On peut distinguer trois types de corrosion :

I-2-2-1 Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse (forme un dépôt solide plus ou moins protecteur) ou une phase liquide (extrêmement rares : exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium...).

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

I-2-2-2 Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [42].

I-2-2-3 Corrosion bactérienne

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [43].

I-2-3 Classification des différentes formes de corrosion

I-2-3-1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [44]. La figure I-2-2 illustre la corrosion uniforme de l'acier.

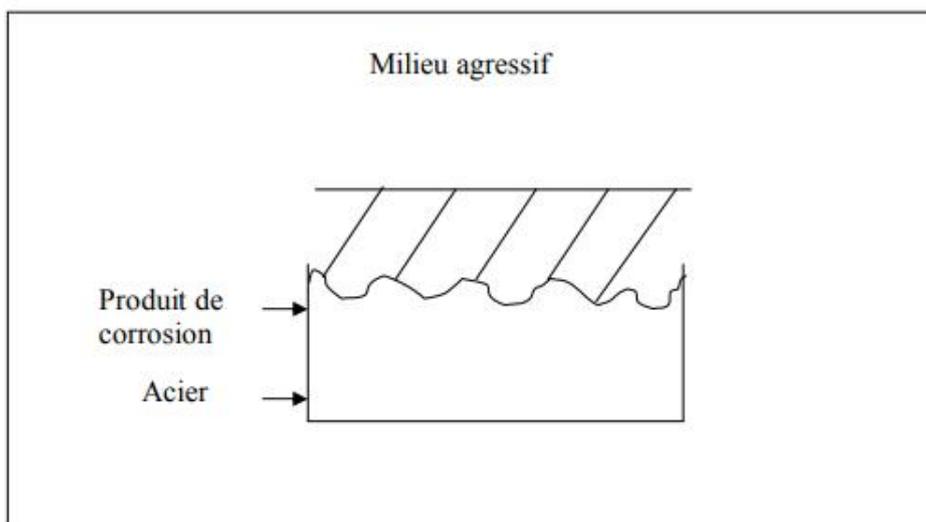


Figure I-2-2 : Corrosion uniforme [45].

I-2-3-2 Corrosion localisée

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications [46].

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant le type de l'inhomogénéité du système (métal/milieu agressif), nous pouvons subdiviser la corrosion localisée en huit types:

I-2-3-2-1 La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux (Fig.I-2-3). Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé [42].

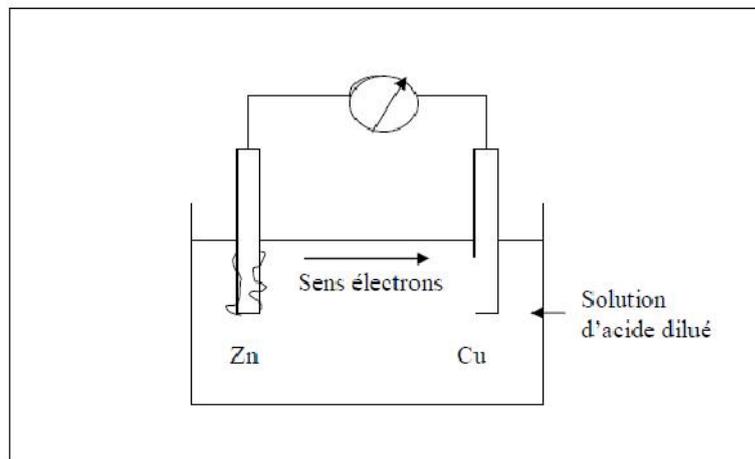


Figure I-2-3 : Corrosion galvanique [45].

I-2-3-2-2 La corrosion caverneuse

Qui est observée lorsqu'il y a une infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage. La figure I-2-4 illustre la corrosion caverneuse.

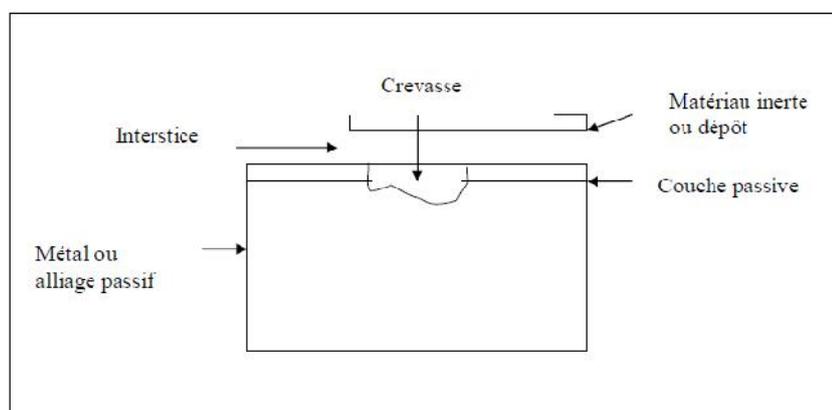


Figure I-2-4 : Corrosion caverneuse [45].

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

I-2-3-2-3 La corrosion par piqûres

C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion. La figure I-2-5 illustre la corrosion par piqures.

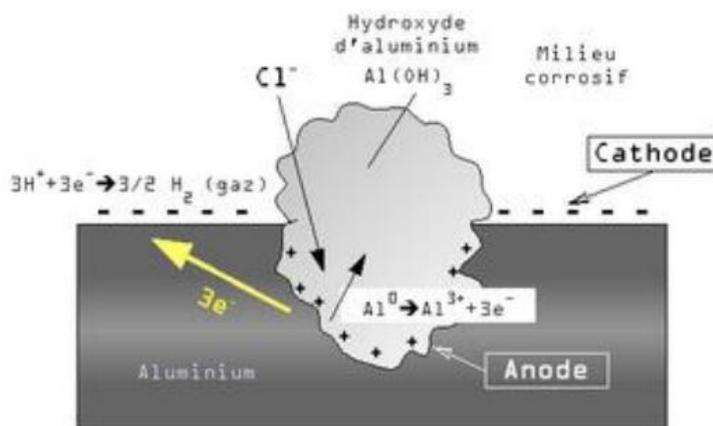


Figure I-2-5 : Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium [41].

I-2-3-2-4 La corrosion sélective

Est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

I-2-3-2-5 Corrosion intergranulaire (en anglais : intergranular corrosion)

Est une attaque préférentielle aux des joints de grains du métal. Souvent, il y a une précipitation au niveau des joints de grains.

I-2-3-2-6 La corrosion par érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

I-2-3-2-7 La corrosion sous contrainte

Est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

I-2-3-2-8 La corrosion par fatigue

Est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [42].

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

I-2-4 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs et qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

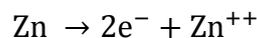
- facteurs définissant les modes d'attaque : tels que la concentration du réactif, la teneur en oxygène, le pH du milieu, les additions d'inhibiteurs, la température et la pression.
- facteurs métallurgiques : la composition de l'alliage, le procédé d'élaboration, les impuretés, les traitements thermiques, les traitements mécaniques et les additions protectrices.
- facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, les formes des pièces, les sollicitations mécaniques, l'emploi d'inhibiteurs et les procédés d'assemblage.
- facteurs dépendant du temps : le vieillissement, la tension mécaniques, la température et la modification des revêtements protecteurs [47].

I-2-5 Différent types de protection

I-2-5-1 Protections par barrière

La protection par barrière (Fig I-2-6) est sans doute la méthode la plus ancienne et la plus largement répandue pour lutter contre la corrosion. Le revêtement de zinc appliqué permet d'isoler physiquement l'acier de l'action corrodant de l'atmosphère. Mais la protection par barrière se fait également grâce aux produits de corrosion du zinc, qui forment à leur tour une couche protégeant le substrat en acier de la corrosion.

En effet le zinc possède la particularité de s'oxyder rapidement en présence d'agents oxydants et former ainsi des ions Zn^{++} .



Ces ions émis vont ensuite réagir avec les différents éléments présents dans l'atmosphère environnante pour former une série de produits de corrosion peu solubles et jouant un rôle protecteur.

Le zinc forme alors :

- avec l'oxygène, une fine couche d'oxyde de zinc, ZnO ;
- en présence d'humidité, un hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2$;
- avec le dioxyde de carbone, une couche de carbonate de zinc compact, $ZnCO_3$; de l'hydroxycarbonate, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

La formation de ces produits va avoir pour conséquence de diminuer la vitesse de corrosion du substrat, ce dernier n'étant plus en contact direct avec l'atmosphère. La vitesse de corrosion dépend alors de la vitesse de diffusion d'oxygène au travers des couches des produits de corrosion précédemment cités [47].

L'effet barrière offre une protection anti-corrosion dont la longévité est proportionnelle à l'épaisseur du revêtement en zinc. Les deux principales qualités demandées à ce type de protection sont une bonne adhésion au substrat en acier et une bonne résistance à l'abrasion.

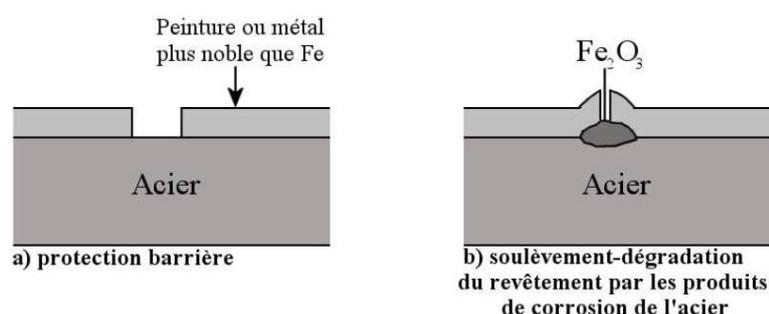


Figure I-2-6 : Protection par effet barrière (a-b).

I-2-5-2 La protection galvanique

Grace à son rôle sacrificiel, le zinc permet également une protection cathodique contre la corrosion (Fig I-2-7). Le principe de la protection cathodique est fondé sur l'apport d'un nouvel élément plus électronégatif que l'acier dans la série galvanique (TabI-2-1). L'acier va alors tenir le rôle de la cathode (gain d'électrons) et le zinc de l'anode (perte d'électrons). Le revêtement en zinc est donc oxydé préférentiellement par rapport au substrat en acier. Le zinc est appelé dans ces conditions l'anode sacrificielle.

Métaux anodiques (électronégative) -		
Elément	Couple	Potentiel (Volts)
Aluminium	Al^{3+}/Al	-1,60
Magnésium	Mn^{2+}/Mn	-1,18
Zinc	Zn^{2+}/Zn	-0,76
Chrome	Cr^{3+}/Cr	-0,74
Fer	Fe^{2+}/Fe	-0,4
Cadminum	Cd^{2+}/Cd	-0,44
Etain	Sn^{2+}/Sn	-0,14
Plomb	Pb^{2+}/Pb	-0,13
Cuivre	Cu^{2+}/Cu	0,345
Fer	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,76
Or	Au^{3+}/Au	1,45
Métaux cathodiques (électropositive) +		

Tableau I-II-1 : Série galvanique des métaux et des alliages (électrode hydrogène) [48].

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

Cette protection cathodique présente également l'avantage de lutter contre la corrosion, aux endroits où le revêtement de zinc a subi des dommages (fissures, entailles) ou présente des défauts de discontinuités. Ainsi la présence d'humidité à proximité d'une entaille dans le revêtement.

Permet la formation d'une pile, pour laquelle l'acier joue le rôle de la cathode et le zinc de l'anode. Le zinc est alors oxydé selon la cinétique de la réaction cathodique. Cette cinétique définira la durée de la protection galvanique. Différents produits de corrosion issus de l'oxydation de zinc peuvent se former suivant les conditions environnantes : oxydes, hydroxydes, hydrocarbonates. Ces produits auront dans un premier temps un effet « protecteur », mais mèneront à terme à une détérioration du revêtement (fig I-2-7-d).

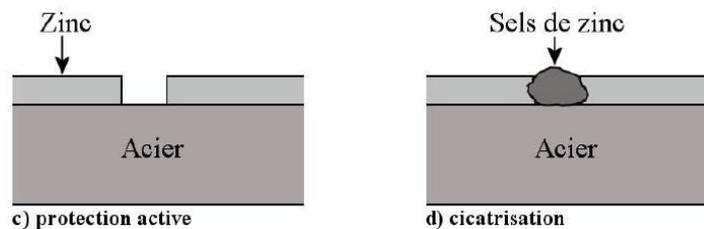


Figure I-2-7 : Protection galvanique(c-d) [47].

Références bibliographiques

- [1] S. Lynda, Mémoire de Magister ; « Etude des paramètres de revêtement des aciers à chaud par le zinc » ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; (2010) ; p=27.
- [2] L. Exbrayat, Thèse de Doctorat ; « Nouveaux revêtements nanocomposites Zn/CeO₂ : Elaboration / Caractérisation / Propriétés » ; Université La Rochelle ; (2014) ; p=17.
- [3] M. Sana , Mémoire de Magister ; « Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V » ; Université Mentouri-Constantine ; (2008) ; p=14.
- [4] S. D. Pech , Thèse de Doctorat ; « Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma » ; Ecole Doctorale Matériaux de Lyon ; (2006) ; p=70.
- [5] H. El Bakouri , Mémoire du Diplômé d'Etudes Supérieures Approfondies ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique » ; Université Mohammed Premier – Oujda ; (2000) ; p=6.
- [6] Cinquième partie ; « protection et lutte contre corrosion » ; p=99.
- [7] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi ; « Thin film materials technology – Sputtering of Compound Materials » ; William Andrew Publishing (2004).
- [8] R. C. Krutenat , « Metallic Coating (Survey) » ; Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons; New York 15 (1983) 241-274.
- [9] F. A. Lowenheim ; « Electroplating » ; McGraw Hill, New York (1978).
- [10] T. Brouri, Thèse de Doctorat ; « Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO » ; Université Paris-Est, France (2011).
- [11] M. Rommelfangen ; Thèse de Doctorat ; « Elaboration électrochimique et caractérisation ellipsométrique de matrices d'alumine. Application à l'électroformage de nanofils de Bi₂Te₃ » ; Université de Metz, France (2000).
- [12] W. Lorenz ; Z. Naturforsch, 9A (1954) 716.
- [13] J. Bockris, B. E. Conway ; « On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition » ; p= 340.
- [14] N. Madora , Mémoire de Magister ; « Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiolethiones et son sel dérivé dans le milieu H₂SO₄ » ; Université de Ouargla (2011).
- [15] J. Bockris, G. A. Razumney ; « Fundamental aspects of electrocrystallization » ; Plenum press, New York (1967) 27.
- [16] B. Trémillon , « Electrochimie analytique et réactions en solution » ; Ed. Masson, Tome 2, Paris, France (1993).
- [17] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M.Wery ; « Prévention et lute contre la corrosion » ; Presses Polytechniques et Universitaires Romands, 2004.
- [18] H. Bensabra , « Cours de corrosion et protection des métaux » ; Université de Jijel ; (2016) ; p=80.
- [19] B. Moufida, Memoire de Magister ; « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable » ; Université Ferhat Abbas – Sétif ; (2014) ; p=13.
- [20] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot ; « Métallurgie Générale » ; 1969.
- [21] S. Bensaada ; « Cours de corrosion » ; Livre en ligne.
- [22] Y. Adda, J.M. Dupouy , « Eléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications » ; Tome 6 (1991).

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

- [23] S.D. Pech , Thèse de Doctorat ; « Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma » ; L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ;(2006) p=70.
- [24] C.K.S. Moy, J. Cairney, G. Ranzi, M. Jahedi and S.P. Ringer ; « Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate, Surface and Coatings Technology » ; 2010, 204(23), p. 3739-3749.
- [25] H. Bu, M. Yandouzi, C. Lu and B. Jodoin ; « Post-heat Treatment Effects on Cold-Sprayed Aluminum Coatings on AZ91D Magnesium Substrates » ; Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(3), p. 731-739.
- [26] K. Spencer and M.X. Zhang , « Optimization of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions » ; Surface and Coatings Technology ; 2011 ; 205(21- 22) ; p= 5135-5140.
- [27] Y. Li, C.J. Li, Q. Zhang, G. J. Yang and C.X. Li ; « Influence of TGO Composition on the Thermal Shock Lifetime of Thermal Barrier Coatings with Cold-sprayed MCrAlY Bond Coat » ; Journal of Thermal Spray Technology ; 2010, 19(1); p= 168-177.
- [28] X.K. Wu, X.L. Zhou, H. Cui, X. Zheng and J.S. Zhang ; « Deposition Behavior and Characteristics of Cold-Sprayed Cu-Cr Composite Deposits, Journal of Thermal Spray Technology » ; 2012, 21(5); p= 792-799.
- [29] W.Y. Li, X.P. Guo, L. Dembinski, H.L. Liao and C. Coddet , « Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of cold sprayed Cu-4Cr-2Nb alloy coating » ; Transactions of Nonferrous Metals Society of China ; 2006 ; 16(S1), p= s203-s208.
- [30] G.J. Yang, C.J. Li, F. Han, W.Y. Li and A. Ohmori , « Low temperature deposition and characterization of TiO₂ photocatalytic film through cold spray » ; Applied Surface Science ; 2008 ; 254(13) ; p= 3979-3982.
- [31] K. Spencer, D.M. Fabijanic and M.X. Zhang ; « The influence of Al₂O₃ reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings » ; Surface and Coatings Technology ; 206(14) ; p= 3275-3282.
- [32] K. Spencer, D.M. Fabijanic and M.X. Zhang , « The use of Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys » ; Surface and Coatings Technology ; 2009 ; 204(3) ; p= 336-344.
- [33] W.Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao and C. Coddet ; « Deposition characteristics of Al₂Si alloy coating fabricated by cold spraying with relatively large powder particles » ; Applied Surface Science ; 2007; 253(17) ; p= 7124-7130.
- [34] L. Ajdelsztajn, E. Lavernia, B. Jodoin, P. Richer and E. Sansoucy ; « Cold gas dynamic spraying of iron-base amorphous alloy » ; Journal of Thermal Spray Technology ; 2006 ; 15(4) ; p= 495-500.
- [35]. H.R. Wang, W.Y. Li, L. Ma, J. Wang and Q. Wang ,« Corrosion behavior of cold sprayed titanium protective coating on 1Cr13 substrate in seawater » ; Surface and Coatings Technology ; 2007 ; 201(9-11) ; p= 5203-5206.
- [36] K. Spencer and M.X. Zhang ; « Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers » ; Scripta Materialia ; 2009 ; 61(1) ; p= 44-47.
- [37] H.J. Kim, C.H. Lee and S.Y. Hwang ; « Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition » ; Materials Science and Engineering: A ; 2005; 391(1-2) ; p= 243-248.
- [38] Y. Xu and I.M. Hutchings , « Cold spray deposition of thermoplastic powder » ; Surface and Coatings Technology ; 2006 ; 201(6) ; p= 3044-3050.
- [39] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles ; « Traitement de surface des métaux et matières plastiques » ; (2006) ; p=3.
- [40] E. Bardal, « corrosion and protection » ; (2004) ; Springer-Verlag London

Chapitre I : Traitements de surface et généralités sur la corrosion

- [41] T.T. Phan , Thèse de Doctorat ; « Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtement sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion » ; Université de Lille , (2015) ; p=9.
- [42] Canevas d'un Enseignement de La corrosion et de L'anticorrosion ; « Introduction a la corrosion électrochimique et a sa prévention » ; 2001 ; p= 18.
- [43] O. Benali , « Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre et d'aciers au carbone par des composés organiques soufrés en milieux acides » ; Université de Tlemcen ; (2007).
- [44] B. Grosgeat, P. Colon ; « La Corrosion » Société Francophone de Biomatériaux Dentaires; 2009-2010 .
- [45] M. Fontana ,« Corrosion Engineering » ; Mc Grawhill International Edition, New York ; (1987).
- [46] P. Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, « Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism » ; 207 th meeting of the Electrochemical Society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [47] R.D.Kane, S.Srinivasan; « Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production » ; CLI International, INC, Houston,TX,
- [48] R. Fourmentin , Thèse de Doctorat ; « Modélisation thermodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr A 460 °C et son impact sur les précédés de galvanisation » ; Université des Sciences et Technologies de Lille ; (2004) ; p=7-8.

Chapitre II :

La galvanisation de

l'acier

Chapitre II : La galvanisation de l'acier

Introduction

On compte généralement trois grandes familles de revêtements protecteurs pour les aciers :

* Les revêtements dits « barrières » qui séparent le substrat métallique de son environnement. Ces revêtements sont généralement non-métalliques et non conducteurs (ex. : revêtements en PVC, peintures, etc.).

* Les revêtements « nobles » constitués majoritairement d'un élément plus noble que le substrat. Le revêtement doit être exempt de porosité ouverte ou de défauts pour assurer une bonne protection. Ces défauts constituent des chemins privilégiés d'infiltration de l'électrolyte vers le substrat (ex : revêtements de chrome ou de nickel sur acier). Ce dernier se trouve en position d'anode avec un rapport de surface très défavorable induisant une dégradation rapide du substrat à travers les imperfections du revêtement.

* Enfin les revêtements « sacrificiels » sont constitués majoritairement d'un matériau moins noble que le substrat. Ces derniers se dégradent en protégeant le substrat contre la corrosion, comme par exemple les revêtements d'aluminium et/ou de zinc sur substrats aciers. L'état métallurgique (morphologie, microstructure, texture, etc...) conditionne la réactivité du revêtement et par conséquent la durée de protection.

Dans l'industrie du transport des hydrocarbures par canalisation ce type de protection passive n'est pas très souvent utilisé. On distingue en effet deux types de revêtement métallique et qui sont le revêtement métallique anodique et le revêtement métallique cathodique, suivant la place relative qu'occupe dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger. Ainsi dans le cas de l'acier (fer) les revêtements à base de zinc, d'aluminium sont des revêtements métalliques anodiques et ceux à base de plomb, de cuivre, d'étain, de nickel, d'or constituent des revêtements métalliques cathodiques.

II-1 La galvanisation

II-1-1 Définition

Le mot « galvanisation » est souvent employé à tort, l'effet galvanique pouvant s'appliquer aux autres applications du zinc, (shéardisation, zingage électrolytique...). L'ambiguïté sur le mot « galvanisation » a conduit à de nombreux problèmes d'interprétation, et la norme française interdit l'emploi du mot « galvanisé » lorsqu'il s'agit de pièces électrozinguées (le terme « galvanisation à chaud » est réservé exclusivement au recouvrement par « immersion dans un bain de zinc fondu ») [1].

Le processus de galvanisation existe depuis plus de 250 ans et constitue un pilier de l'industrie nord-américaine depuis les années 1890. La galvanisation est utilisée au sein de divers marchés afin d'offrir de l'acier doté d'une protection inégalée contre les ravages causés par la corrosion. Des clous aux glissières de sécurité et des câbles porteurs du pont de Brooklyn aux atténuateurs de bruit de la plateforme de lancement de la NASA, une gamme étendue de produits sidérurgiques bénéficient des propriétés de protection contre la corrosion offertes par la galvanisation.

L'utilisation de la galvanisation à chaud est en constante évolution et de nouveaux marchés émergent à tous les jours. Comme avec tous les matériaux et revêtements, il y a des applications qui se marient mieux avec d'autres types de finis. Dans le but de rencontrer les attentes et les demandes des différents marchés il est important d'être conscient des meilleures pratiques de conception pour l'acier galvanisé à chaud. Souvent aucun ou seulement de petits ajustements seront nécessaires pour la conception.

Ces efforts additionnels aussi petit soit-il peuvent éviter plusieurs maux de tête futur relié à l'utilisation de d'autre système de protection [2].

La galvanisation à chaud est un procédé de protection de l'acier contre la corrosion dans lequel l'acier est revêtu de zinc pour empêcher l'apparition de rouille. Le procédé consiste à tremper des composants en fer ou en acier nettoyés dans le zinc en fusion (habituellement à une température d'environ 450 °C). Une série de couches d'alliages du zinc et de fer se forme par réaction métallurgique entre le fer et le zinc créant une liaison chimique forte entre l'acier et le revêtement. La durée typique d'immersion est d'environ quatre ou cinq minutes, mais elle peut être plus longue pour les articles lourds ayant une forte inertie thermique ou lorsque le zinc doit pénétrer dans des cavités internes. Au moment du retrait du bain de galvanisation, une couche de zinc en fusion est déposée sur la couche d'alliage. En

refroidissement, cette dernière présente souvent l'aspect brillant associé aux produits galvanisés. En réalité, il n'y a pas de démarcation entre l'acier et le zinc, mais une transition progressive à travers une série de couches d'alliages qui assurent la liaison métallurgique. Les conditions dans l'usine de galvanisation, comme la température, l'humidité et la qualité de l'air, n'affectent pas la qualité du revêtement galvanisé [3].

Grâce à son bas coût de fabrication, ces bonnes propriétés mécaniques et thermiques, l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion, pour ces raisons, il est généralement protégé par de différents procédés, soit en modifiant sa composition (acier inoxydable), soit en le recouvrant d'un revêtement (peinture ou couche de galvanisation).

Les galvanisateurs ont ainsi cherché à améliorer le procédé de galvanisation tout en s'adaptant à l'évolution des aciers en ajoutant au bain de zinc de nouveaux éléments d'alliage, ou en modifiant le mode opératoire (temps d'immersion, traitement thermique en sortie du bain) [4].

II-1-2 Les étapes de la galvanisation à chaud

La galvanisation à chaud s'effectue selon les étapes suivantes (Fig. II-1)

1. Le dégraissage : sert à enlever les salissures et graisses qui empêcheraient la dissolution des oxydes de fer lors des opérations de décapage. Ce dégraissage peut être fait dans des bains de carbonates de sodium, de soude ou de dégraissant acide avec addition de détergents et de tensioactifs à 60°C-80°C.

2. Après le dégraissage, les composants sont lavés dans un bain d'eau (rinçage) afin d'éliminer la présence de solutions de dégraissage pour des étapes suivantes du processus.

3. Décapage à l'acide : cette étape élimine la rouille et la calamine. L'acide chlorhydrique inhibé est couramment utilisé. Cette étape est exécutée à température ambiante ou de solution d'acide sulfurique chauffée à 70 °C [5-6].

4. Les composants sont de nouveau lavés dans l'eau pour éliminer la présence de résidus d'acide par la suite.

5. L'acier est ensuite immergé dans un fondant afin d'assurer un bon contact entre le zinc et l'acier au cours du processus de galvanisation.

6. Les composants sont séchés dans un four ou dans un réchauffeur à l'air.

7. L'acier est immergé dans un bain de zinc fondu à une température comprise entre 440°C et 460 °C. A ces températures, le zinc réagit avec l'acier et forme un alliage zinc/fer adhérent de manière intégrale à la surface de l'acier.

8. Finalement, l'acier galvanisé est refroidi dans de l'eau ou à l'air.

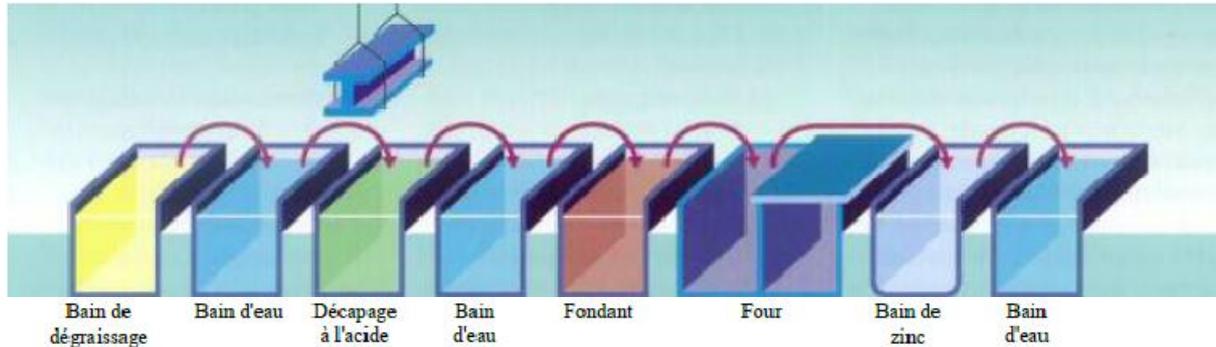


Figure II-1 : Processus de galvanisation par immersion à chaud [6].

II-1-3 Composition chimique du bain de zinc dans la galvanisation à chaud

Le bain de zinc est composé à plus de 99,95 % de zinc, mais on y ajoute également de l'étain en raison de sa faculté à favoriser la fluidité du zinc et de l'aluminium (0,01%) afin d'éviter l'oxydation superficielle du bain et de favoriser la brillance. On peut également y intégrer d'autres éléments afin de favoriser la réactivité fer-zinc (Nickel, Bismuth, plomb) [5].

II-1-4 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 :

II-1-4-1 Composition du bain

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 II.1.

Tableau II-1 : Composition chimique du zinc (d'après la norme NF A 55-101) [7].

Désignation des types normaux	Teneur minimale en zinc (% en masse)	Matières étrangères : teneur maximale(%)					
		Pb	Cd	Fe	Si	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).

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 ($< 0,2\mu\text{m}$) d'alliage Fe_2Al_5 , 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 (450 °C). 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).

II-1-4-2 Température du bain

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 420 °C à 480 °C.
- De 480 °C à 520 °C.

Les températures qui se situent entre 480 °C et 520 °C, 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

On note que la température utilisée dans l'industrie varie de 445 °C à 460 °C.

II-1-4-3 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 (450 °C).

L'épaisseur d'un acier galvanisé présente l'allure parabolique en fonction du temps comme il est montré dans la figure II.2.

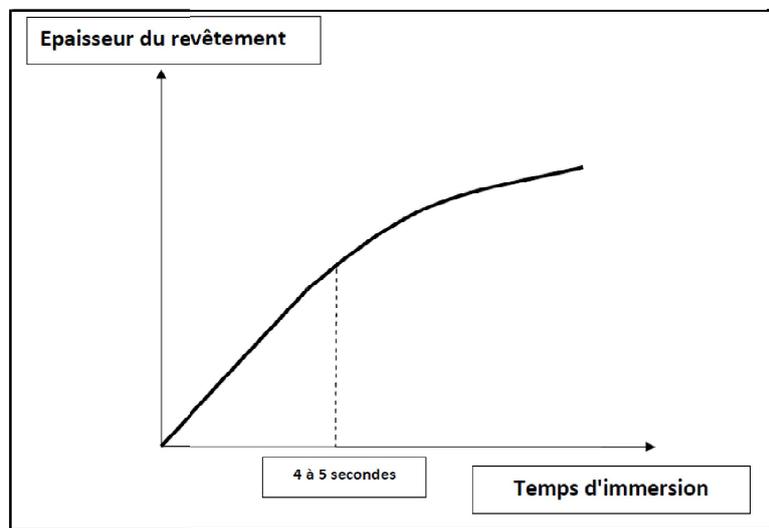


Figure II- 2 : Influence de la durée d'immersion dans un bain de 450 °C sur l'épaisseur du revêtement [8].

II-1-4-4 Vitesse d'immersion et d'émersion

II-1-4-4-1 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 y a risque de collage de sels, donc de défauts. En industrie, la vitesse d'immersion est de l'ordre de 2 à 3 m/min.

II-1-4-4-2 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 (Fig.II.3).

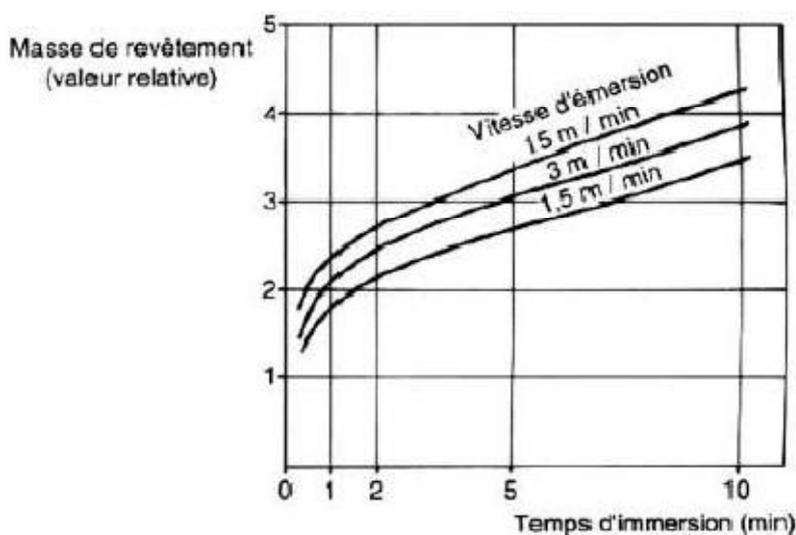


Figure II- 3 : Influence de la vitesse d'émersion sur la masse de revêtement déposée [7].

En pratique, les vitesses sont de l'ordre de 0,5 à 2 m/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.

II-1-4-5 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 [9].

II-1-4-6 Qualité de l'acier (substrat)

Le revêtement d'une pièce galvanisée à chaud (épaisseur, structure et aspect) varie principalement suivant la composition de l'acier. Sa teneur en silicium et en phosphore joue un rôle important sur sa réactivité vis-à-vis du zinc liquide. D'où l'importance de bien choisir l'acier que l'on va galvaniser. La norme NFA35-503(1994) définit trois classes d'acier aptes à la galvanisation, suivant la teneur de ces deux éléments (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Classification des aciers suivant leur teneur en silicium et en Phosphore [10].

Elément %	Classe I	Classe II	Classe III
Si	< 0.03	< 0.04	0.15 < Si < 0.25
Si+2.5P	< 0.090	< 0.110	< 0.325
P	-	-	<0.040

II-1-5 Couche de galvanisation

Le revêtement de galvanisation est alors composé d'une succession de couches de composés intermétalliques Fe-Zn (Tableau II.3) suivies d'une couche finale de zinc externe en sortie de bain par capillarité (Figure II.4).

L'épaisseur des sous-couches dépend de la composition du bain ainsi que du temps d'immersion. Un contrôle du refroidissement peut également permettre de maîtriser la formation des composés intermétalliques et donc des propriétés du revêtement de galvanisation. Le digramme de la figure II-5 donne des informations sur les composés intermétalliques qui peuvent se former entre le fer et le zinc.

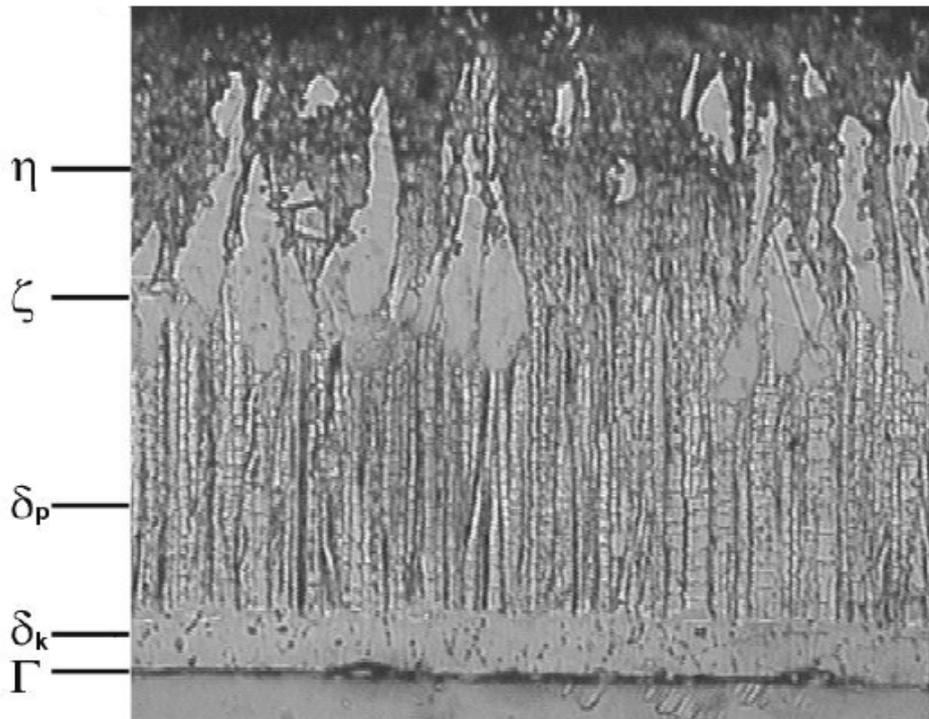


Figure II-4 : Succession des composés intermétalliques en galvanisation à chaud.

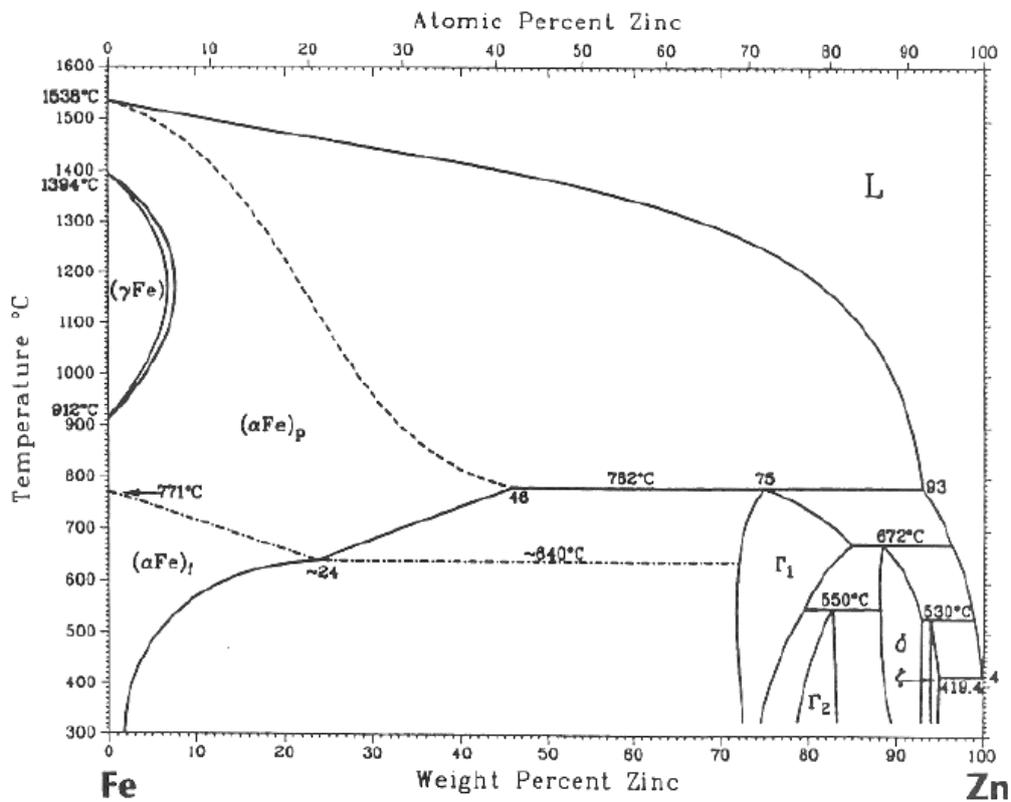


Figure II-5 : Diagramme des phases du système Fe-Zn.

Tableau II-3 : Caractéristiques des différentes phases [11].

Phase Fe-Zn	Symbole	Structure	Formule stoichiométrique	Fe (wt%) à 450 °C	Dureté (HV)
Fer	α	CC	Fe	95	150
Gamma	Γ_1	CC	Fe_3Zn_{10}	23.5-28	326-496
	Γ_2	CFC	Fe_5Zn_{21}	17-19.5	505
Delta	δ	Hexagonale	$FeZn_7$	7-12	340
Zêta	ζ	Monoclinique	$FeZn_{13}$	5-6	112
Eta	η	Hexagonal	Zn	<0.03	70

II-1-6 Types de la galvanisation à chaud

L'organigramme de la figure II-6 résume les trois techniques principales de galvanisation à chaud:

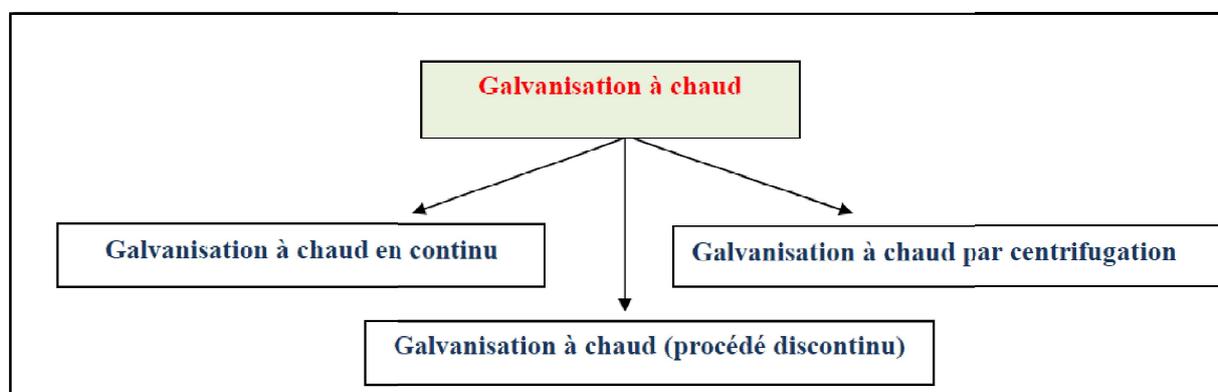


Figure II-6 : Classifications des types de la galvanisation à chaud.

II-1-6-1 Galvanisation à chaud en continu

Le dépôt de la couche de zinc peut également se faire en continu sur des lignes automatiques, on appelle alors ce procédé Sendzimir du nom de son inventeur Tadeusz Sendzimir. Le principe de dépôt est le même que pour la galvanisation par trempage.

Le trempage se fait en continu sur des lignes automatiques et les surfaces à traiter sont alors de géométrie simple (tôle, plaque, tube ou fil d'acier). Après trempage l'épaisseur de la couche de zinc est contrôlée et l'excédent de zinc peut être retiré par soufflage à haute pression. La figure II-7 montre les étapes de la galvanisation à chaud en continu.

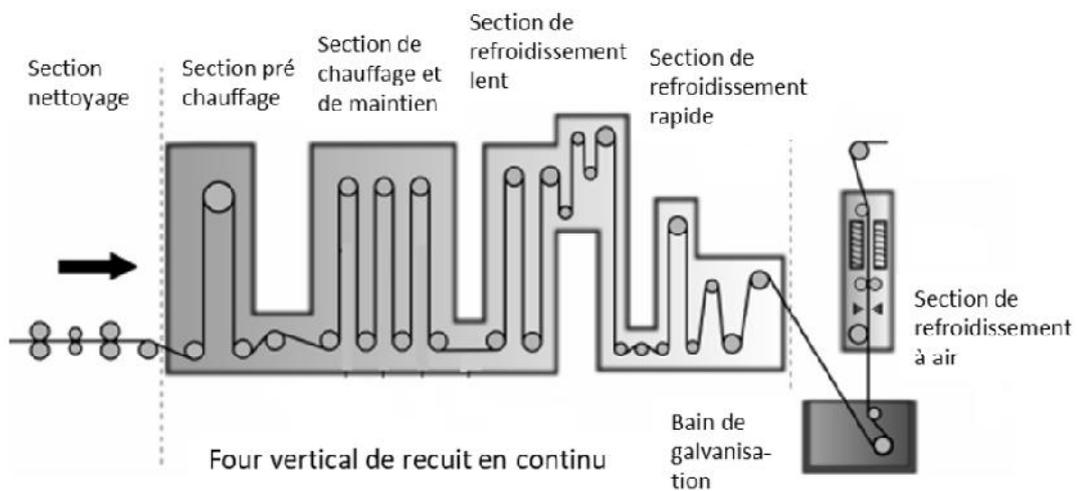


Figure II-7 : les étapes de la galvanisation à chaud continu [12].

On peut estimer la production annuelle mondiale d'acier galvanisé en continu à 70 Mt, à raison de 200 m de section traité par minute. La figure II-8 montre un rouleau d'un fil d'acier galvanisé.



Figure II-8 : Fil d'acier galvanisé [13].

Après ce procédé les éléments simples en acier galvanisé produits sont ensuite transformés par opérations de cisailage, grugeage et soudage entre autre, afin de former la pièce désirée, avec un nombre d'application croissant au fil des années. Le tableau II-4 présente des exemples des épaisseurs des couches de zinc obtenues sur différents produits en acier.

Type de section	Epaisseur du revêtement
Tôles	7 à 42 μm par face
Tubes	25 à 55 μm
Fils	4 à 40 μm

Tableau II-4 : Epaisseurs caractéristiques de revêtement de zinc par galvanisation en continu [5].

II-1-6-2 La galvanisation à chaud en discontinu

La galvanisation à chaud (procédé discontinu) est un procédé par immersion au cours duquel des produits finis sont immergés pendant un temps assez court dans un bain de zinc fondu à 445 - 465 °C. Des couches d'alliages zinc-fer, recouvertes d'une couche de zinc, se forment à la surface de l'acier. L'épaisseur de la couche totale est généralement comprise entre 50 et 150 μm . La masse de la couche de zinc varie de 350 à 1050 g/m^2 . En divisant la masse de la couche de zinc par 7, on obtient l'épaisseur moyenne de la couche de zinc en micromètres. La figure II-9 montre des tubes galvanisés à chaud discontinu.



Figure II-9 : Les applications de galvanisation à chaud discontinu.

II-1-6-3 Galvanisation à chaud par centrifugation

La galvanisation par centrifugation est également un processus de galvanisation à chaud. Seules les pièces plus petites comme les boulons, tiges filetées, plaques d'ébauche, etc., peuvent être galvanisées à chaud de cette manière (Fig. II-10).

Après avoir été prétraitées, les pièces sont galvanisées dans des paniers. Ces paniers sont placés dans une centrifuge en sortie du bain de zinc. Cette centrifuge essore le zinc qui n'a pas réagi. La couche de zinc obtenue est donc un peu plus fine que dans le cas du procédé discontinu de galvanisation à chaud.

La galvanisation dite à haute température n'a pas été normalisée séparément mais elle est utilisée dans la pratique. La température du bain de zinc est alors comprise entre 530 – 560°C. La structure des couches d'alliages est différente et les couches sont généralement plus minces. Cette méthode est généralement utilisée dans la galvanisation par centrifugation mais aussi parfois pour des éléments de construction plus gros.

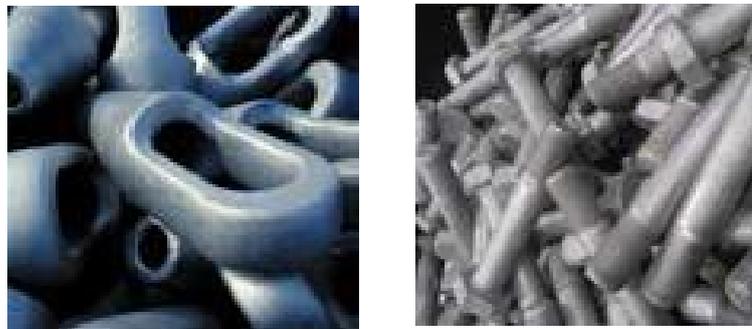


Figure II-10: Les applications de galvanisation à centrifugation [14].

II-1-7 Les avantages et les inconvénients de la galvanisation

Nous pouvons citer les plus importantes avantages de la galvanisation:

- Prix bas
- Durée de vie très longue
- Peu de défauts
- Bonne qualité générale
- Bonne protection
- Facile à inspecter

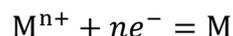
Par contre les inconvénients de la galvanisation sont:

- Equipements lourds (bains de zinc)
- Couleur grisâtre
- Taille limitée des objets à traiter
- Sensibilité à la température [15].

II-2 Electrodeposition

II-2-1 Principe de l'électrodeposition

Le but de l'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

Où

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K-1.mol-1),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu [16].

L'électrodéposition est définie comme étant la production de dépôts métalliques sur des substrats sous l'action d'un courant électrique.

Le principe du dépôt électrolytique est le suivant: lorsque deux électrodes sont plongées dans une solution de sels simples ou complexes acides ou basiques, et quand elles sont connectées aux pôles d'une source de courant, le courant passe à travers la solution. Des réactions se produisent aux électrodes métalliques (réactions d'oxydoréduction).

La région interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases, solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la figure II-11.

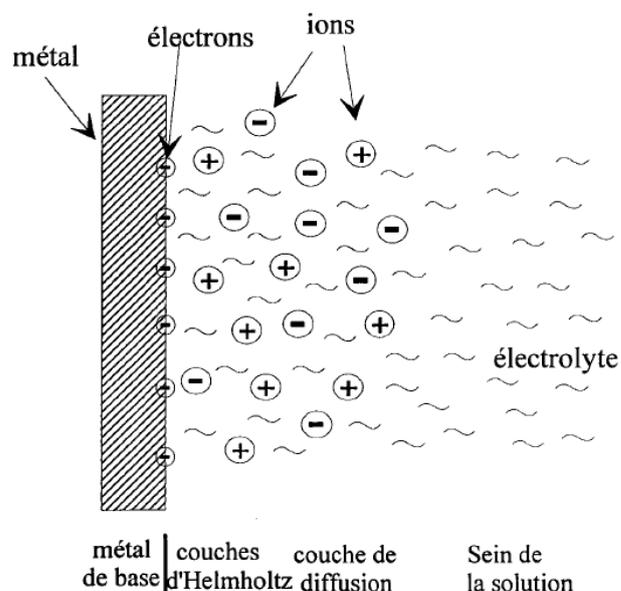


Figure II- 11: représentation de la région interphase métal-électrolyte.

Le procédé d'électrodéposition peut se décomposer en plusieurs étapes, et qui sont illustrées dans la figure II-12.

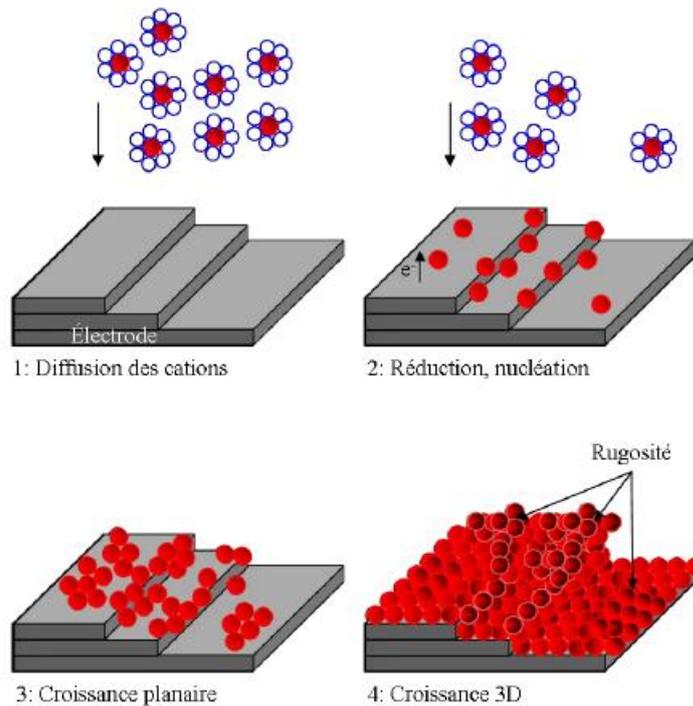


Figure II-12 : Schéma des principales étapes du procédé d'électrodéposition [17].

On note que l'électrodéposition a pour but de conférer au métal certaines propriétés de la surface dont:

- la résistance à la corrosion
- la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement
- l'aspect de surface: brillant ou mat, lisse ou rugueux, poreux

Le type de dépôt dépend des caractéristiques structurales de celui-ci (orientation et effrangement des cristaux), de ses rapports avec le support métallique et des conditions particulières d'électrolyse (densité de courant, concentration de l'électrolyte, agitation, température. . .) [18].

La figure II-13 présente la procédure expérimentale pour un dépôt par électrodéposition dans un laboratoire de recherche.

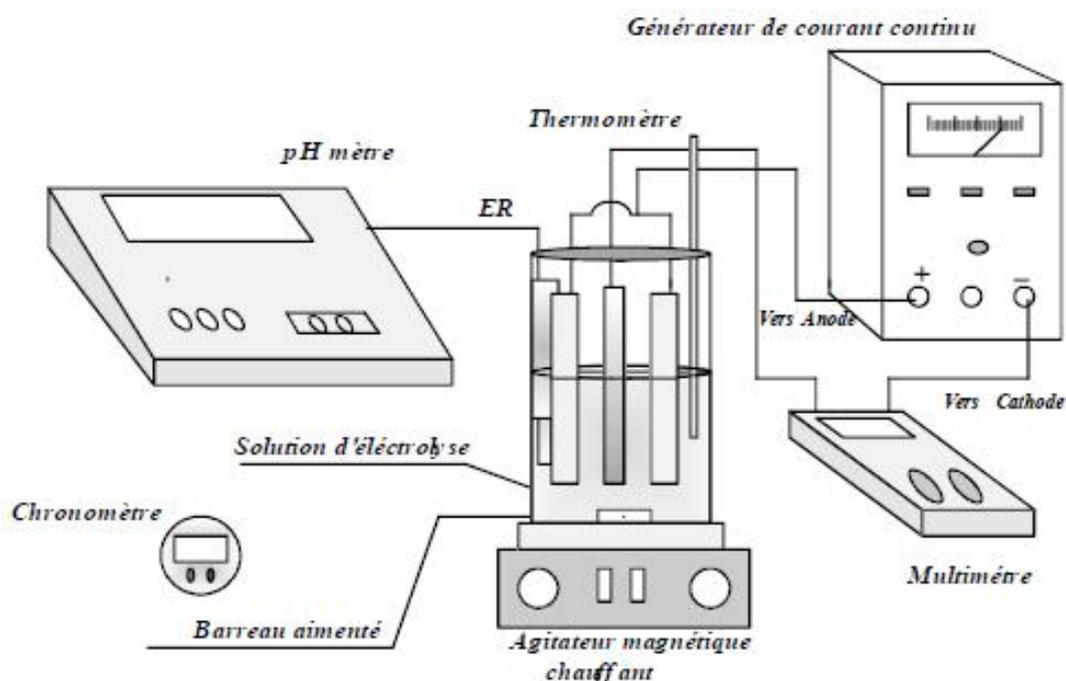


Figure II-13 : Schéma du dispositif expérimental d'électrodéposition [19].

II-2-2 Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et de la nature du substrat à déposer.

II-2-2-1 Nature du métal à déposer

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse.

Andropov classe les métaux en trois groupes suivant la structure, leur attitude à donner des dépôts plus ou moins fins.

- Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevées donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.
- Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts :

Cu, Zn, Cd.

- Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni.

II-2-2-2 Nature du substrat

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère [20].

II-2-2-3 Composition d'électrolyte

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électro-actives, l'existence de complexes, la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

II-2-2-4 Influence de la température

L'élévation de la température produit deux effets opposés sur la structure du dépôt. Elle entraîne un accroissement de la vitesse de diffusion, s'opposant à l'épuisement de la couche de diffusion favorisant ainsi une structure à grains fins, et une diminution de la surtension, donc de la polarisation cathodique. Or, les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée. C'est donc un dépôt à gros grains qui aurait tendance à se former aux températures élevées (en général, aux températures moyennes, c'est la première action qui l'emporte, alors qu'aux températures élevées, la seconde prédomine).

II-2-2-5 Influence de la densité de courant

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs, la polarisation cathodique augmente, et de ce fait les grains cristallins du dépôt sont plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur (valeur du courant limite, pour le cuivre cette valeur est égale à 8A/dm^2) la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent à la cathode [18].

II-2-2-6 Influence d'agitation

Ce facteur favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution; elle permet, au niveau des électrodes, l'influence de la diffusion et aussi, dans la plupart des cas, d'accroître les densités de courant; son action est donc de ce point de vue similaire à celle de la température. Entre autre, elle provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forme, éventuellement, en cours d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres. On distingue deux modes d'agitation :

- Agitation des pièces: la barre cathodique possède un mouvement de va et vient
- Agitation de l'électrolyte.

II-2-2-7 Influence de pH de la solution

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue [20].

Aux valeurs basses de pH la structure est plus fine. Elle s'explique par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit. Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts. La formation de gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes [21].

II-2-2-8 Influence des additifs organiques

En galvanoplastie, les ajouts inorganiques sont utilisés dans le but de changer les conditions d'électrocristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux.

Ces substances peuvent être:

- Anions ou cations inorganiques.
- Oxydes et hydroxydes.
- Cations organiques (amine).
- Anions organiques (acide sulfurique).
- Molécules organiques neutres ayant un grand dépôt [20].

II-3 Fissuration

Il existe deux modes de fissuration distincts : la fissuration intergranulaire et la fissuration intragranulaire, appelée aussi clivage. Le premier mode à s'activer sous de faibles contraintes est la fissuration intergranulaire, mode le plus fréquent.

II-3-1 Fissuration intergranulaire

Les fissures intergranulaires peuvent être d'origine thermique comme c'est le cas pour certains revêtements de zinc. Elles se créent pendant le refroidissement dès la sortie du bain de galvanisation.

En effet, comme le zinc et l'acier n'ont pas le même coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha = 60.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α -polycristal = $26.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le zinc, et $\alpha = 12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'acier) le refroidissement générera des contraintes internes liées à la contraction lors de la solidification et du refroidissement du revêtement. De plus la limite élastique du zinc (70Mpa) étant bien inférieure à celle d'un acier doux (200 Mpa), et le zinc accommodera en premier les contraintes résiduelles et sera donc le siège de fissures intergranulaires.

II-3-2 Fissuration intragranulaire (clivage)

Le clivage (Figure II-14) est un mode de rupture qui apparaît sous certaines sollicitations dans les alliages hexagonaux. Dans le zinc, la rupture la plus facile à activer est le clivage suivant les plans cristallographiques (001) en raison du rapport c/a élevé.

La loi de Sohncke permet de définir la contrainte σ_n appliquée dans la direction normale au plan de clivage pour une contrainte σ donnée appliquée:

$$\sigma_n = \sigma \cos 2 \Phi$$

Où Φ est l'angle entre la direction de traction uni axiale et la normale au plan de clivage.

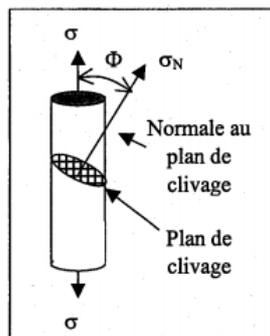


Figure II-14 : Représentation du clivage.

Le clivage est à l'origine de la fissuration intragranulaire. Néanmoins le clivage se forme moins fréquemment que la fissuration intergranulaire et peut se produire simultanément avec la fissuration intergranulaire, ou apparaître progressivement. Les fissures intragranulaires restent à l'intérieur d'un grain sans se propager dans le grain adjacent, du moins lorsqu'il existe une désorientation suffisante entre les deux grains adjacents. Elles sont initialement toutes parallèles à l'intérieur des grains, mais des fissures supplémentaires, ayant des orientations différentes, peuvent se former au cours de la déformation.

II-3-3 Pré-fissuration

La pré-fissuration des matériaux zinc peut exister et elle est généralement due à la contraction de solidification dans le procédé de galvanisation et aux différences des coefficients de dilatation linéaire α des matériaux zinc et fer.

L'étude de Lazik (1997) monte l'existence de pré-fissuration intergranulaire et intragranulaire. Dans leur étude, ils montrèrent que les matériaux de texture très basale à gros grains possèdent de plus larges fissures intergranulaire que les matériaux à plus petits grains et une texture moins marquée. En effet les éléments d'addition Plomb et Antimoine ont pour effet d'augmenter la taille de grain et la forte texture basale, ce qui n'est pas sans conséquence sur la pré-fissuration [22].

Références bibliographiques

- [1] Étude technique/qualité ; « La galvanisation à chaud » ; P=01.
- [2] A. G. Association ; « La conception de produits à galvaniser à chaud après fabrication » ; (2010) ; p=02.
- [3] T. Woolley ; « Galvanisation construction durable » ; (2008) ; p=08.
- [4] L. Darsouni , A. Khettache , S. Atailia, N. Ghezaili , H. Djaballah , M. Baccouche ; « Caractérisation des couches galvanisées obtenues par différents temps d'immersion à chaud d'un acier à bas carbone » ; Université Badji Mokhtar Annaba ; (2012) ; p=45.
- [5] S. Nuytten ; « Durabilité de la protection anticorrosion par galvanisation des structures métalliques » ; (2013) ; p=16-17-19.
- [6] F. Rey ; « Phase avant-projet : Corrosion des structures en acier » ; (2007) ; p=17-18.
- [7] D. Quantin ; « Galvanisation à chaud » ; Traitements de Surface des Métaux : Technique de L'ingénieur ; M1534 ; p=28.
- [8] M. Colombie ; « Matériaux métalliques » ; Matériaux Industriels- PARIS ; (2000) ; p=14.
- [9] S. Lynda ; Mémoire de Magister ; « Etude des paramètres de revêtement des aciers à chaud par le zinc » ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; (2010) ; p=42.
- [10] B. D. Razik ; Mémoire de Magistère ; « Etude de l'obtention et caractérisation des couches de galvanisation » ; Université de M'sila ; p=18-19.
- [11] R. Fourmentin , Thèse de Doctorat ; « Modélisation thermodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr A 460°C et son impact sur les procédés de galvanisation » ; Université des Sciences et Technologies de Lille ; (2004) ; p=10-15.
- [12] A. S. García, J. F. Ceniceros, F. A. Torres, F. J. Martínez ; « Parsimonious support vector machines modelling for set points in industrial processes based on genetic algorithm optimization » ; Université de La Rioja, Logroño, Spain ; (2014) ; p=3.
- [13] filmetal ; « Fils acier doux CLAIR / GALVANISE / CUIVRE » ; p=1.
- [14] S. D. Verzinken ; « Les différentes techniques de galvanisation » ; (2010) p=4.
- [15] E. Aragon ; « Revêtement métallique » ; p=19.
- [16] D. Sabrina ; Mémoire de Magister ; « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn » ; Université Ferhat Abbas- Setif1 ; (2014) ; p=13.
- [17] M. Allemand ; Mémoire du Grade de Maître ès Sciences (M. Sc.) ; « Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre – palladium » ; Université du Québec ; (2011) ; p=16.
- [18] H. CH. Benabdallah ; Thèse de Doctorat ; « Etude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodeposition » ; Université de Metz ; (1995) ; p=3-4.
- [19] A. Mihi , N. Bouzeghaia , R. Benbouda ; « Caractérisation des dépôts composites électrolytiques nickel-alumine sur acier doux (E 34) par des tests de corrosion » ; Université de Batna ; (2007) ; p=2.
- [20] F. Hafaidia ; Mémoire de Magister ; « Electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique » ; Université Badji Mokhtar –Annaba ; (2010) ; p=15-16.
- [21] L. Lacourcelle, G. Organo ; « Traitement de surface » ; (1989) ; p=595.
- [22] G. Vincent ; Thèse de Doctorat ; « Textures, microstructures et propriétés mécaniques d'alliages de zinc en feuillards et en revêtement » ; Université de Metz ; (2004) ; p=25-26.

Chapitre III :

Méthodes et Techniques de Caractérisation

Chapitre III : Méthodes et techniques de caractérisation

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des deux procédés de galvanisation appliqués sur un acier doux et les techniques de caractérisations utilisées pour mettre en évidence les microstructures et la résistance à la corrosion du revêtement appliqué.

III- 1 Procédés de revêtement par galvanisation de l'acier

Dans ce travail de recherche on a étudié deux types de galvanisation d'un acier doux:

- la galvanisation à chaud réalisée à l'usine Tréfissoud, d'El-Eulma, Sétif.
- la galvanisation par électrodéposition réalisée à l'université de Biskra.

III-1-1 Substrat utilisé

Le substrat utilisé dans cette étude est un fil d'acier à faible teneur en carbone (S A E 1008) de diamètre $\varnothing = 4,9$ mm. La composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau III-1. Pour éliminer tout oxyde de surface avant le processus de galvanisation, le fil d'acier est nettoyé et ensuite décapé et fondu. Le revêtement appliqué consistait en une immersion dans le bain de zinc fondu (99,99%), maintenu à 450 ° C. Le fil d'acier est revêtu à une vitesse de 20 m / min.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier doux (faible teneur en carbone).

C	Si	Mg	P	S	Cr	Fe
0.09%	0.22%	0.37%	0.005%	0.009%	0.02%	99.286%

III-1-2 Galvanisation à chaud réalisée dans l'usine Tréfissoud, El-Eulma, Sétif

La galvanisation est un procédé appliqué par l'entreprise Tréfissoud, El-Eulma, Sétif pour revêtir l'acier doux utilisé pour la production des baguettes de soudage et le grillage.

Ce procédé est basé sur les étapes suivantes comme il est illustré dans la figure III-1 :

Etape 1. Dégraissage : tout résidu de graisse ou d'huile est éliminé à l'aide d'agents de dégraissage tels que les solutions alcalines ou les agents de dégraissage acides. Les agents organiques ne sont pas fréquemment utilisés.

Etape 2. Rinçage : après le dégraissage, les composants sont lavés dans un bain d'eau afin d'éliminer la présence de solutions de dégraissage pour des étapes suivantes du processus.

Etape 3. Décapage : cette étape élimine la rouille et la calamine. L'acide chlorhydrique inhibé est couramment utilisé. Cette étape est exécutée à température ambiante.

Etape 4. Rinçage : les composants sont de nouveau lavés dans l'eau pour éliminer la présence de résidus d'acide par la suite.

Etape 5. Fluxage : l'acier est ensuite immergé dans un fondant afin d'assurer un bon contact entre le zinc et l'acier au cours du processus de galvanisation.

Etape 6. Séchage : Les composants sont séchés dans un four ou dans un réchauffeur à l'air.

Etape 7. Galvanisation : l'acier est immergé dans un bain de zinc fondu à une température comprise entre 440°C et 460 °C. A ces températures, le zinc réagit avec l'acier et forme un alliage zinc/fer adhérent de manière intégrale à la surface de l'acier.

Etape 8. Refroidissement : l'acier galvanisé est refroidi dans de l'eau ou à l'air.

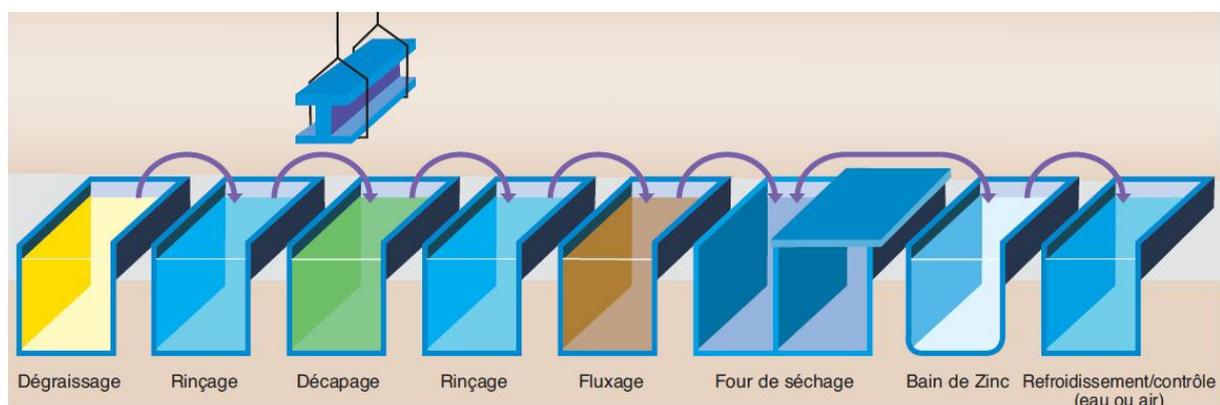


Figure III-1 : Processus de galvanisation à chaud d'un produit fini [01].

III-1-3 Galvanisation par électrodéposition réalisée à l'université de Biskra

III-1-3-1 Procédé d'électrodéposition

L'électrodéposition du zinc ou l'électrozincage est l'opération au cours de laquelle du zinc est déposé par électrolyse. La pièce à traiter (substrat) est un acier doux, étant ici la cathode et la source de zinc jouant le rôle d'anode (Fig III-2). Au cours de l'électrodéposition, le zinc est oxydé et transformé en ions dissous dans une solution électrolytique. Ces ions de zinc sont ensuite réduits en zinc métallique à la cathode et se déposent ainsi en formant une couche superficielle de zinc. Les réactions d'oxydoréduction en jeu sont les suivantes :

Coté Anode (Source de zinc): oxydation du zinc : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

Coté Cathode (Substrat : acier) : Réduction du zinc : $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$

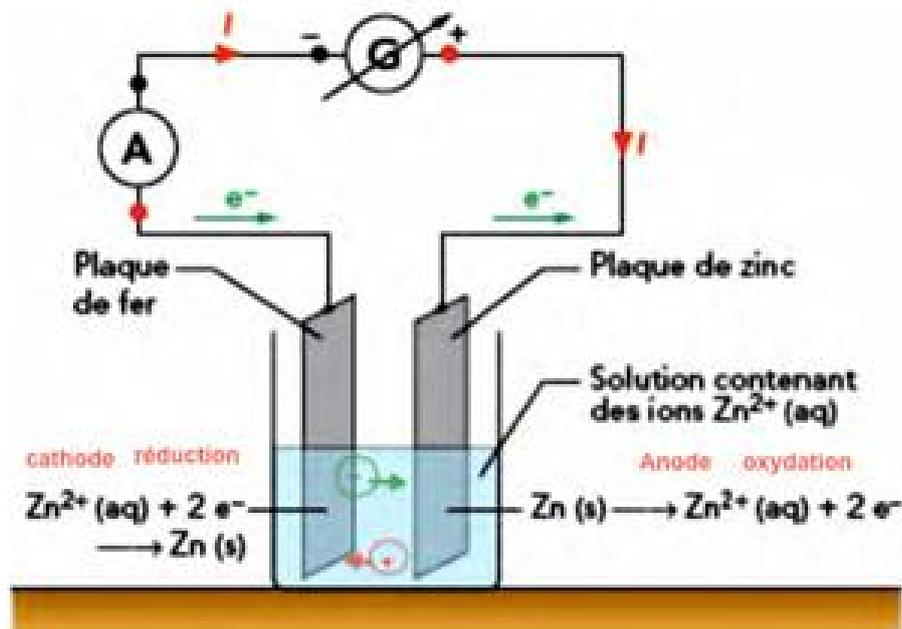


Figure III- 2 : Montage d'électrodéposition de zinc [2].

III-1-3-2 Dispositif expérimental

III-1-3-2-1 Matériaux utilisés

III-1-3-2-1-1. Substrat utilisé

Comme substrat, nous avons utilisé des fils d'acier doux de diamètre ($\varnothing = 4,9$ mm et hauteur $h=3$ cm).

III-1-3-2-1-2. Plaques de zinc

Nous avons utilisé deux plaques de zinc sous forme rectangulaire, de pureté environ 99.99 %. Les plaques de zinc sont utilisées comme anode pour l'enrichissement du bain par les ions de Zn^{2+}

III-1-3-2-2-Préparation de la surface

La préparation de la surface consiste à suivre les étapes suivantes :

III-1-3-2-2-1 Polissage mécanique

Le polissage mécanique du substrat est réalisé par papier abrasif. Une polisseuse rotative a été utilisée (perceuse à colonne) avec vitesse de rotation 450 tr/min (Fig. III-3), munie d'un disque abrasif de différentes granulométries.

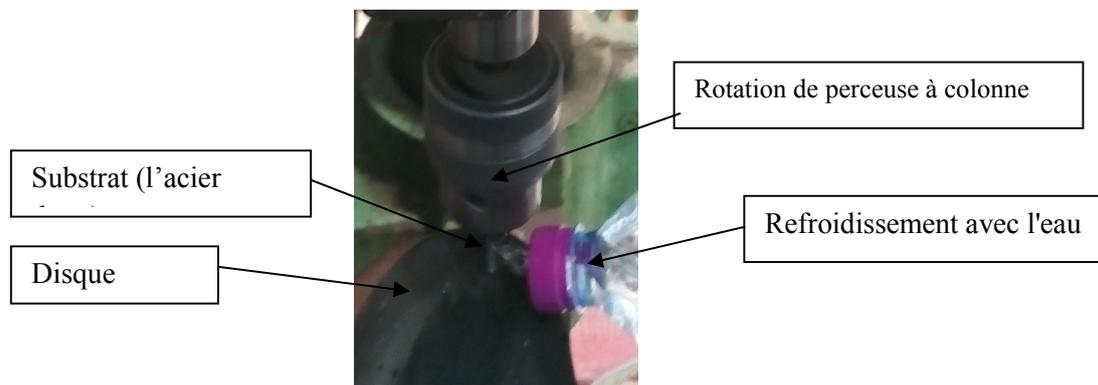


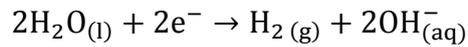
Figure III-3 : Polissage avec la perceuse à colonne.

III-1-3-2-2-2 Dégraissage

Le principe de dégraissage électrochimique est le même que le dégraissage chimique. On a utilisé les mêmes produits mais on impose une densité de courant constante à la solution par un générateur de courant continu par des électrodes.

Chapitre III : Méthodes et Techniques de Caractérisation

On note que dans le bain, on a introduit les plaques de zinc comme anode et l'acier (les pièces à traiter) comme cathode. La densité de courant favorise l'élimination des graisses et des huiles présentes sur la surface des pièces (Fig III-4). Généralement la pièce à dégraisser est reliée à la cathode et qui est le siège de la réaction de réduction suivante :



La formation des ions hydroxydes ainsi qu'un important dégagement de gaz hydrogène qui réduit l'oxyde présent sur la pièce. À l'anode se produit la réaction d'oxydation suivante :

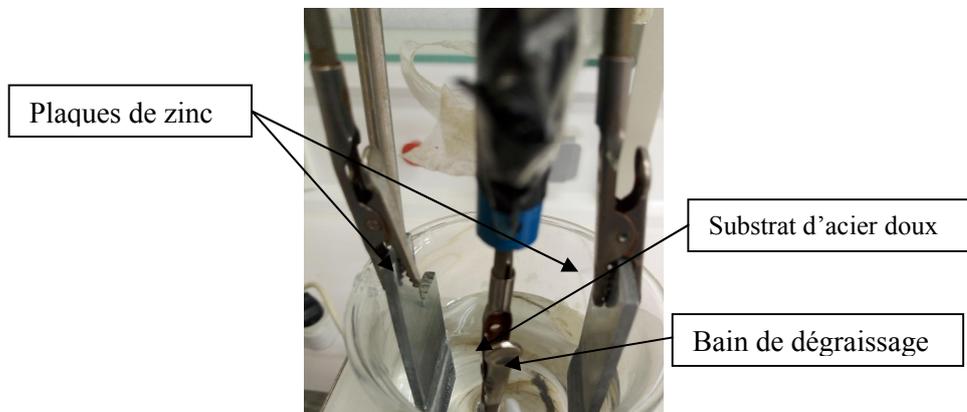
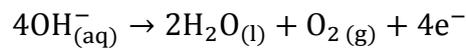


Figure III-4 : Montage de dégraisage électrochimique.

Les paramètres expérimentaux de dégraisage électrochimique sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III-2 : Les paramètres expérimentaux utilisés à dégraisser la surface de l'acier doux.

Paramètre		Valeur
Bain	NaOH	3.2 g
	Na ₂ CO ₃	10.6 g
	Volume de l'eau	200 ml
Le temps		3 min
Température		Température ambiante
Densité de courant		2 A/dm ²
Hauteur		2 cm

III-1-3-2-2-3. Décapage chimique

Cette opération a été réalisée dans une solution chlorhydrique bouillante en 10 % (en volume, Fig III-5). Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 1 min, et le temps du décapage est considéré comme une fonction du degré de souillure de l'échantillon.

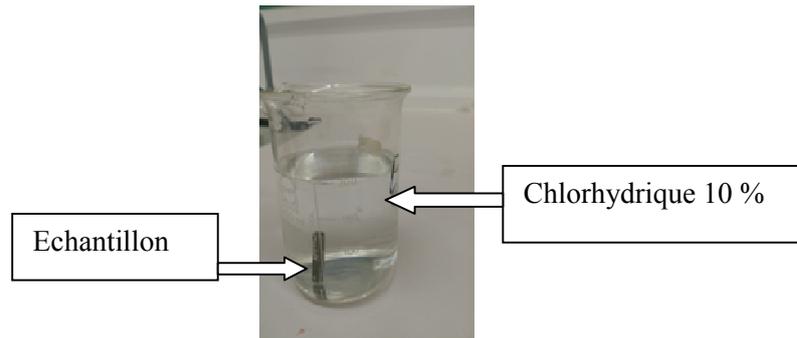


Figure III-5 : Décapage chimique.

III-1-3-2-2-4 Rinçage

Après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincés immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

III-1-3-2-3 Electrodeposition de zinc

III -1-3-2-3-1 Bain électrolytique

Le bain électrolytique un mélange complexe d'espèces soluble du métal déposé, d'électrolyte et de différents additifs permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

Le choix de bain a été dicté par le fait qu'il a été utilisé dans plusieurs études et qui répond aux critères suivants :

- Cout faible.
- Les composés chimiques sont disponibles au laboratoire.
- Bon rendement.

Chapitre III : Méthodes et Techniques de Caractérisation

Le tableau III-3 présente la composition chimique du bain utilisée pour les dépôts électrolytiques dans 200 ml d'eau distillée.

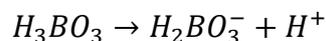
Tableau III-3 : Composition chimique utilisée pour les dépôts électrolytiques.

Produits chimiques	Masse(g)
Na ₂ SO ₄	28.408
H ₃ BO ₃	4.944
Zn SO ₄ +7H ₂ O	2.8755
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S ₁	0.2

On note que :

1- La source principale d'ions de Zn²⁺ est constituée par le sulfate de zinc, qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique.

2- Acide Borique (H₃BO₃) faiblement ionisé :



- Il agit comme tampon dans les électrolytes de zingage.
- Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
- Il évite la précipitation d'hydroxyde de zinc [Zn(OH)₂]. Son effet est maximal autour de pH = 4 ± 0.5.
- Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de solution.

3- Sulfate de sodium évite la précipitation d'hydroxyde de zinc et améliore la conductivité du bain.

4- On ajoute un NaOH et HCl pour réguler le pH du bain.

5- Le temps de dépôt est 15 min.

III-1-3-2-3-2 Montage de l'électrodéposition

Un montage d'électrodéposition a été réalisé pour toute l'opération de déposition électrolytique. L'échantillon de l'acier doux (substrat) est pris comme cathode (voir la figure

III-6), alors que comme anodes nous avons utilisé deux plaques du zinc de géométrie rectangulaire.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodéposition. L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre $4A/dm^2$, un pH qui égale environ 4 et une température d'environ $50\text{ }^{\circ}C$.

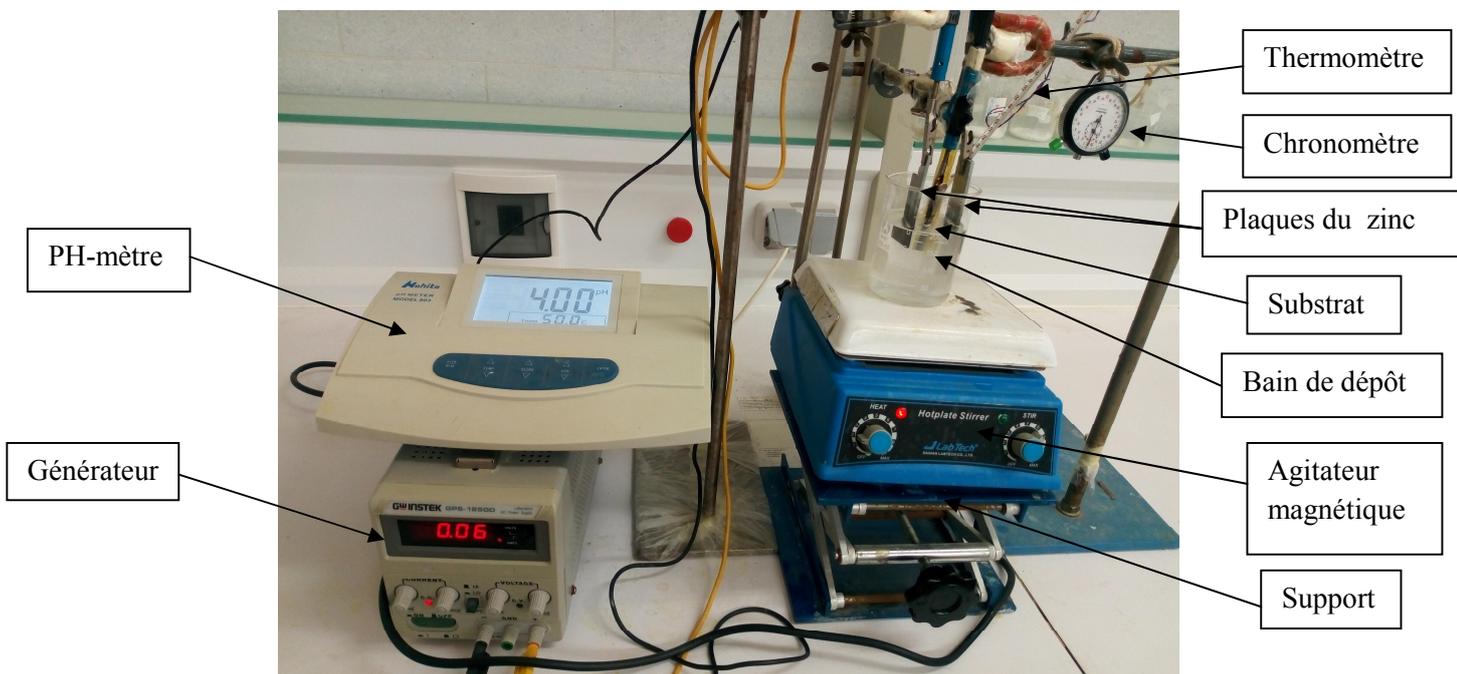


Figure III-6 : Montage d'électrodéposition de Zinc.

III-2 Préparation métallographique des échantillons revêtus et leurs traitements thermiques

Les échantillons revêtus par galvanisation sont découpés en petits morceaux de longueur 2 cm et polis mécaniquement avec des papiers abrasifs de granulométrie 120 jusqu'au 1000. On note que la surface polie est la section du fil pour voir la couche revêtue.

Ensuite ces mêmes échantillons ont été traités thermiquement afin de voir leur comportement; car d'après les travaux antérieurs; le revêtement en zinc est sensible à la chaleur. Pour cette raison, plusieurs traitements thermiques ont été appliqués surtout sur

l'acier galvanisé à chaud. Les différents traitements thermiques appliqués sont mentionnés dans les tableaux III-4 et III-5.

Tableau III-4 : Première série de traitements thermiques des échantillons galvanisés.

Température	Temps
200 °C	30 min, 60 min, 4 h et 20 h
400 °C	30min, 60 min, 4 h et 20 h

Tableau III-5 : Deuxième série de traitements thermiques des échantillons galvanisés.

Température	Temps
450 °C	15 min
650 °C	15 min
850 °C	15 min

III-3 Techniques de caractérisation

III-3-1- Microscopie optique

Le principe du microscope métallographique repose sur la réflexion de la lumière par les échantillons métalliques et l'agrandissement des images effectué par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires. Dans notre étude, nous avons utilisé un microscope optique de type Vistavision équipé de 4 objectifs et de deux oculaires (Fig.III-7).



Figure III-7 : Microscope métallographique utilisé de la marque Vistavision.

III-3-2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

III-3-2-1 Principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure III-8) permet de réaliser des observations morphologiques, de distinguer des détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [3].

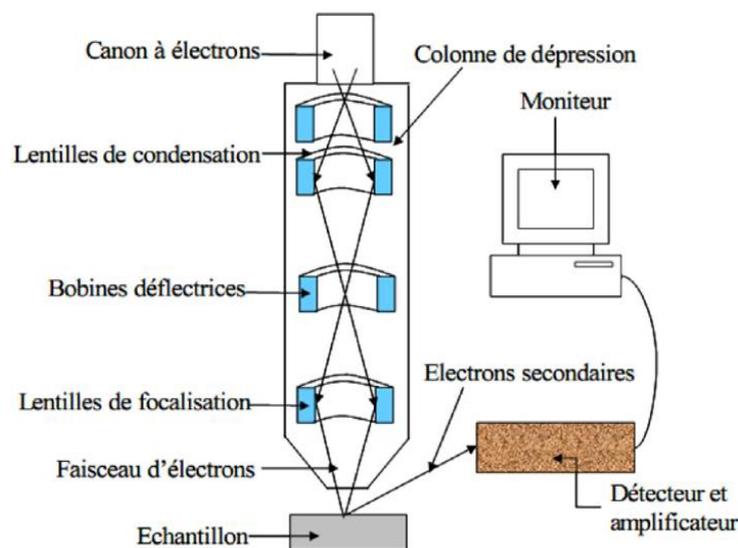


Figure III- 8 : Schéma de principe du MEB.

La microscopie électronique à balayage est fondée sur l'analyse des interactions élastiques et inélastiques entre un faisceau électronique et l'échantillon solide étudié. Les interactions inélastiques entraînent une perte d'énergie du faisceau d'électron qui est transmise principalement aux orbitales atomiques de l'échantillon étudié. Les interactions élastiques se

font avec le noyau et conduisent à des changements de direction des électrons incidents et donc à des émissions différentes (Fig III-9).

- une émission électronique rétrodiffusée, constituée d'électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et inélastiques avec les électrons orbitaux, puis qui sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. La quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible

- une émission électronique secondaire, de faible énergie (10 eV) : celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. Seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur en raison de leur faible énergie. Si une variation topographique apparaît, cela va entraîner la modification de la quantité d'électrons secondaires collectés.

- une émission d'électrons Auger, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excité) ;

- un courant d'électrons absorbés, principalement constitué des électrons primaires qui ne se sont pas échappés mais aussi de courant induit dans les semi-conducteurs ;

- une émission d'un rayonnement électromagnétique situé dans le visible ou proche du visible, phénomène appelé cathodoluminescence, dans le cas de phases isolantes ou semi-conductrices ;

- une émission de photons très énergétiques (rayons X). Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

- si l'échantillon est suffisamment mince (membranes organiques, lames minces...), il existe également un faisceau électronique transmis.

Ces différentes interactions permettent de caractériser la topographie et/ou de la composition de la surface.

Le microscope électronique à balayage est constitué d'un instrument qui permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés, de détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...) et de détecteurs de photons qui permettent de recueillir des signaux et de former des images significatives.

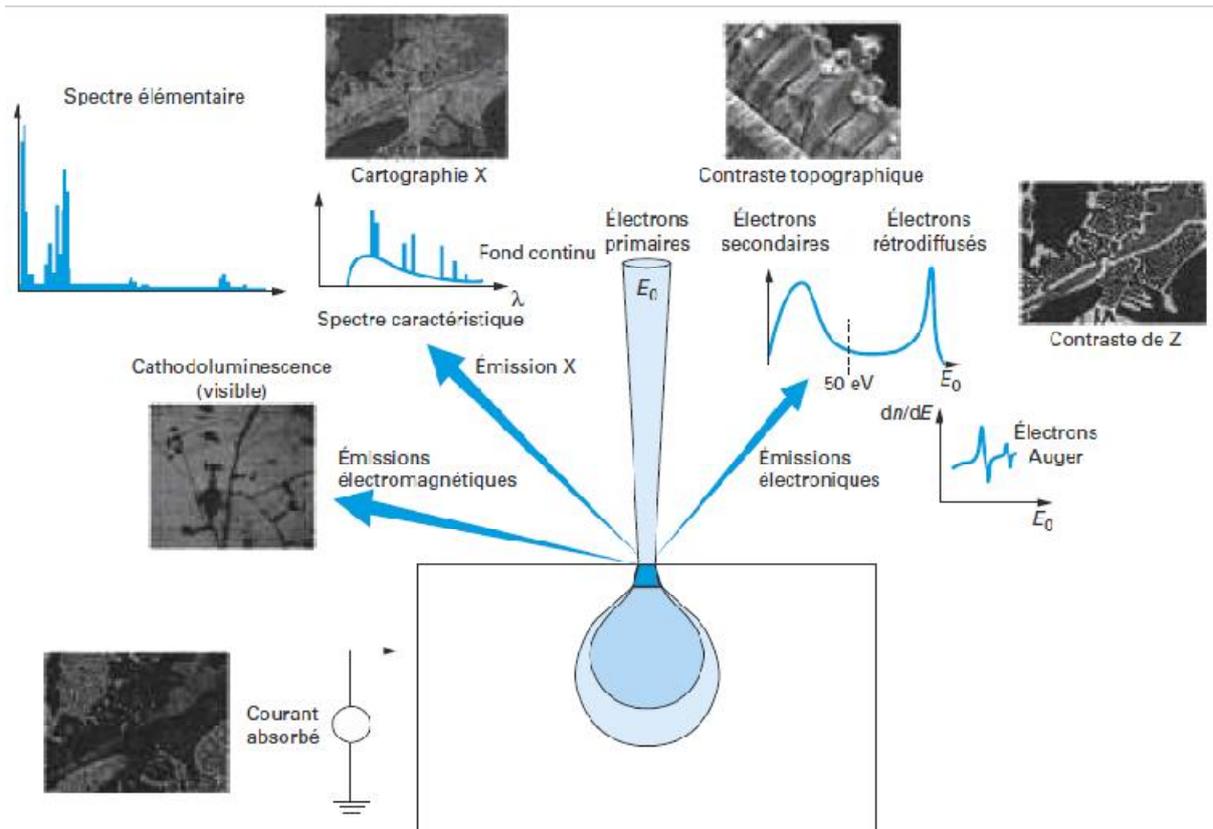


Figure III-9 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [4].

III-3-2-2 MEB utilisé

Pour nos études, nous avons utilisé un MEB de type « JEOL, model JSM 6390LV » appartenant au Laboratoire de physique des couches minces et ses applications (Figure III-10), de l'université de Biskra et nous avons utilisé aussi un microscope électronique à balayage de type (TESCAN VEGA Easy Probe), du laboratoire de recherche des sciences fondamentales de l'Université de Laghouat.



Figure III-10 : MEB de type « JEOL, model JSM 6390LV ».

On note aussi qu'on peut mesurer l'épaisseur des couches minces directement à partir de la micrographie MEB, à l'aide d'un logiciel qui s'appelle Visiomètre (Figure III-11) :

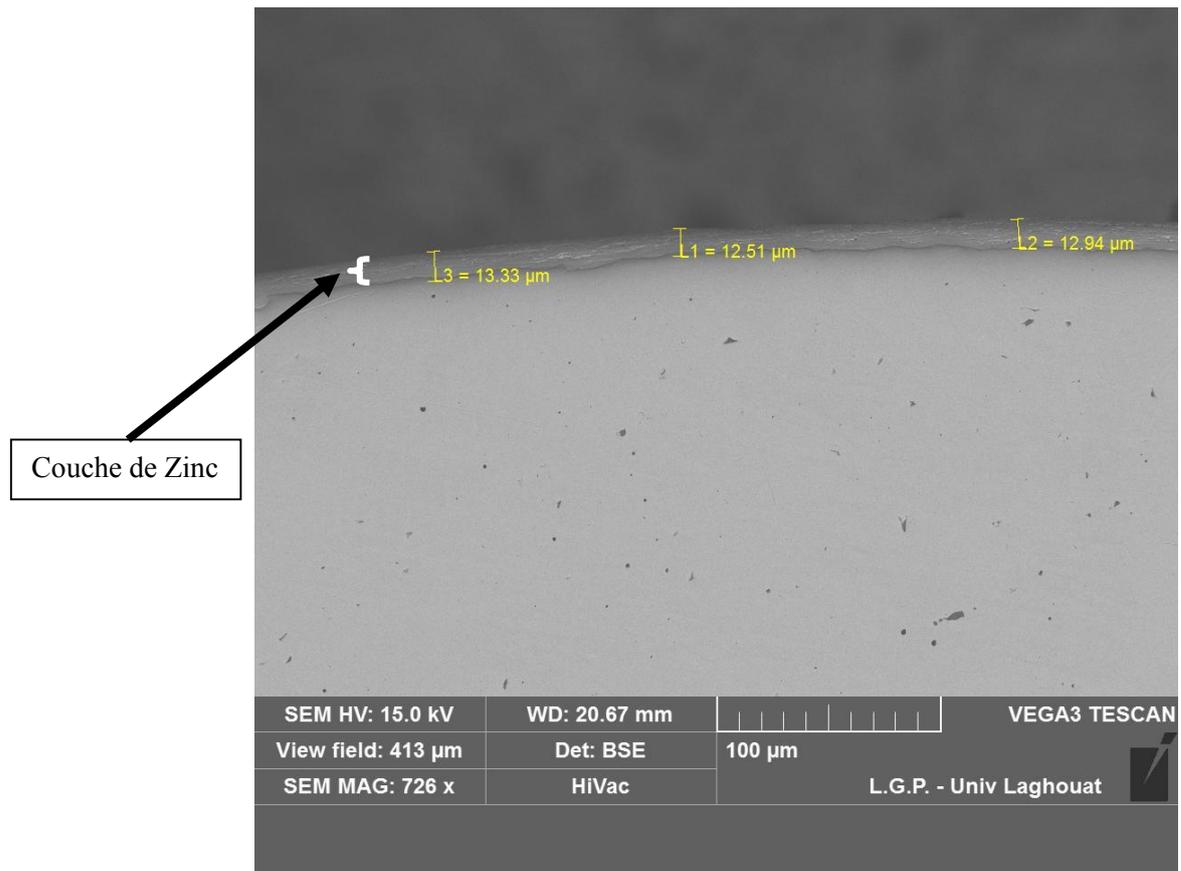


Figure III-11 : Mesure de l'épaisseur d'une couche de zinc à partir d'une image par MEB.

III-3-3 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon.

III-3-3-1 Principe du diffraction des rayons X

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon (Figure III-12). Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré (Figure III-13). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [5]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\theta$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes, d_{hkl} distance entre les plans, λ Longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (sauf égal à 1).

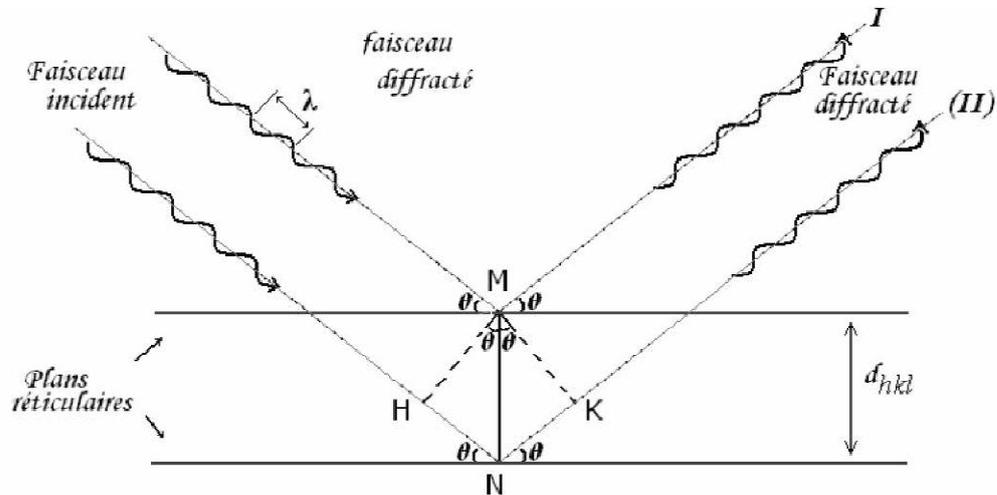


Figure III-12 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par le plan réticulaires d'indice h, k et l.

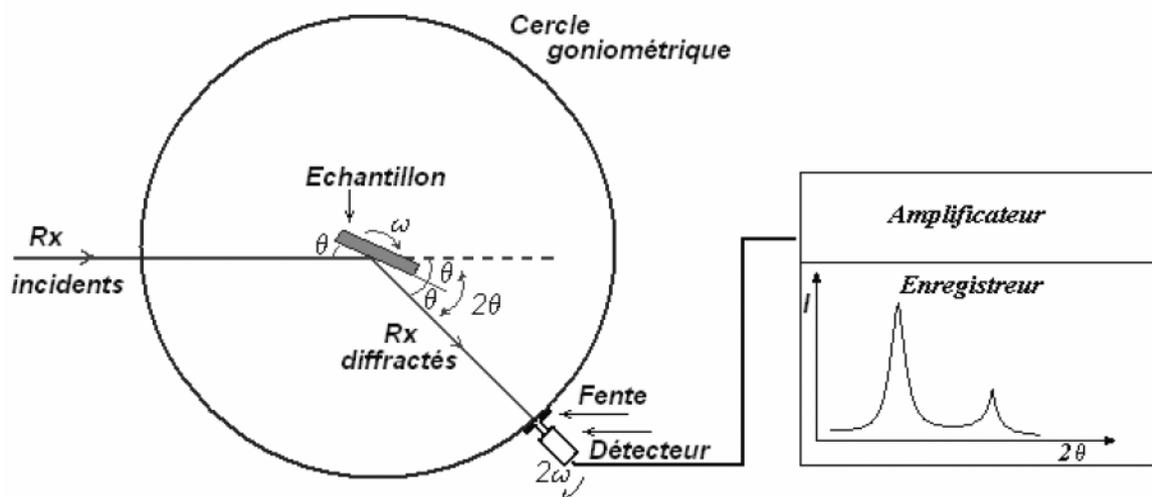


Figure III-13 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X [3].

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est

estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [6].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où : D Taille moyenne des cristallites (nm),

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré (figure III-13); en anglais FWHM (Full width half maximum).

θ : Position angulaire (angle de Bragg) qui Montré dans la figure III-14.

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å).

Celle-ci ne tient pas compte des effets des microdéformations sur la largeur du pic. Elle est utilisée simplement pour observer l'influence des conditions optimisées d'élaboration et de l'épaisseur, sur la taille des cristallites des phases des dépôts considérés.

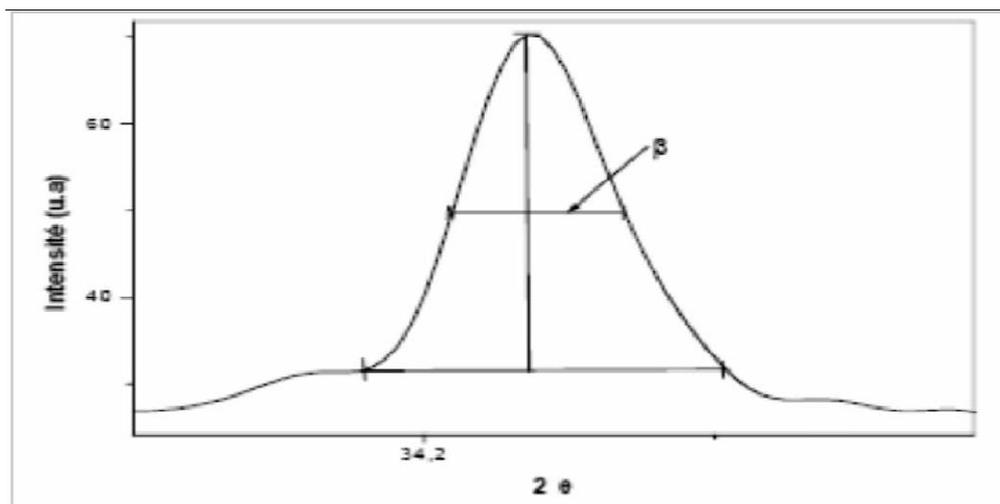


Figure III-14 : Illustration montrant la définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :

- θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- λ fixé, variable : la méthode du cristal tournant et méthode des poudres [7-8].

III-3-3-2 Diffractomètre de RX utilisé

Pour étudier les caractérisations structurales de la couche de zinc déposée sur l'acier, on a utilisé le diffractomètre de rayons X de type Rigaku-miniflex600. (Fig III.15)

Les conditions de diffraction de diffraction utilisées sont les suivantes : les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de $1,541838\text{\AA}$, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.



Figure III-15 : Diffractomètre de rayons X de type Rigaku-miniflex600.

III-3-4 Tests de corrosion

Nous allons au cours de cette section présenter certaines techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Ces techniques sont la voltamétrie cyclique, et l'impédance électrochimique.

III-3-4-1 Voltamétrie cyclique (VC)

III-3-4-1-1 Principe du VC

La voltamétrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus rédox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [9].

Le montage utilisé pour réaliser une voltammétrie cyclique est un montage à trois électrodes (Fig III-16). Cette technique est très utilisée en électrochimie pour l'étude des mécanismes de réactions électrochimiques. On note qu'on fait varier continuellement le potentiel de l'électrode de travail

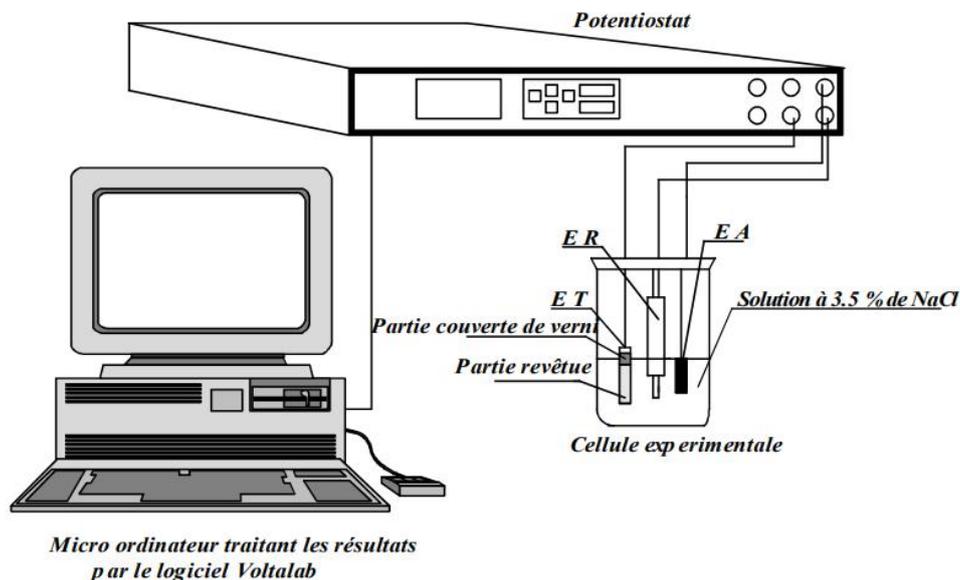


Figure III-16 : Dispositif expérimental [10].

La voltamétrie est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé.

Cette technique permet de calculer le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la résistance à la polarisation (R_p). Ces trois grandeurs sont déterminées en utilisant la méthode de polarisation linéaire à partir des courbes de voltamétrie cyclique (courbes densité de courant – potentiel) à l'aide d'un montage potentiodynamique à trois

électrodes. E_{corr} correspond au potentiel à partir du quel le film de passivation s'altère et de ce fait la corrosion du biomatériau permet de déterminer l'intensité de courant critique (I_c) ou la densité de courant critique (i_c) qui sont les valeurs à atteindre pour passiver le matériau.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure III-17.

Avec :

$I_{\text{pa}}, I_{\text{pc}}$: Courants de pic anodique et cathodique

$E_{\text{pa}}, E_{\text{pc}}$: Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{\text{pa}/2}, E_{\text{pc}/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

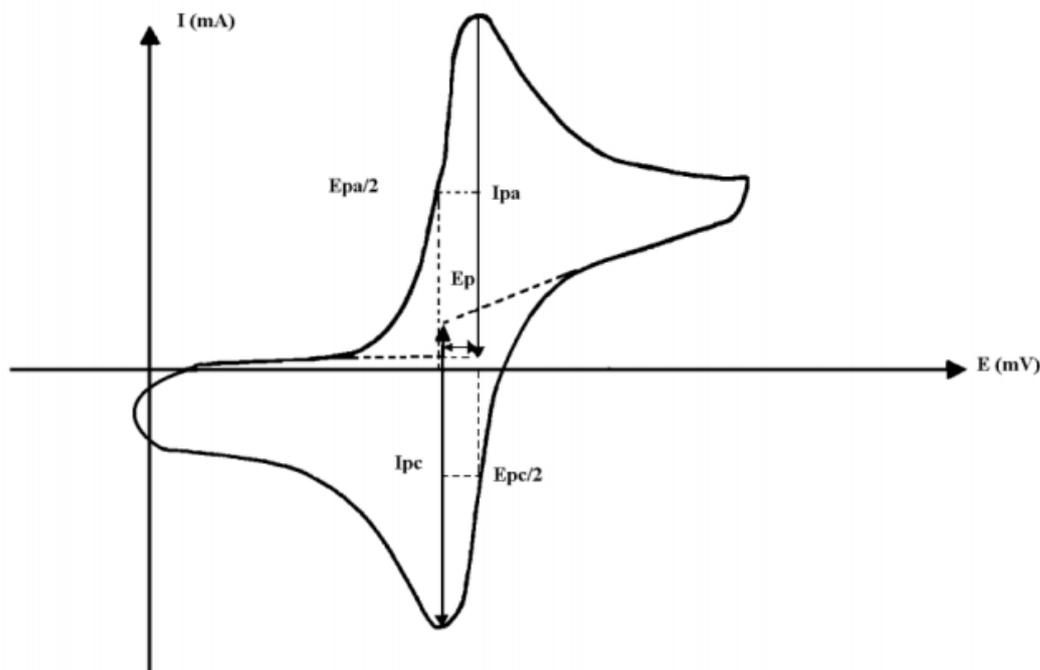


Figure III-17 : Voltampérogramme cyclique [3].

L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir une réponse en courant $I(t)$ du système étudié lors d'une variation progressive de potentiel $E(t)$. La courbe obtenue s'appelle un voltamogramme et permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode [11].

III-3-4-1-2 Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [12].

III-3-4-2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig. III-18).

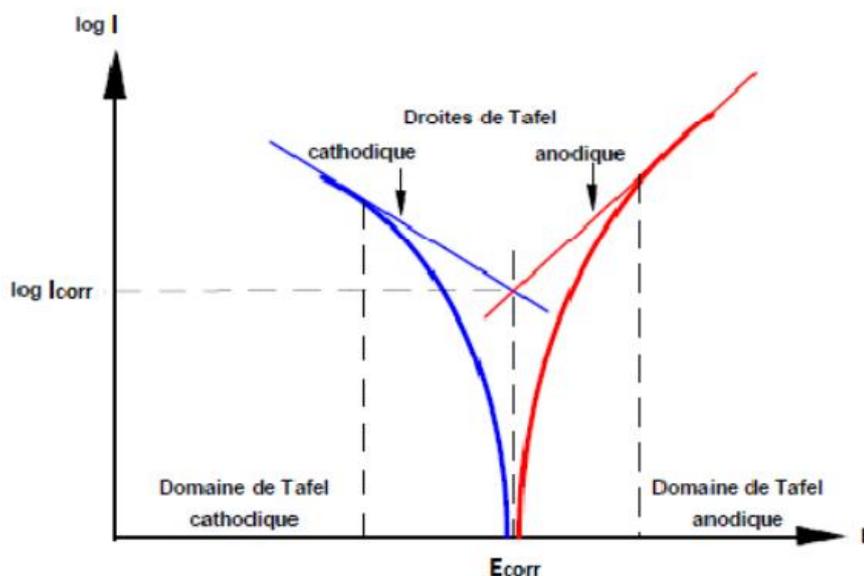


Figure III-18 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

III-3-4-3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [13].

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

D'un point de vue expérimental, la précision et la commodité de la mesure déterminent le signal perturbateur le plus approprié. Cependant, étant donné l'appareillage de mesure disponible sur le marché, l'analyse à l'aide d'un signal sinusoïdal se révèle souvent la plus adéquate pour les études électrochimiques. L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re } Z$, $\text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi = \text{Re}Z + j\text{Im}Z \quad [14].$$

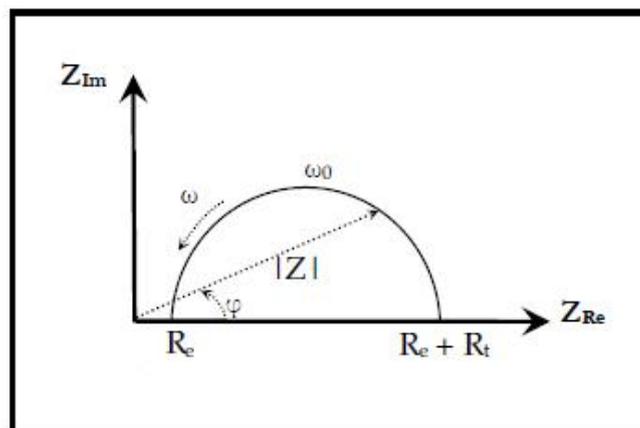


Figure III-19 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randles [15].

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable dans la majorité des cas.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents (tableau III-6), certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le CPE (Constant Phase Element). Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle.

Dans notre étude, la modélisation des impédances électrochimiques est faite à l'aide de plusieurs logiciels (ZSimpWin V3.22, Zview, ECalab, Gamry). Elle consiste à analyser des données d'un modèle déjà supposé pour fournir le modèle de circuit simple ou polyvalent équivalent approprié. Pour cela, il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Chapitre III : Méthodes et Techniques de Caractérisation

Tableau III-6 : Modèles standards des circuits équivalents [16].

Modèle	Schéma équivalent	Description
Randles		<ul style="list-style-type: none"> - Cellule Simple de Randles - Le modèle le plus courant utilisé pour le métal nu en solution
Modèle de diffusion		<ul style="list-style-type: none"> - Une constante de temps de Warburg ; - Un élément de Warburg modélise le processus de diffusion.
CPE		<ul style="list-style-type: none"> - Élément de phase constant ; - Similaire à la cellule de Randles, mais avec un élément de phase constant remplaçant la capacité de double couche. Utilisé lorsque le centre du demi-cercle se trouve en-dessous de l'axe réel sur un tracé de Nyquist.
Fer à béton revêtu		<ul style="list-style-type: none"> - Revêtement pour renforcer le fer à béton.
Métal peint		<ul style="list-style-type: none"> - Métal peint ; - Les défauts sont inclus dans le modèle par exemple les pores.
Métal peint (Modifié)		<ul style="list-style-type: none"> - Métal peint ; - Semblable au modèle de métal peint mais avec des constantes éléments de phase remplaçant la capacité de revêtement et la capacité de double couche.

III-3-4-4 Dispositifs expérimentaux

A-Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 20 ml à trois électrodes (Fig. III-19). Cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en plastique à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes immergés dans la solution agressive avec hauteur 1cm.

B- électrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes (Fig. III-20):

- Electrode de travail (ET)

C'est une électrode en fil d'acier galvanisé et revêtu d'une couche de zinc traité dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude où les dépôts pour connaître les caractéristiques sont effectués.

- Electrode de référence (ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}} = + 0.245 \text{ V}/\text{ENH}$. C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

- Electrode auxiliaire (EA)

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

Dans notre cas, nous avons utilisé une électrode du charbon immergé dans la solution NaCl d'une hauteur 1cm.

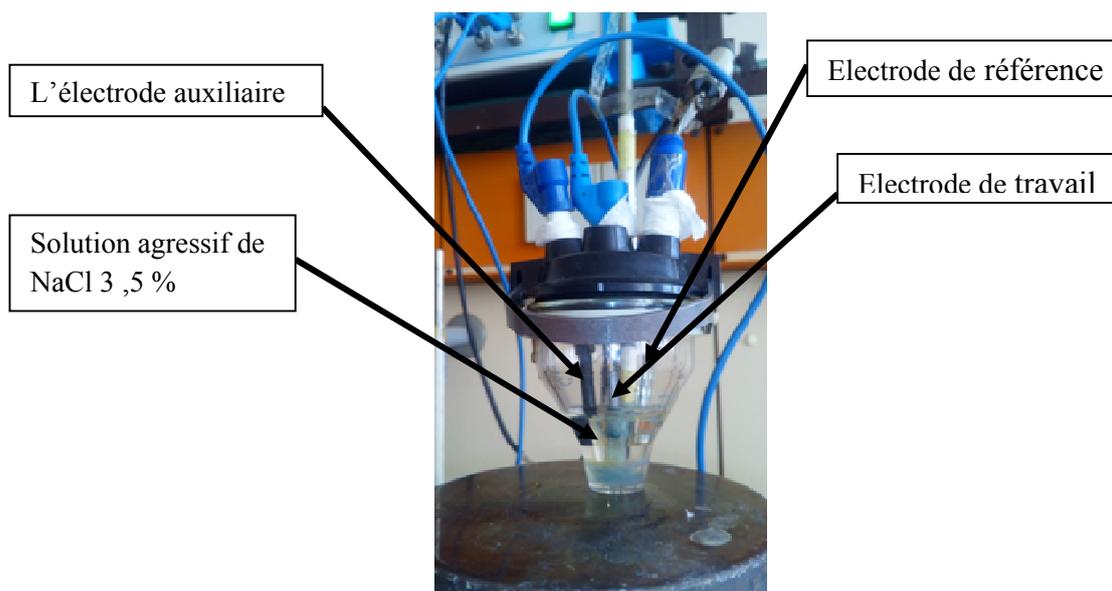


Figure III-20 : Montage de Cellule électrochimique.

Les électrodes sont reliées directement avec le potentiostat-galvanostat de type VOLTALAB PGZ 301 piloté par un microordinateur d'un logiciel Voltmaster-4 qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimique utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique. La figure III-21 illustre ce montage expérimental.



Figure III-21 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

III-3-5 Mesure de microdureté Vickers

La micro dureté est une partie complémentaire de l'examen métallographique qui donne un aperçu sur les caractéristiques mécaniques, en mesurant la dureté des matériaux. Les essais de Micro dureté Vickers consistent à mesurer les longueurs des diagonales de l'empreinte laissée à la surface de l'échantillon après application d'une charge constante d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée en diamant (Fig.III.22). Le temps de mise en charge est de 15 secondes, tout comme le temps de maintien de la charge.

L'empreinte est d'autant plus grande que le matériau est mou.

La dureté Vickers est donnée par formule :

$$H \text{ (H=F/S).} \quad S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin 68^\circ}$$

La dureté Vickers s'écrit :

$$H_v = 1.8544 \frac{F}{D^2}$$

Avec F : charge d'essai en kilogramme force à $\pm 1 \%$,

S : la surface indentée (en mm^2).

D = $(d_1+d_2)/2$ (en mm).

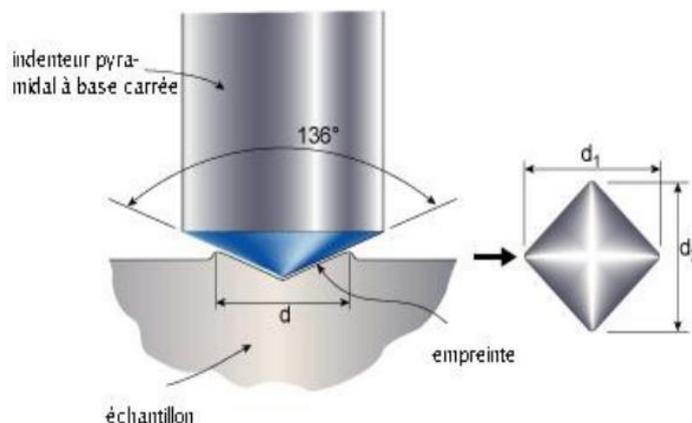


Figure III-22 : Essai de dureté Vickers [17].

Le pénétrateur de type Vickers est utilisé pour les essais de dureté et les essais de micro dureté. Les essais de dureté correspondent à des charges comprises entre 5 et 100 Kilogrammes forces et les essais de micro dureté correspondent à des charges inférieurs à 1000 g et relatent la dureté sur des domaines microscopique. Nous avons utilisé la charge 100g force. L'appareil utilisé de marque Zwick/Roell (ZHV μ). (Fig.III-23) et qui équipe d'un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la face désiré, il permet l'acquisition automatique des valeurs de micro dureté Hv.

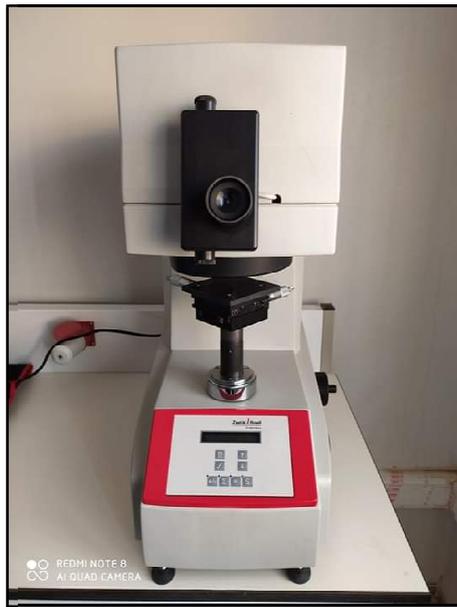


Figure III-23 : Microduromètre Vickers.

La figure III-24 montre un exemple d'empreinte de microdureté Vickers obtenue sur la couche de zinc déposée à chaud sur l'acier doux



Figure III-24 : Empreinte de microdureté Vickers obtenue sur la couche de zinc déposée à chaud sur l'acier doux.

Références bibliographiques

- [1] F. Rey ; « Phase avant-projet : Corrosion des structures en acier » ; (2005) ; p=17-18.
- [2] C. G. Reynas ; « Protection du fer Par électrozingage et par étamage » ; Protection du fer ; p=5.
- [3] D. Sabrine ; Mémoire de Magister ; « Electrodeposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn » ; Université Ferhat Abbas- Setif1 ; (2014) ; p=34,36.
- [4] S. Adeline ; Mémoire de Magister ; « Électrodeposition de couches minces de phosphore de zinc pour les applications solaires photovoltaïques » ; Université de Montréal ; (2017) ; p=42-43.
- [5] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill ; « Chimie des Solutions » ; Québec ; (1985).
- [6] B.D. Cullity ; « Elements of X-ray Diffraction » ; 2nd edition, Addison-Wesley, (1978).
- [7] A. Mekkaoui ; Thèse de Doctorat ; « Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructures a base d'oxydes » ; Université de Biskra ; (2018) ; p=57.
- [8] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; « Electrochemical methods, fundamentals and applications » ; John Wiley & Sons ; England ; 2nd ; (2001).
- [9] B. Moufida ; Mémoire de Magister ; « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable » ; Université Ferhat Abbas - Sétif 1 ; (2014) ; p=26.
- [10] F. Hafida ; Mémoire de Magister ; « Electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique » ; Université Badji Mokhtar –Annaba ; (2010) ; p=36.
- [11] A. Samia ; Thèse de Doctorat ; « Electrodeposition du zinc et ses alliages: étude des électrolytes et caractérisation des dépôts obtenus » ; Université Badji Mokhtar- Annaba ; (2012).
- [12] L. Lamiri ; Mémoire de Magister ; « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) » ; Université Ferhat Abbas – Setif (2011) ; p=25.
- [13] H. Hanane ; Thèse de Doctorat ; « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff » ; Université Ferhat Abbas- Setif 1 ; (2015) ; p=37-38.
- [14] E. L. D. Ştirbu ; Thèse de Doctorat ; «Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage» ; Université de Pitesti –Roumanie ; (2005) ; p=39.
- [15] N. Belhamra ; Thèse de Doctorat ; « Réalisations et caractérisations de revêtements durs à base de nitrures et de carbures : Applications à l'usinage des métaux » ; Université de Biskra ; (2014) ; p= 56.
- [16] I. Bouali ; Thèse de Doctorat ; « Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications » ; Université de Lorraine, Nancy ; (2018) ; p=83-84.
- [17] T. Ouahiba ; Mémoire de Magister ; « Effet des traitements mécaniques de surface (TMS) sur l'écrouissage et la ténacité d'un acier » ; Université Badji Mokhtar-Annaba ; (2012) ; p=28.

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats de l'étude des deux types de galvanisation de l'acier doux :

- la galvanisation à chaud réalisée à l'usine Trefissoud, El-Eulma, Sétif;
- et
- la galvanisation par électrodéposition réalisée à l'université de Biskra.

IV -I- Galvanisation à chaud

Dans cette partie, on présente les résultats de la galvanisation à chaud en commençant par la présentation des microstructures de la couche déposée et les résultats des autres analyses. Nous présentons aussi les résultats de l'effet des traitements thermiques à 200 °C et à 400 °C dans des temps différents, sur le comportement du revêtement ainsi l'effet des traitements thermiques à 450, 650 et 850 °C où même temps.

IV –I-1 Observation microstructurale

IV –I-1-1 Microstructure de l'acier

La figure IV-1 présente la microstructure de l'acier doux destiné au revêtement par galvanisation à chaud à Tréfissoud. On constate que la microstructure est formée de grains de ferrite (blanc) avec des petites colonies de perlite (noir). La taille des grains ferritiques varie de 10 à 40 μm environ. C'est pourquoi, on peut le considérer comme un acier à grains plus ou moins fins.

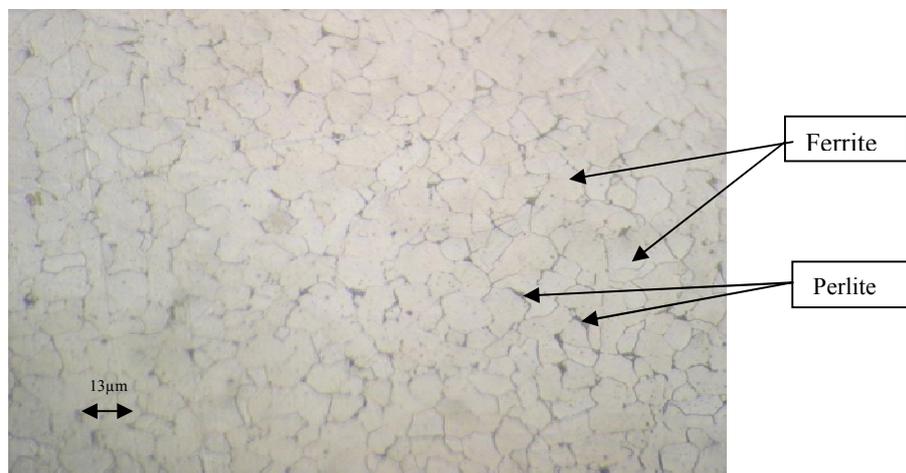


Figure IV-1 : Microstructure de l'acier doux avant la galvanisation (substrat).

IV-I-1-2 Macrostructure de l'acier galvanisé à chaud

La figure IV -2 présente la macrostructure de l'acier galvanisé et enrobé. On constate clairement la taille et la morphologie de la couche de zinc déposée à chaud (à 450° C). On peut estimer l'épaisseur de cette couche de zinc à 13 μ m. Il a été reporté qu'à 450 ° C, la diffusion du zinc dans le fer est négligeable tandis que le fer se dissout et diffuse facilement dans le zinc fondu [1].

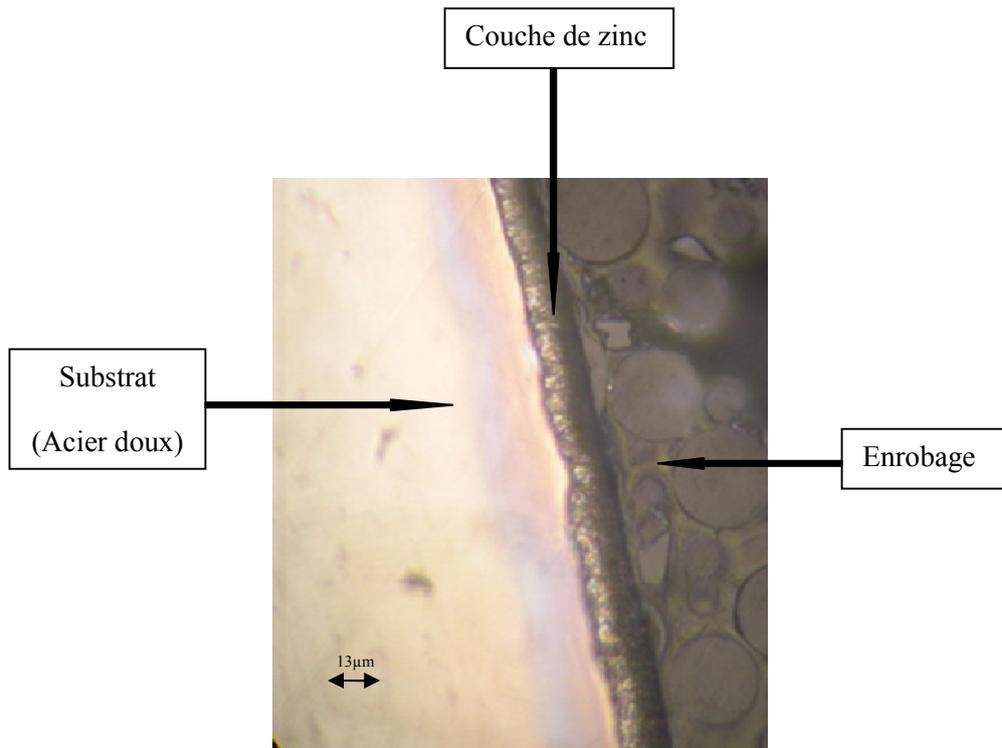


Figure IV-2 : Macrostructure de l'acier galvanisé à chaud.

IV -I-1-3 Microstructure de l'acier galvanisé et traité thermiquement

Les figures IV -3 et 4 présentent l'évolution de la microstructure du revêtement galvanisé au cours d'un traitement isotherme à 200 °C et 400 °C pendant 30 minutes, 60 min, 4 heures et 20 heures.

Pour le traitement à 200 °C, on présente en premier lieu la microstructure de l'acier galvanisé non traité thermiquement (Fig IV-3.a). On constate que le revêtement a tendance à être plus compact et a une bonne adhérence avec le substrat, car le revêtement et le substrat s'interpénètrent dans la zone de surface rugueuse (voir flèche).

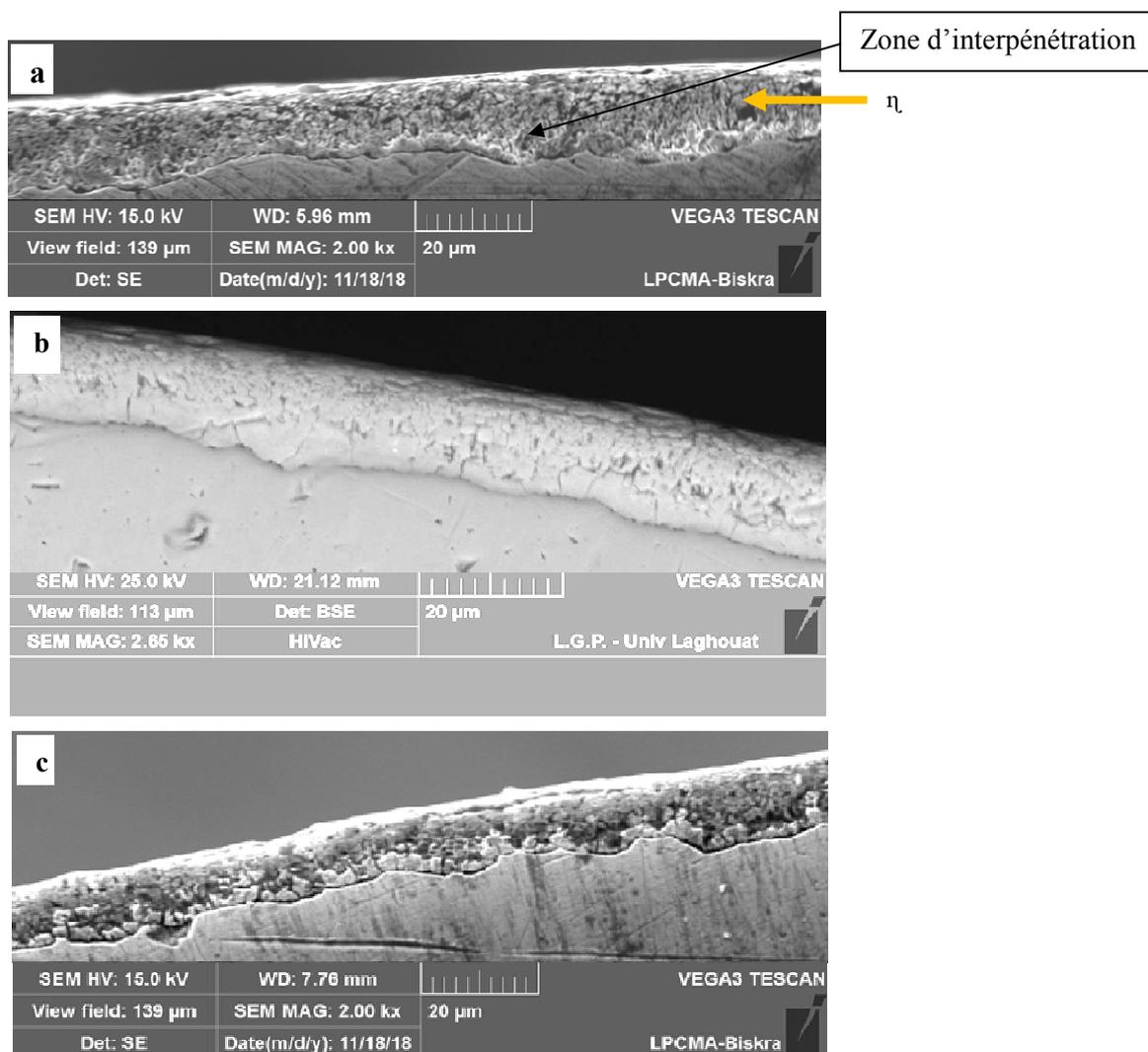
Chapitre IV : Résultats et interprétation

Par contre, Il n'y a pas de changement remarquable de la microstructure de la couche de zinc déposée car il n'y a pas un changement de morphologie après ce traitement thermique à 200 °C.

On note que le maintien de 30 min pendant 4h ne permet pas de bien observer les sous-couches formées dans la couche galvanisée (Fig IV -3.b, c, et d).

Par contre le prolongement du montent à 200 °C jusqu' à 20 h a permet de révéler les différentes sous-couches et qui sont : gamma (Γ), delta (δ), zêta (ζ) et Eta (η) (Fig IV -3.e).

Cette désignation des sou-couches est faite sur la base des travaux déjà publiés sur ce genre d'étude et qui ont été mentionnées dans le chapitre II.



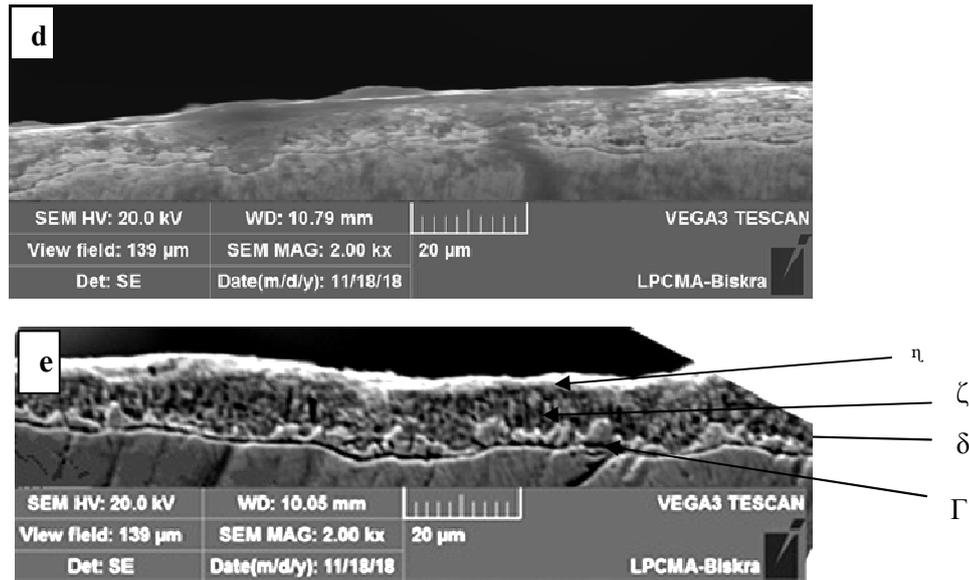
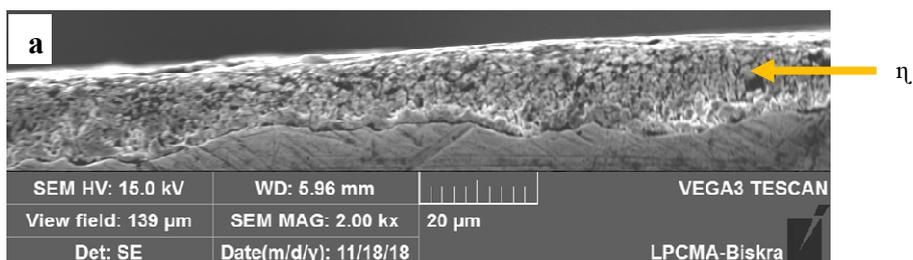
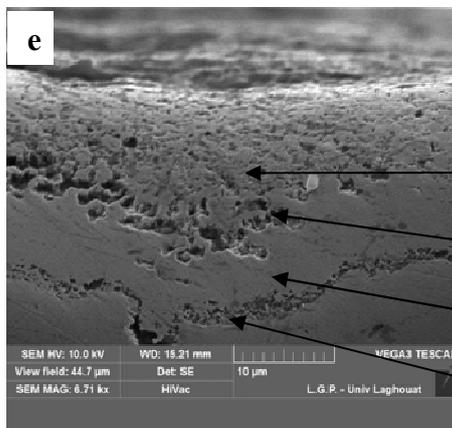
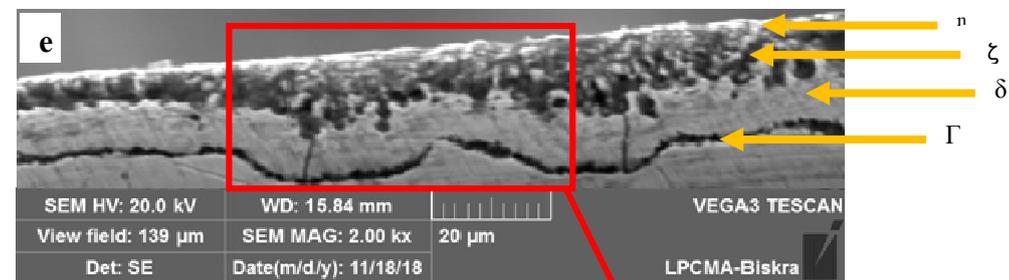
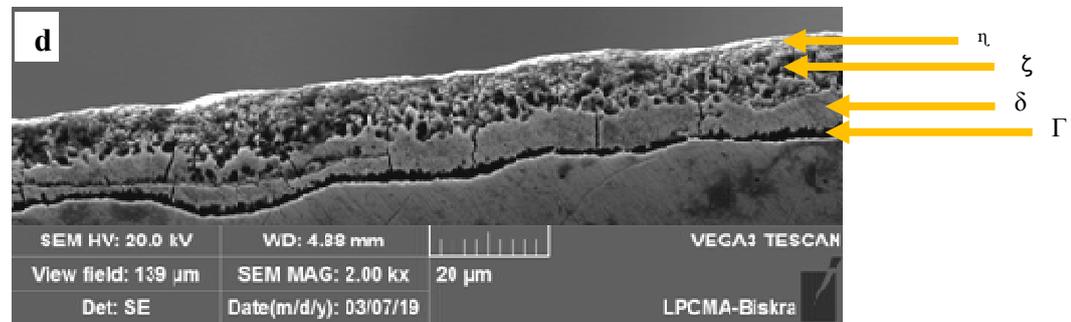
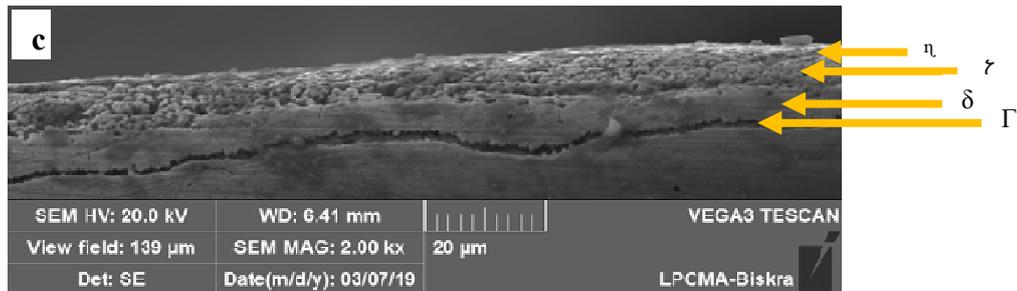
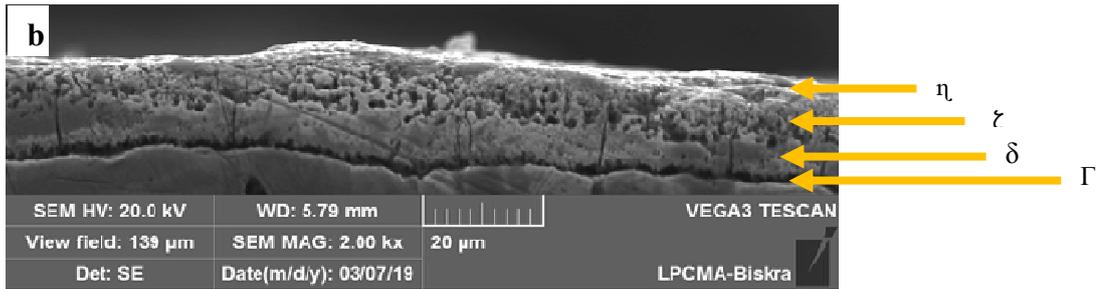


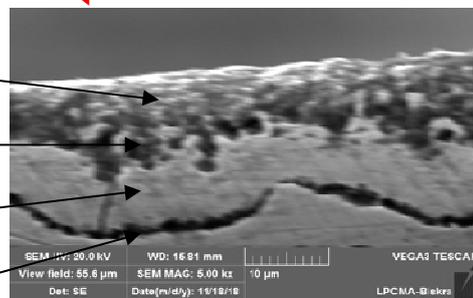
Figure IV-3 : Observations des coupes transversales par MEB de l'acier galvanisé: sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

Pour le traitement thermique à 400 °C, la figure IV -4 montre l'évolution microstructurale à cette température. On constate que le zinc déposé sur le substrat est formé de trois sous-couches (Fig IV-4.b, c, et e): premièrement, la couche externe (η) mince, suivie de la sous-couche épaisse (ζ) qui se développe dans une morphologie en colonne, ensuite la sous-couche épaisse (δ) claire et fragile, et enfin la sous couche (Γ) et qui très mince et non homogène. En général, la formation des couches d'alliages est rapide (quelques minutes). On a constaté aussi la formation des fissures dans la sous-couche (δ). La présence des fissures dans le revêtement provoque une dégradation des propriétés de résistance à la fatigue. D'après les travaux de Bergengren et al. [2], De La Cruz et al. [3], et Berchem et al. [4], la chute de durée de vie après galvanisation est due à la formation des fissures dans l'intermétallique (δ), et ceci lors du refroidissement de la pièce après le processus de galvanisation. La morphologie en colonnes de la sous-couche (ζ) est sa principale caractéristique. On peut dire que cette morphologie était le résultat d'une croissance préférée; c'est-à-dire une croissance perpendiculaire à l'interface.





Eta η
 Zéta ζ
 Delta δ
 gamma Γ



Observations microscopiques par MEB de l'acier galvanisé: sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

IV -1-2 Diffraction des rayons X

Les figures IV -5 et 6 présentent les diffractogrammes de rayons X de l'acier galvanisé non traité et après traitement thermique isotherme à 200 °C et 400 °C, pendant 30 min ,60 min, 4 heures et 20 heures. A partir de ces diffractogrammes, on peut déduire les remarques suivantes :

* Le diffractogramme de l'acier galvanisé non traité thermiquement révèle les phases suivantes du zinc déposé: Eta (η : Zn), Zeta (ζ : FeZn₁₃) et Delta (δ p: FeZn₇) (Fig IV -5.a).

* Les mêmes phases détectées dans les diffractogrammes d'acier galvanisé sont aussi révélées dans les échantillons traités à 200 °C pendant 30 min, 60 min et 4 h (Fig IV -5.b,c ,d).

* Le diffractogramme de l'acier galvanisé traité à 200 °C pendant 20 h révèle les phases suivantes dans le zinc déposé: Eta (η : Zn), Zeta (ζ : FeZn₁₃), Delta (δ p: FeZn₇) et gamma (Γ : Fe₅Zn₂₁) (Fig IV -5.e).

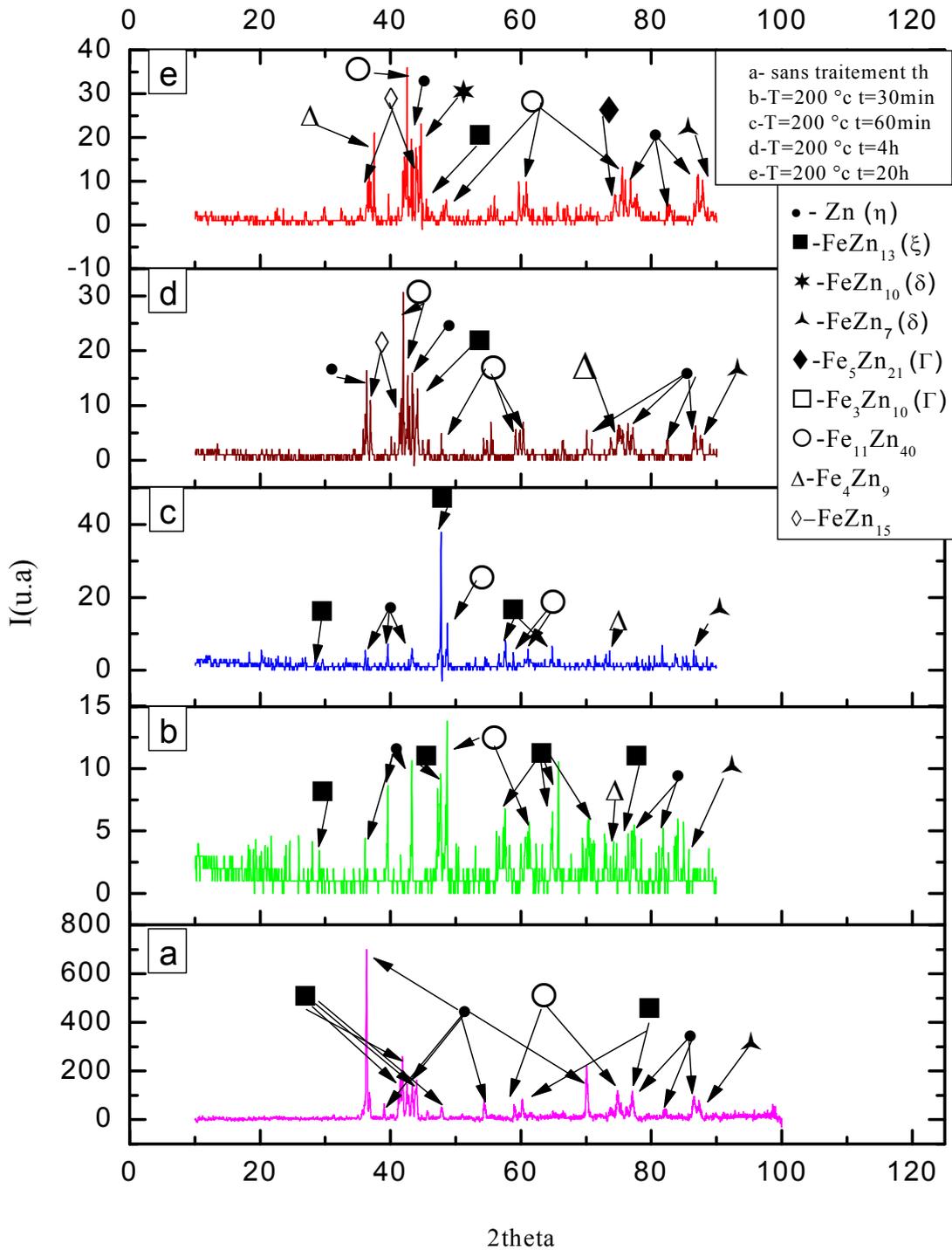


Figure IV-5 : Diffractogrammes de rayons X de l'acier galvanisé; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les échantillons traités à 400 °C ont révélé les principales phases des sous couches formées après le revêtement à chaud : Eta (η : Zn), Zeta (ζ : FeZn_{13}) et Delta (δ : FeZn_7) et gamma (Fig IV -6.b,c,d,e).

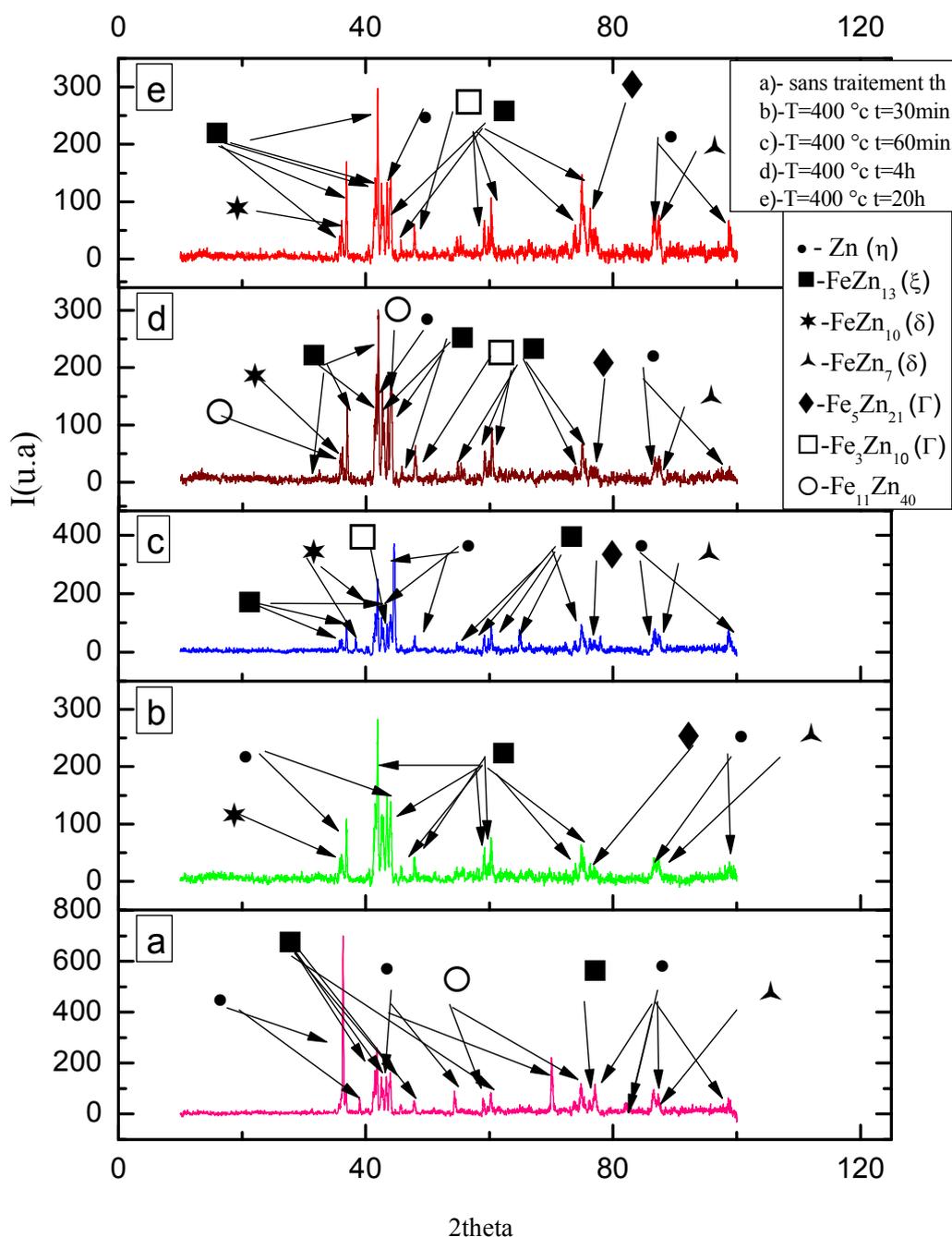
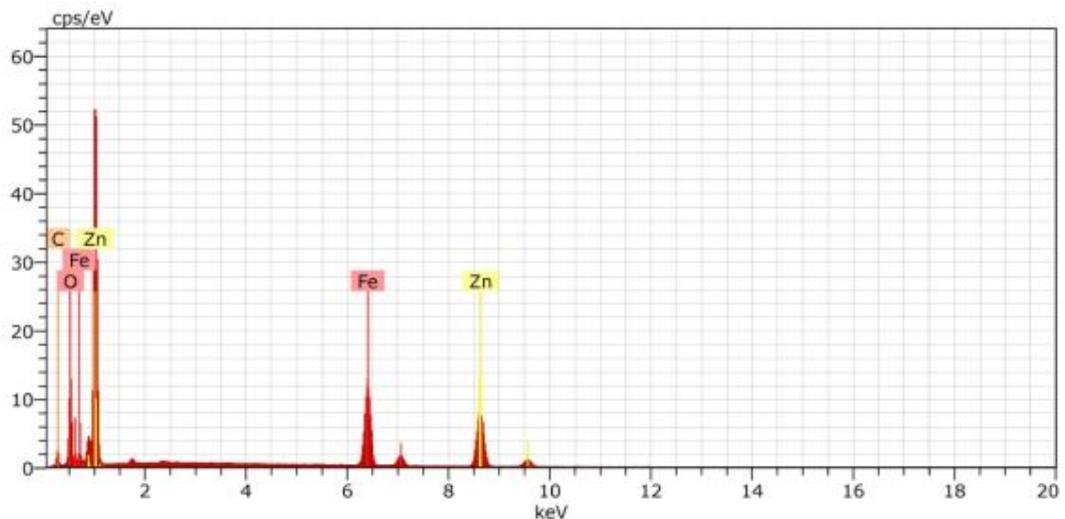


Figure IV-6 : Diffractogrammes XRD de l'acier galvanisé; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Nous pouvons conclure que ce nombre important de phases qui se forment dans la couche de zinc reflète aussi le nombre d'interaction des différents éléments présents soit dans le bain ou dans le substrat (en particulier le fer).

D'autre part, l'analyse chimique par EDX, sur l'acier galvanisé, a révélé quelques éléments chimiques préalablement sélectionnés lors de l'analyse chimique (Fig.IV-7). On peut dire que cette analyse confirme surtout la forte concentration en Zn et en Fe dans la couche déposée avec un degré moins des éléments comme l'oxygène et le carbone.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Zn	30	K-series	42.74	45.63	22.28	1.22
Fe	26	K-series	24.82	26.50	15.15	0.70
O	8	K-series	16.23	17.34	34.59	2.24
C	6	K-series	9.86	10.53	27.98	1.86
Total:			93.65	100.00	100.00	

Figure IV-7 : EDX de la surface du zinc déposé.

IV -I-3 Mesure de dureté Vickers

Des mesures de dureté ont été effectuées sur l'acier galvanisé est égale à 60HV, et traité à 200 et 400 °C. La figure IV-8 montre la variation de la dureté de la couche de zinc déposée par galvanisation à chaud et traité à 200 °C et 400 °C pendant 30 min, 60 min, 4 h et 20 h. On peut dire que la dureté augmente avec le prolongement du temps du maintien sauf pour le

traitement à 400 °C pendant 4 h où la dureté a chuté considérablement puis elle augmente après prolongement du temps de maintien jusqu'à 20 h. On note également une augmentation la dureté Lorsque la température augmente et ce-ci pour le même temps de traitement thermique.

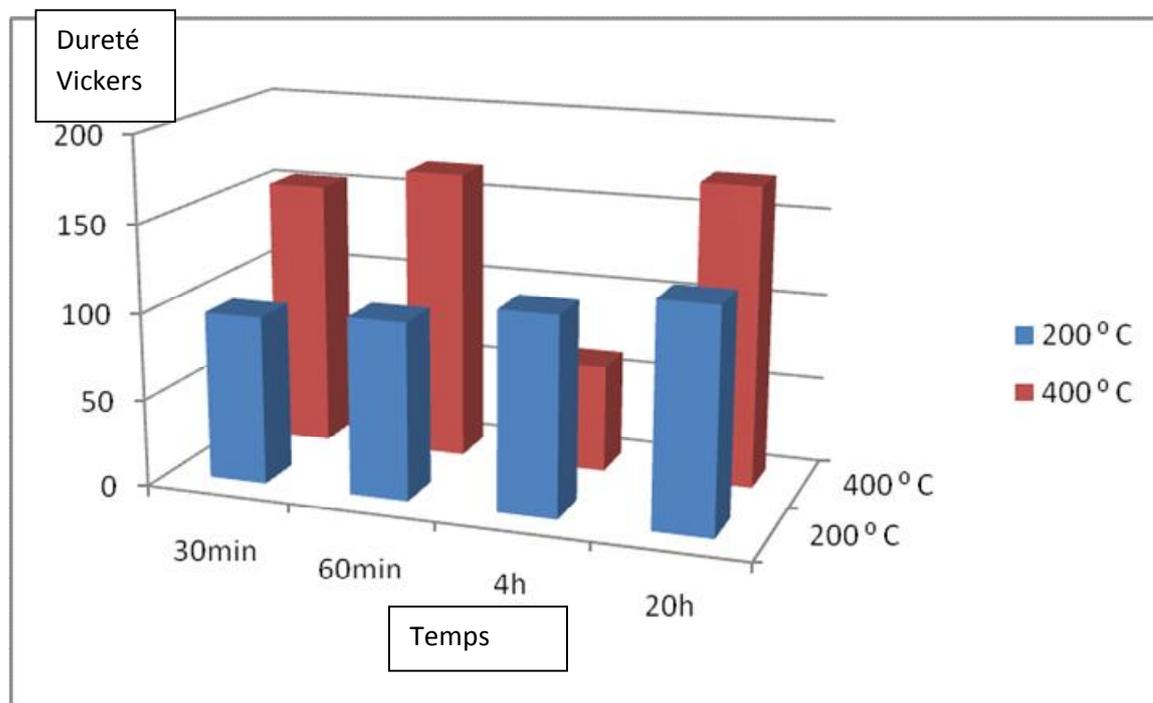


Figure IV-8 : Variation de la dureté de la couche de zinc déposée par galvanisation à chaud et traité à 200 et 400° C pendant 30 min, 1h, 4h et 20h.

IV-I-4 Effet de traitements thermiques à haute température sur le zinc déposé

Chaque 'opération faite à chaud (traitement thermique), destinée à modifier les propriétés mécaniques d'un métal pour lui donner de nouvelles qualités mécaniques. Les traitements thermiques des métaux et des alliages ont pour but de modifier les propriétés de ces corps, uniquement par variation de la température.

On rappelle que le mode opératoire du traitement thermique consiste en un chauffage, un maintien et ensuite un refroidissement dans le four (refroidissement lent) (Fig. IV-9).

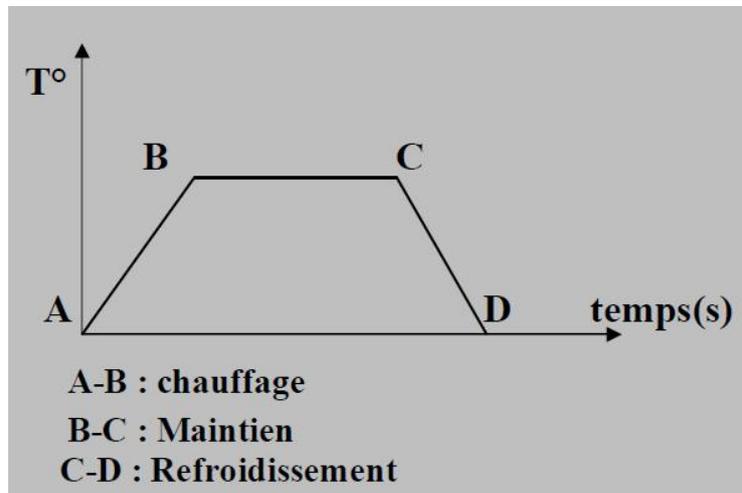
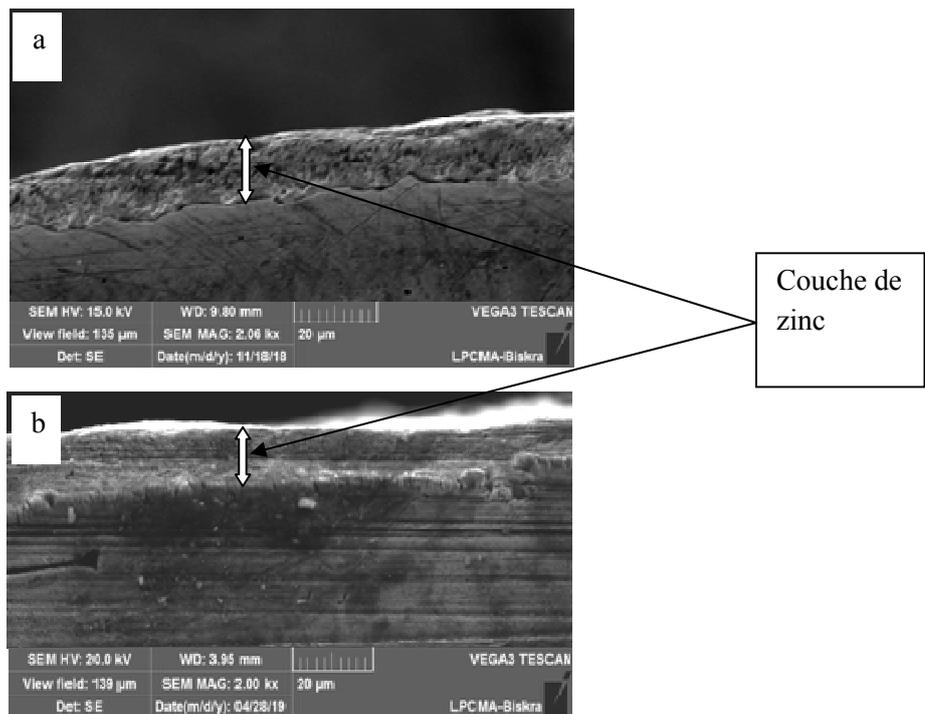


Figure IV-9 : Mode opératoire d'un traitement thermique [5].

Dans ce contexte, nous avons essayé de voir la sensibilité de la couche de zinc déposée à chaud lorsqu'elle est soumise à des traitements thermiques à haute température. Trois températures ont été choisies et qui sont : 450, 650, et 850 °C pour une durée de maintien de 15 minutes. En général; on a remarqué un changement morphologique de la couche de zinc (Fig IV-10).



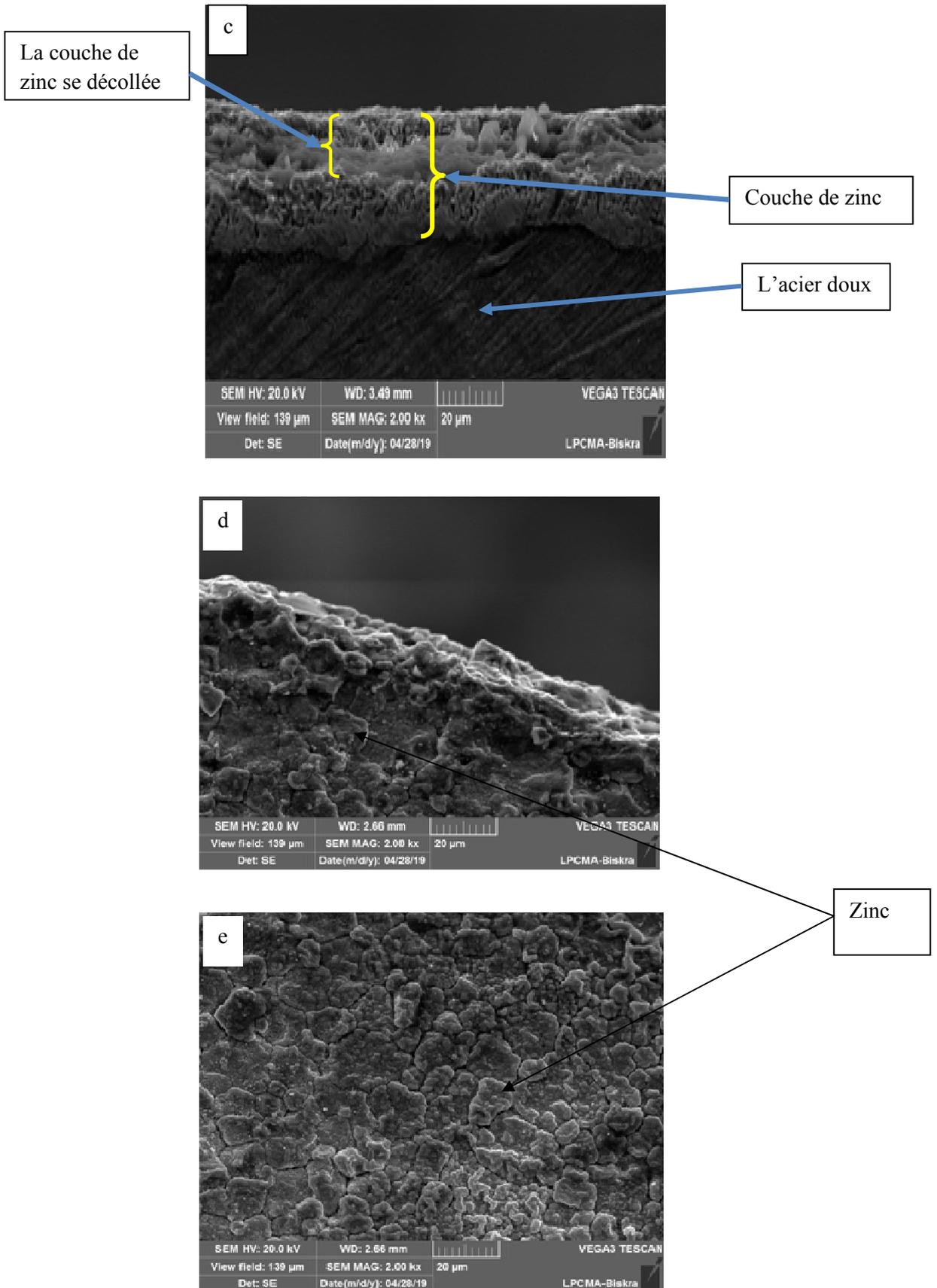


Figure IV-10 : Microstructures : a) l'acier galvanisé sans traitement thermique, puis traité 15 minutes à b) T=450 °C, c) T=650 °C, et (d;e) T=850 °C.

IV-1-5 Test de corrosion

La corrosion résulte d'une interaction chimique et/ou physique entre un matériau et son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : perte de production, remplacement des matériaux corrodés, accidents graves et pollution de l'environnement naturel sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. L'ampleur du problème a nécessité le déploiement d'efforts considérables pour la mise au point de techniques et procédures susceptibles de ralentir la vitesse de ce processus et d'amortir son impact sur la productivité industrielle. Actuellement, la recherche dans le domaine de la lutte anticorrosion a connu un nouvel élan. L'utilisation des revêtements métalliques anodique ou cathodique en tant que couches protectrices contre la corrosion de divers métaux a été largement étudiée.

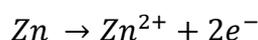
Dans cette partie du travail nous nous sommes intéressés à l'étude de tenue à la corrosion de l'acier doux galvanisé, dans une solution agressive de NaCl 3,5 %. Le revêtement de la surface d'électrode a été obtenu par galvanisation (trempage de l'acier dans du zinc fondu). La caractérisation électrochimique et la tenue à la corrosion de l'acier en milieux corrosifs ont été effectués en utilisant les techniques électrochimiques : voltampérométrie cyclique, tracé des courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

IV -1-5-1 Voltammétrie cyclique

VI-1-5-1-1 Effet de temps

Les voltampérogrammes cycliques (Fig. IV-11) correspondants à l'acier doux (a), sur lequel est déposé une couche de zinc non traité (b), un dépôt de zinc sur l'acier non et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre -1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.

Les voltampérogrammes montrent l'existence du pic anodique (vague anodique) avec densité de courant i_{pa} égale à $0.5A/cm^2$ et potentiel est apparu vers $E_{pa} = 0.8V$ résultant d'une oxydation de zinc selon la réaction suivante :



Chapitre IV : Résultats et interprétation

Et dans le domaine cathodique nous avons remarqué que $i_{pc} = 1.5 \text{ mA/cm}^2$ et $E_{pc} = -0.6 \text{ V}$ jusqu'à -0.8 V à cause de réduction de proton hydrogène et ce-ci selon la réaction suivante :

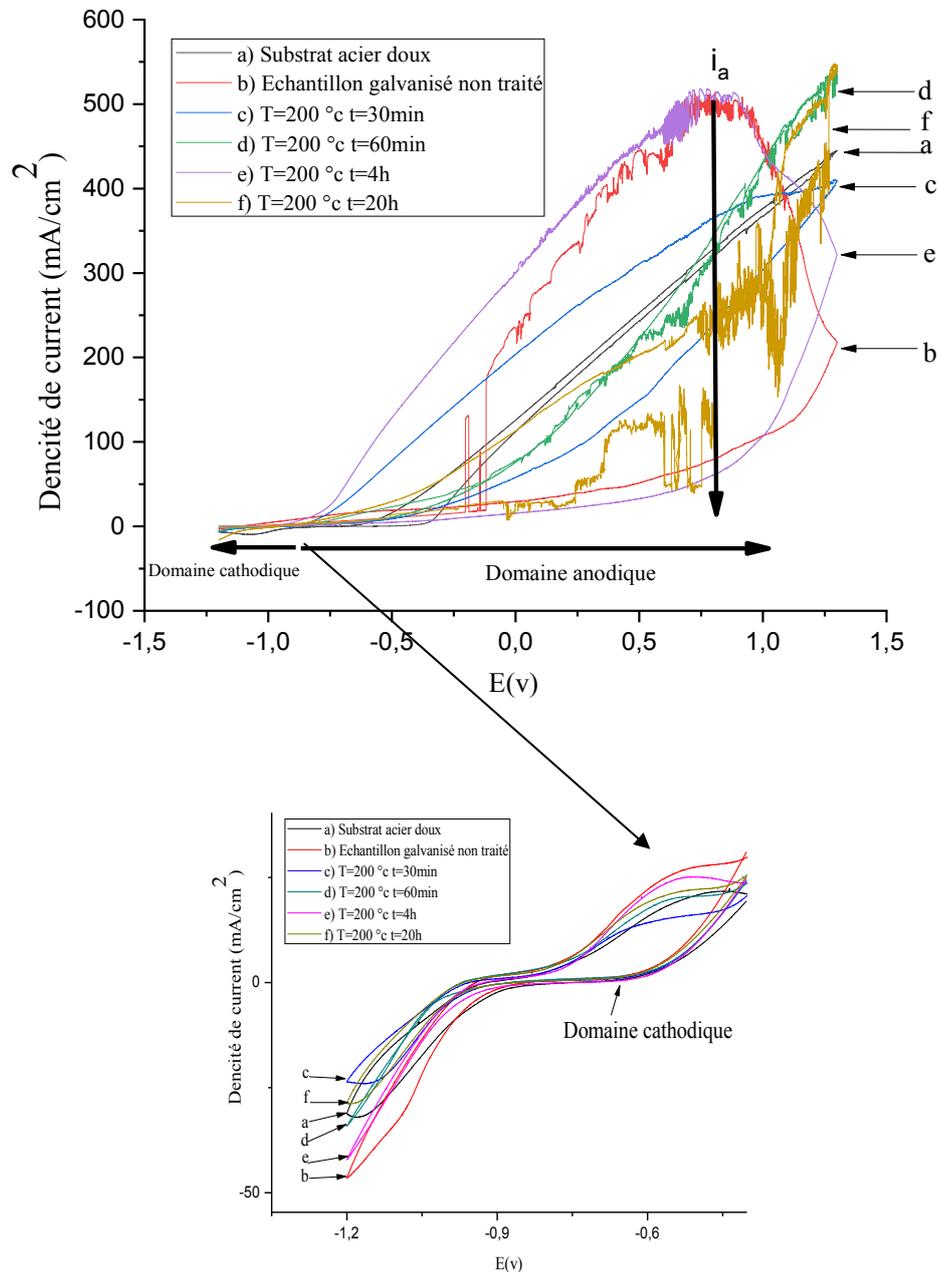
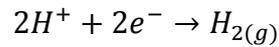


Figure IV-11 : Voltampérogrammes cycliques correspondants à l'acier doux (a), et l'acier doux sur lequel est déposé une couche de zinc non traité (b), un dépôt de zinc sur l'acier non et traité à 200 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre -1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Alors que pour le traitement à 400 °C (Fig. IV -12), les voltampérogrammes montrent que le pic anodique est marqué par $i_{pa}=0,5 \text{ A/cm}^2$ et $E_{pa}=0,8\text{V}$ à cause de l'oxydation du zinc. Tandis que dans la vague cathodique $i_{pc}= 0,1\text{A/cm}^2$ et $E_{pc}= -0,6\text{V}$ jusqu'à $-0,8\text{V}$.

La différence est observée dans le domaine cathodique entre $-0,4$ et $-1,5$, et qui correspondant à la réduction des cations Zn^{2+} et des protons H^+ . On a remarqué aussi une légère variation de la surtension de réduction du zinc. Cette dernière est en compétition avec la réaction de l'hydrogène.

En effet, la différence observée dans l'allure des VC résulte du taux de recouvrement de la surface et de la structure de la couche qui s'est développé à la surface de l'électrode, qui, elle peut être modifiée par le recuit, et qui par conséquent agit sur la cinétique de la réaction de réduction du Zinc et du moteur de corrosion c'est-à-dire la réaction de réduction du proton hydrogène.

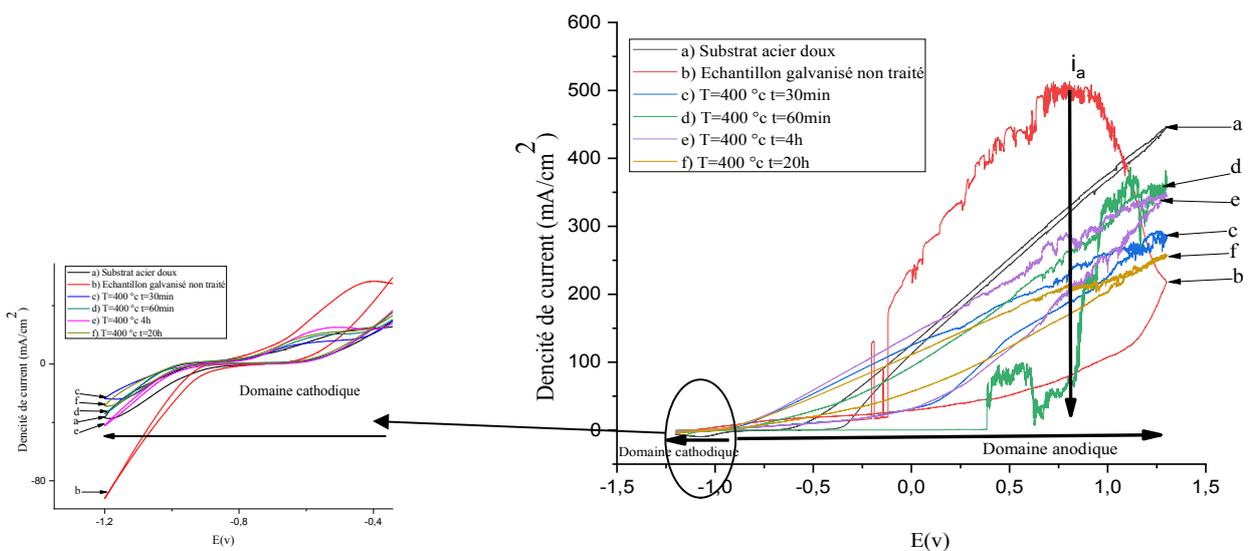


Figure IV-12 : Voltampérogrammes cycliques (premiers cycles) correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 400 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre $-1,2 \text{ V}$ à $1,3 \text{ V/ECS}$, à une vitesse de balayage de 50 mV/S .

IV-1-5-1-2 Effet de la température

La figure IV-13 est un exemple d'effet de température des voltampérogrammes cycliques correspondants à l'acier doux galvanisé non traité et traité à $T=200\text{ °C}$ et $T=400\text{ °C}$ pour un même temps de maintien (30 min) où on remarque que la densité de courant diminue quand la température augmente.

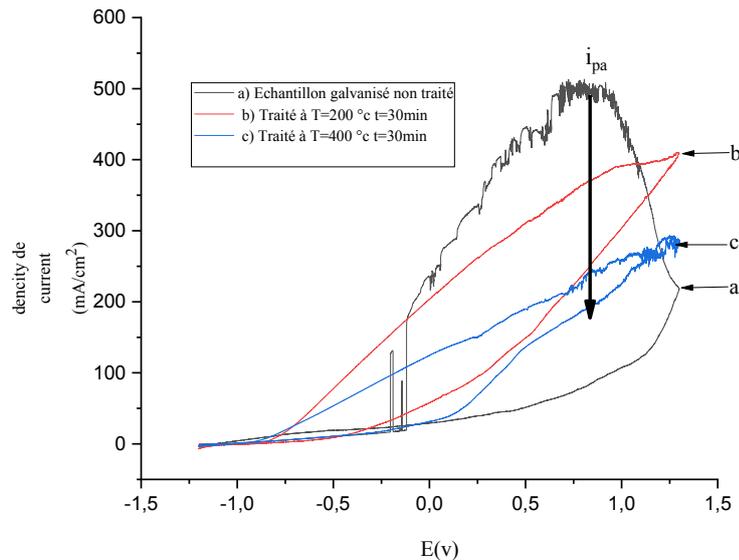


Figure IV-13 : Exemple de l'effet de la température.

IV -1-5-2 Les courbes de Tafel

La figure IV-14 rassemble les courbes de Tafel (Fig. IV-14) obtenues pour l'acier non protégé et protégé par une couche de zinc et qui a été étudié dans le milieu agressif (NaCl 3,5%) avec vitesse de balayage de 50 mV/s et ce-ci avant et après recuit à différentes temps (30 min, 60 min, 4 h, et 20 h). D'une manière générale, une protection anticorrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert une bonne et durable adhérence du film au substrat.

On doit mentionner aussi que pour le traitement thermique à 200 °C, l'effet du temps de maintien (30 min jusqu' 20h) n'est pas observable (Fig. IV -14), c'est dire il n'y a pas de changement évident dans le potentiel de corrosion ($E_c=-1.1\text{V}$).

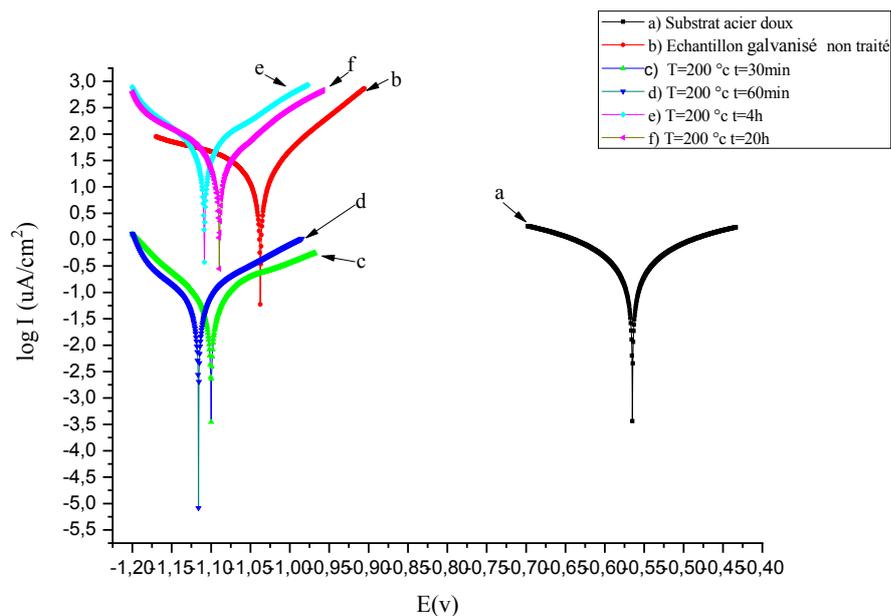


Figure IV-14 : Les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%.

Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres déduits des courbes de Tafel sur un acier galvanisé et traité à $T=200$ °C pendant plusieurs temps de recuit.

Temps	E_c (v)	R_p ($\text{K}\Omega\text{cm}^2$)	I_c ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	B_a (v)	B_c (v)	V_c ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Substrat	-0.56	77.37	63.91	0.03	-0.03	0.74
Non traité	-1.03	1.06	7.62	0.04	-0.05	89.17
30min	-1.1	0.23	20.39	0.03	-0.03	238.5
60min	-1.1	0.21	13.45	0.02	-0.02	157.3
4h	-1.1	0.29	16.26	0.03	-0.03	190.1
20h	-1.08	0.46	19.44	0.06	-0.05	227.3

Les courbes de Tafel correspondant aux revêtements en zinc sur acier traité à 400 °C sont représentées à la figure IV -15. Ces courbes permettent de déterminer les paramètres électrochimiques : courant de corrosion I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), potentiel de corrosion E_{corr} (mV) et résistance de polarisation R_p (Ωcm^2). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Les courbes (Fig. IV-15) de polarisation relatives à l'acier doux revêtu avec une couche de zinc montrent un important déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs les plus négatives. Ceci est lié à la présence du Zinc sur la surface. Ce revêtement réduit la vitesse de corrosion de l'acier dans les solutions chlorures.

On a remarqué aussi que le potentiel de corrosion se trouve très déplacé vers les valeurs négatives, pour se trouver au potentiel de corrosion (E_{corr}) situé à $-1,03$ V. Cette valeur est maintenue pratiquement constante pendant 60 mn et correspond au potentiel d'oxydation de Zinc, ceci montre que le zinc protège totalement l'acier. A $t = 4$ h cette valeur augmente pour se trouver à $-0,804$ V. Cette dernière valeur correspond à un potentiel de court-circuit $E_{c/c}$, intermédiaire entre celui du zinc et de l'acier, Toutefois cette valeur est très proche de celle du zinc que de l'acier. Ce dernier reste encore protégé, même si le taux de recouvrement diminue (apparition de petites surfaces de l'acier). Les courbes montrent une diminution du potentiel de corrosion accompagnée d'une diminution de courant de corrosion. Les valeurs de la résistance de polarisation R_p diminuent aussi avec le temps. A la lumière de ces résultats nous pouvons dire que le revêtement en zinc améliore la tenue à la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5 %. La valeur de courant de corrosion a aussi diminué. Les valeurs des pentes anodiques sont pratiquement les mêmes ; elles correspondent à la dissolution du Zn. Cependant, la pente cathodique varie vers la fin en raison de la diminution du taux de recouvrement de l'acier, (apparition de petites surfaces de l'acier). Cet effet résulte de la réduction de l'hydrogène, qui elle, s'effectue dans ce cas sur les deux surfaces de nature différentes ; celle du Zinc et celle de l'acier.

Les courbes de Tafel montrent que le potentiel de corrosion ou de court-circuit se déplace vers des valeurs de potentiel plus positives avec le temps. Ceci est dû à la dissolution du zinc dans le milieu corrosif. Cette dissolution est accompagnée par la diminution du taux de recouvrement de l'acier, ce qui conduit à l'apparition de petite surface de fer, qui, par conséquent fait déplacer le potentiel de celui du zinc vers un potentiel de court-circuit Zn/Fe. Ce potentiel augmente au fur et à mesure que le zinc s'épuise en surface.

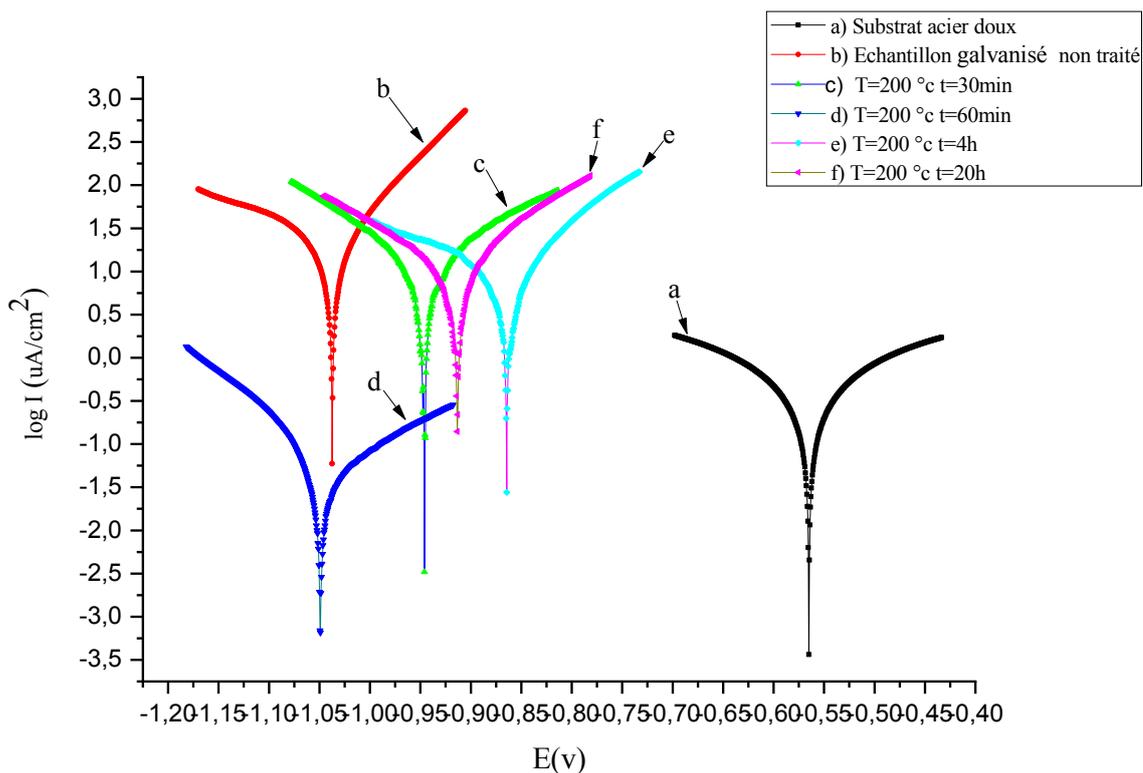


Figure IV-15 : les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé non traité (b), acier galvanisé traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), et 20 h (f) et quia été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5 %.

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un acier galvanisé non traité et traité à 400 °C pendant plusieurs temps de recuit.

Temps	Ec(v)	Rp(Kolmcm ²)	Ic(uA/cm ²)	Ba(v)	Bc(v)	Vc(um/an)
Substrat	-0.56	77.37	63.91	0.03	-0.03	0.747
Non traité	-1.03	1.06	7.62	0.02	-0.02	89.17
30 min	-0.94	10.72	16.42	0.18	-0.16	192.1
60 min	-1.04	0.37	21.59	0.07	-0.03	252.7
4 h	-0.864	3.49	12.51	0.12	-0.30	146.4
20 h	-0.913	2.29	7.78	0.08	-0.11	91.08

IV -1-5-3 Etude d'impédance

La figure IV-16 représente les diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé et non traité (b), acier galvanisé et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), et 20 h (f), ensuite immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV. Par contre, la figure IV-17 regroupe les résultats pour les échantillons traités à 400 °C.

On peut déduire que pour les hautes fréquences, les diagrammes de Nyquist montrent une boucle caractéristique d'un processus de transfert de charge et vers les basses fréquences une droite linéaire caractéristique d'un processus diffusionnel. Le diamètre de la boucle, caractéristique de la résistance de l'échantillon, augmente avec le temps, ceci suggère que le film devient de plus en plus résistant et capacitif. On peut conclure que les échantillons ont une meilleure conductivité électronique pour la faible durée de trempage. On note aussi qu'il n'est pas exclu qu'à cette température la couche intermédiaire (interface) entre l'acier et le zinc devient épaisse et moins conductrice ce qui rend la couche plus capacitif. Toutes les boucles commencent à partir d'un même point donc d'une même résistance. Ceci signifie que la résistance de l'électrolyte reste pratiquement inchangée. Les droites observées à basses fréquences, correspondant au processus diffusionnel sont toutes presque parallèles donc de mêmes pentes, par contre elles sont différentes de celle de l'acier. Il ressort de ceci que le processus de diffusion de l'espèce électro active est indépendant du temps de recuit.

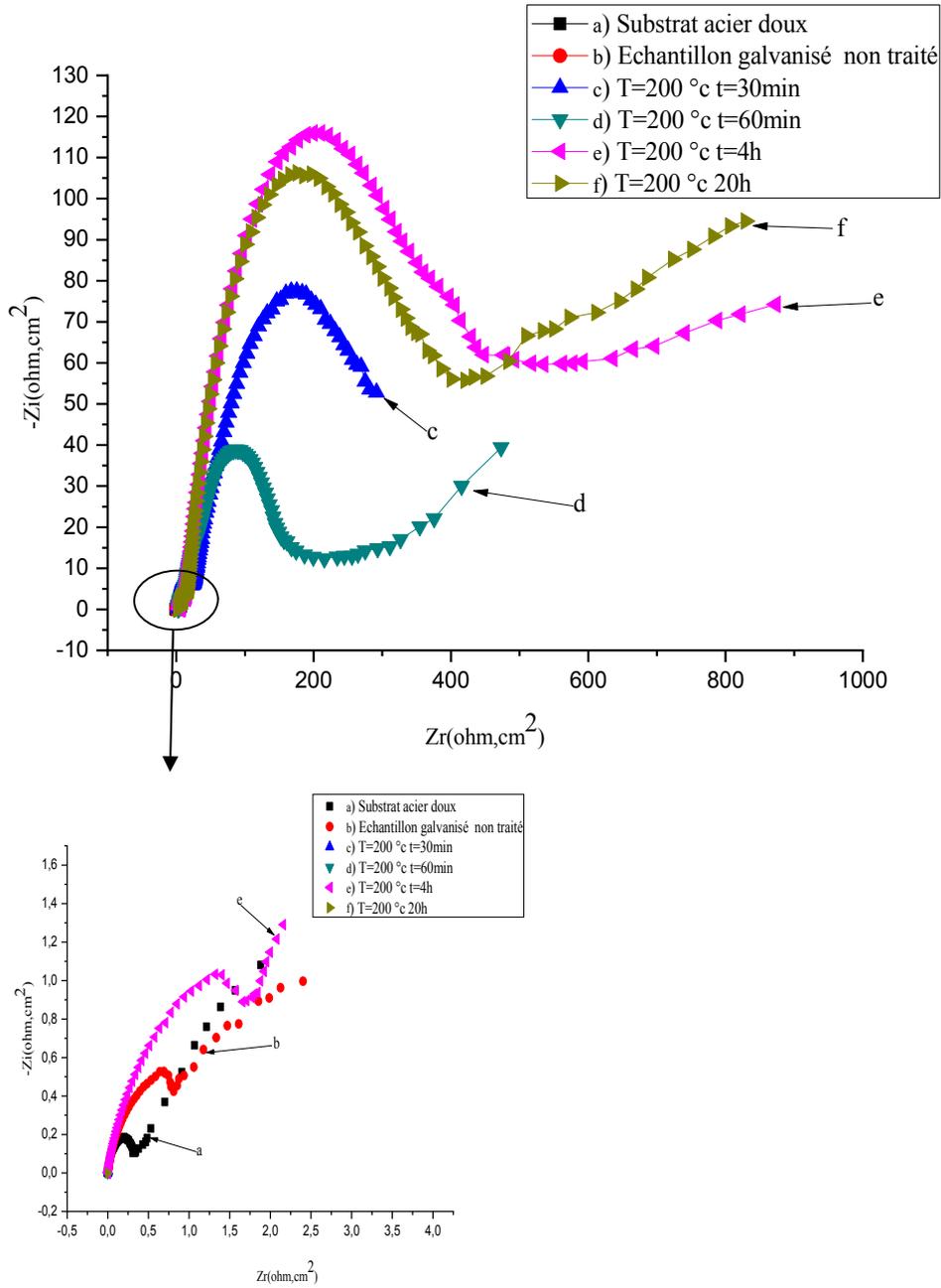


Figure IV -16 : Courbes d'impédance correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé et non traité (b), acier galvanisé et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5%, à intervalle de fréquence :100KHZ a 5mHZ.

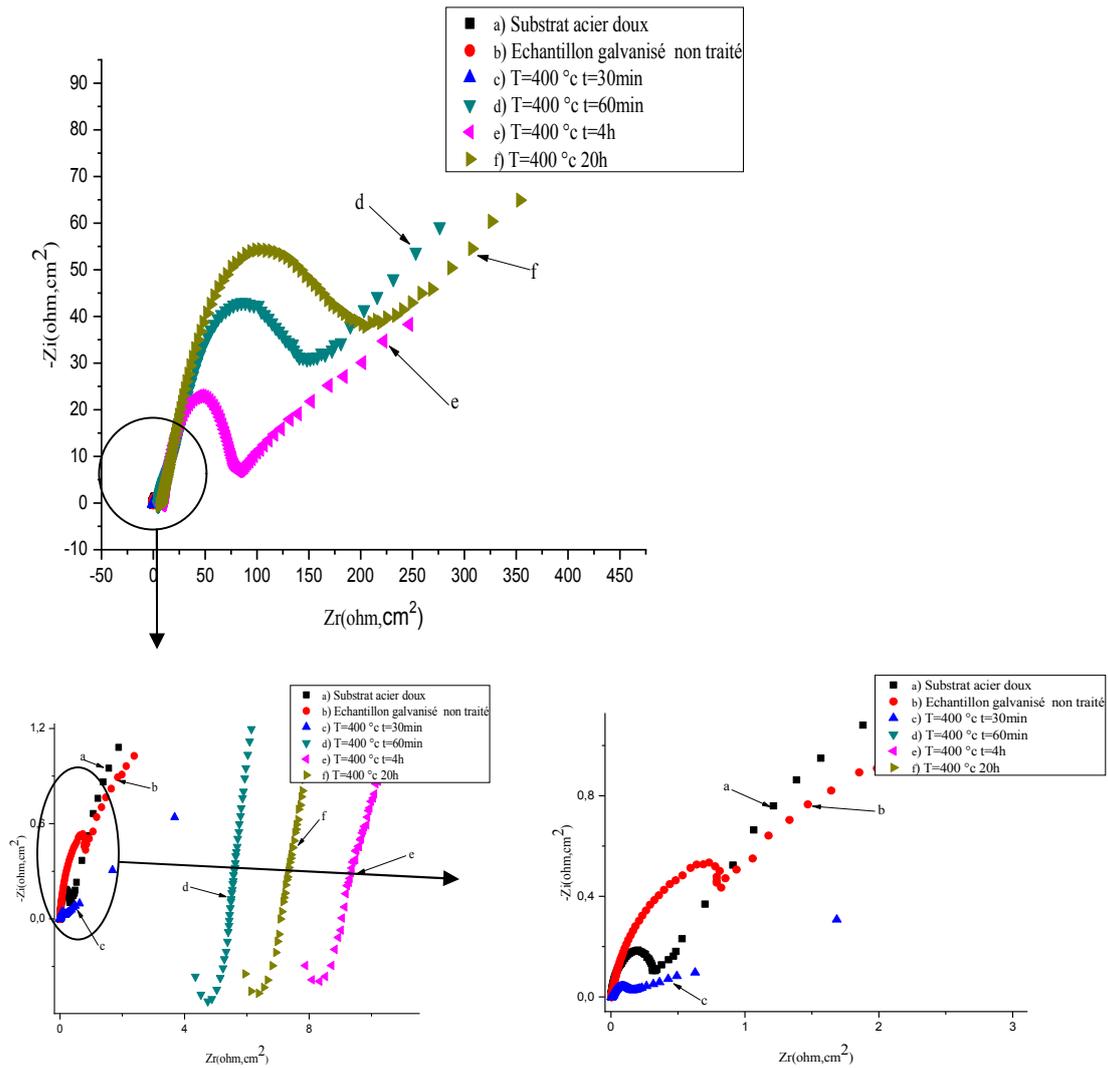


Figure IV-17 : Diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier doux galvanisé et non traité (b), acier galvanisé et traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f), immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz.

IV -2 Galvanisation par électrodéposition

Le dépôt d'électrozingage confère une protection de type sacrificiel par rapport à l'acier. Dans ce genre de revêtement, Il n'y a pas de diffusion entre les couches de zinc et d'acier. Des nombreuses études ont été menées ces dernières années pour améliorer la résistance à la corrosion de ces dépôts électrolytiques. Dans cette partie, on présente le résultat de revêtement par électrodéposition du zinc sur l'acier doux afin de mettre en évidence la différence entre le dépôt à chaud et l'électrodéposition.

De même, les résultats de la caractérisation seront présentés successivement.

IV -2-1 Microstructures

L'épaisseurs de la couche galvanisée est approximativement égale à 8 μm . La figure IV-18 montre la microstructure de l'acier galvanisé et traité à 200 °C et à différents temps. On a constaté que le traitement thermique isotherme à 200 °C provoque un changement morphologique de la surface et qui est formée de petits grains (Fig VI-18.c,d). Le prolongement du maintien jusqu'à 20 h, transforme complètement la surface du zinc électro-déposée. Ce comportement est totalement différent de la couche de zinc déposée à chaud.

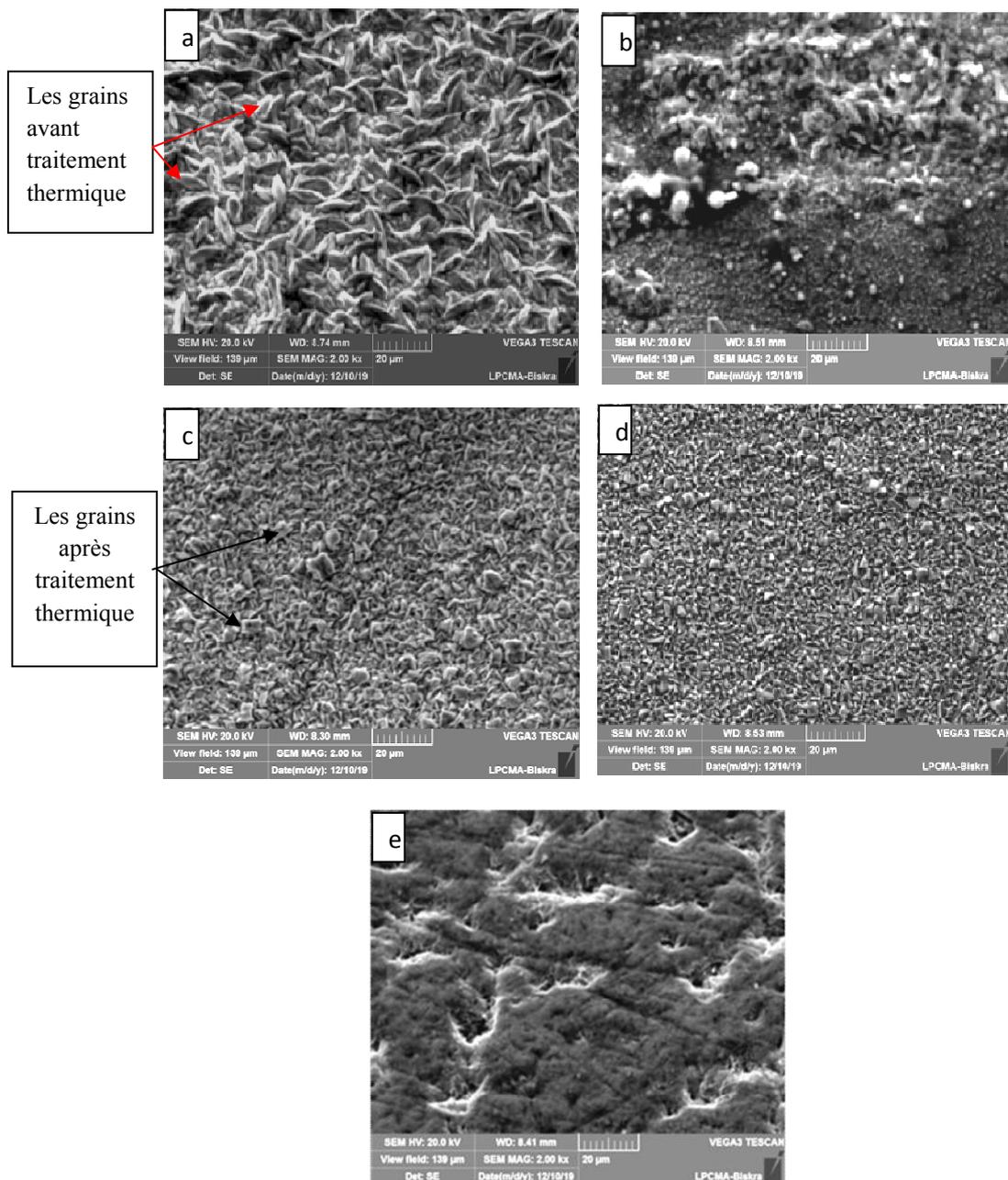


Figure IV-18 : Microstructures, (a): dépôt de zinc non traité. Dépôt de zinc traité à 200 ° C pendant (b): 30 min, (c) : 60 min, (d) : 4h et (e) : 20 h.

Pour l'échantillon électrodéposé et non traité thermiquement (Fig. IV -18.a); et d'après nos recherches bibliographiques; cette même microstructure a été aussi observée par Ranganatha [1], comme le montre la figure IV-19 ce qui montre que notre technique d'électrodéposition a été bien réussie.

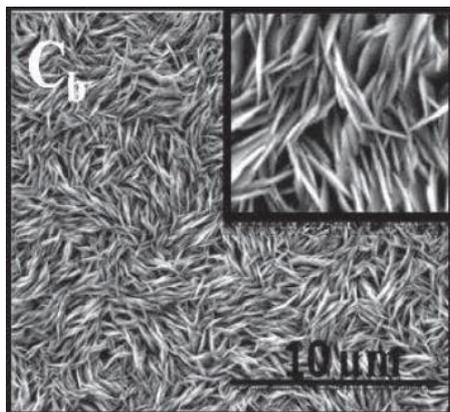


Figure IV-19 : Image MEB d'un revêtement de zinc obtenu en présence de CTAB (0,5 mmol/l, pour une densité de courant de 4 A/dm²) [1].

Nous pouvons dire aussi que le traitement thermique provoque un changement morphologique de la couche de zinc; car des grains hexagonaux orientés perpendiculairement à la surface, résultant en des surfaces très rugueuses sont aussi observés (Figure IV-18c et d). Cette même microstructure a été observée par Frade [2] (Figure IV-20).

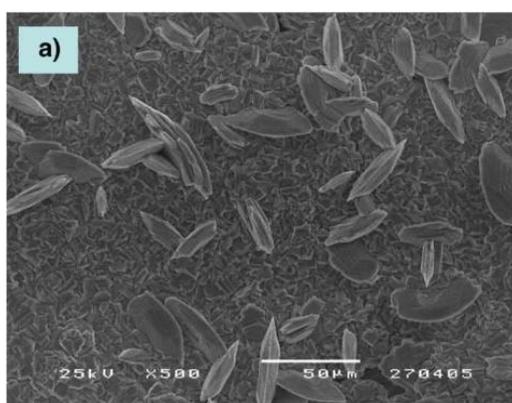


Figure IV -20 : Image MEB de surfaces du zinc préparée par électrolyse [2].

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Pour le traitement à 400 °C, on a constaté la formation de porosité dans la couche revêtue (Fig. IV-21.c,d) avec la formation des microfissures après prolongement du temps de maintien jusqu'à 20 h (Fig. IV-21.e).

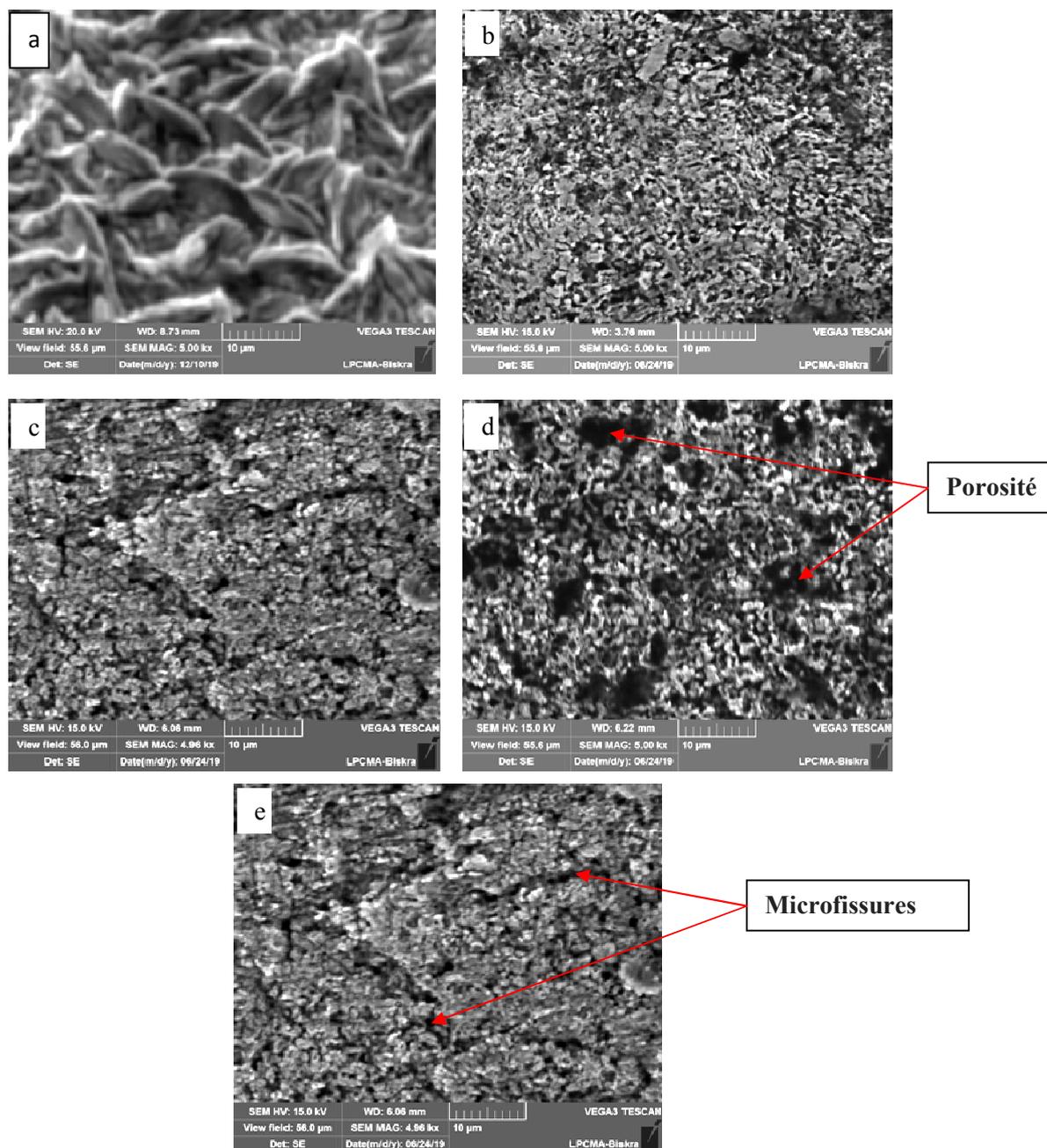


Figure IV-21 : Microstructures, (a): dépôt de zinc non traité. Dépôt de zinc traité à 400 ° C pendant (b) : 30 min, (c) : 60 min, (d) : 4h et (e): 20 h.

IV -2-2 Diffraction de rayons X

Chapitre IV : Résultats et interprétation

Les figures IV-22 et 23 présentent les diffractogrammes de rayons X de la surface de zinc électrodéposé et aussi après les traitements thermiques isothermes à 200 °C et 400 °C, pendant 30 min, 60 min, 4 h et 20 heures.

Pour les résultats de DRX de l'électrodéposition du zinc sur l'acier, on constate aussi que plusieurs pics apparaissent lors de ce traitement thermique et qui sont :

* Pour le diffractogramme de zinc électrodéposé non traité thermiquement révèle la phase du zinc (Zn), (Fig. IV -22.a).

* Pour les diffractogrammes de zinc électrodéposé traité à 200 °C pendant 30 min, on a constaté la présence des pics des composés chimiques suivants : (Zn, Zn(OH)₂, FeZn₁₃, Fe₃Zn₁₀) (Fig. IV -22.b); et la formation du composé (Zn, Zn(OH)₂) à 60 min et 4h (Fig. IV -22c,d).

* Pour les diffractogrammes de zinc électrodéposé et traité à 200 °C pendant 20 h, on a remarqué la présence des pics des composés suivants : (Zn, Zn(OH)₂, FeZn₁₃, Fe₃Zn₁₀) (Fig. IV -22.e).

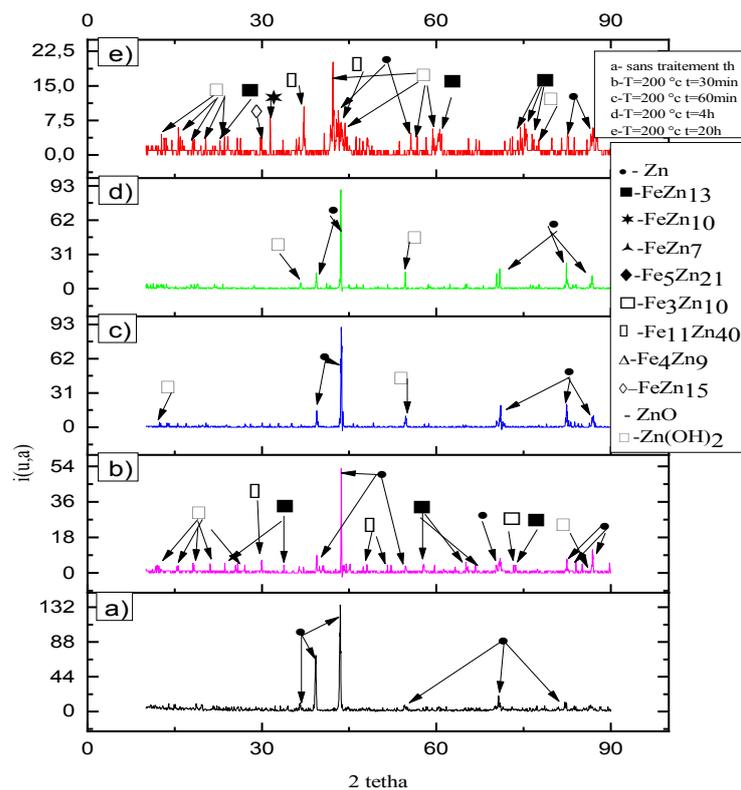


Figure IV-22 : Diffractogrammes XRD de surface de zinc électrodéposé, sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 200 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

Quant au traitement à 400 °C (Fig. IV -23); on peut déduire que :

Chapitre IV : Résultats et interprétation

* Pour les diffractogrammes de zinc électrodéposé et traité à 400 °C pendant 30 min, on remarque la les pics de formation des composés suivants : (Zn, FeZn₁₃, FeZn₁₀, Fe₁₁Zn₄₀, Fe₃Zn₁₀) (Fig. IV -23.b).

*Pour le traitement pendant 60 min et 4 h, on remarque la formation des pics des composés suivants (Zn, Zn(OH)₂, ZnO, FeZn₁₀, Fe₁₁Zn₄₀, Fe₃Zn₁₀) (Fig. IV -23.c, d).

*Alors que le traitement thermique de 20h a révélé les composés suivants : (Zn, Zn(OH)₂, ZnO, FeZn₁₀, , Fe₃Zn₁₀) (Fig. IV -23.e).

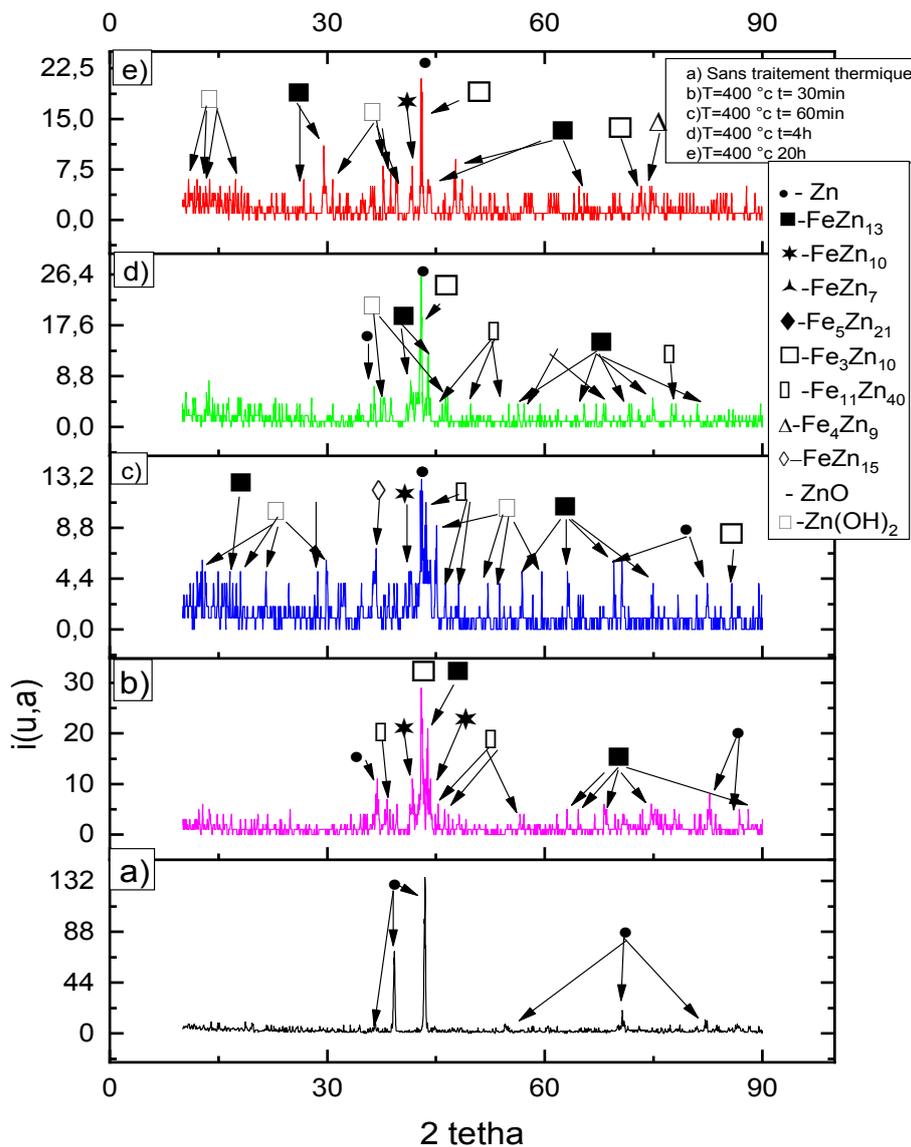


Figure IV-23 : Diffractogrammes de rayons X de la surface de zinc électrodéposée; sans traitement thermique (a) et après traitement thermique isotherme à 400 °C pendant 30 min (b), 60 min (c), 4h (d) et 20 h (e).

IV -2-3 Mesure de dureté Vickers

Des mesures de dureté ont été effectuées sur la couche de zinc électro-déposée sur l'acier doux est égale à 50HV, et aussi sur les échantillons traités à 200 °C et 400 °C. La figure IV-24 montre la variation de la dureté de la couche de zinc électro-déposée et traité à 200 et 400 °C pendant 30 min, 60 min, 4 h et 20 h. On peut dire que la dureté augmente avec le prolongement du temps du maintien pour le traitement à 200° C; par contre des fluctuations dans la dureté pour le traitement thermique à 400° C. On note également une augmentation la dureté Lorsque la température augmente et ce-ci pour le même temps de traitement thermique. Ce changement de dureté de la couche de zinc électrodeposée est un signe de changement microstructural lors des traitements thermiques et qui a été mentionné et confirmé dans les précédents résultats.

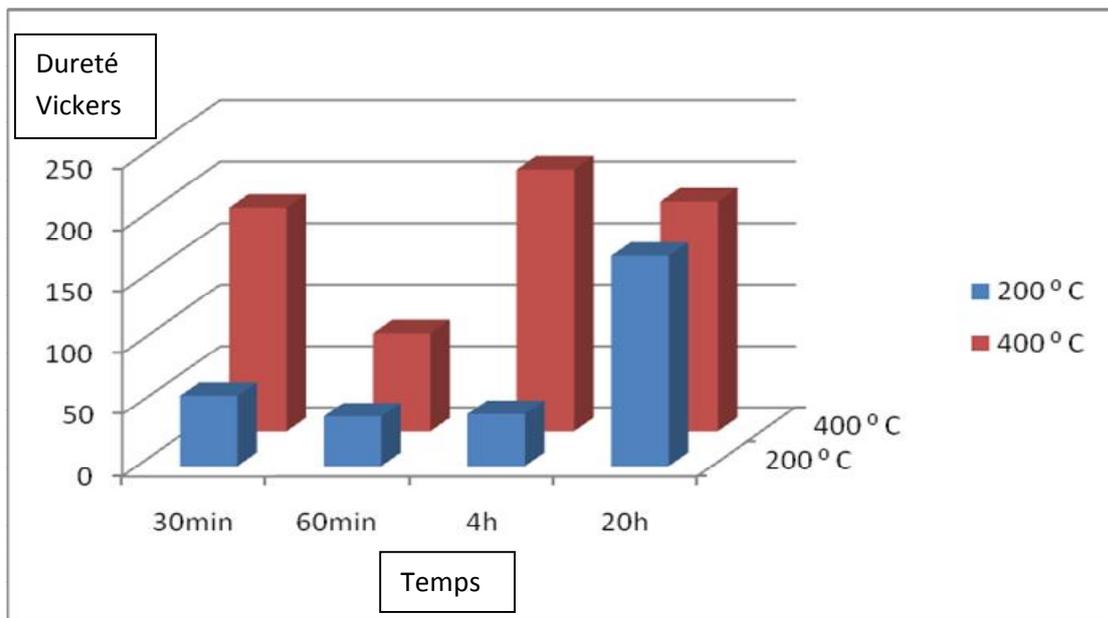


Figure IV- 24 : Variation de la dureté de la couche de zinc électro-déposée et traité à 200 et 400° C pendant 30 min, 60min, 4h et 20h.

IV -2-4 Test de corrosion

Cette partie d'étude est consacrée à l'étude de la résistance à la corrosion de l'acier revêtu par l'électrodéposition du zinc.

IV -2-4-1 Voltammétrie cyclique

VI-2-4-1 -1 Effet du temps

La figure IV-25 montre les différentes courbes (Voltampérogrammes) cycliques de l'acier revêtu par l'électrodéposition du zinc, et traité à 200 °C pendant 30 min, 60 min, 4 h et 20 h.

On remarque que dans le domaine anodique la densité de courant (i_{pa}) diminue après recuit et consiste distorsions des courbes à cause de l'oxydation de la couche de zinc dans le domaine positive de potentiel.

Lors du balayage du potentiel négatif nous observons une vague ou un courant cathodique, caractéristique de la réduction des Zn^{2+} libérés lors de l'oxydation de la couche de zinc. Celui-ci est certainement en compétition avec la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau. La différence est observée dans le domaine cathodique entre -0.4 et -1.5, qui sont un domaine correspondant à la réduction des Zn^{2+} et de l'eau. En effet, le zinc est consommé par dissolution au cours du temps.

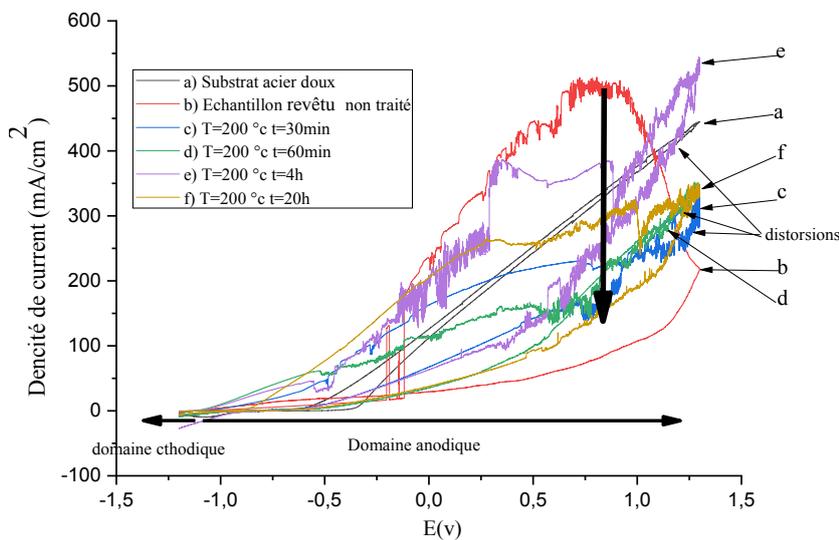


Figure IV -25 : Voltampérogrammes cycliques correspondant à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition et non traité (b), électrodéposé et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, Voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre -1,2 V à 1,3 V/ECS, et à une vitesse de balayage de 50 mV/S.

La figure IV-26 montre les différentes courbes (Voltampérogrammes) cycliques de l'acier revêtu par l'électrodéposition du zinc et traité à 400 °C. A travers ces courbes, on remarque bien la différence entre les différents échantillons. On constate la même chose dans le domaine anodique.

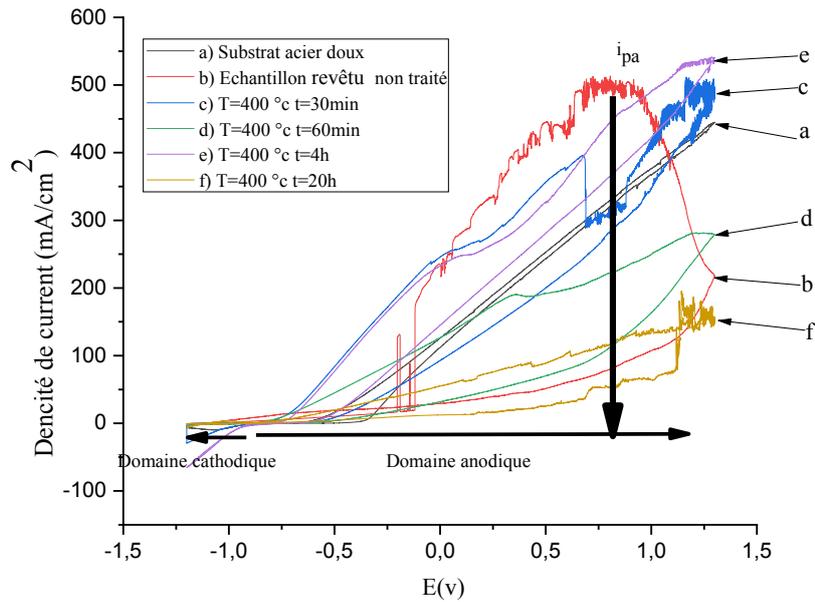


Figure IV-26 : Voltampérogrammes cycliques (premiers cycles) correspondants à l'acier doux (a) acier revêtu par électrodéposition et non traité (b), électrodéposé et traité à 400 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%, voltampérogrammes enregistrés sur un domaine de balayage de potentiel compris entre - 1,2 V à 1,3 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/S.

IV -2-4-1-2 Effet de la température

La figure IV-27 est un exemple de l'effet de température sur les des voltampérogrammes cycliques de l'acier doux revêtu non traité et traité à T=200 °C et T=400 °C pour un même temps de maintien 20 h. Ou remarque que la densité de courant diminue quand la température augmente pour le même temps du maintien.

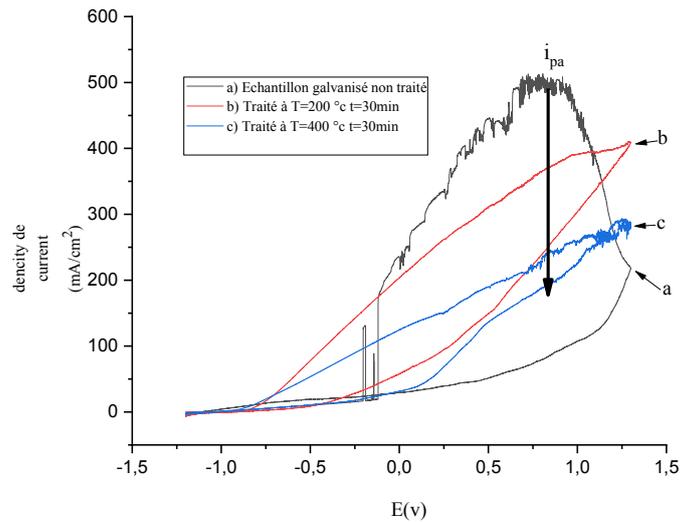


Figure IV-27 : Exemple de l'effet de la température.

IV -2-4-2 Les courbes de Tafel

La figure IV-28 représente les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%. Comme le montre les courbes correspondant à l'acier galvanisé, il a été remarqué un grand déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs très négatives, pour se situer à des potentiels très proches de celui du zinc seul. Aussi, une importante diminution du courant de corrosion est aussi observée; et ceci est une caractéristique d'une très bonne protection cathodique de l'acier avec une anode sacrificielle en zinc.

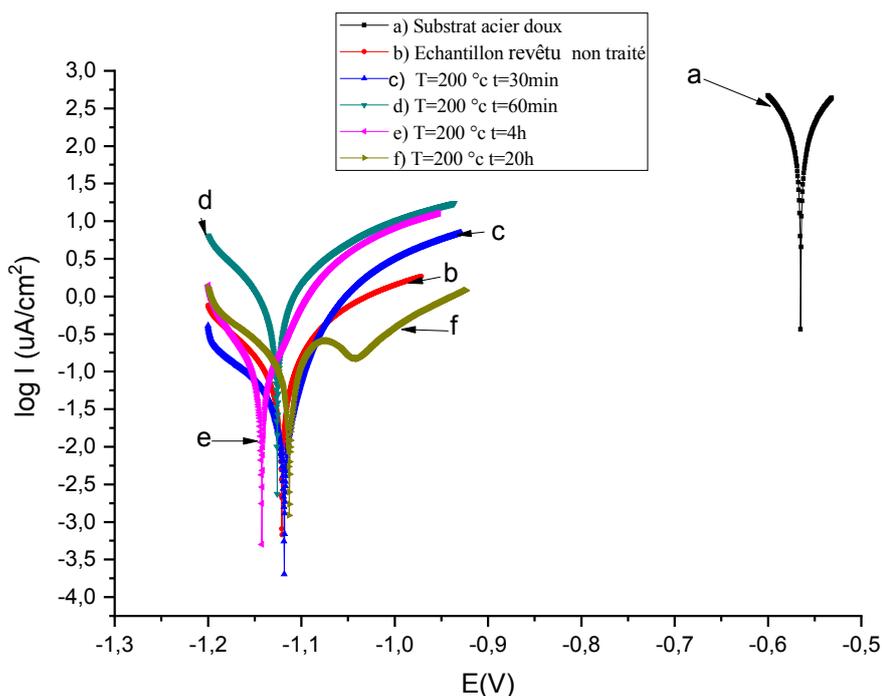


Figure IV-28 : Courbes de tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%.

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un revêtement de zinc non et traité a $T=200\text{ °C}$ pendant plusieurs temps de recuit

Temps	$E_c(v)$	$R_p(\text{ohm cm}^2)$	$I_c(\text{uA/cm}^2)$	B_a (mv)	B_c (mv)	$V_c(\text{um/an})$
Substrat	-0.56	770.37	63.91	30	-30	747
Non traité	-1.12	170.79	31.959	29.6	-36.5	373.8
30 min	-1.18	107.43	15.09	26.3	-37.7	176.5
60 min	-1.125	105.68	179.80	22.3	-24.4	210.30
4 h	-1.142	104.68	54.18	37.8	-37.2	633.7
20 h	-1.112	116.36	75.75	55	-62.3	886.08

La figure IV-29 montre les courbes de Tafel d'un revêtement du zinc sur l'acier traité à 400 °C. Les courbes de Tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400 °C pendant : 30 min (c), 60 min (d), 4h (e), 20 h (f) immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%. Comme il a été mentionné précédemment, les courbes correspondant à l'acier galvanisé montrent un grand déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs très négatives, pour se situer entre celle du zinc seul et de l'acier, mais beaucoup plus proches de celle du Zinc. Ce résultat signifie que la protection de l'acier est toujours assurée par du zinc. Les petits déplacements

de potentiel de corrosion de l'acier galvanisé vers des valeurs positives avec le temps de recuit est dû au fait que le zinc commence à s'épuiser petit à petit en surface de l'acier. On note aussi une importante diminution du courant de corrosion. Ce dernier résultat est la caractéristique d'une très bonne protection cathodique de l'acier avec une anode sacrificielle en zinc.

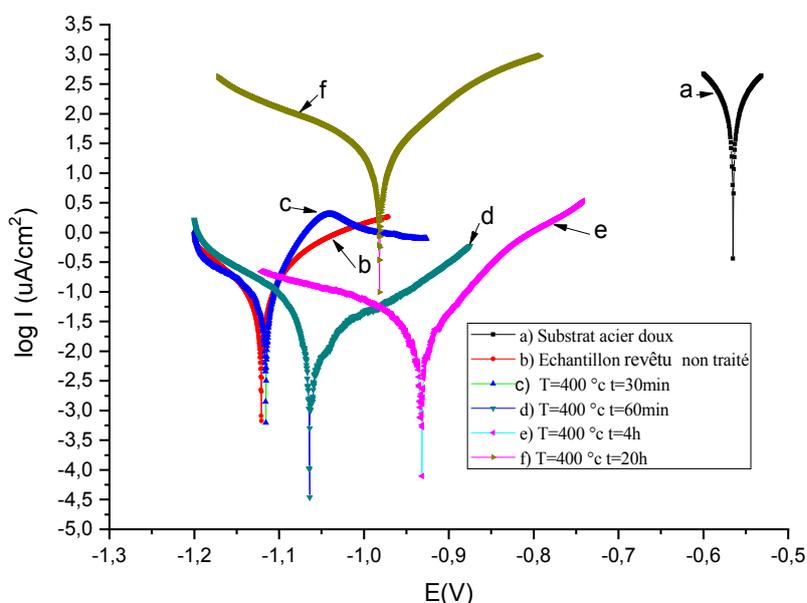


Figure IV-29 : Courbes de tafel correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400 °C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%.

Tableau VI-4 : Valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de Tafel pour un revêtu de zinc non et traité à T=400 °C pendant plusieurs temps de recuit.

Temps	Ec(v)	Rp(olmcm ²)	Ic(uA/cm ²)	Ba (mv)	Bc (mv)	Vc(um/an)
Substrat	-0.56	77.37	63.91	30	-30	747
Non traité	-1.12	170.79	31.95	29.6	-36.5	373.8
30 min	-1.115	153.15	47.3	28	-58.7	553.7
60 min	-0.823	195.6	44.89	49.9	-50	525
4 h	-0.744	137.52	153.52	72	-62.1	795
20 h	-0.981	192.14	77.59	43.9	-46.2	907.5

IV -2-4-3 Etude d'impédance

La figure IV-30 représente les diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), revêtu en zinc (b), traité à 200 °C pendant 30 min (c), 60 min (d), 4 h (e), 20 h (f),

et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV.

Pour l'acier doux seul le diagramme de Nyquist montre une accumulation de points vers les hautes fréquences. Dans le cas du zinc seul, le diagramme montre une seule boucle, caractéristique d'un processus de transfert de charge. Dans le cas de l'acier galvanisé traité pendant 30 mn et 60 mn, nous observons une boucle vers les hautes fréquences, suivies par une autre boucle ou une droite linéaire vers les basses fréquences et qui sont respectivement caractéristique d'un processus de transfert de charge et d'un processus diffusionnel. Le diamètre de la boucle, caractéristique de la résistance de l'échantillon, diminue avec la durée de traitement, ceci suggère que le film devient de plus en plus conducteur, moins résistant et moins capacitif. Après une longue durée de traitement le comportement de l'acier galvanisé tend vers celui de l'acier doux suggérant par ce fait que le zinc s'est épuisé en surface.

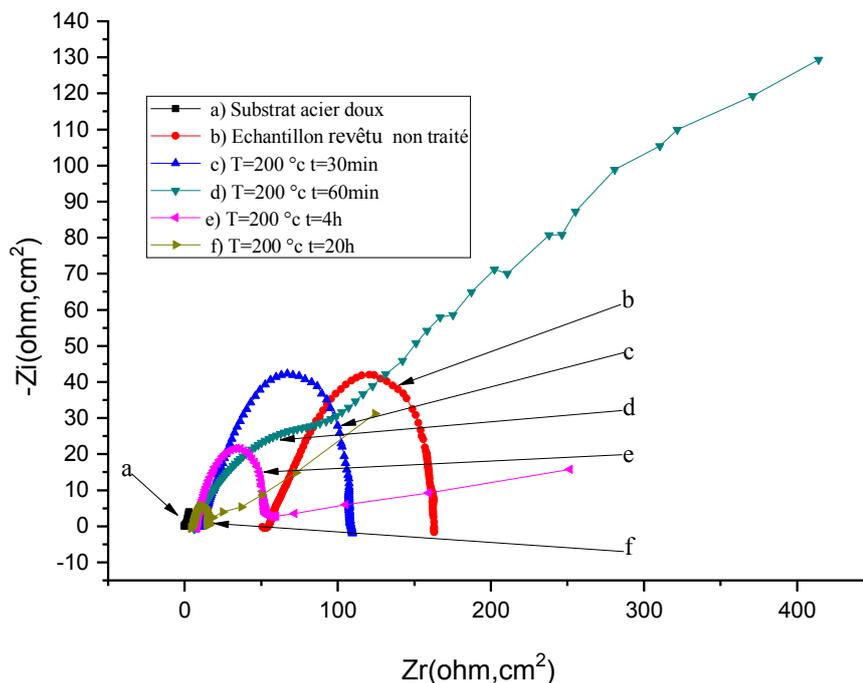


Figure IV-30 : Diagrammes de Nyquist correspondant à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 200 °C pendant 30 min (c), 30 min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5% sur une gamme de fréquences comprises entre 100 kHz et 5 mHz.

La figure IV-31 représente les diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400°C pendant 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f), immergé dans une solution aérée de NaCl 3,5%. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV.

Pour l'acier doux seul, le diagramme de Nyquist montre une accumulation de points concentrés en un seul point vers les hautes fréquences. Dans le cas du zinc seul, le diagramme montre une seule boucle, caractéristique d'un processus de transfert de charge.

Dans le cas de l'acier galvanisé traité pendant 30 mn et 60 mn, nous observons une boucle vers les hautes fréquences, suivies par le démarrage d'une autre boucle ou d'une droite linéaire vers les basses fréquences qui sont respectivement caractéristique d'un processus de transfert de charge et d'un processus diffusionnel. Le diamètre de la boucle, caractéristique de la résistance de l'échantillon, diminue avec la durée de traitement, ceci suggère que le film devient de plus en plus conducteur, moins résistant et moins capacitif. Après une longue durée de traitement, le comportement de l'acier galvanisé tend vers celui de l'acier doux suggérant par ce fait que le zinc s'est décollé ou s'épuise rapidement en surface.

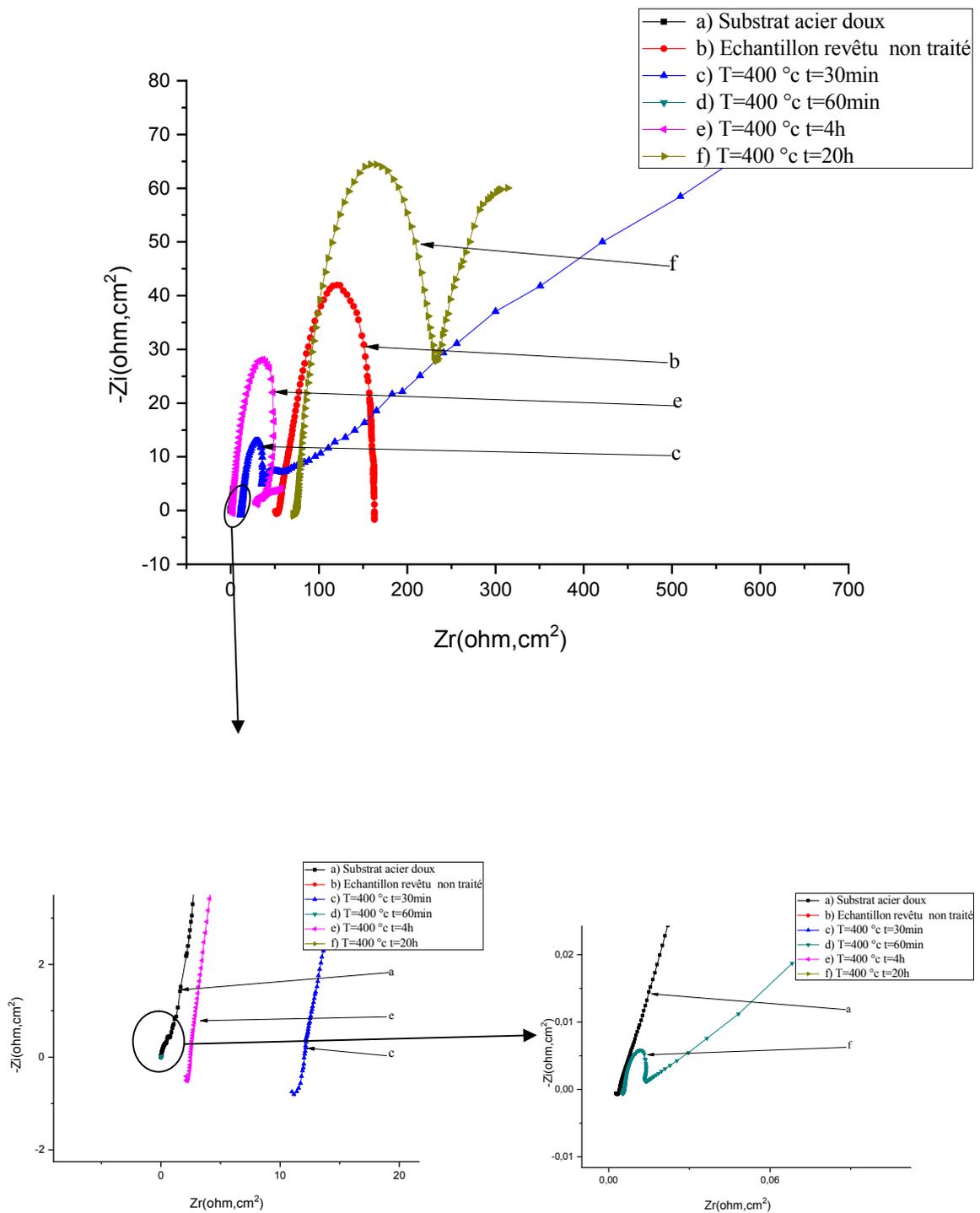


Figure IV- 31 : Diagrammes de Nyquist correspondants à l'acier doux (a), acier revêtu par électrodéposition (b), acier revêtu par électrodéposition et traité à 400 °C pendant 30min (c), 30min (c), 60min (d), 4h (e), 20h (f) et qui a été immergé dans une solution aérée de NaCl 3 ,5% sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 5 mHz.

VI-3 Comparaison des résultats des deux types de galvanisation

Techniques de caractérisation	Types de galvanisation	
	Galvanisation à Chaud	Galvanisation par électrodéposition
Microscope Electronique à Balayage (MEB)	<p>- L épaisseur de la couche galvanisée est approximativement égale à 13 μm.</p> <p>-Pour le traitement à 200 °C. Le prolongement du temps jusqu' à 20 h a permis de révéler les différentes sous-couches et qui sont : gamma (Γ), delta (δ), zêta (ζ) et Eta (η).</p> <p>-Quant au traitement à 400 °C. On constate que le zinc déposé sur le substrat est formé de quatre sous-couches. On a aussi constaté la formation des fissures dans la sous-couche (Delta).</p>	<p>- L épaisseur de la couche galvanisée est approximativement égale à 8 μm.</p> <p>-Pour le traitement à 200 °C. On a constaté un changement morphologique de la surface et qui est formée de petits grains.</p> <p>Le prolongement du maintien jusqu' à 20 h, transforme complètement la surface du zinc électro-déposée.</p> <p>-Quant au traitement à 400 °C. On a constaté la formation de porosité dans la couche revêtue avec la formation des microfissures après prolongement du temps de maintien jusqu' à 20 h.</p>
Diffraction des rayons X	<p>-Pour le traitement à 200 °C. Les différentes phases ont été détectées dans la couche du zinc déposé: Eta (η: Zn), Zeta (ζ: FeZn_{13}), Delta (δ: FeZn_7) et gamma (Γ: $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$).</p> <p>Les mêmes résultats pour le traitement à 400 °C.</p>	<p>-Pour le traitement à 200 °C. Alors que le traitement thermique à 20 h, on a remarqué la présence des pics des composés suivants : (Zn, Zn(OH)_2, FeZn_{13}, $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)</p> <p>-Quant au traitement à 400 °C. Alors que le traitement thermique à 20 h a révélé les composés suivants : (Zn, Zn(OH)_2, ZnO, FeZn_{10}, $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)</p>
Tests de corrosion	<p>- Les voltampérogrammes cycliques montrent que la densité de courant dans le domaine anodique diminue quand la température augmente et ce-ci pour le même temps de traitement thermique.</p> <p>-Les courbes de Tafel montrent qu'il n'y a pas de changement évident dans le potentiel de corrosion pour les échantillons traités à 200 °C. Mais à 400 °C, les courbes de Tafel montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs de potentiel plus positives avec le temps.</p> <p>-Les diagrammes de Nyquist montrent une boucle caractéristique d'un processus de transfert de charge et un droit linéaire caractéristique d'un processus diffusionnel. Le diamètre de</p>	<p>-Les voltampérogrammes cycliques montrent que la densité de courant dans le domaine anodique diminue quand la température augmente et ce-ci pour le même temps de traitement thermique.</p> <p>-Les courbes de Tafel montrent qu'il n'y a pas de changement évident dans le potentiel de corrosion pour les échantillons traités à 200 °C. Mais à 400 °C, les courbes de Tafel montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs de potentiel plus positives avec le temps.</p> <p>-Les diagrammes de Nyquist montrent une boucle caractéristique d'un processus de transfert de charge et un droit linéaire caractéristique d'un processus diffusionnel. Le diamètre de</p>

Chapitre IV : Résultats et interprétation

	la boucle, caractéristique de la résistance de l'échantillon, augmente avec le temps.	la boucle, caractéristique de la résistance de l'échantillon, diminue avec le temps.
Mesure de microdureté Vickers	La dureté de la couche de zinc est égale à 60HV. Pour les traitements à 200 °C et à 400° C. La dureté augmente avec le prolongement du temps du maintien	La dureté de la couche de zinc est égale à 50HV. La dureté augmente avec le prolongement du temps du maintien pour le traitement à 200° C . Par contre, à 400° C . On a remarqué des fluctuations dans la dureté pour le traitement thermique.

Références bibliographiques

- [1] J.D. Culcasi, P .R. Sere', C .I. Elsner, A .R. Di Sarli ; « Control of the growth of zinc-iron phases in the, hot-dip galvanizing process » ; Surface and Coatings Technology V, ol. 84 (1999) No. 8; p=21-23.
- [2] Y. Bergengren , A. Melander ; « An experimental and theoretical study of the fatigue properties of hot- dip-galvanized high-strength sheet steel » ; Int. J. Fatigue, vol. 14, no. 3 ; (May 1992) ; pp= 154–162.
- [3] P. De La Cruz , T. Ericsson ; « Influence of hot dip galvanizing on fatigue and corrosion fatigue resistance of a B-Mn steel » ; Scand. J. Metall, vol. 26, no. 4; (1997) ; pp= 145–152.
- [4] K. Berchem , M. G. Hocking ; « The influence of pre-straining on the high-cycle fatigue performance of two hot-dip galvanised car body steels » ; Mater. Charact, vol. 58, no. 7, (Jul. 2007) ; pp= 593–602.
- [5] D. Abdeldjalil ; Mémoire de Magister ; « Influence des traitements de surface sur les propriétés mécaniques » ; Université Mentouri-Constantine ; (2007) ; p=5.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse était l'étude de la galvanisation d'un acier doux.

Deux types de galvanisation ont été appliqués, et qui sont la galvanisation à chaud et par électrodéposition. Des traitements thermiques ont été aussi appliqués sur l'acier galvanisé afin de suivre son comportement.

Pour aboutir à notre objectif, on a utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- Microscopie optique
- Microscopie électronique à balayage avec analyse chimique (EDX)
- Microdureté Vickers
- Diffraction des rayons X
- Tests de corrosion.

Nos principaux résultats sont les suivants :

L'étude microstructurale de la couche galvanisée a montré l'existence des sous couches Gamma, Delta, Zeta et Eta.

L'étude microstructurale a montré la formation des pores et des fissures dans la couche galvanisée surtout lors des traitements isothermes à 400 °C.

La diffraction des rayons X a révélé plusieurs phases non observables par microscopie électronique à balayage.

Les mesures de dureté Vickers ont montré un changement de dureté de la couche de zinc après les différents traitements thermiques appliqués sur l'acier revêtu en zinc. Il augmente avec l'augmentation de la température pour le même temps de traitement thermique.

Les tests de corrosion de l'acier galvanisé et traité à 200 °C et 400 °C ont montré que la résistance à la corrosion diminue avec le temps de maintien surtout à 400 °C. On a remarqué aussi que la densité de courant dans le domaine anodique diminue quand la température augmente et ce-ci pour le même temps de traitement thermique.

Cette étude nous a montré la différence qui existe entre le dépôt de couche de zinc à chaud et par électrodéposition, surtout de point de vue microstructural.

Perspectives : l'étude de l'effet des sous-couches sur le comportement à la corrosion nécessitera une étude approfondie afin de déterminer la couche la plus protectrice.

Abstract

The objective of this thesis was the investigation of the galvanization of mild steel by two processes: hot dip galvanization at Trefissoud factory of El-Eulma and by electrodeposition in the laboratory. Different techniques of characterization were used such as: optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, hardness measurement and corrosion tests. We have found a difference between these two processes of galvanization, particularly from the microstructural aspect. We have found also the effect of heat treatments on the deposit zinc.

Résumé

L'objectif de cette thèse était l'étude de la galvanisation d'un acier doux par deux processus : la galvanisation à chaud à l'entreprise tréfissoud d'El-Eulma et par électrodéposition dans le laboratoire. Différentes techniques de caractérisation ont été appliquées telles que : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la microdureté Vickers, et les tests de corrosion. Nous avons trouvé une différence entre les deux processus de galvanisation surtout du point de vue microstructurale. Nous avons trouvé aussi l'effet des traitements thermiques sur la couche de zinc déposé.

ملخص

إن الهدف من هذه الأطروحة يتمثل في دراسة فولاذ لين مجلفن من خلال عمليتين: الطلاء بالزنك الساخن في شركة Tréfissoud في العلةمة وبالتحليل الكهروكيميائي في المختبر. تم تطبيق مختلف التشخيصات مثل : المجهر الضوئي، المجهر الالكتروني، الحيود أشعة السينية، قياس صلادة ، واختبارات التآكل. لقد وجدنا الفرق بين عمليتي الجلفنة خاصة من النقطة عرض المجهرية. وجدنا أيضاً تأثير المعالجات الحرارية على طبقة الزنك المتموضعة.