

N° d'ordre : 277

50376
1981
242

50376
1981
242

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

Mention Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

par

PHILIPPE MALLE

Ingénieur E.U.D.I.L.

ETUDE MICROSTRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE
D'UN NOUVEAU REVETEMENT GALVANISE POUR LA PROTECTION
DES ACIERS SEMI-CALMES AU SILICIUM



Soutenue le 17 Septembre 1981 devant la Commission d'examen

MM. J.M. LEROY Président
J.C. BAVAY
BRUN
N. DREULLE
J. FOCT
J. NICOLE
K. VU QUANG Examineurs

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE 1	APTITUDE A LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM	
	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	p. 1
1.1.	POSITION DU PROBLEME POSE PAR LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM	p. 1
1.1.1.	INFLUENCE DU DEVELOPPEMENT DU PROCEDE DE COULEE CONTINUE SUR LA TENEUR EN SILICIUM DE L'ACIER	p. 1
1.1.2.	INFLUENCE DU SILICIUM SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION FER - ZINC	p. 7
1.2.	SOLUTIONS ENVISAGEES ET FAISABILITE INDUSTRIELLE	p. 13
1.2.1.	SOLUTION D'ORDRE SIDERURGIQUE	p. 13
1.2.2.	TRAITEMENT THERMIQUE DE L'ACIER	p. 14
1.2.3.	MODIFICATION DE LA TEMPERATURE DE GALVANISATION	p. 15
1.2.4.	TRAITEMENT DE SURFACE AVANT GALVANISATION	p. 17
1.2.5.	MODIFICATION DE LA COMPOSITION DU BAIN DE GALVANISATION	p. 18
1.2.6.	SOLUTION PRAGMATIQUE ACTUELLE	p. 22
CHAPITRE 2	ETUDE MICROSTRUCTURALE DE REVETEMENTS GALVANISES	
	OBTENUS AVEC UN ALLIAGE Zn - Pb - Al - Mg - Sn	p. 25
2.1.	PROCEDURE EXPERIMENTALE DE REALISATION DES EPROUVETTES	p. 26
2.1.1.	COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIERS ET DES BAINS DE GALVANISATION	p. 26
2.1.2.	PREPARATION DE SURFACE	p. 27
2.1.3.	CONDITIONS DE GALVANISATION	p. 27
2.1.4.	CONTROLE DE L'EPAISSEUR DES REVETEMENTS	p. 27

2.2.	ETUDE MICROSTRUCTURALE	p. 29
2.2.1.	LE DIAGRAMME FER - ZINC ..	p. 29
2.2.2.	GALVANISATION DANS LE BAIN DE ZINC	p. 32
	2.221 Acier effervescent	p. 33
	2.222 Aciers à 0,052 % Si et 0,076 % Si	p. 33
	2.223 Acier à 0,224 % Si	p. 36
2.2.3.	GALVANISATION DANS LE BAIN FAIBLEMENT ALLIE	p. 37
	2.231 Acier effervescent	p. 37
	2.232 Acier à 0,052 % Si	p. 38
	2.233 Acier à 0,076 % Si	p. 39
	2.234 Acier à 0,224 % Si	p. 40
2.2.4.	CONCLUSION	p. 40
2.3.	ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS DANS LES COMPOSES FER - ZINC	p. 42
2.3.1.	ACIER EFFERVESCENT	p. 43
	2.311 Bain de zinc non allié	p. 43
	2.312 Bain de zinc faiblement allié	p. 44
2.3.2.	ACIER A 0,052 % Si	p. 47
	2.321 Bain de zinc non allié	p. 47
	2.322 Bain de zinc faiblement allié	p. 48
2.3.3.	ACIER A 0,076 % Si	p. 53
	2.331 Bain de zinc non allié	p. 53
	2.332 Bain de zinc faiblement allié	p. 55
2.3.4.	ACIER A 0,224 % Si	p. 62
2.4.	DISCUSSION	p. 64
2.4.1.	MODE D'ACTION DU SILICIUM SUR LA CROISSANCE DU REVETEMENT .	p. 64
2.4.2.	INHIBITION DE LA CROISSANCE DU REVETEMENT PAR L'ALUMINIUM .	p. 67

CHAPITRE 3	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES REVETEMENTS GALVANISES OBTENUS DANS UN BAIN Zn - Pb - Al - Mg - Sn	p. 70
3.1.	DIFFICULTES PROPRES AUX ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS GALVANISES	p. 72
3.1.1.	PROBLEMES POSES PAR LA REALISATION D'UNE MICROCELLULE SIMULANT LA CORROSION ATMOSPHERIQUE	p. 72
3.1.2.	PROBLEMES POSES PAR LA MESURE ELECTROCHIMIQUE DE LA VITESSE DE CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE ZINC	p. 75
3.2.	INADAPTATION DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES EN MILIEU ACIDE A LA PREVISION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE	p. 86
3.2.1.	COMPARAISON EN MILIEU ACIDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER GALVANISE EN BAINS Z 7 ET POLYGALVA	p. 86
	3.211 Conditions expérimentales	p. 86
	3.212 Résultats	p. 87
	3.213 Confrontation avec les essais en milieu neutre	p. 95
3.2.2.	JUSTIFICATION DE LA PORTEE LIMITEE DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES EN MILIEU ACIDE : CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS DE CINQ ANNEES D'EXPOSITION ATMOSPHERIQUE	p. 101
	3.221 Composition chimique des bains de galvanisation	p. 101
	3.222 Expositions en atmosphère naturelle	p. 103
	3.223 Essais électrochimiques	p. 106
	3.224 Proposition de milieux électrolytiques mieux adaptés à la prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique .	p. 111
3.3.	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DANS LES MILIEUX JUGES PLUS ADAPTES A LA PREVISION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE	p. 113
3.3.1.	REVETEMENTS AYANT SUBI DES EXPOSITIONS EN ATMOSPHERE NATURELLE.	p. 113
3.3.2.	REVETEMENT POLYGALVA	p. 116
3.3.3.	DISCUSSION	p. 118
CONCLUSION	p. 123

La galvanisation discontinue au trempé, qui consiste en une immersion dans le zinc fondu, est utilisée industriellement depuis de très nombreuses années pour assurer une protection efficace et économique de l'acier.

Au cours de ces dernières années, le développement croissant des aciers semi-calmés ou calmés au silicium, lié à l'évolution des modes de coulée et aux progrès réalisés dans le domaine de la coulée continue, est à l'origine de l'apparition des difficultés rencontrées par les ateliers de galvanisation à façon. L'application aux aciers contenant du silicium des techniques classiques de galvanisation se traduit par l'obtention de revêtements d'épaisseur exagérée, d'adhérence médiocre et d'aspect de surface défectueux.

De toutes les modifications du procédé conventionnel de galvanisation, qui ont été envisagées pour annihiler l'influence néfaste du silicium, seule l'addition d'éléments d'alliage au bain de galvanisation, et notamment d'aluminium, s'est révélée susceptible de constituer un remède efficace et compatible avec les impératifs technico-économiques de ce procédé anti-corrosion de l'acier. Les recherches entreprises dans cette voie par les producteurs européens de zinc se sont concrétisées par la mise au point d'un bain de galvanisation Zn - Pb - Al - Mg - Sn. Cette solution pragmatique, qui nécessite le minimum d'adaptation des installations classiques actuelles,

permet de galvaniser correctement les aciers contenant de 0 à 0,20 % de silicium.

Cette étude s'est donné pour objectif la comparaison des caractéristiques microstructurales et électrochimiques des revêtements obtenus sur des aciers exempts ou contenant jusqu'à 0,20 % de silicium par galvanisation dans le bain de zinc traditionnel et dans le bain de zinc faiblement allié.

Il est d'abord effectué une synthèse de l'ensemble des travaux qui ont été consacrés à la galvanisation des aciers au silicium. L'identification en fonction de la teneur en silicium et de la nature du bain, (Zn ou Zn - Pb - Al - Mg - Sn), de la microstructure du revêtement est réalisée dans le but de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'action du silicium et du rôle exercé par les divers éléments d'alliage sur le processus d'inhibition de la réactivité excessive des aciers au silicium.

Il est ensuite procédé à un examen du comportement électrochimique du revêtement allié afin de vérifier que la tenue à la corrosion ne se trouve pas affectée de façon défavorable par l'introduction des éléments Al, Sn, Mg. Pour ce faire, les contraintes expérimentales et les limites théoriques des différentes méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion ont été examinées. Une confrontation de résultats d'essais électrochimiques et d'essais d'exposition sur des sites naturels précise les tests électrochimiques les mieux adaptés à la prévision des conséquences d'une modification chimique du bain de galvanisation sur la qualité de la protection anti-corrosion.

CHAPITRE 1

APTITUDE A LA GALVANISATION
DES ACIERS AU SILICIUM : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. POSITION DU PROBLEME POSE PAR LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM

1.1.1. INFLUENCE DU DEVELOPPEMENT DU PROCEDURE DE COULEE CONTINUE SUR LA TENEUR EN SILICIUM DE L'ACIER.

L'historique de l'évolution des procédés de coulée a été récemment réalisé par NILLES (1). En 1960, moins de 0,2 % de l'acier produit dans le monde était coulé en continu, l'essentiel de la production étant assuré par coulée en lingotières classiques. La coulée continue verticale consiste à former, dans une lingotière ouverte à ses deux extrémités et énergiquement refroidie, une carapace de métal solide assez résistante pour contenir le métal liquide, puis à faire descendre cette carapace détachée de la lingotière grâce à la contraction, et à achever la solidification à l'air libre par aspersion d'eau (figure 1)

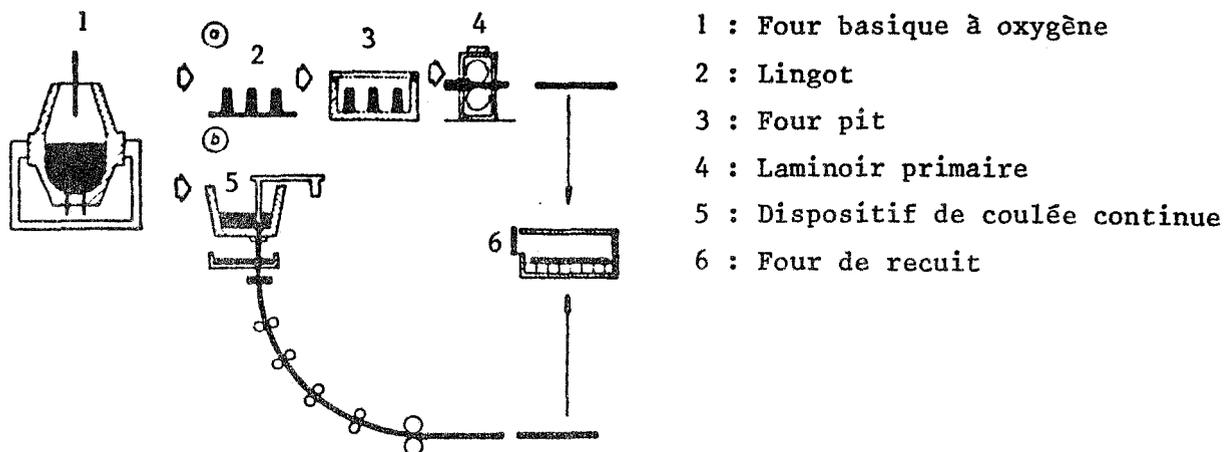


FIGURE 1 : Coulée en lingotières (a) et coulée continue (b) (1)

Depuis une vingtaine d'années, la coulée continue a pris un essor considérable. Durant la période 1960-1975, le taux de croissance annuel de ce procédé a été d'environ 33 %. Le pourcentage d'acier produit en continu a atteint près de 18 % de la production mondiale en 1975 (soit 76 millions de tonnes) alors qu'il n'était que de l'ordre de 5 % en 1970. La figure 2 illustre cette croissance rapide pendant la période 1960-1975.

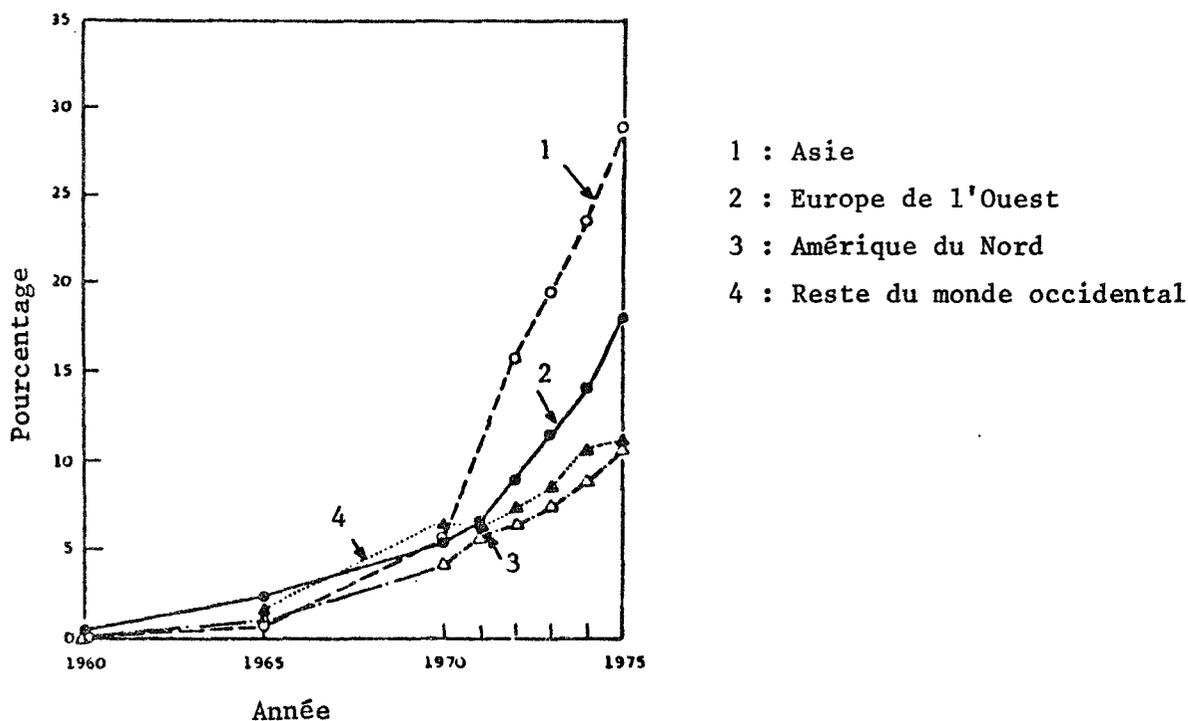


FIGURE 2 : Répartition du pourcentage d'acier obtenu par coulée continue dans le monde occidental (1)

Le spectaculaire développement de la coulée continue peut être expliqué par les nombreux avantages apportés par cette méthode, à savoir(1) :

- coûts de production inférieurs par suite de la réduction des investissements et de l'augmentation de la productivité.
- amélioration des conditions de travail
- économies d'énergie.

A titre d'exemple, signalons que la production de brames par coulée continue nécessite 75 à 80 % d'énergie en moins que par la méthode traditionnelle.

Le procédé de coulée continue est susceptible d'être appliqué à 85 % de la production mondiale d'acier, ce qui, comparé aux 34 % de la production occidentale en 1980, fait apparaître de grandes possibilités d'expansion. Une enquête de l'International Iron and Steel Institute a estimé la production future d'acier selon ce procédé à 41 % en 1985 et 48 % en 1990 dans le monde occidental (figure 3).

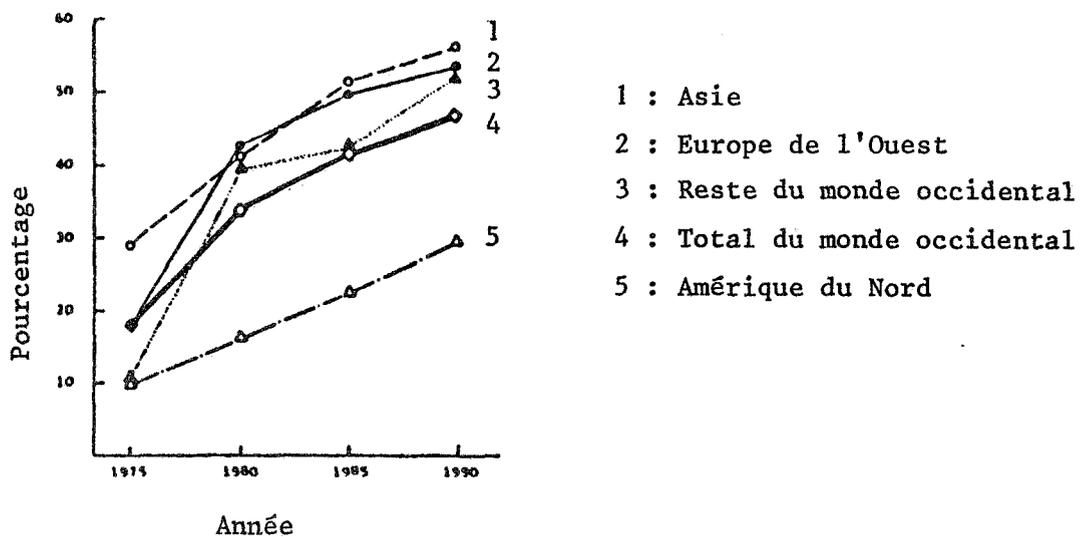
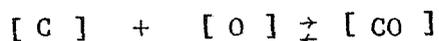


FIGURE 3 : Estimation de l'évolution du procédé de coulée continue pendant la période 1975 - 1990 (en pourcentage de la production totale d'acier) (1)

L'oxygène introduit pour convertir la fonte en acier se combine partiellement au carbone au cours du refroidissement du métal liquide. selon la réaction :



Les aciers calmés sont des aciers élaborés de telle manière que la réaction du carbone et de l'oxygène soit intégralement inhibée par fixation totale de l'oxygène sous forme d'oxydes stables tels Al_2O_3 , SiO_2 (2).

La solidification a lieu sans dégagement gazeux, d'où l'absence de soufflures, et avec une retassure importante (figure 4,c). Ce résultat est obtenu par addition d'aluminium seul (0,30 à 0,70 %), de silicium seul ($> 0,20$ %) ou de ces deux éléments (par exemple 0,10 % de silicium et 0,015 % d'aluminium).

Les aciers semi-calmés ont subi une désoxydation incomplète ; ils présentent une ségrégation comparable à celle des aciers calmés et une retassure plus faible. La difficulté de leur élaboration réside dans l'ajustement correct du semi-calmage, le but recherché étant la compensation de la retassure par formation d'un volume équivalent de gaz mais réparti dans un plus grand espace à l'intérieur du lingot (figure 4,b). La teneur en silicium des aciers semi-calmés varie entre 0,04 et 0,10 %.

Les aciers effervescents sont des aciers pour lesquels on se contente de fixer une partie de l'oxygène de manière qu'il subsiste, en début de solidification, un dégagement gazeux. Il se produit alors une désoxydation et une décarburation non négligeable du métal, les gaz dégagés pendant l'effervescence ayant une composition d'environ (2) :

90 à 95 % de CO (+ CO₂) ; 2 % de H₂ ; 3 à 5 % de N₂

Le dégagement gazeux pendant la solidification engendre des soufflures qui ne constituent pas un inconvénient à condition qu'elles n'atteignent pas la surface du lingot ; les parois de ces soufflures se soudant parfaitement lors du forgeage ou du laminage. L'acier non calmé présente quelques propriétés intéressantes : l'évolution des gaz perturbe fortement l'orientation et la croissance des dendrites tandis que l'agitation du liquide réduit la ségrégation (3). La présence d'une zone externe remarquablement pure et ductile justifie l'emploi de l'acier effervescent pour le laminage des produits plats dont les exigences quant à la perfection de surface sont plus sévères.

La figure(4,a) représente la coupe longitudinale d'un tel lingot : on y distingue la zone externe homogène, la première ligne de ségrégation accompagnée d'un cordon de petites soufflures et la région centrale présentant de plus grosses soufflures irrégulières.

La teneur en silicium des aciers effervescents reste inférieure à 0,01 %.

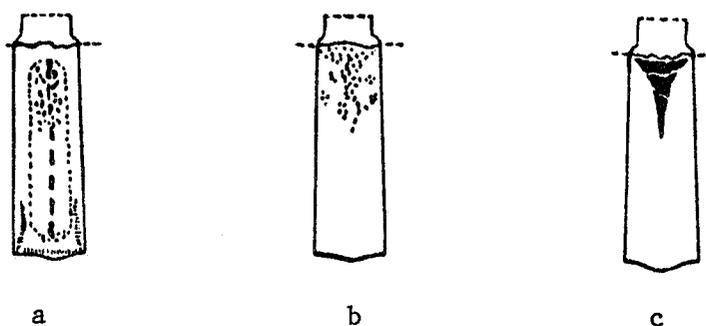


FIGURE 4 : Répartition des soufflures selon le procédé d'élaboration
a : acier effervescent
b : acier semi-calmé
c : acier calmé

Quand la coulée en lingotières était la seule méthode utilisée, l'acier non calmé était de loin le plus répandu. Il est cependant exclu de tolérer l'effervescence totale pendant la solidification d'un acier coulé en continu, aussi tous les aciers obtenus par ce procédé sont-ils des aciers calmés. Le choix des agents désoxydants réalise un compromis entre qualité et considérations économiques (1).

L'aluminium présente une grande affinité non seulement pour l'oxygène mais aussi pour l'azote, élément promoteur du vieillissement de l'acier, phénomène qui se traduit par une baisse de ductilité(4). La précipitation des nitrures d'aluminium est à l'origine de l'obtention des aciers à grains fins dont la résilience est particulièrement satisfaisante (figure 5).

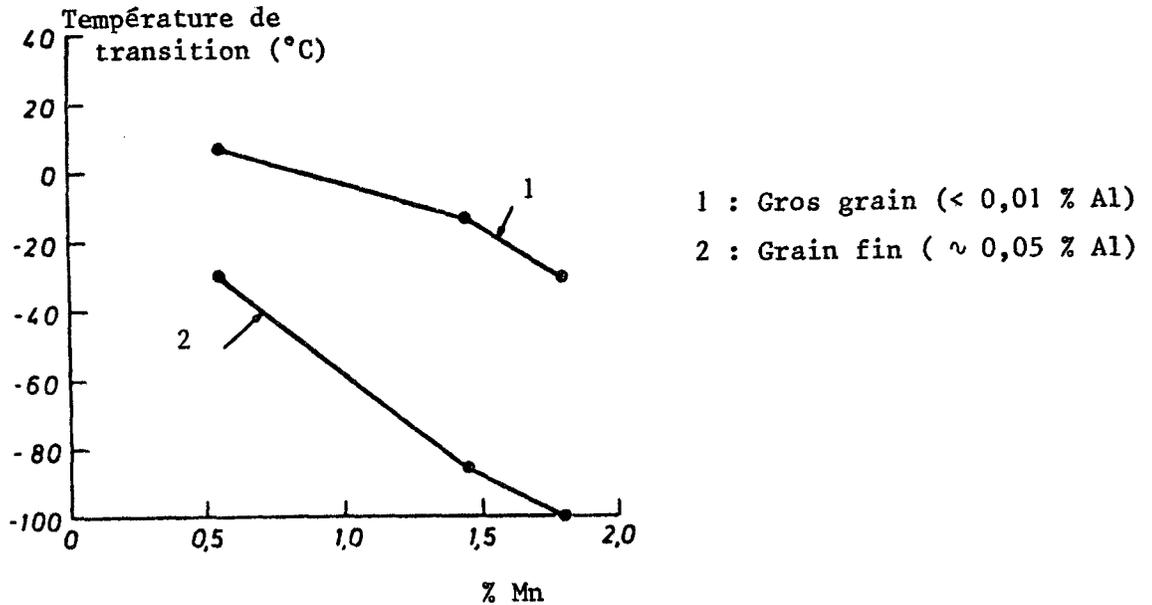


FIGURE 5 : Variation de la température de transition (essai CHARPY V) d'aciers calmés à l'aluminium et au silicium (Al < 0,01 %) en fonction de la teneur en manganèse (1)

Le calmage au silicium présente des avantages pour l'aciériste à la fois dans le traitement de l'acier en fusion et dans le déroulement du processus de coulée continue. En effet, le recours à l'aluminium nécessite l'utilisation d'enceintes réfractaires plus coûteuses et le contrôle de la teneur en cet élément dans une fourchette très étroite (0,03 à 0,05 %). Une trop faible teneur en aluminium conduit à des porosités dans l'acier alors qu'une teneur excessive peut en altérer la qualité de surface par formation d'alumine à l'atmosphère. Afin d'éviter la réoxydation de l'aluminium à l'air, il faut faire appel à des techniques plus élaborées pour protéger la coulée de l'acier en fusion. Cette précaution s'avère inutile dans le cas du calmage par le silicium.

Le développement rapide du procédé de coulée continue et l'utilisation croissante d'aciers à résistance mécanique améliorée par l'introduction de silicium en solution solide dans la ferrite conduisent à l'augmentation de la quantité d'aciers au silicium traités par l'industrie de la galvanisation au trempé.

1.12. INFLUENCE DU SILICIUM SUR LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION FER-ZINC

La composition de l'acier, notamment la présence de silicium ou de phosphore et à un moindre degré de carbone, influence la cinétique de croissance du revêtement galvanisé (5). Du point de vue pratique le silicium est l'élément d'alliage le plus important, sa présence dans l'acier étant à l'origine des difficultés rencontrées lors de la galvanisation à chaud.

La vitesse de formation d'un revêtement peut être appréciée à partir de mesures physiques telles que la perte en fer, la prise de zinc ou encore l'épaisseur du dépôt. Cette dernière grandeur est évaluée à l'aide d'une jauge magnétique ou par observation d'une coupe au microscope métallographique. A la détermination de la perte en fer, on préfère généralement celle de la prise de zinc, plus représentative, qui est égale à la masse de zinc déposée par unité de surface (g/dm^2). Une première méthode consiste à évaluer la différence de masse d'une éprouvette avant et après galvanisation. La valeur réelle est alors sous-estimée car le fer dissous dans le bain de zinc n'est pas pris en considération. Une meilleure précision est observée par mesure de la perte de masse d'une éprouvette dont le revêtement est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'antimoine (6).

La teneur en silicium du substrat et les paramètres de galvanisation :

- température

- temps de séjour dans le bain

- vitesse de retrait

fixent les caractéristiques du revêtement.

Plusieurs types de représentation mettent en évidence l'influence notable de ces différents facteurs (7).

La figure 6 montre les variations d'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en silicium pour diverses températures et durées d'immersion.

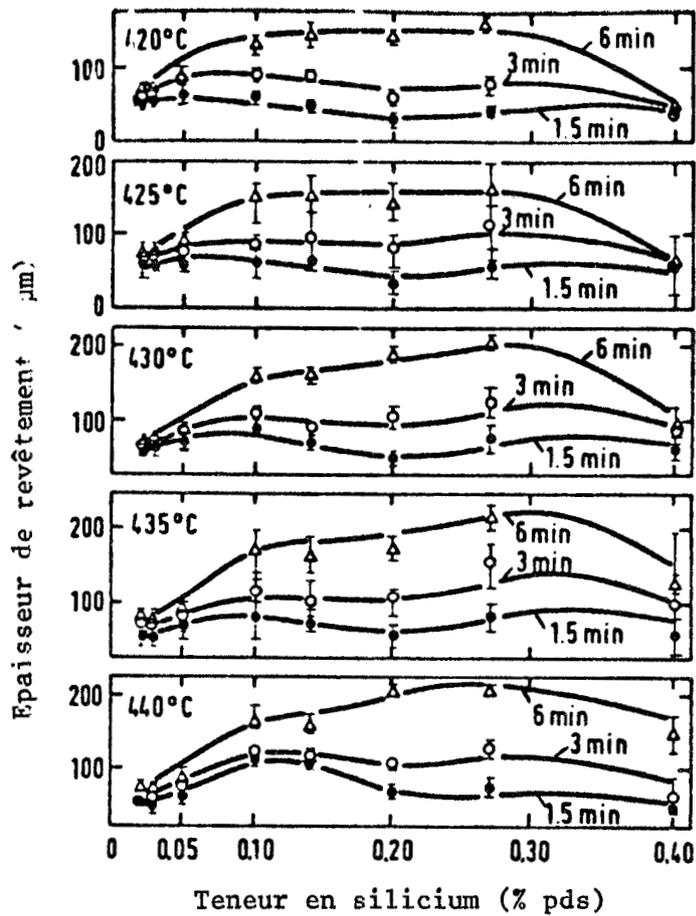


FIGURE 6

Variation de l'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en silicium de l'acier, de la température et de la durée d'immersion (vitesse de retrait : 1,9 m/min) (7).



Un diagramme similaire montre que l'augmentation de la vitesse de retrait diminue la prise de zinc quelle que soit la teneur en silicium de l'acier (figure 7).

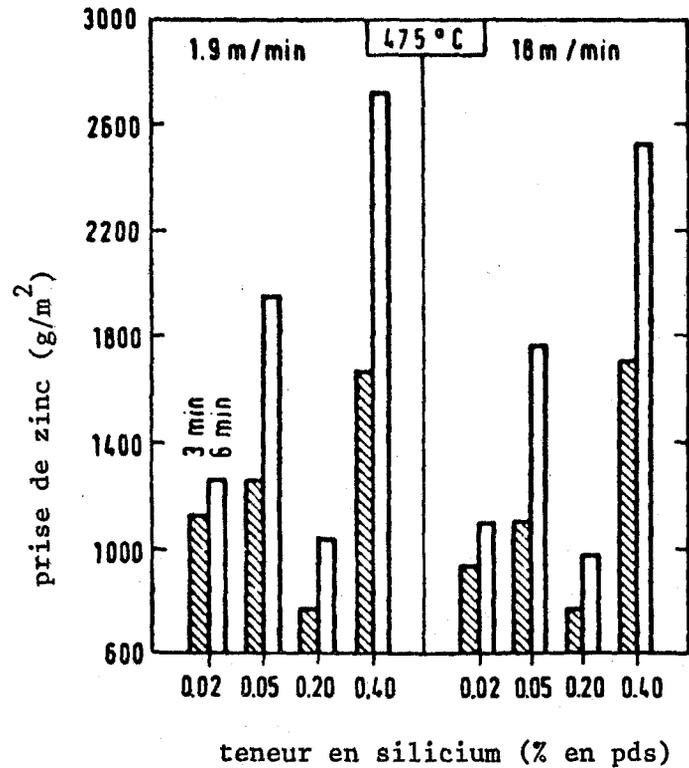


FIGURE 7

Effet de la vitesse de retrait sur la prise de zinc dans le cas d'une galvanisation à 475°C (7)

L'importance de la température conduit à examiner l'influence de la géométrie de la pièce à galvaniser sur l'épaisseur locale du revêtement. La durée de mise en température est liée au rapport surface/volume de la zone considérée (figure 8). Dans les essais de laboratoire, l'épaisseur des plaquettes doit donc être prise en considération pour l'interprétation des résultats.

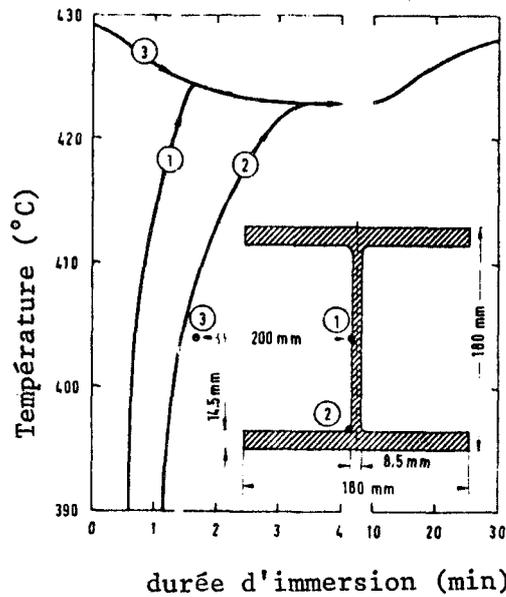


FIGURE 8 : Variations locales de la température à la surface et à une distance de 200 mm après immersion d'une poutrelle en H de 400 mm de long (420-440°C, vitesse d'immersion 1,9 m/min)(7)

Enfin, il est commode de traduire les effets conjugués de la température et de la teneur en silicium en terme d'isoreactivité (figure 9).

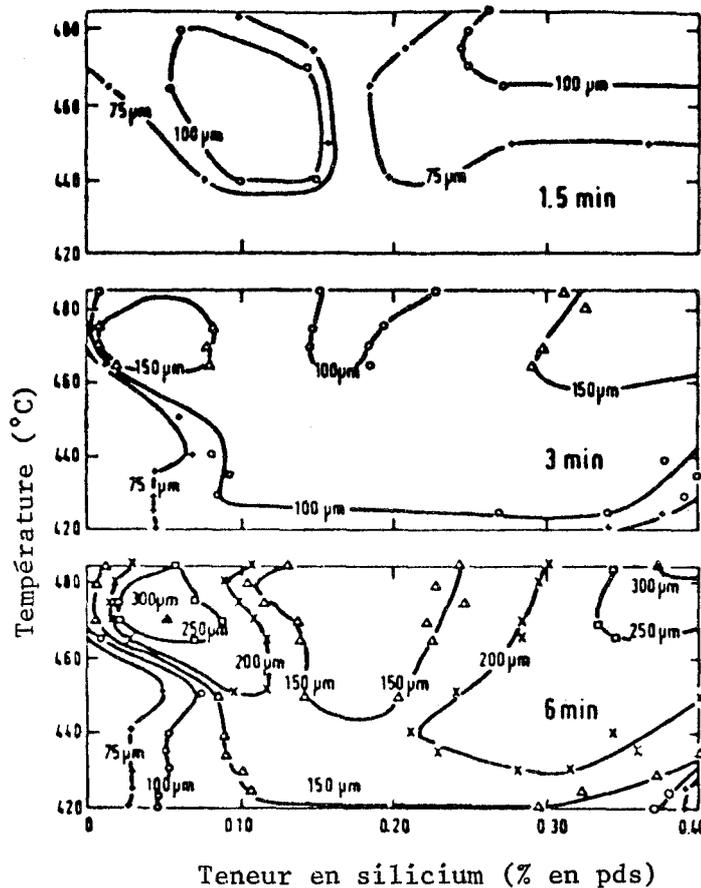


FIGURE 9 : Courbes d'isoépaisseur de revêtement en fonction de la teneur en silicium de l'acier et de la température de galvanisation pour différentes durées d'immersion (vitesse de retrait 1,9 m/min)(7)

Toutes conditions égales par ailleurs, la dépendance de l'épaisseur du revêtement avec la teneur en silicium est illustrée par la figure 10.

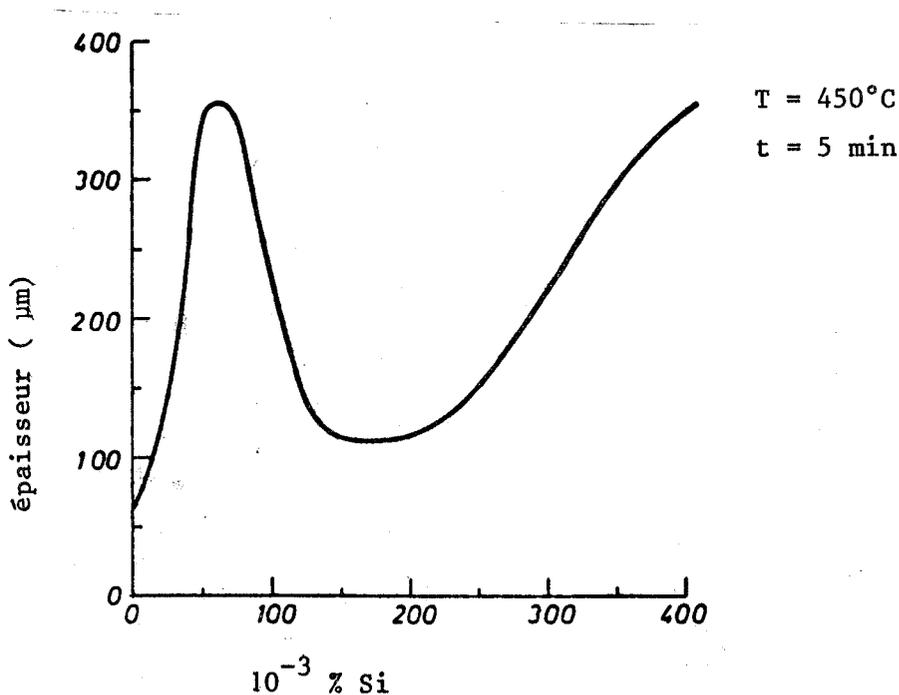
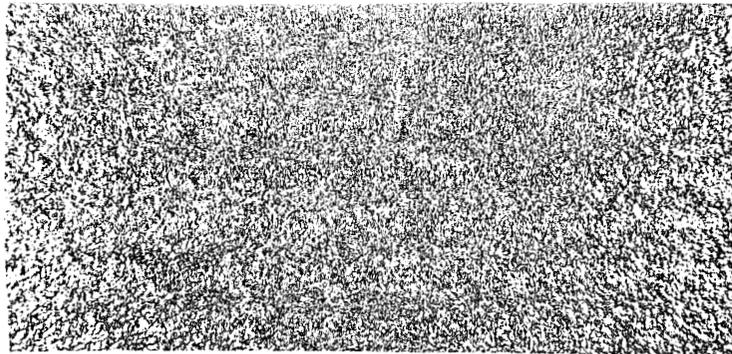


FIGURE 10

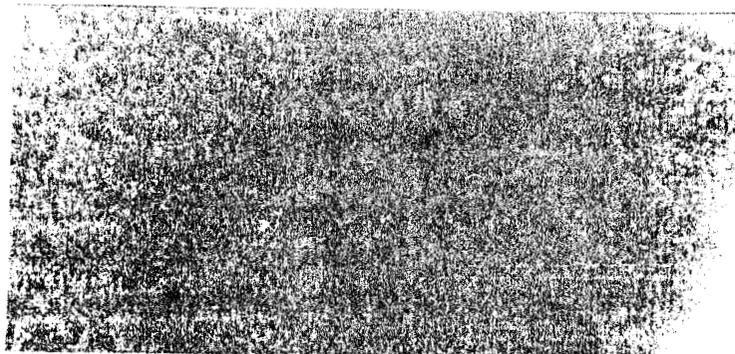
Variation de l'épaisseur du revêtement en fonction de la teneur en silicium de l'acier (1)

L'épaisseur croît d'abord rapidement à partir d'une teneur de 0,02 % pour atteindre un maximum aux environs de 0,07 %, décroît ensuite jusqu'à 0,20-0,25 % et augmente à nouveau au delà de cette concentration (8). Le maximum observé, ou pic de SANDELIN (9), se manifeste pour des concentrations en silicium correspondant au domaine des aciers semi-calmés (0,04 à 0,10 %). Pour donner un ordre de grandeur, des conditions de galvanisation conduisant à un revêtement de 80 μm sur un acier effervescent peuvent être à l'origine d'une surépaisseur de l'ordre de 400 μm sur un acier à 0,07 % en silicium.

La croissance exagérée du revêtement provoquée par le silicium est accompagnée d'une altération de la qualité esthétique des pièces galvanisées : l'aspect blanc brillant du revêtement obtenu sur un acier effervescent devient, dans le cas d'un acier semi-calmé au silicium, terne, grisâtre, parfois marbré ou granuleux (figure 11).



a



b

FIGURE 11

Aspects de surface obtenus par galvanisation d'aciers à 0,052 % Si (a) et 0,076 % Si (b). (bain de zinc Z 7, 450°C, 3 min. d'immersion)

De plus les revêtements anormalement épais sont caractérisés par une adhérence médiocre et une mauvaise résistance aux chocs (8).

Depuis environ une dizaine d'années, la dégradation sporadique de la qualité des revêtements galvanisés pose un problème dont l'importance va croissante. Il est apparu indéniable que ces difficultés sont imputables à la présence fréquente de silicium dans les aciers. Il s'est donc avéré urgent d'y apporter des remèdes facilement applicables dans le cadre d'une exploitation industrielle.

1.2. SOLUTIONS ENVISAGEES ET FAISABILITE INDUSTRIELLE

La recherche de la suppression de la réactivité excessive de l'acier au silicium s'est orientée dans plusieurs directions.

1.21 SOLUTION D'ORDRE SIDERURGIQUE

Aux teneurs requises pour un calmage correct (0,03-0,05 %), l'aluminium ne modifie guère la cinétique de la réaction fer-zinc en l'absence de silicium.

Le choix de cet élément implique l'accroissement des coûts de production et, en conséquence, une telle solution reste limitée à certaines applications particulières déjà signalées (1).

A la suite d'un accord entre les producteurs de zinc et les sidérurgistes français, une classe d'aciers aptes à la galvanisation a été définie. Cette sélection garantit une teneur maximale en silicium -0,04 %- qui demeure trop élevée (10). Cependant, le développement de la coulée continue et des aciers au silicium laisse envisager un respect de plus en plus difficile de cette spécification temporaire.

1.22 TRAITEMENT THERMIQUE DE L'ACIER

L'analyse par sonde ionique des couches superficielles d'un acier à 0,23 % Si, décapé, à l'état brut de laminage à chaud, a montré l'enrichissement en extrême peau (quelques centaines d'Å) en silicium (11).

Les aciers au silicium ayant subi, après laminage, un traitement thermique vers 925°C présentent des prises de zinc acceptables (12) (13). La disparition de la réactivité anormale a été attribuée au piégeage du silicium superficiel à l'état d'oxyde sur une profondeur de plusieurs μm , puisque l'effet bénéfique est supprimé après enlèvement de la couche d'oxydation interne par polissage (12). Toutefois, cette interprétation de l'inhibition du rôle actif du silicium par oxydation a été nuancée puisqu'un second traitement thermique à 450°C avant galvanisation provoque une nouvelle croissance exagérée du revêtement. De plus, l'inhibition subsiste lorsque la couche superficielle oxydée est éliminée par décapage. D'où l'hypothèse de l'intervention supplémentaire des modifications structurales subies par l'acier, notamment de la transformation ferrite-austénite, dans le processus d'amélioration de la qualité des revêtements (14). Cette divergence apparente peut trouver son origine dans les particularités des conditions expérimentales. Elle traduit la multiplicité des facteurs susceptibles de jouer un rôle dans la cinétique de formation du revêtement. Une étude de laboratoire a permis de séparer l'influence des facteurs prépondérants dans la croissance du revêtement (15). Seuls le silicium et le phosphore ont une influence marquée sur la formation du revêtement. En leur absence, la rugosité devient un facteur important qui, en augmentant l'aire de réaction aux interfaces, entraîne l'obtention d'une plus grande épaisseur. Un traitement thermique modifie la composition superficielle que ce soit par neutralisation (oxydation) du silicium et du phosphore ou par formation (décarburation) d'une peau de ferrite. La rugosité obtenue par polissage est plus accentuée sur les structures de faible dureté. En conséquence, l'influence sur l'épaisseur du revêtement des conditions de préparation de surface (polissage, décapage) après traitement thermique peut être aussi importante que celle de la composition chimique moyenne de l'acier (15). La mise en oeuvre d'un traitement thermique d'austénisation, surtout sous atmosphère contrôlée (12), apparaît difficilement extrapolable du laboratoire à un atelier de galvanisation discontinue ne serait-ce qu'au regard de la compétitivité du procédé.

1.23 MODIFICATION DE LA TEMPERATURE DE GALVANISATION

A une température supérieure à 530°C, les aciers effervescents et calmés au silicium ont une réactivité identique vis-à-vis du zinc liquide (16) (figure 12).

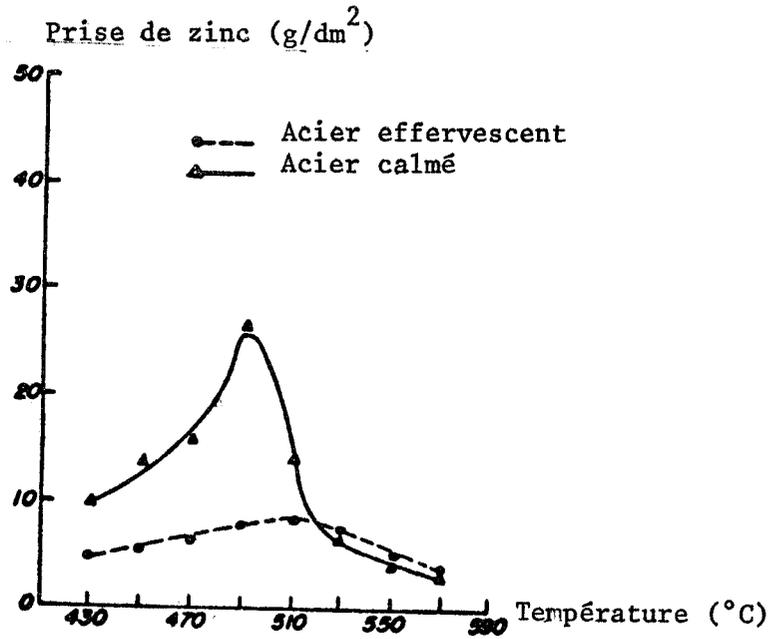


FIGURE 12

Variation de la prise de zinc en fonction de la température (16)

La prise de zinc n'est plus une fonction croissante de la teneur en silicium comme aux températures habituelles de galvanisation (450-460°C) (figure 13)

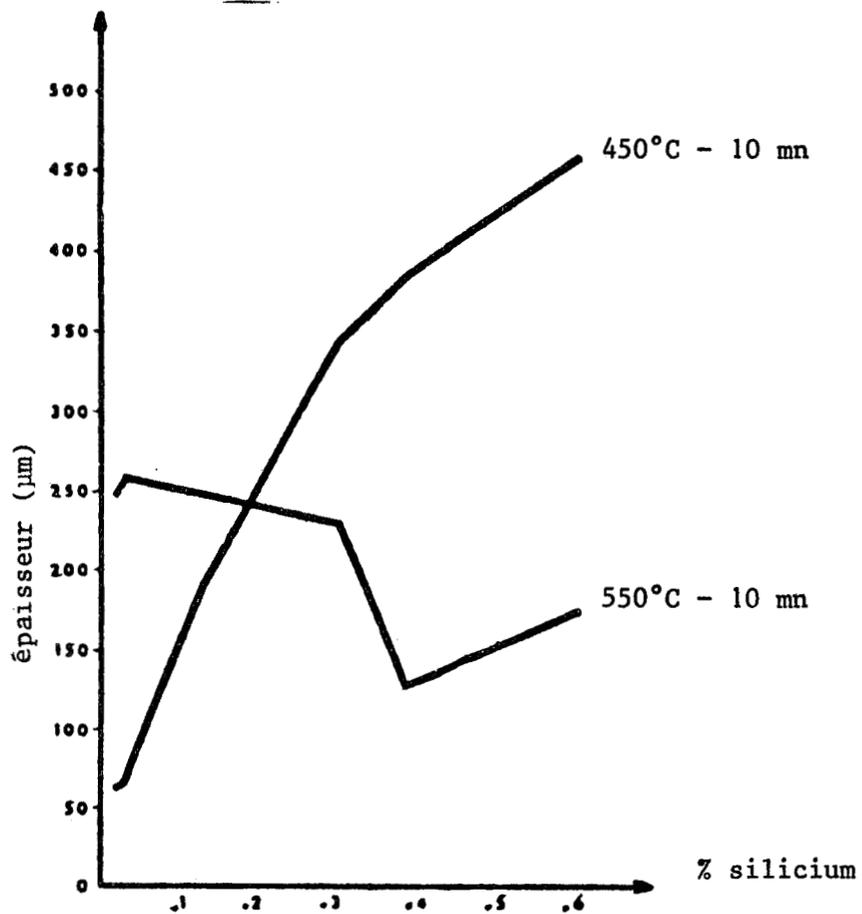


FIGURE 13

Variation de l'épaisseur du revêtement avec la teneur en silicium : effet de la température de galvanisation (16)

La galvanisation à des températures élevées présente néanmoins certains inconvénients qui en limitent l'application, à savoir (11)(16) :

- la nécessité de substituer des cuves en céramiques aux cuves en acier.
- l'augmentation des pertes thermiques du bain (70 % de plus à 550°C)
- la production importante des mattes constituées par des alliages Fe-Zn, l'essentiel du fer participant à la réaction avec le zinc liquide, ne demeurant pas au sein du revêtement ;
- la déformation éventuelle des pièces de grandes dimensions
- l'incompatibilité des flux conventionnels de chlorures de zinc et d'ammonium.

Des tentatives de galvanisation aux environs de 480°C n'ont donné de résultats satisfaisants que pour les teneurs moyennes en silicium, de 0,15 à 0,20 % (7).

Quelle que soit la teneur en silicium, la galvanisation à des températures inférieures à 460°C constitue un recours possible contre les surépaisseurs, à condition toutefois d'opérer avec de brèves durées d'immersion, de l'ordre de 1,5 mn (figure 6) (7). Sans préchauffage, cette pratique n'est concevable qu'avec des constructions légères. De plus, la faible inertie thermique du bain ne se prête guère aux cadences élevées de galvanisation.

Le préchauffage en bain de sels ou en bain de plomb est un moyen - onéreux - de limiter le temps de séjour des constructions lourdes à de basses températures de galvanisation ou dans l'intervalle de température conduisant à une croissance exagérée du revêtement (16).

La galvanisation à température inférieure à 430°C est en principe possible à condition d'abaisser le point de fusion du zinc par addition d'éléments d'alliage tels que l'étain (10-30 %), le magnésium (3 %) ou l'aluminium (4-5 %). Cependant, l'étain est coûteux, le magnésium diminue le pouvoir mouillant de l'acier et l'aluminium requiert un pré-traitement (dégraissage, décapage, séchage) très soigné. Les revêtements ainsi obtenus dans des bains saturés en fer présentent de faibles épaisseurs mais la cinétique de croissance reste liée à la teneur en silicium (17).

1.24 TRAITEMENT DE SURFACE AVANT GALVANISATION

Cet axe de recherche vise à inhiber la croissance anormale du revêtement par modification de l'état de surface de l'acier au silicium avant galvanisation.

Pour contrarier la participation active du silicium à la réaction fer-zinc, une tentative de neutralisation a été envisagée par formation d'un composé stable du silicium avec des sels de nickel, chrome, titane ou manganèse utilisés seuls ou en combinaison avec les chlorures de zinc ou d'ammonium pris comme préflux ou flux de couverture du bain liquide (18). La réactivité de l'acier au silicium n'est supprimée que pour de courtes durées d'immersion d'où un intérêt restreint susceptible d'être accru par un couplage traitement de surface-préchauffage (10).

1.25 MODIFICATION DE LA COMPOSITION DU BAIN DE GALVANISATION

L'introduction d'éléments tels que le vanadium (0,1 %), le chrome (0,2 %) réduit la prise de zinc des aciers au silicium, ce dernier étant fixé à l'état de siliciures (19)(20). L'efficacité de l'addition décroît au-dessus de 430°C pour les aciers présentant une réactivité élevée. Le prix élevé du vanadium joint à la difficulté du contrôle rigoureux de sa teneur dans le bain sont autant d'arguments en défaveur de cette solution (8).

La possibilité de supprimer la réactivité excessive des aciers au silicium par dilution du zinc avec un élément inerte a aussi été prise en considération.

La galvanisation dans un bain de plomb saturé en zinc produit des revêtements dont l'épaisseur ne dépend pas du pourcentage en silicium de l'acier (figure 14). Cependant, l'aspect de surface obtenu est grisâtre et l'adhérence médiocre (7).

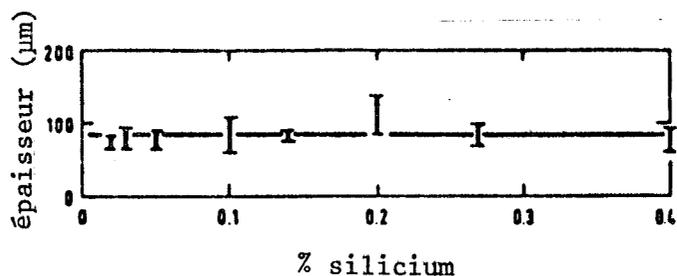


FIGURE 14

Variation de l'épaisseur du revêtement avec la teneur en silicium de l'acier. Galvanisation dans un bain de plomb saturé en zinc à 460°C pendant 6 minutes (7)

L'immersion dans un bain de plomb fondu saturé en zinc, afin de produire une mince couche de revêtement, suivie d'une galvanisation dans un bain de zinc normal conduit à de bons résultats, mais exige l'utilisation de deux cuves. Etant donné la densité du plomb, l'introduction des pièces dans un bain de plomb s'avère par ailleurs difficile (10)(21).

La galvanisation dans un bain de sel ($ZnCl_2$) saturé en zinc (0,5 % à 550°C) ne se traduit pas par la formation d'un revêtement. L'existence probable du zinc à l'état ionisé rend nécessaire l'apport d'un courant électrique en vue de l'obtention d'un dépôt (7).

Dans le procédé SENDZIMIR de galvanisation continue, les tôles préchauffées sont immergées pendant quelques secondes dans un bain de zinc allié à l'aluminium (0,1 à 0,3 % en poids). Ces conditions limitent la croissance du revêtement. De ce fait, l'influence de l'aluminium introduit dans le bain a fait l'objet d'une attention particulière.

N. DREULLE et P. DREULLE ont notamment étudié l'action de 0,05 à 1 % d'aluminium sur la galvanisation d'aciers contenant jusqu'à 0,12 % de silicium (8). La réduction de la prise de zinc de ces aciers au silicium est maximale pour une teneur de l'ordre de 0,06 % en aluminium (figure 15). L'aspect et l'épaisseur du revêtement sont alors conformes à ceux des aciers effervescents galvanisés dans un bain exempt d'aluminium. Toutefois, des défauts de continuité de l'ordre de 0,5 mm sont observés sur les aciers sans silicium galvanisés dans de telles conditions.

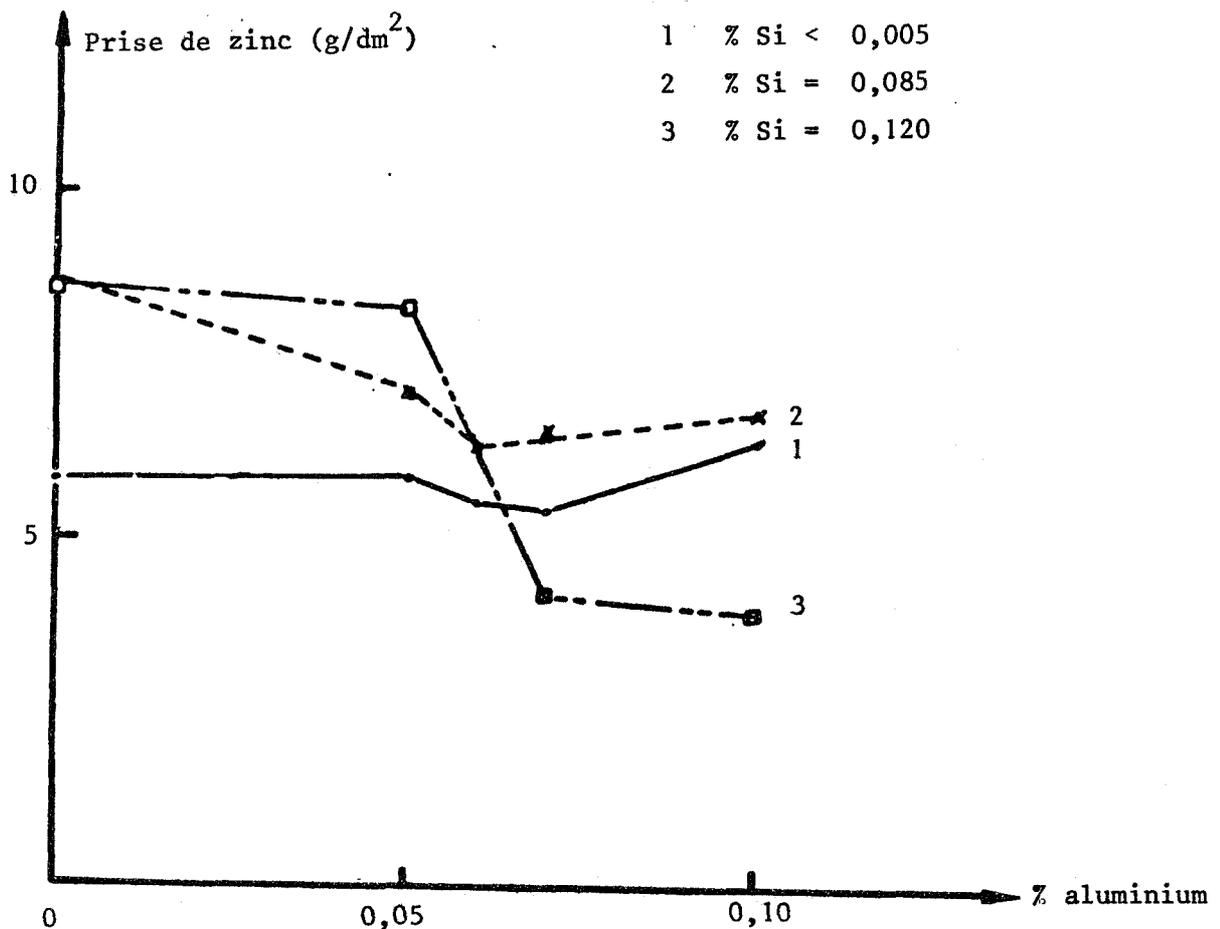


FIGURE 15

Influence de la teneur en aluminium du bain de galvanisation sur la prise de zinc (460°C, 2 minutes) (8)

PEARCE a présenté les effets antagonistes du silicium et de l'aluminium sous forme de courbes d'iso-épaisseur (millièmes de pouce) du revêtement en fonction des teneurs en aluminium du bain et en silicium de l'acier (16)(figure 16). L'action inhibitrice de l'aluminium apparaît particulièrement significative pour des teneurs supérieures à 0,1 %.

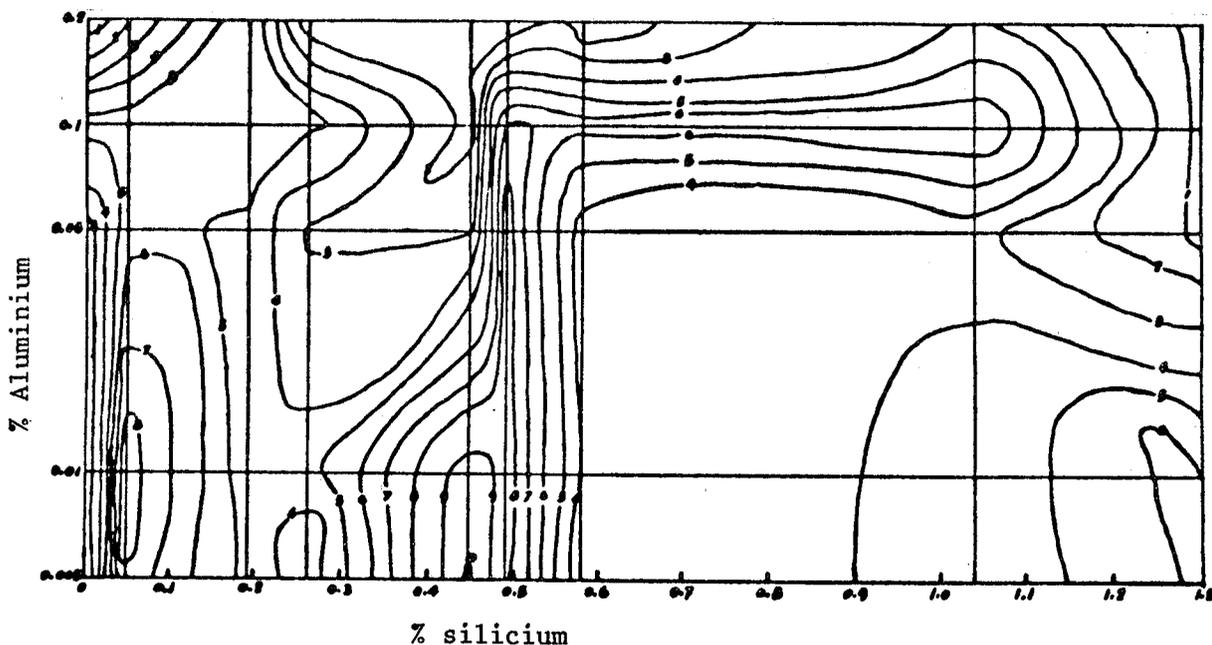


FIGURE 16

Courbes d'isoépaisseur de revêtement (en millièmes de pouce) en fonction de la teneur en silicium de l'acier et de la teneur en aluminium du bain (460°C - 4 minutes) (16).

Selon HEUBNER et NILMEN (7) l'effet bénéfique de l'aluminium est essentiellement marqué pour les aciers contenant 0,2 et 0,4 % de silicium et le moins prononcé pour une teneur voisine de 0,3 % (figure 17). Malgré le risque de formation de taches noires, l'addition de 0,02 à 0,04 % Al n'est pas sans intérêt pour les aciers contenant jusqu'à 0,05 % Si quand la température n'excède pas 460°C. L'augmentation de la teneur en silicium au-dessus de 0,04 % entraîne l'apparition, vers 0,14 % Si, d'un nouveau maximum sur la courbe d'évolution de la prise de zinc en fonction du pourcentage de silicium.

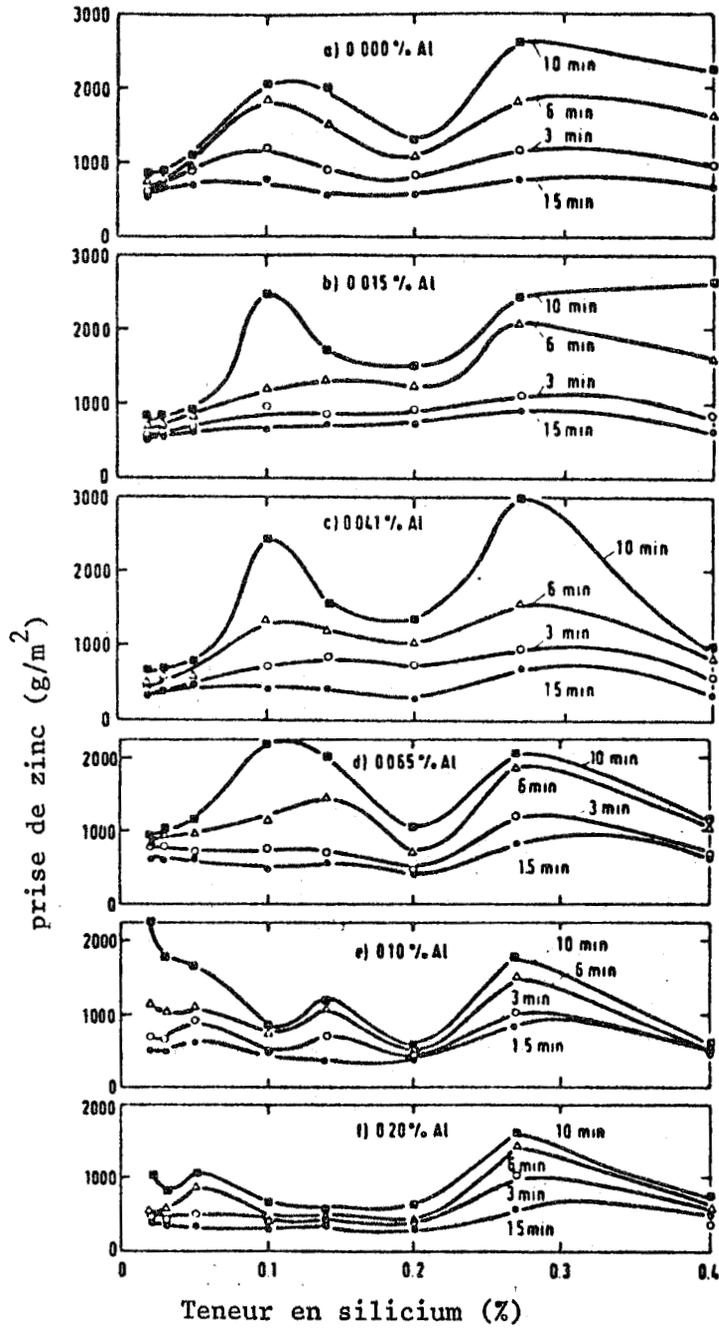


FIGURE 17

Variation de la prise de zinc avec la teneur en silicium de l'acier et la teneur en aluminium du bain (460°C)(7)



D'une manière générale, les fluctuations importantes de l'épaisseur du revêtement en fonction des teneurs respectives en aluminium et en silicium peuvent compromettre l'interprétation des résultats de laboratoire (22). Elles sont susceptibles d'expliquer les divergences parfois constatées entre les conclusions des divers auteurs, les prises de zinc étant tributaires de la dimension des pièces et du volume des bains. En tout état de cause, le choix de l'aluminium, à la fois potentiellement efficace et acceptable d'un point de vue économique, s'est imposé comme voie directrice dans la recherche d'une solution pratiquée à court terme au problème de la galvanisation des aciers au silicium.

1.26 SOLUTION PRAGMATIQUE ACTUELLE

La galvanisation dans un bain de zinc allié à l'aluminium est apparue comme la solution la plus immédiate à un certain nombre de producteurs de zinc européens qui se sont groupés pour financer des recherches sur le comportement complexe de l'aluminium, dans le cadre du Centre Technique du Zinc Français.

En vue de fixer la composition du bain conduisant aux prises de zinc les plus adéquates pour les aciers au silicium, une étude systématique en laboratoire, entreprise sur la base des travaux antérieurs (8), a précisé l'influence sur la cinétique de croissance du revêtement des facteurs suivants :

- teneur en aluminium du bain (de 0 à 0,1 %)
- teneur en silicium de l'acier (de 0 à 0,40 %)
- paramètres de galvanisation
 - . température (430 à 550°C)
 - . durée d'immersion (1 à 15 mn)

A la température usuelle de galvanisation (450°C), les résultats montrent (figure 18) :

- que le maximum, absent pour 0,04 % Al, se manifeste à nouveau dans le domaine des aciers semi-calmés pour une teneur en aluminium de 0,07 %.
- que le maximum observé vers 0,3 % Si et une teneur en aluminium de 0,04 % se trouve nettement atténué pour 0,07 % d'aluminium.

Une teneur intermédiaire en aluminium, voisine de 0,05 %, réalise le meilleur compromis dans l'inhibition de la réactivité quelle que soit la teneur en silicium.

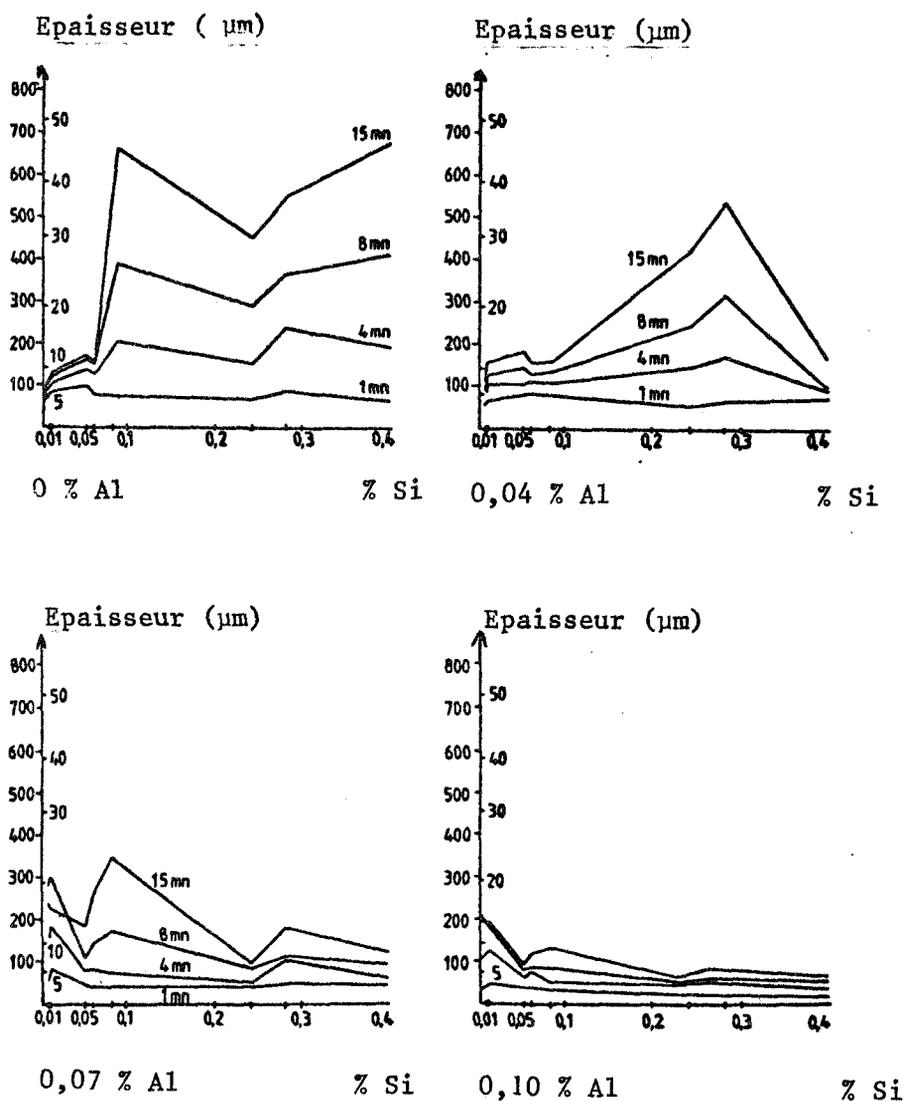


FIGURE 18 : Variation de l'épaisseur du revêtement avec la teneur en silicium de l'acier et la teneur en aluminium du bain (450°C) (10)

Les épaisseurs prévisibles des revêtements peuvent néanmoins présenter des écarts relativement importants par suite de la dispersion des résultats expérimentaux (22).

Les essais industriels ultérieurs réalisés sur des pièces de fabrication courante, ont permis d'obtenir des revêtements d'épaisseur acceptable sur les aciers effervescents et semi-calmés. Pour les aciers ayant une teneur supérieure à 0,20 % Si, les épaisseurs sont insuffisantes par rapport aux exigences des normes de qualité. L'apparition erratique de défauts d'aspect a été éliminée par des additions d'étain (0,15 %) et de magnésium (0,01 %).

La présence d'un élément réducteur dans le bain permet de prévenir la formation, à la surface de l'acier, d'alumine responsable des discontinuités du revêtement. L'existence d'un eutectique Sn-Zn à bas point de fusion (198°C), susceptible de se solidifier en surface au refroidissement, est à l'origine de l'introduction d'étain dans le bain.

Le procédé de galvanisation avec cet alliage Zn-Al-Mg-Sn a fait l'objet d'un brevet en France (23) et dans de nombreux pays (10). La composition pondérale moyenne de l'alliage est précisée dans le tableau I :

Pb	Al	Mg	Sn
0,30 à 1,20 %	0,05 %	0,0075 %	0,15 %

Tableau I

Une marque commerciale a été déposée sous le nom de Polygalva (24).

Les expériences industrielles en cours montrent que cette solution au problème de la réactivité des aciers au silicium est parfaitement exploitable par les galvanisateurs à façon, sans modification des installations, à condition que la préparation de surface (dégraissage, décapage, séchage des pièces) et le maintien de la composition du bain par addition d'alliages Zn-Al, Zn-Mg, Zn-S soient rigoureusement contrôlées (10).

CHAPITRE 2

ETUDE MICROSTRUCTURALE DE REVETEMENTS GALVANISES OBTENUS AVEC UN ALLIAGE Zn - Pb - Al - Mg - Sn
--

La présente étude a pour but de mettre en évidence l'influence spécifique des éléments d'alliage, principalement l'aluminium, sur les caractéristiques structurales des produits de la réaction fer - zinc formés sur des aciers contenant jusqu'à 0,2 % de silicium. La comparaison des revêtements produits par galvanisation en bain Polygalva et en bain classique est d'abord effectuée d'après l'examen micrographique de coupes métallographiques attaquées au nital. La constitution du revêtement est ensuite déterminée par dosage du fer au moyen de la microsonde électronique (MS 46). Le réglage optimal de la focalisation assure un diamètre de sonde d'environ 1 μm , dimension vraisemblablement supérieure à la taille des plus petits cristaux. Les analyses de la répartition du Si, Al, Sn dans les phases Fe-Zn représentent des concentrations apparentes dont l'évolution est susceptible de traduire l'existence d'enrichissements locaux en ces éléments. Une étude complémentaire de la distribution des éléments a été effectuée à la microsonde ionique.

2.1. PROCEDURE EXPERIMENTALE DE REALISATION DES EPROUVETTES

2.11. COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIERS ET DES BAINS DE GALVANISATION

Les analyses des aciers et des bains de galvanisation sont portées dans les tableaux II et III.

Si	C	Mn	P	S
< 0,010	0,11	0,26	0,042	0,034
0,052	0,154	0,90	0,015	0,010
0,076	0,117	0,455	0,018	0,013
0,224	0,141	0,797	0,011	0,024

Tableau II: Composition chimique des aciers (% pondéral)

		Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al	Mg
Acier effervescent (% Si<0,010)	Zinc	0,32	0,025	0,0009	0,001	0,029	0,004	0,000
	Polygalva	0,30	0,020	< 0,0001	0,0005	0,16	0,048	0,008
Aciers au silicium	Zinc	0,31	0,001	0,0002	0,0001	0,0001	0,007	0,000
	Polygalva	0,29	0,004	0,0002	0,0001	0,16	0,053	0,009

Tableau III : Analyse chimique (% pondéral) des bains de galvanisation

2.12. PREPARATION DE SURFACE

La galvanisation nécessite une préparation rigoureuse de la surface de l'acier par voie chimique de manière à améliorer le contact entre l'acier et le zinc liquide (25). Cette opération préliminaire comprend les étapes successives suivantes :

- dégraissage alcalin à 80°C pendant une demi-heure.
- rinçage à l'eau courante
- décapage dans l'acide chlorhydrique 50 % en présence d'un inhibiteur de corrosion.
- rinçage à l'eau courante
- fluxage dans une solution contenant 200 g/l de chlorure de zinc et 200 g/l de chlorure d'ammonium durant deux minutes à 80°C.
- enfin séchage en étuve (1/4 h à 100°C) pour éviter la projection de métal fondu lors de l'introduction dans la cuve de galvanisation.

Après le rinçage qui suit le décapage, le fluxage a pour but essentiel de protéger le métal contre l'oxydation et de provoquer la dissolution des oxydes de zinc pouvant se former lors de l'immersion dans le bain.

Dans le procédé de galvanisation humide, la solution fluxante est remplacée par un couvert de sels ($ZnCl_2$, NH_4Cl) flottant à la surface du zinc fondu.

2.13 CONDITIONS DE GALVANISATION

La galvanisation des éprouvettes (100 x 100 x 2 mm) est réalisée à 450°C, la durée d'immersion étant de trois minutes.

2.14 CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR DES REVÊTEMENTS

La détermination non destructive de l'épaisseur des revêtements a été effectuée à la jauge magnétique. Par ailleurs, la prise de zinc par unité de surface a été évaluée par pesée des éprouvettes avant et après galvanisation. Le fer dissous n'est donc pas pris en considération.

Les résultats des mesures sont exprimés graphiquement en fonction de la teneur en silicium (figure 19). En accord avec les travaux antérieurs, les courbes présentent le pic de réactivité caractéristique du comportement à la galvanisation des aciers semi-calmés au silicium.

La galvanisation en bain Polygalva se traduit par une atténuation très nette de l'amplitude du pic et par son déplacement vers les plus basses teneurs en silicium.

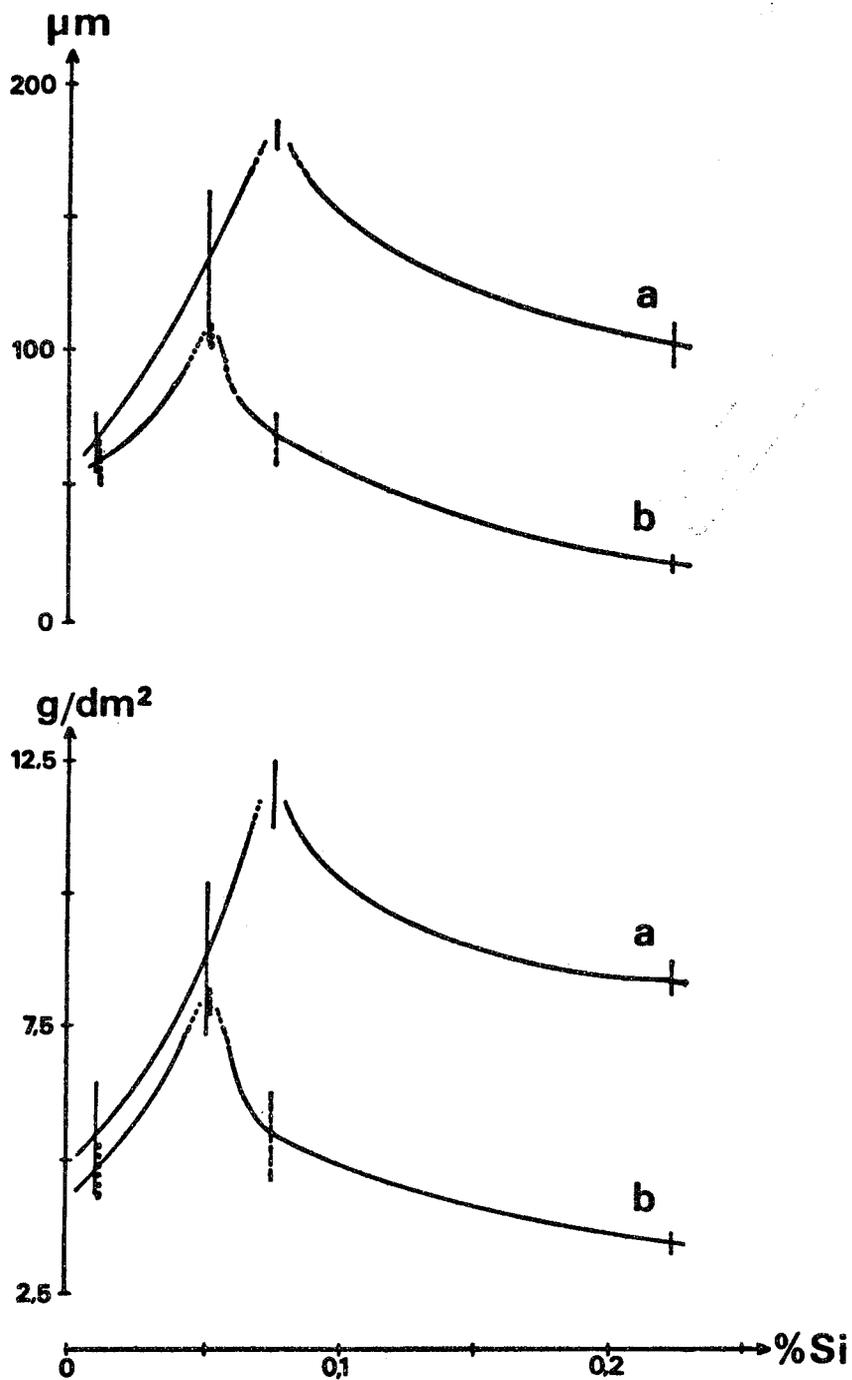


FIGURE 19

Variation de l'épaisseur du revêtement et de la prise de zinc en fonction de la teneur en silicium de l'acier

a : bain Z 7

b : bain POLYGALVA



2.2. ETUDE MICROSTRUCTURALE

2.21 LE DIAGRAMME FER - ZINC

Plusieurs procédés permettent d'obtenir des revêtements à base de zinc à la surface de l'acier :

- le dépôt électrolytique
- la métallisation ou projection de zinc fondu

La diffusion n'ayant pas lieu entre le substrat et le métal projeté, le revêtement est constitué uniquement de zinc pur.

- la shérardisation ou réaction entre le fer et la poudre de zinc en-dessous de la température de fusion.

La teneur moyenne en zinc du revêtement est de 90 à 95 %.

- la galvanisation à chaud ou immersion dans le zinc fondu .

Dans ce dernier procédé, les aciers effervescents et le fer pur sont caractérisés par un revêtement qui peut être constitué :

- d'un empilement de couches homogènes de toutes les phases intermétalliques du diagramme d'équilibre fer-zinc (figure 20) :

- . Γ , cubique à faces centrées, avec une teneur en fer comprise entre 21 et 29 %.

- . δ_1 , de type hexagonal, de 7 à 11,4 % de fer.

- . ξ , de réseau monoclinique, dont la teneur en fer varie de 6,0 à 6,2 %.

- . η , qui cristallise dans le système hexagonal compact, constituée de zinc pratiquement pur entraîné mécaniquement lors de l'extraction du bain.

- ou de certaines phases seulement, principalement un mélange spongieux de ξ dispersée dans η quand la réaction entre le fer pur et le zinc pur a lieu entre 490 et 530°C (15).

Dans le premier cas, qui correspond aux domaines de températures compris d'une part entre le point de fusion du zinc et environ 490°C et d'autre part supérieur à 530°C, les composés intermétalliques Fe-Zn agissent comme une barrière pour la diffusion ultérieure du fer et du zinc. Il en résulte que la loi de croissance du revêtement est une fonction parabolique du temps, ce qui conduit à des revêtements d'épaisseur acceptable en pratique industrielle. Après un temps t

d'immersion (secondes) l'épaisseur totale e (μm) des couches Γ , δ_1 , ξ s'exprime par une loi du type :

$$e = K t^n$$

L'exposant n a pour chaque couche une valeur particulière (27)(28)(29). Entre 425 et 455°C. le revêtement formé sur une face polie de fer pur est essentiellement constitué de la phase ξ ($n = 0,3$) aux courtes durées d'immersion (30). De ce fait, la croissance globale obéit d'abord à la relation (15) :

$$e = 4 t^{0,3} \quad (5 \leq t \leq 100)$$

Par contre aux longues durées, la couche δ_1 ($n = 0,5$) prédomine et la cinétique devient :

$$e = 1,5 t^{0,5} \quad (100 \leq t \leq 7\ 000)$$

Sur une surface rendue rugueuse par sablage, la croissance est plus rapide :

$$e = 4,5 t^{0,5} \quad (5 \leq t \leq 7\ 000)$$

Entre 490 et 530°C, la réaction entre le fer et le zinc se fait selon un processus de dissolution (31). La cinétique est de type linéaire ($n = 1$). Il en est de même à 440°C en présence de silicium où la loi de croissance définie par :

$$e = 0,8 t$$

ne dépend pas de l'état de surface (15). En effet, le silicium accroît la réactivité de l'acier à la fois dans les domaines de croissance parabolique et linéaire et provoque l'extension de la région de cinétique linéaire vers les plus basses températures (32).

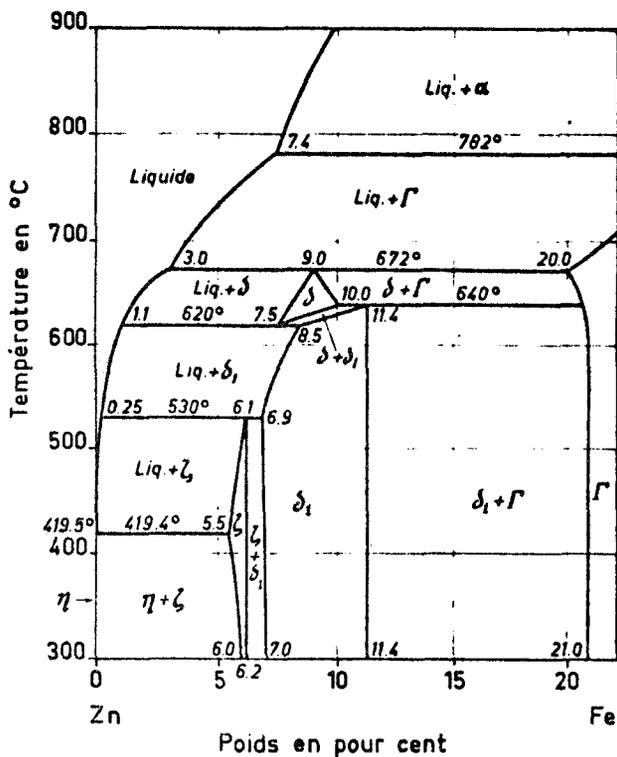


FIGURE 20

Diagramme d'équilibre Fer - Zinc (26)

Sur la base du diagramme d'équilibre classique, divers travaux ont tenté d'expliquer les variations, en fonction de la température de galvanisation, de la cinétique de formation du revêtement en l'absence de silicium :

- le caractère parabolique de la croissance au-dessous de 490°C a été attribué au contrôle exercé par la diffusion volumique du fer et du zinc dans la phase ξ .

La déstabilisation de la sous-couche ξ au-dessus de 490°C se traduit par la linéarité de la vitesse de réaction (33)(34). Le retour à une loi parabolique reste toutefois inexpliqué aux températures supérieures à 530°C.

- le contrôle de la cinétique par la diffusion volumique au sein de la phase Γ a aussi été proposé en-dessous de 490°C et au-dessus de 530°C (35). La porosité de la phase δ_1 et l'absence supposée de la couche Γ conduisent à une croissance linéaire entre ces deux températures. Cependant, la mise en évidence par ailleurs d'une très fine couche Γ contredit cette théorie (34).

Le diagramme classique n'ayant pas permis d'expliquer les différences de structure de galvanisation observées selon la température, un autre mécanisme a été envisagé sur la base d'un diagramme de phase modifié (32). La couche δ_1 présente généralement deux zones : l'une compacte δ_{1K} dans la partie la plus riche en fer, l'autre fissurée δ_{1P} dans la partie la plus pauvre en fer. D'après (36), δ_{1K} et δ_{1P} constituent deux phases distinctes. Le contrôle de la vitesse de la réaction fer-zinc est exercé par la diffusion volumique dans la couche δ_{1K} . Au-dessus de 490°C, la phase ξ n'existe pas. Le zinc liquide est en contact avec la sous-couche fissurée δ_{1P} . La faible ductilité de la phase δ_{1K} et la bonne adhérence entre les deux zones δ_{1K} et δ_{1P} sont à l'origine de la propagation des fissures de la phase δ_{1P} jusqu'à la couche Γ ou l'acier lui-même et par voie de conséquence de la linéarité de la cinétique. En-dessous de 490°C, la compacité de la phase ξ s'oppose à l'extension des fissures. Au-dessus de 530°C, la phase δ_{1P} n'existe plus d'où à nouveau l'obtention d'une loi parabolique de croissance liée au maintien de la compacité de la couche δ_{1K} . Cependant ces hypothèses ont été mises en doute (37). Un réexamen récent de la partie controversée du diagramme fer-zinc a conclu que le domaine du composé δ_1 n'est pas scindable en deux prétendues phases δ_{1K} et δ_{1P} et que la phase ξ formée selon la réaction



apparaît à 530°C (38).

En accord avec l'expression :

$$e = 1,5 t^{0,5} \quad (15)$$

la cinétique globale de la réaction est vraisemblablement réglée par la diffusion volumique au sein de la phase δ_1 ($n \approx 0,5$) plutôt que dans les phases ξ ($n \approx 0,3$) et Γ ($n \approx 0,1$) à la température habituelle de galvanisation des aciers exempts de silicium en pratique industrielle.

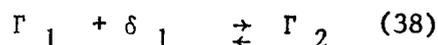
2.22 GALVANISATION DANS LE BAIN DE ZINC

L'influence du silicium se manifeste non seulement sur la prise de zinc mais aussi sur l'aspect de la coupe métallographique du revêtement.

2.221 Acier effervescent

La figure 21 représente la structure stratifiée classique obtenue par galvanisation de l'acier effervescent (teneur en silicium < 0,01 %) dans un bain de zinc Z7. Les différentes couches - gamma, delta 1, dzéta et éta- se succèdent à partir de l'acier vers la surface extérieure.

La couche Γ très mince (< 5 μm) n'est pas visible au microscope optique. Dans certains revêtements, il est possible d'observer un dédoublement de cette couche en deux phases distinctes Γ_1 et Γ_2 (39). De très faibles teneurs en silicium et en phosphore suffisent à inhiber la formation de Γ_1 (5). Dans le diagramme fer-zinc, la phase Γ_2 apparaît à 580°C au refroidissement selon l'équilibre :



Le zinc liquide entraîné lors du retrait de l'éprouvette constitue la couche externe η qui donne au revêtement sa brillance. Les phases δ_1 et ξ occupent environ les deux tiers du revêtement.

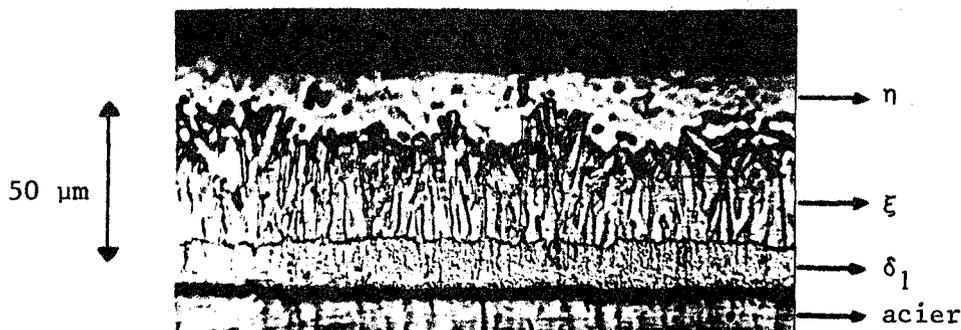


FIGURE 21

Acier effervescent galvanisé en bain Z 7

2.222 Aciers à 0,052 % Si et 0,076 % Si

Pour la teneur en silicium correspondant au maximum de la prise de zinc (0,076 % Si), le revêtement est caractérisé par (figure 22) :

- l'absence de couche η continue en relation avec l'aspect terne
- un agrégat des phases $\xi + \eta$ occupant la majeure partie du revêtement
- une réduction considérable de l'épaisseur de la couche δ_1

L'épaisseur est relativement constante, mise à part l'existence de certaines irrégularités locales dues à la dislocation des cristaux ξ sous l'effet de sollicitations mécaniques diverses dues, par exemple, à la cristallisation,

aux déplacements de l'éprouvette ou à l'agitation du bain (15). Les agrégats d'alliage fer-zinc rompus vont alors de dissoudre dans le bain.

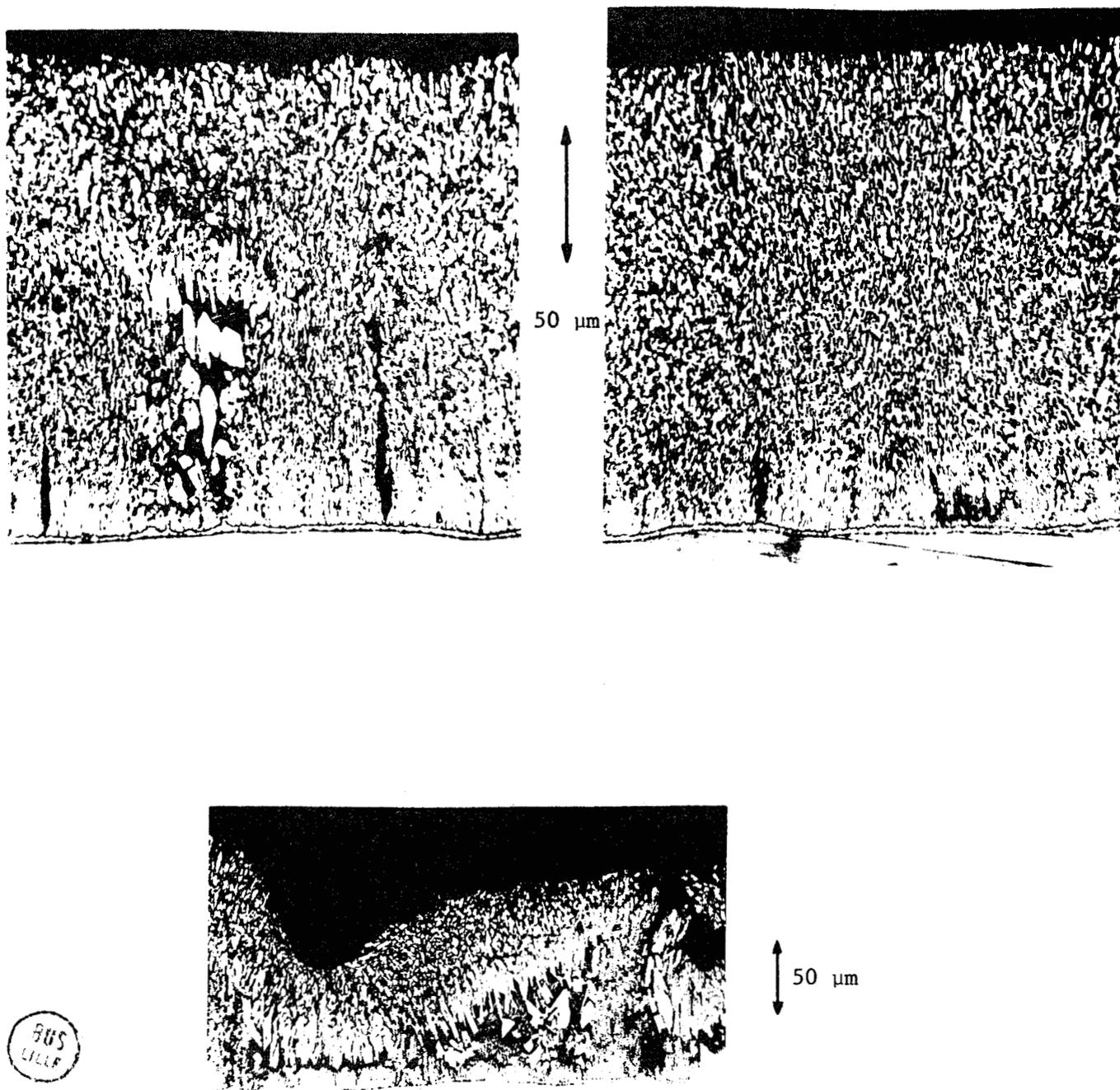


FIGURE 22

Acier à 0,076 % Si galvanisé en bain Z 7

La croissance exagérée de la couche galvanisée a lieu dans un domaine de concentration en silicium relativement limité et bien déterminé. Des variations superficielles de la teneur en silicium sont dès lors susceptibles de conduire au développement préférentiel de la structure mixte $\xi + \eta$ tandis que des régions voisines présentent une teneur trop faible en silicium pour donner lieu à un tel phénomène. Le revêtement de l'acier à 0,052 % de silicium présente de ce fait une microstructure hétérogène où l'empilement régulier des couches δ_1 et ξ est juxtaposé à des excroissances anormales de la phase ξ (figure 23).

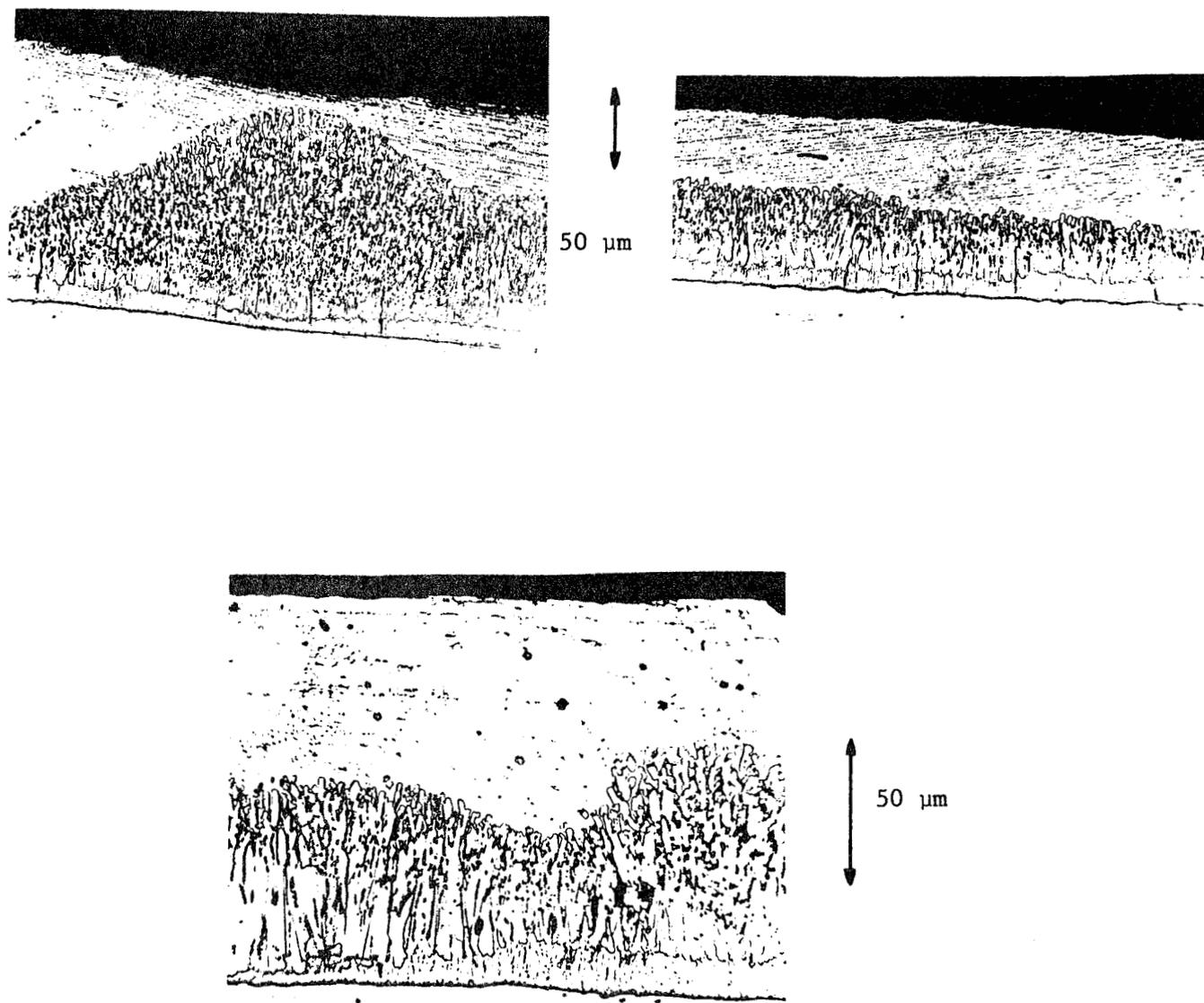


FIGURE 23

Acier à 0,052 % Si galvanisé en bain Z 7

2.223 Acier à 0,224 % Si

Pour la plus haute teneur en Si (0,224 %), la structure évolue à nouveau. Les cristaux ξ se sont anormalement développés dans le sens de la croissance du revêtement (figure 24). L'épaisseur relative de la phase δ_1 s'est accrue par rapport au mélange $\xi + \eta$.

D'une manière générale (dans le cas des aciers au silicium), les poches grises emprisonnées entre les cristaux ξ de forme géométrique bien définie ne correspondent pas à une phase du diagramme Fer-Zinc mais à un mélange des phases η et ξ , désigné par le symbole Δ (40), qui est en fait constitué d'un eutectique à structure hyperfine (11).

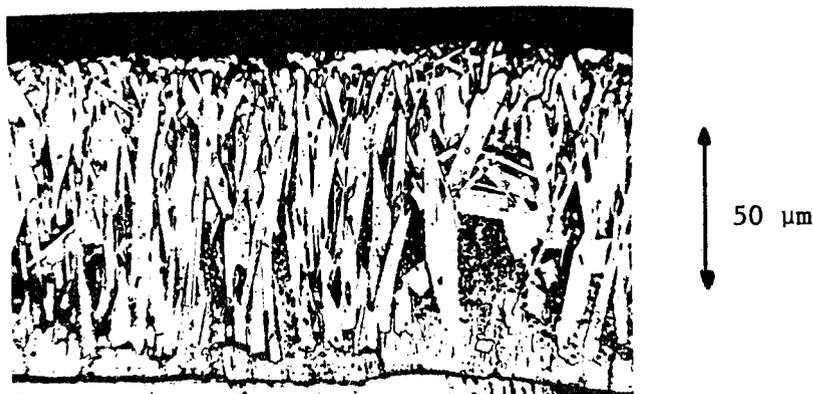
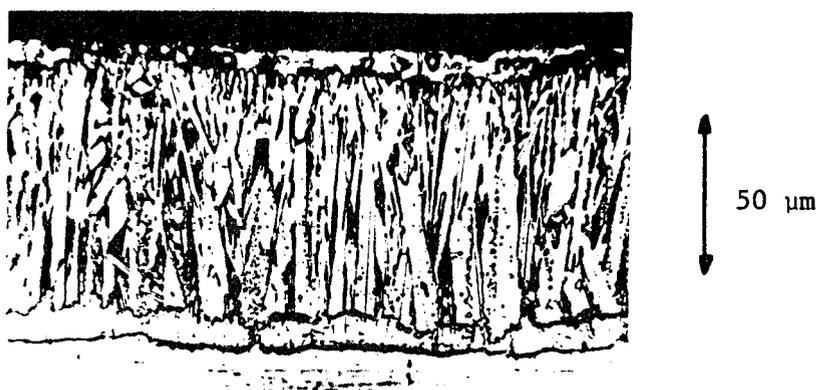


FIGURE 24

Acier à 0,224 % Si galvanisé en bain Z 7

2.23 GALVANISATION DANS LE BAIN DE ZINC FAIBLEMENT ALLIE

2.231 Acier effervescent

Par galvanisation de l'acier effervescent dans le bain Polygalva, la microstructure du revêtement ne se trouve pas fondamentalement modifiée (figure 25). Les cristaux basaltiques ξ , plus gros et moins compacts, sont bordés par une zone de transition $\xi + \eta$ du côté du zinc pur. L'irrégularité plus grande des interfaces δ_1/ξ et ξ/η est à remarquer. La perturbation de la phase ξ est vraisemblablement en relation avec l'observation erratique de sur-épaisseurs. Compte-tenu de la dispersion expérimentale, l'épaisseur moyenne du revêtement n'apparaît cependant pas affectée par la présence des éléments d'alliage, et notamment de l'aluminium en accord avec (15).

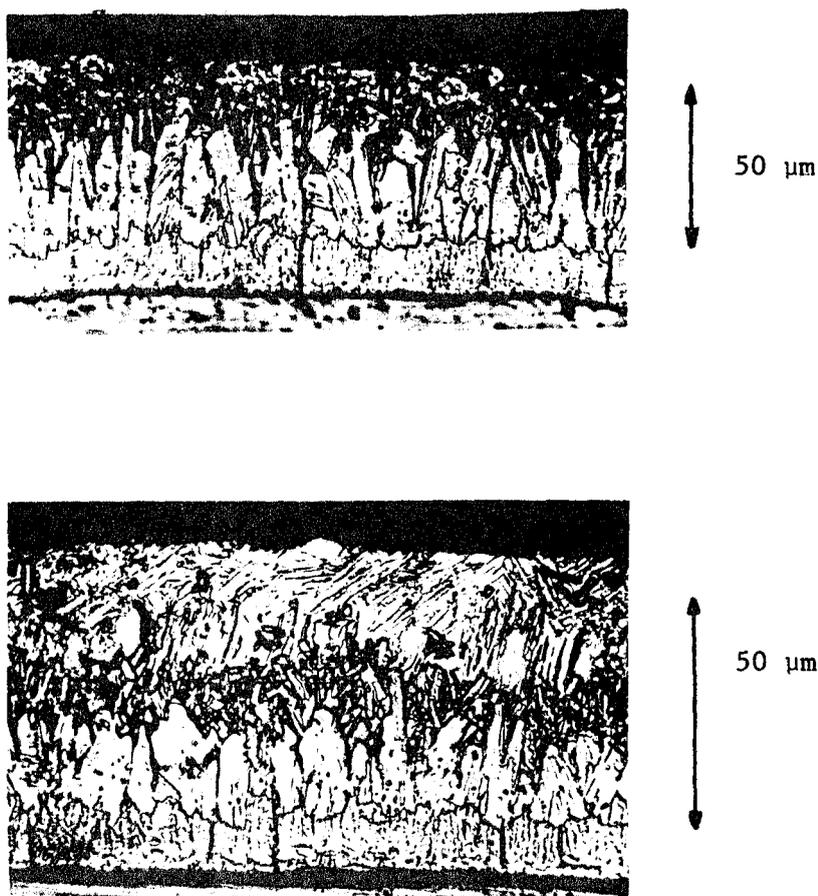


FIGURE 25

Acier effervescent galvanisé en bain POLYGALVA

2.232 Acier à 0,052 % Si

La prise de zinc est devenue maximale pour l'acier à 0,052 % Si mais, contrairement à la galvanisation dans un bain de zinc non allié, l'épaisseur du revêtement s'avère d'une régularité remarquable (fig 19). Par rapport à l'acier exempt de silicium, la perturbation de la phase ξ s'est accentuée. Les très gros cristaux ξ emprisonnent d'importantes poches de la phase diffuse Δ ($\eta + \xi$) qui sont parfois en contact direct avec la couche δ_1 (figure 26). La couche η renferme de nombreux îlots de la phase ξ .

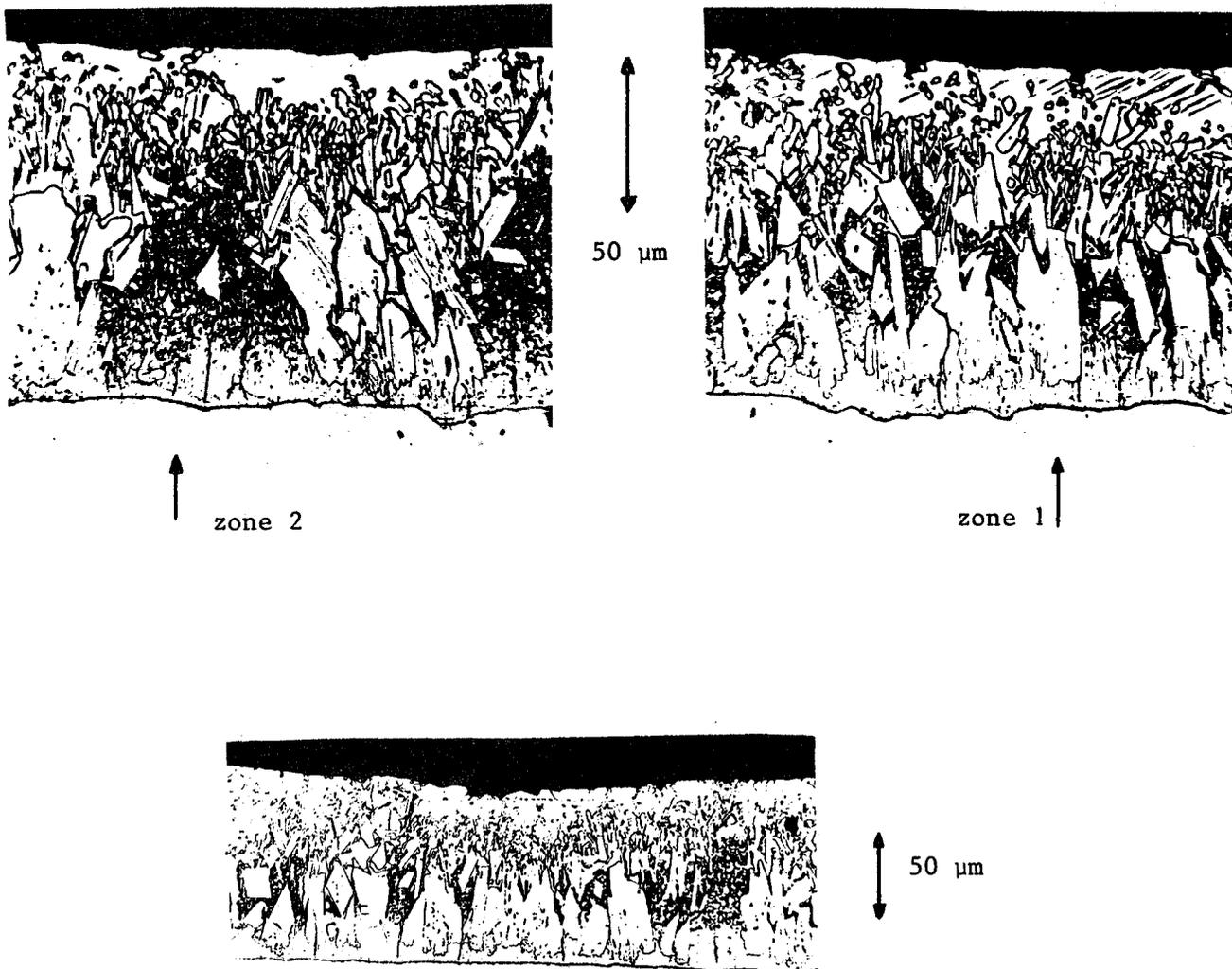


FIGURE 26

Acier à 0,052 % Si galvanisé en bain POLYGALVA

2.233 Acier à 0,076 % Si

Le surcroît d'épaisseur par rapport à l'acier effervescent disparaît pour cette teneur en silicium qui correspond dans nos conditions expérimentales au sommet du pic de SANDELIN. L'aspect général de la microstructure se traduit par la prépondérance de la couche externe η dans laquelle sont dispersés des îlots de la phase ξ (figure 27). Cependant des sur-épaisseurs locales, 100 μm au lieu de 60 μm , peuvent être observées. Elles correspondent à des plages possédant une structure semblable à celle du revêtement de l'acier à 0,052 % Si. Ces anomalies sont vraisemblablement imputables à une distribution superficielle hétérogène du silicium actif.

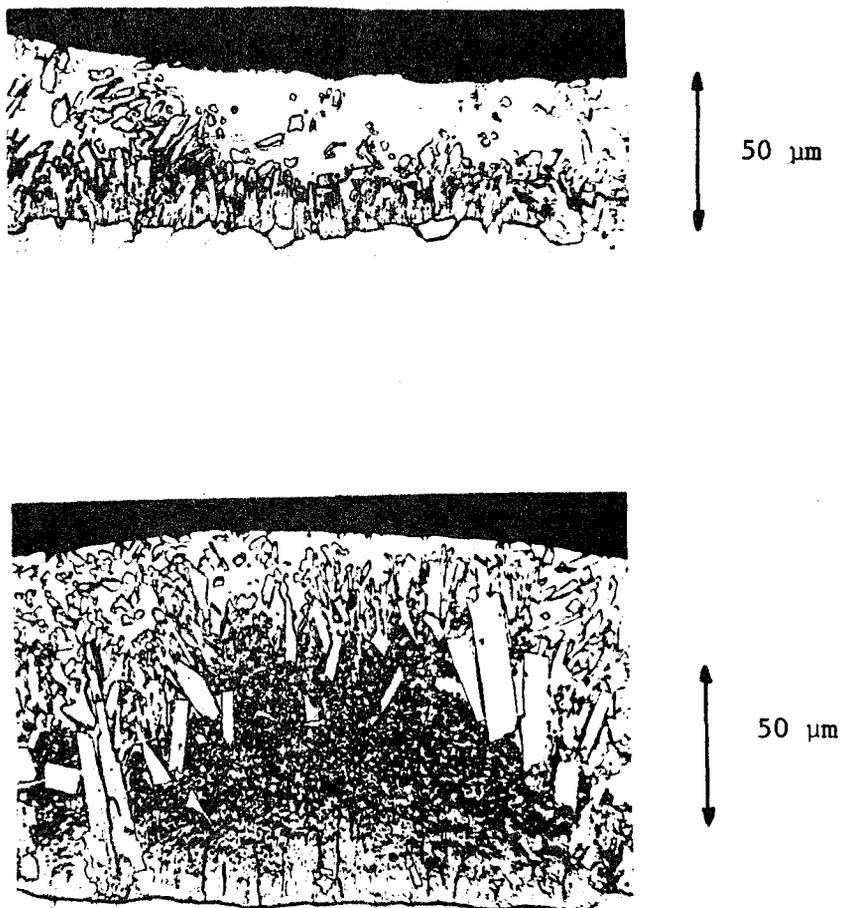


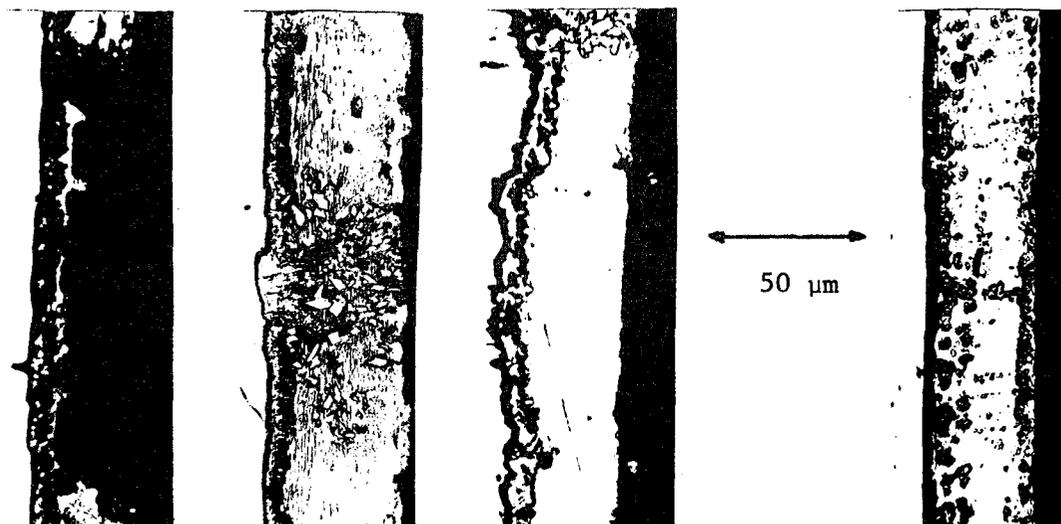
FIGURE 27

Acier à 0,076 % Si galvanisé en bain POLYGALVA

2.234 Acier à 0,224 % Si

L'augmentation de la teneur en silicium jusqu'à 0,224 % réduit considérablement l'épaisseur moyenne totale du revêtement. Cette diminution se fait au détriment des couches de phases intermétalliques qui, à l'exception de quelques irrégularités, présentent une structure relativement homogène (figure 28). Néanmoins, la couche η apparaît ici irrégulière, voire absente localement, mais sans que le pouvoir réflecteur en soit affecté.

Toutes proportions gardées, il faut noter une analogie avec la coupe d'une tôle galvanisée en continu selon le procédé SENDZIMIR. Dans ce cas, après avoir subi une oxydation par l'air à chaud et une réduction de la couche d'oxyde par l'hydrogène, la tôle pénètre chaude dans un bain de zinc contenant environ 0,1 % d'aluminium. Il ne se forme alors qu'une très mince couche d'alliages fer-zinc recouverte d'une épaisseur de zinc assez importante (figure 29).



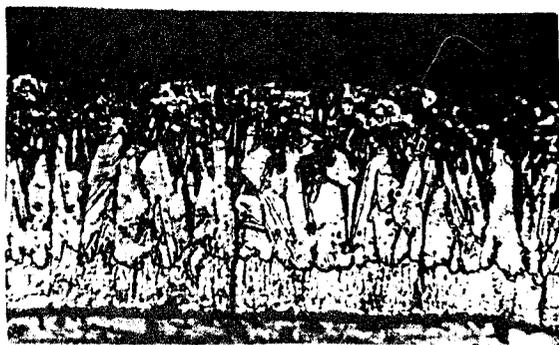
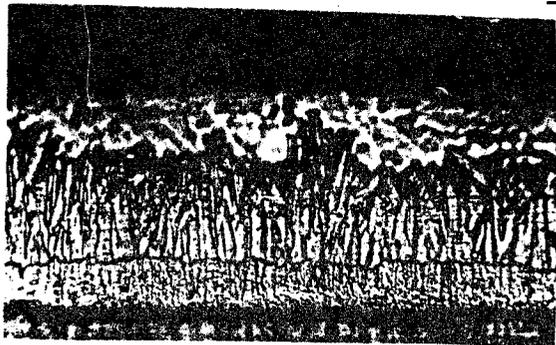
Acier à 0,224 % Si galvanisé en bain POLYGALVA Revêtement de type SENDZIMIR

FIGURE 28

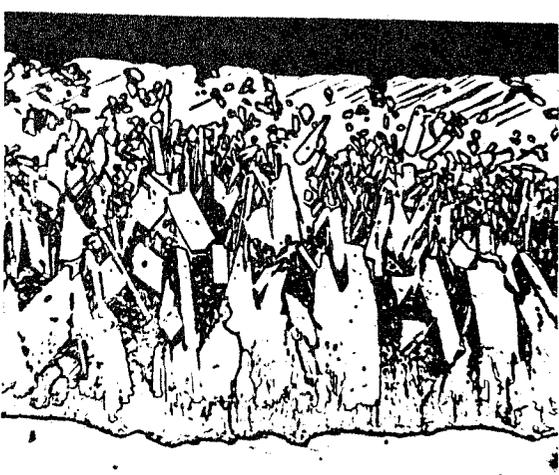
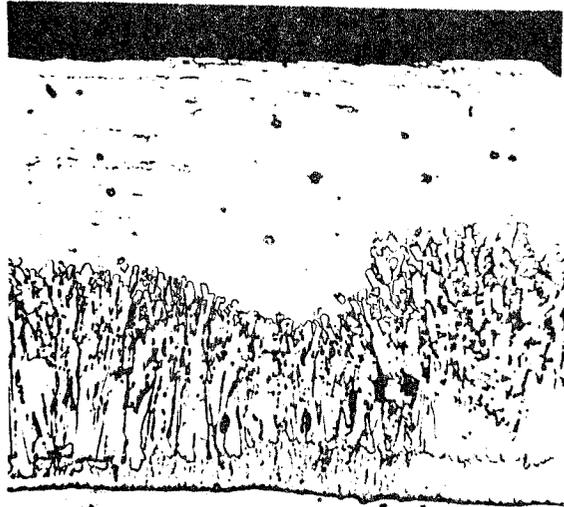
FIGURE 29

2.24 CONCLUSION

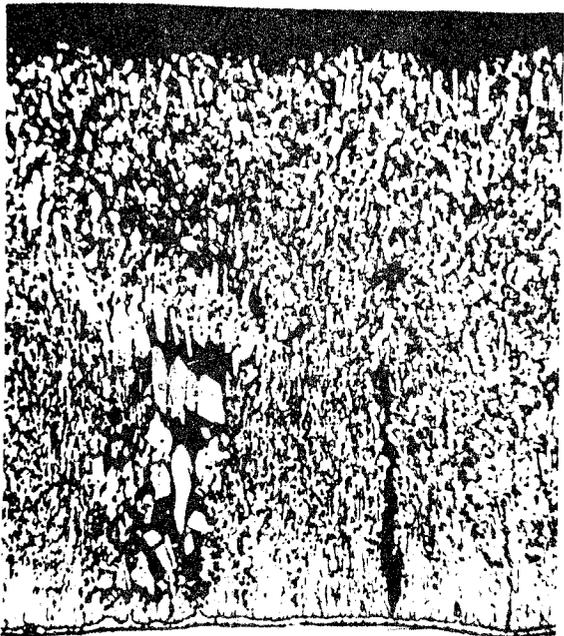
Les microstructures prépondérantes des revêtements obtenus dans les bains de zinc et Polygalva sont rappelés dans la figure 30. Au vu de cet examen, il apparaît que la galvanisation dans le bain Polygalva, qui contient de l'aluminium, provoque l'inhibition de la croissance des phases intermétalliques δ_1 et ξ dont la formation est d'autant plus contrariée que la teneur en silicium est élevée.



% Si
< 0,01



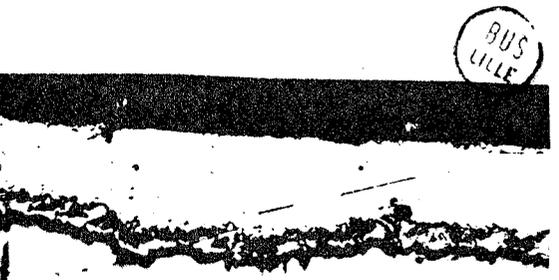
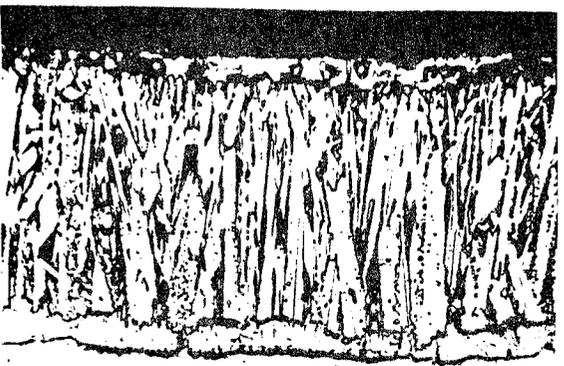
% Si
0,052



50 μm



% Si
0,076



% Si
0,224

BUS
LILLE

Z 7

POLYGALVA

2.3. ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS DANS LES COMPOSES FER-ZINC

La teneur en fer des phases fer-zinc a été déterminée sur des coupes micrographiques au moyen de la microsonde électronique CAMECA MS 46. La recherche du silicium dans les composés fer-zinc a aussi été réalisée avec succès à la microsonde de CASTAING bien que certains travaux antérieurs se soient avérés impuissants à mettre en évidence avec certitude la présence de cet élément perturbateur dans les couches de galvanisation (11).

Les difficultés rencontrées résident essentiellement dans l'analyse de cet élément léger en très faible concentration dans une matrice dont le numéro atomique moyen, nettement plus élevé, varie en fonction de la distance à l'interface acier-revêtement. Par conséquent, il s'est avéré nécessaire, en chaque point analysé, de séparer le pic (signal caractéristique du silicium) du bruit de fond de la façon la plus fine possible en utilisant les méthodes statistiques appropriées (40). Les résultats expérimentaux obtenus ont ensuite été corrigés des effets de numéro atomique et d'absorption (fluorescence négligeable) particulièrement importants dans ce cas.

En microanalyse par sonde électronique, un faisceau électronique de diamètre minimal, dans notre cas voisin de $1\ \mu\text{m}$, est focalisé à la surface de l'échantillon. Lorsque l'énergie des électrons incidents est suffisante, ils peuvent engendrer l'ionisation des atomes de la cible et conduire ainsi à des transitions non radiatives (électrons AUGER) et radiatives (émission X). L'identification des radiations caractéristiques du spectre d'émission de la cible repose sur les propriétés de diffraction sélective des rayons X par les cristaux (analyse dispersive en longueur d'onde). L'analyse quantitative d'un élément A est effectuée par comparaison des intensités X respectivement émises par l'échantillon et le témoin A pur dans la même raie et pour des conditions identiques de bombardement électronique. Les concentrations ont été calculées en appliquant la méthode de correction ZAF (38)(48).

Le microanalyseur ionique CAMECA SMI 300 a par ailleurs été utilisé pour dresser les cartes de distribution des éléments Si, Al, Sn et Mg au sein des phases intermétalliques. La sensibilité de détection de cette technique est en effet supérieure à celle de la microsonde électronique lorsque

l'émissivité sous forme d'ions d'un élément donné est bonne.

En microanalyse ionique, la surface étudiée est bombardée par un faisceau d'ions primaires (Argon). La cible est alors pulvérisée à vitesse contrôlée. Les ions secondaires caractéristiques des éléments superficiels sont filtrés en masse et en énergie par un spectromètre de masse. Ce spectromètre, de par ses propriétés de focalisation transverse et radiale, permet de construire des images de distribution chimique avec une résolution transversale de l'ordre du micron dans un champ de 250 microns (11).

2.31 ACIER EFFERVESCENT

2.311 Bain de zinc non allié

L'analyse à la microsonde électronique confirme l'identification micrographique des différentes couches de galvanisation. La figure 31 montre deux profils de concentration massique en fer dans une coupe du revêtement de l'acier effervescent.

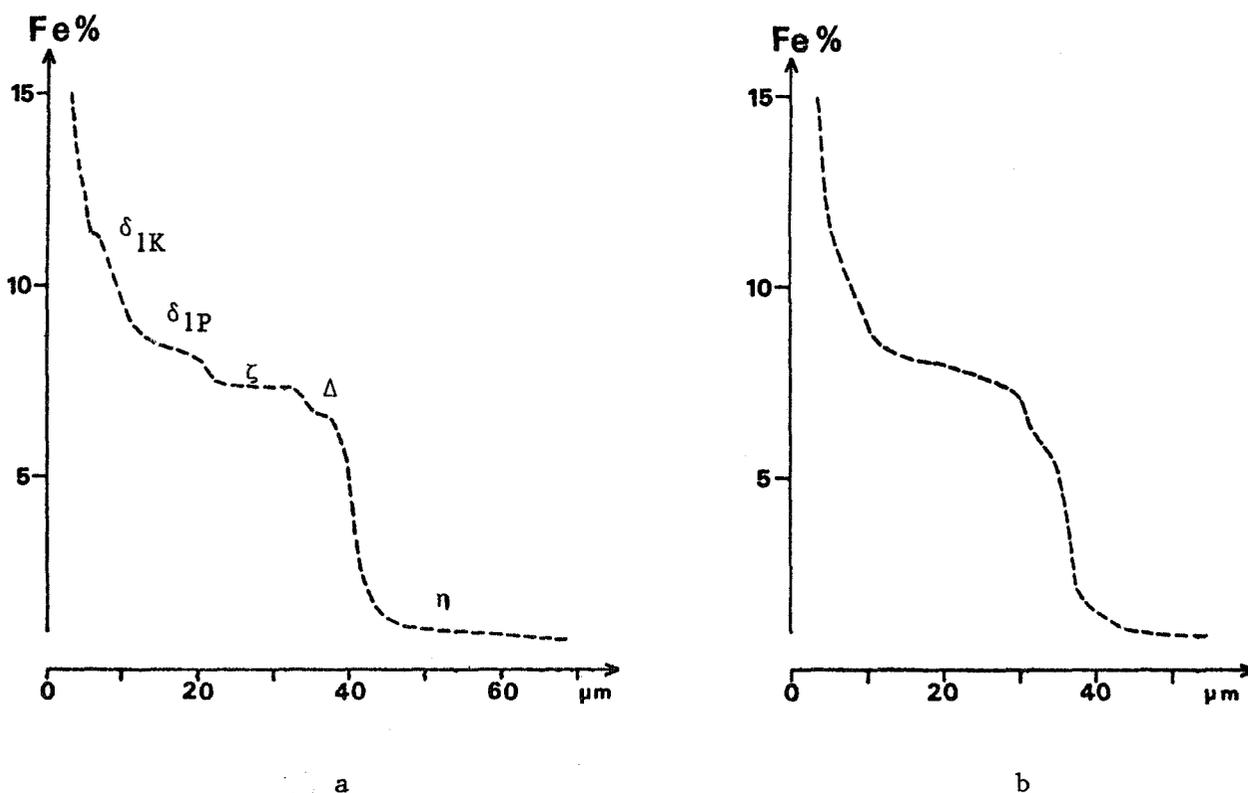


FIGURE 31

Acier effervescent (% Si < 0,01) galvanisé dans le bain non allié : profils de concentration massique en fer

Les teneurs en fer des différentes phases sont nettement définies sur le profil (a) : respectivement 11,3 - 8,3 - 7,3 - 5,5 à 6,0 pour les composés δ_{1K} , δ_{1p} , ξ et le mélange $\xi + \eta$ (Δ). La phase δ_1 est essentiellement sous la forme fissurée δ_{1p} . La partie compacte δ_{1K} plus riche en fer est d'ailleurs absente dans le cas du profil (b) où l'on observe une variation continue de la concentration en fer au passage de la zone fissurée à la phase Γ . La présence de phosphore (0,042 %) dans l'acier est à l'origine de la fragilisation des cristaux δ_1 . La solubilité du phosphore est nulle dans le zinc, très faible dans ξ et limitée à 0,0006 % dans δ_{1K} (41). La structure δ_{1p} résulte d'une sursaturation de δ_1 en cet élément étranger.

2.312 Bain de zinc faiblement allié

La présence d'aluminium dans le bain n'exerce pas d'effet significatif sur la prise de zinc des aciers effervescents, en accord avec (15). D'après la coupe isotherme du diagramme ternaire Fe - Zn - Al à 450°C, l'action inhibitrice de l'aluminium sur la réaction fer - zinc résulterait de la formation de Fe_2Al_5 ou $FeAl_3$ à l'interface acier - revêtement (42)(43). La figure 32 (a) ne met pas en évidence la présence d'un enrichissement en aluminium à l'interface de l'acier effervescent galvanisé dans le bain faiblement allié. La concentration apparente en aluminium croît progressivement jusqu'à la phase ξ où elle apparaît sensiblement constante. L'importance de la zone diffuse Δ qui se solidifie au refroidissement semble liée à la présence d'aluminium dans la phase liquide comme le suggère l'enrichissement relatif en aluminium observé dans le mélange $\eta + \xi$.

La faible teneur en aluminium du bain (0,05 %) explique l'absence de modification de la cinétique de croissance du revêtement. L'inhibition de la réaction fer - zinc intervient pour des concentrations supérieures à 0,1 % en l'absence de silicium (44)(45)(46). Après un stade d'inhibition temporaire, la réaction se poursuit à une vitesse accélérée par rapport au bain sans aluminium.

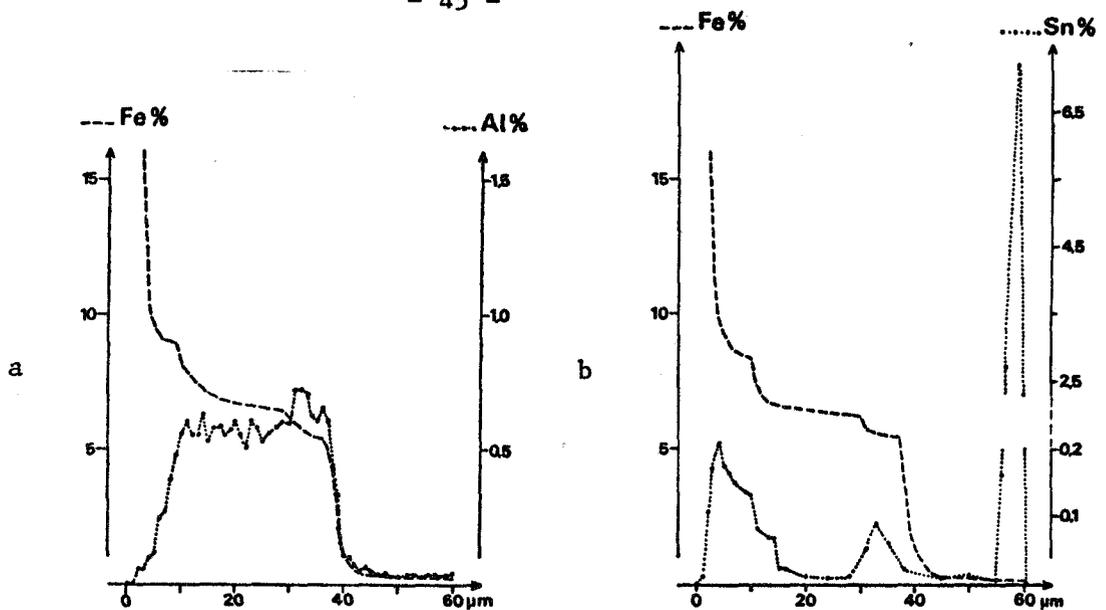


FIGURE 32

Acier effervescent galvanisé dans le bain faiblement allié.
 Profils de concentration massique en fer, aluminium et étain

La distribution de l'aluminium apparaît différente dans la coupe du revêtement obtenu sur un acier effervescent galvanisé dans un bain Z7 + 0,1 % Al (figure 33). Dans ces conditions expérimentales particulières qui seront précisées par ailleurs (p.103), l'examen des caractéristiques micro-structurales révèle un certain effet inhibiteur de l'aluminium sur la croissance des composés fer - zinc (figure 73). L'existence d'un enrichissement en aluminium dans les phases Γ et δ_1 et à l'interface δ_1/ξ (et non à l'interface acier - revêtement) semble à l'origine de l'absence du développement des phases δ_{1p} et ξ (figure 33, a). La teneur apparente moyenne en aluminium de la phase ξ est notablement plus élevée que dans le cas du bain Polygalva (figure 33,b).

La figure (32, b) montre que l'étain est également présent dans la phase δ_1 . Des enrichissements sont mis en évidence dans les zones de transition $\Gamma - \delta_1$ et $\xi - \eta$. La teneur est nettement plus élevée (environ 7 %) dans un mince film superficiel (bord extérieur de la couche η).

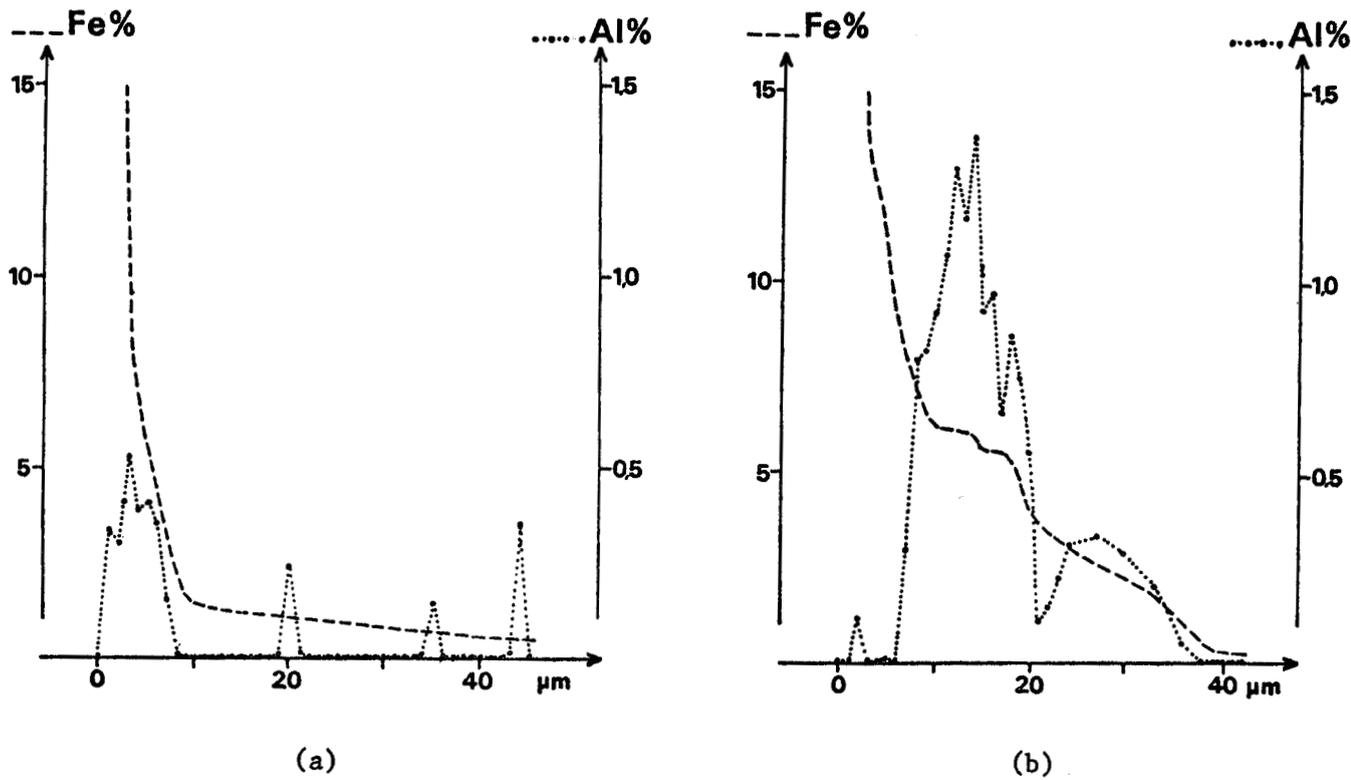


FIGURE 33

Acier effervescent galvanisé dans le bain Z 7 + 0,1 % Al
Profils de concentration massique en fer et en aluminium

Pour de plus courts temps d'immersion dans le bain Polygalva (1 mn au lieu de 3), l'examen de la coupe micrographique révèle, en accord avec (47), que la phase ξ apparaît en premier lieu (figure 34). La phase δ_1 en cours de formation est caractérisée par des irrégularités de croissance.

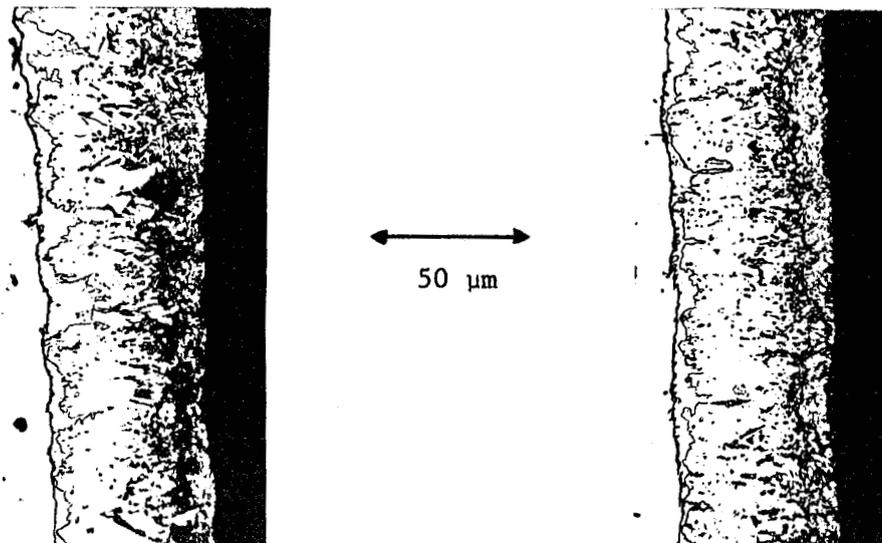


FIGURE 34

Micrographies de l'acier effervescent galvanisé dans le bain faiblement allié (1 minute d'immersion à 450°C)

2.32 ACIER A 0,052 % Si

2.321 Bain de zinc non allié

La présence de silicium est détectée dans toutes les couches traversées (figure 35) Lorsque la structure stratifiée n'est pas particulièrement perturbée (figure 35,b), la concentration apparente moyenne du silicium diminue progressivement dès que l'on s'éloigne de l'interface, puis augmente au niveau de la phase δ_1 . Dans les phases ξ et η , la teneur en silicium oscille entre des valeurs faibles et au plus égales à la concentration en silicium de l'acier.

Dans le cas d'une croissance locale exagérée de la phase ξ qui va de pair avec la réduction de la couche η (figure 35,a), la teneur moyenne en silicium dans les phases Γ , δ_1 et la partie stratifiée de la phase ξ est très proche de celle de l'acier. Par contre, dans la partie dispersée de ξ (excroissance), la concentration en silicium peut être supérieure à celle de l'acier, notamment dans les zones de transition ξ stratifiée / ξ dispersée et ξ dispersée / η . Le caractère discontinu de l'évolution de la concentration en silicium peut suggérer que les signaux caractéristiques de l'élément sont préférentiellement émis par des interfaces entre phases ou grains.

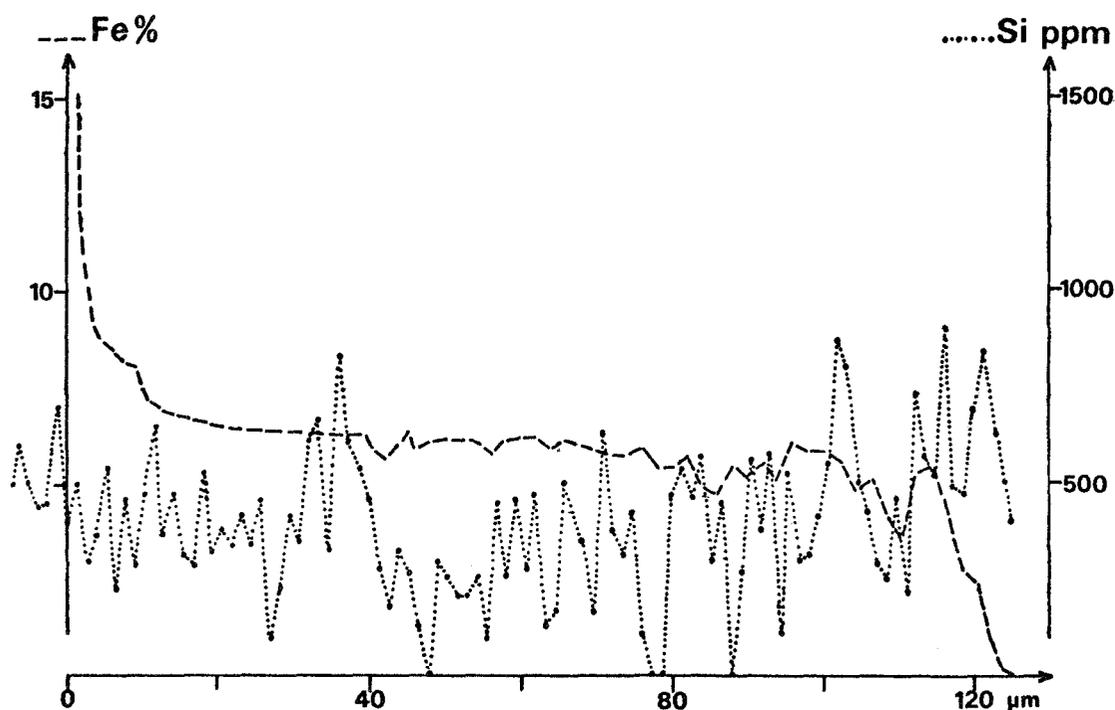


FIGURE 35 a

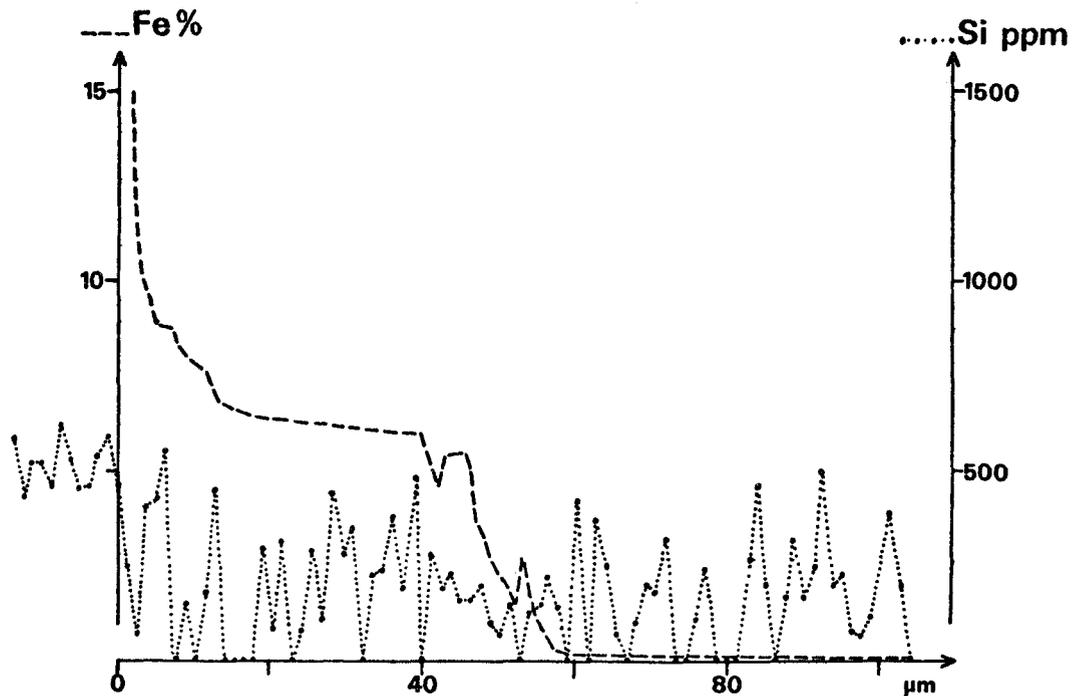


FIGURE 35 b

Acier à 0,052 % Si galvanisé dans le bain non allié. Profils de concentration massique en fer et en silicium.

2.322 Bain de zinc faiblement allié

La présence simultanée de l'aluminium et du silicium dans la phase ξ est vraisemblablement à l'origine de son caractère perturbé. La concentration en aluminium de la phase ξ est nettement moins uniforme que dans le cas de l'acier effervescent galvanisé dans le même bain (figure 36).

Lorsqu'il existe une couche ξ bordant la phase δ_1 (zone "normale") (figure 26, zone 1), les concentrations locales en aluminium sont relativement moins élevées ($< 0,2\%$) à l'exception des interfaces ξ / η où un enrichissement est mis en évidence (figure 36, a).

Quand les cristaux ξ sont dispersés dans la phase diffuse Δ qui borde la phase δ_1 (zone "anormale") (figure 26, zone 2) les concentrations locales en aluminium sont en moyenne plus élevées, vraisemblablement parce que le nombre d'interfaces ξ / η est multiplié (figure 36, b).

La solubilité de l'aluminium dans la phase ξ semble moindre du fait de la présence de silicium ($Al < 0,2\%$) comparativement au cas de l'acier effervescent ($Al \sim 0,5\%$).

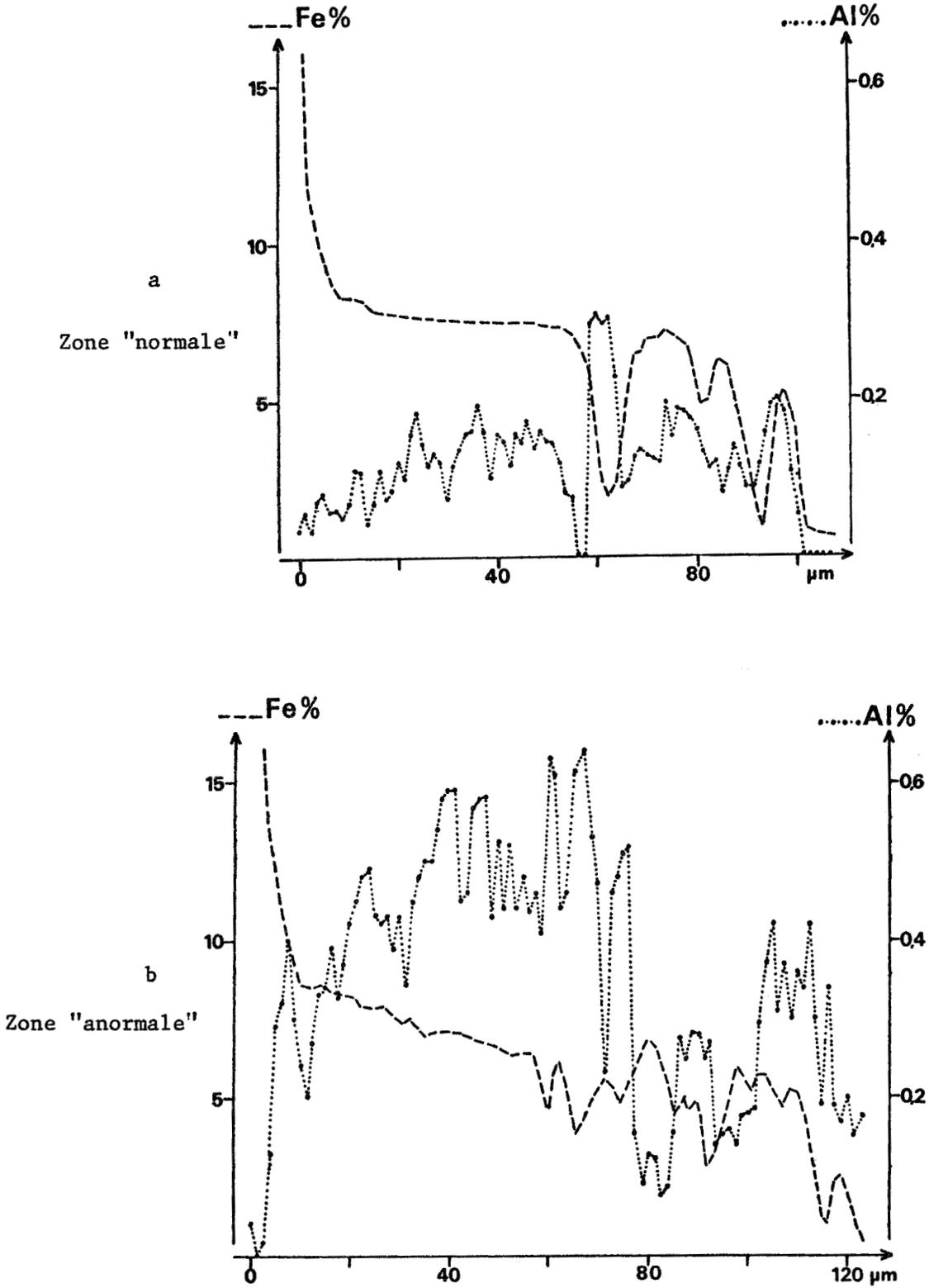


FIGURE 36

Acier à 0,052 % Si galvanisé dans le bain faiblement allié.
Profils de concentration massique en fer et en aluminium



Dans une zone "normale" du revêtement, la teneur moyenne en Si de la phase ξ est nettement inférieure à celle de l'acier. Le profil de concentration en Si est similaire à celui observé dans la partie stratifiée du revêtement de l'acier à 0,052 % Si galvanisé dans le bain classique. Des enrichissements en silicium sont observés dans la zone à petits cristaux ξ dispersés dans la phase η . (figure 37, a).

Dans une zone d'épaisseur anormale, la teneur en silicium de la phase ξ semble en moyenne plus élevée. Un enrichissement important en Si est observé aux interfaces ξ / η (fig. 37, b).

Selon GUTTMAN et NIESSEN (46), des composés Fe - Al - Si peuvent se former lorsqu'on ajoute du silicium à un bain aluminé. La formation de tels composés dans la couche de zinc liquide, entraînés lors du retrait de l'éprouvette, est à envisager si l'on considère les profils de concentration en Fe, Al et Si dans la couche η .

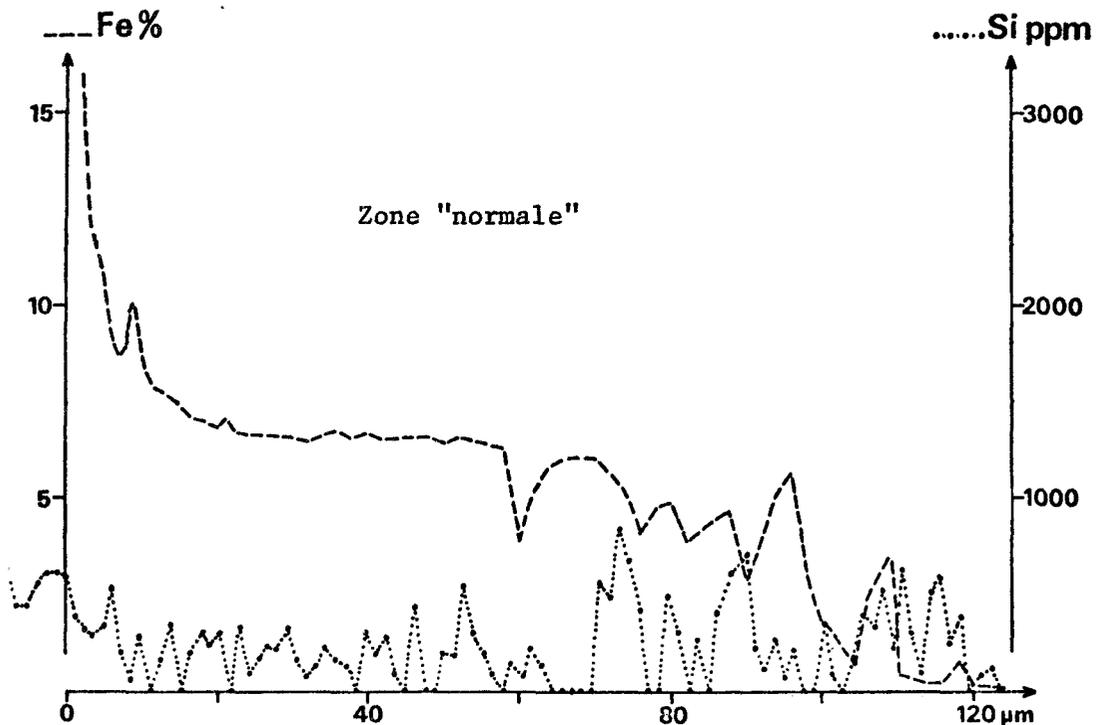


FIGURE 37 a

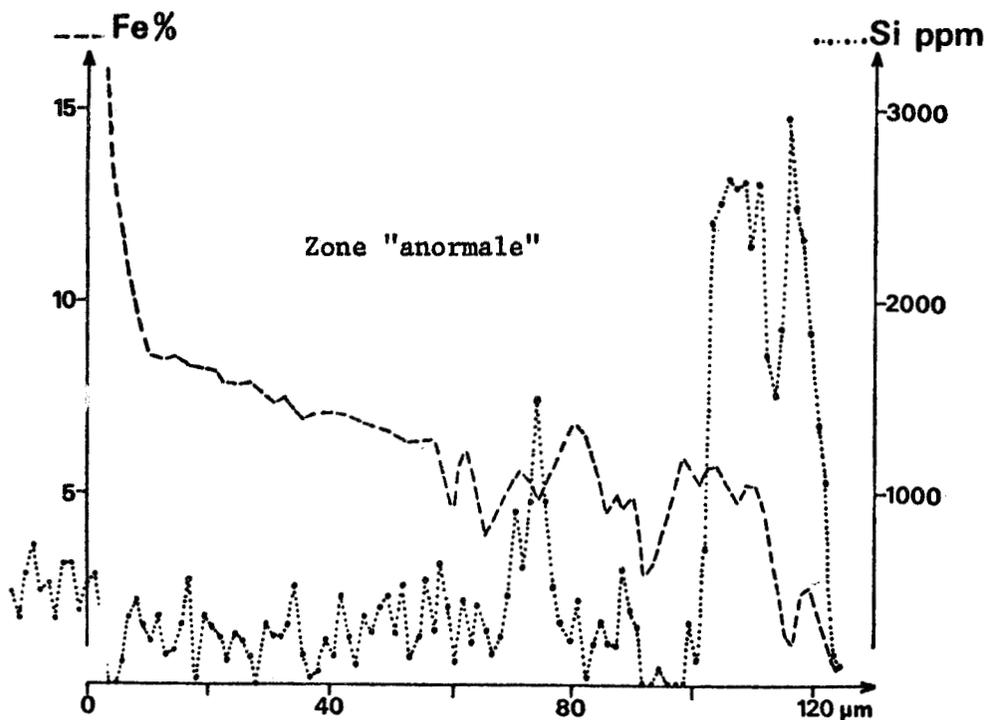
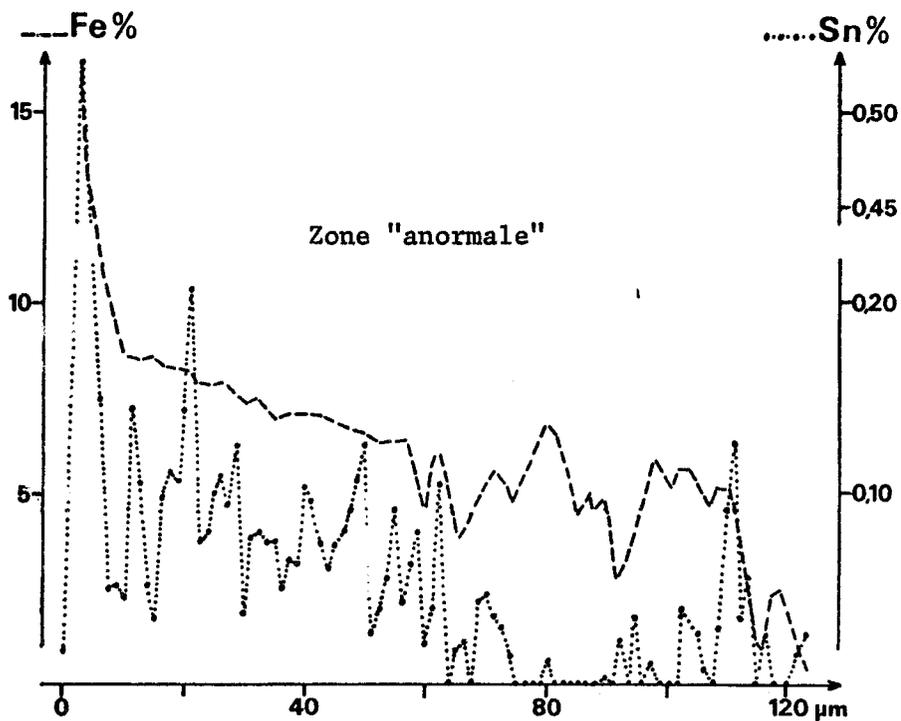


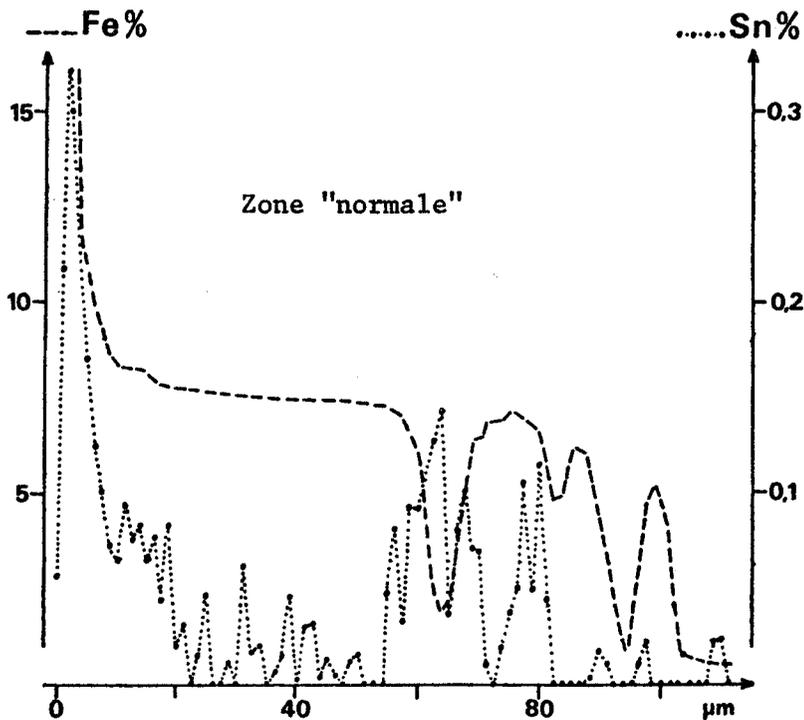
FIGURE 37 b

Acier à 0,052 % Si galvanisé dans le bain faiblement allié.
Profils de concentration massique en fer et en silicium.

Des enrichissements en étain sont mis en évidence dans la phase δ_1 comme dans le cas de l'acier effervescent. La concentration en Sn de la phase δ_1 semble plus élevée quand elle voisine avec la phase diffuse Δ (figure 38, a). On retrouve par ailleurs des enrichissements situés vraisemblablement aux interfaces ξ / η . Le film superficiel riche en Sn bordant la phase η n'est pas observé sur les deux profils de concentration en Sn réalisés.



a



b



FIGURE 38

Acier à 0,052 % Si galvanisé dans le bain faiblement allié.
Profils de concentration en fer et en étain.

2.33 ACIER A 0,076 % Si

2.331 Bain de zinc non allié

D'après (11), la réactivité des aciers au silicium trouve son origine dans la désaturation en fer et en silicium de la phase ξ par précipitation du composé FeSi.

Dans le cas de l'acier à 0,076 % Si caractéristique du phénomène de Sandelin, l'image ionique du silicium met effectivement en évidence la présence d'enrichissements en silicium localisés au sein de la zone mixte $\xi + \eta$ (figure 39). Les variations de la teneur en Si observées précédemment sont vraisemblablement attribuables à ce phénomène dont les conséquences sont limitées pour une teneur en silicium égale à 0,052 %.

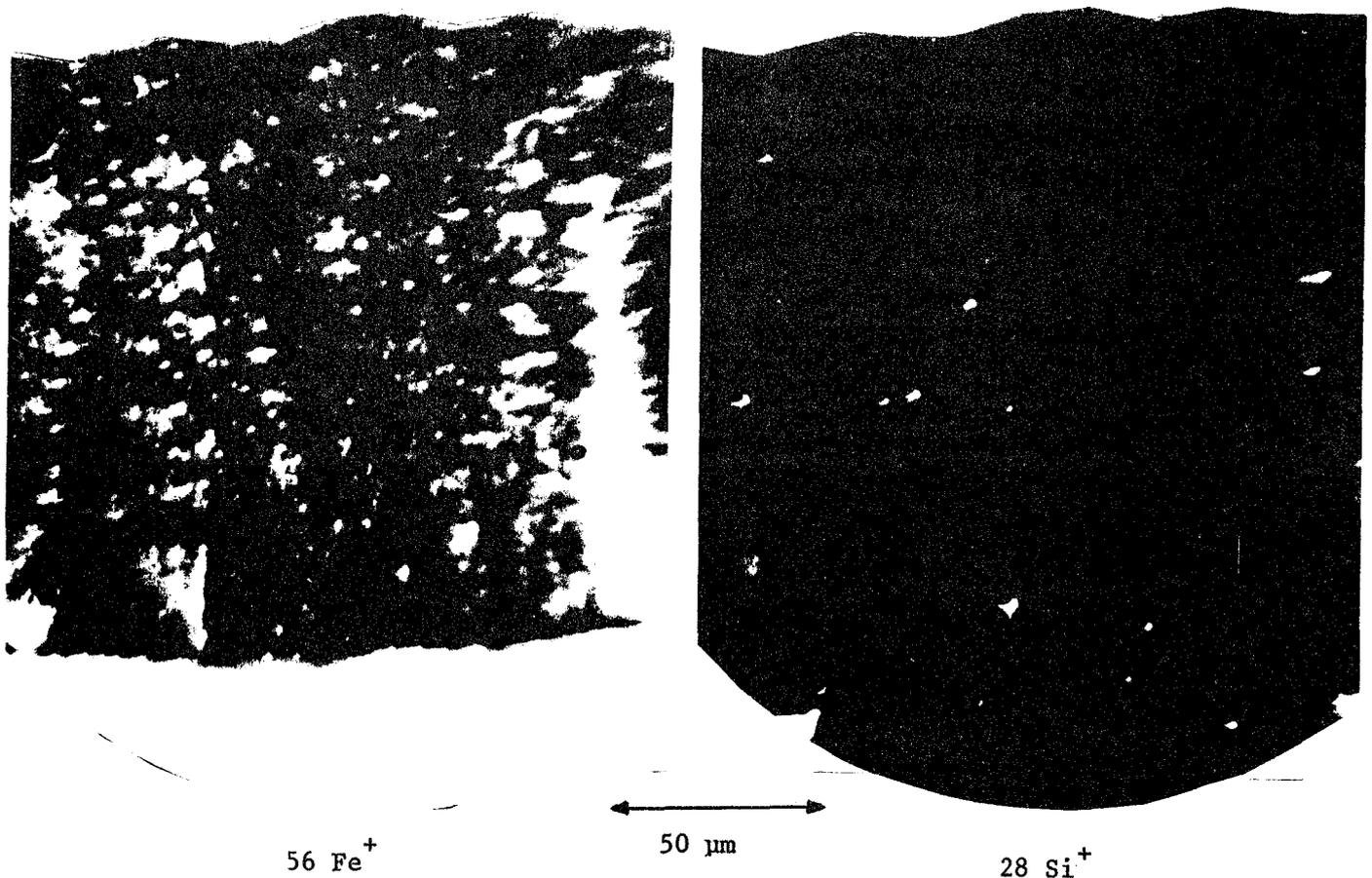


FIGURE 39

Images ioniques de distribution du fer et du silicium dans la couche de galvanisation formée sur l'acier à 0,076 % Si dans le bain de zinc non allié.

Un accroissement par rapport à la composition du substrat de la teneur en silicium est observé dans la phase δ_1 ou à la fois dans les phases Γ et δ_1 (figure 40, a - b). A partir de l'étude de la répartition du silicium dans les composés Fe - Zn formés par diffusion à 400° C entre du zinc pur et un alliage binaire Fe - 0,4 % Si, FERRIER (48) a montré que la structure fissurée δ_{1p} résulte de la sursaturation de δ_1 en silicium (ou en phosphore). Il est donc possible que ce phénomène perturbe la formation des composés Fe - Zn lors de la galvanisation des aciers à teneur élevée en silicium.

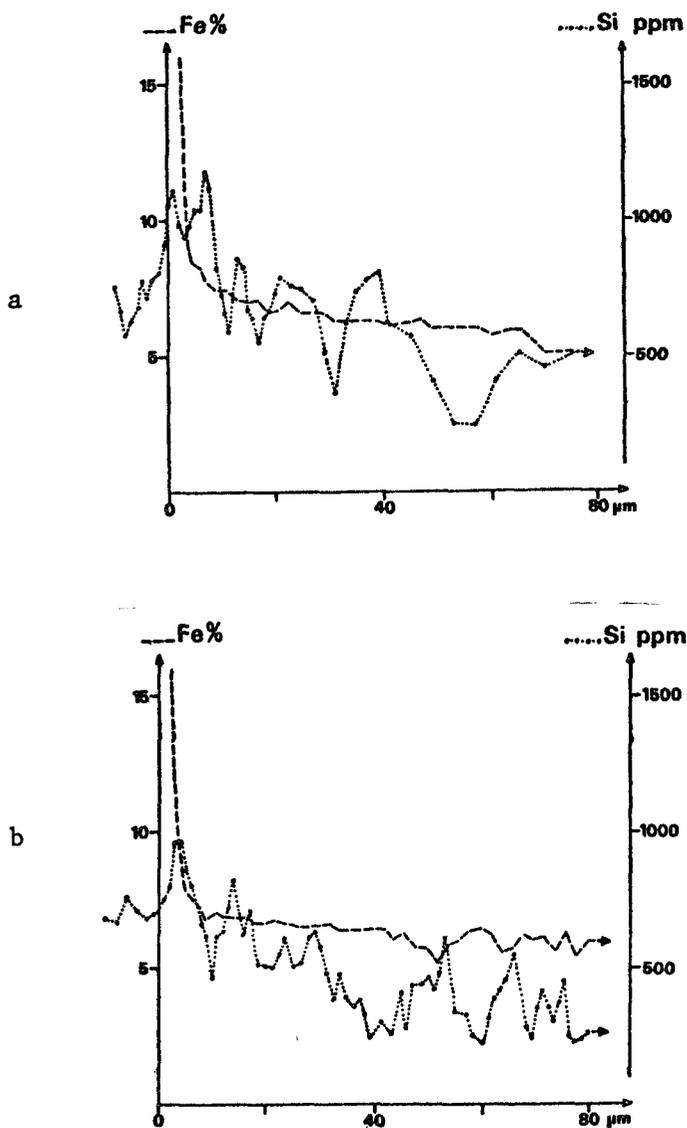


FIGURE 40

Acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain de zinc non allié.
Profils de concentration massique en fer et en silicium.

2.332 Bain de zinc faiblement allié

L'observation des images ioniques réalisées sur une coupe d'une zone normale du revêtement (figure 27, zone étroite) révèle l'existence d'enrichissements en Al, Si, Sn et Mg dans la couche de galvanisation (figure 41). L'aluminium, le silicium et l'étain sont essentiellement localisés dans la phase η . Le magnésium semble réparti de façon homogène dans tout le revêtement sous réserve que le signal détecté ne soit pas attribuable aux ions $^{24}\text{C}^-$ (52).

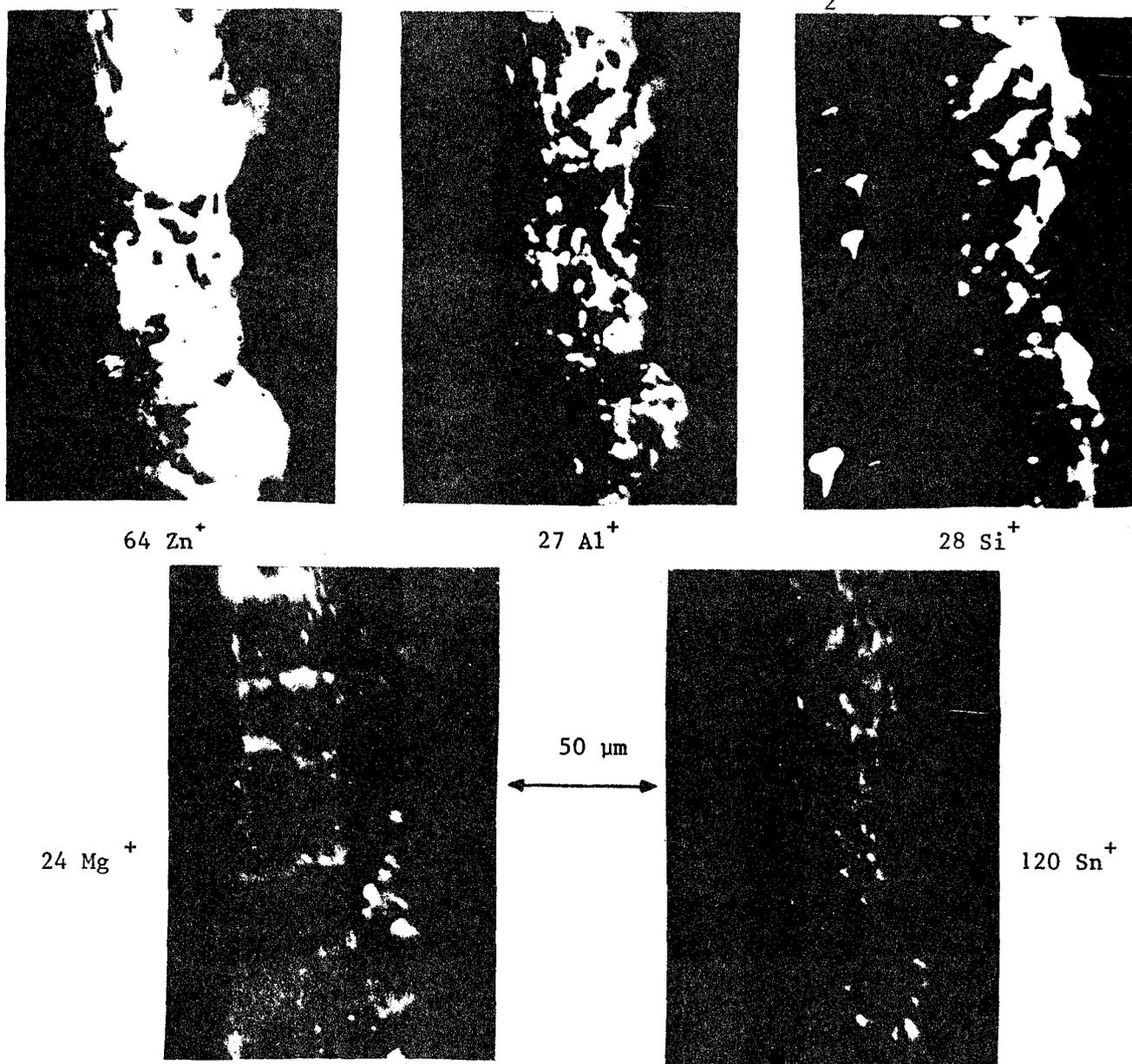


FIGURE 41

Images ioniques du Zn, Al, Si, Sn, Mg dans une zone normale du revêtement de l'acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain allié.

Un examen complémentaire a été effectué sur une réplique en nickel réalisée sur la même coupe. Le film de nickel déposé électrolytiquement est détaché mécaniquement de la surface légèrement attaquée au préalable. L'analyse à la microsonde de CASTAING révèle la présence d'enrichissements en Fe, Al et Si dans la couche η . En conséquence, il faut envisager la formation, signalée par GUTTMAN et NIESSEN (46), de composés Fe - Al - Si susceptibles d'entraîner une diminution de la concentration en fer et en silicium du zinc liquide (figure 42).

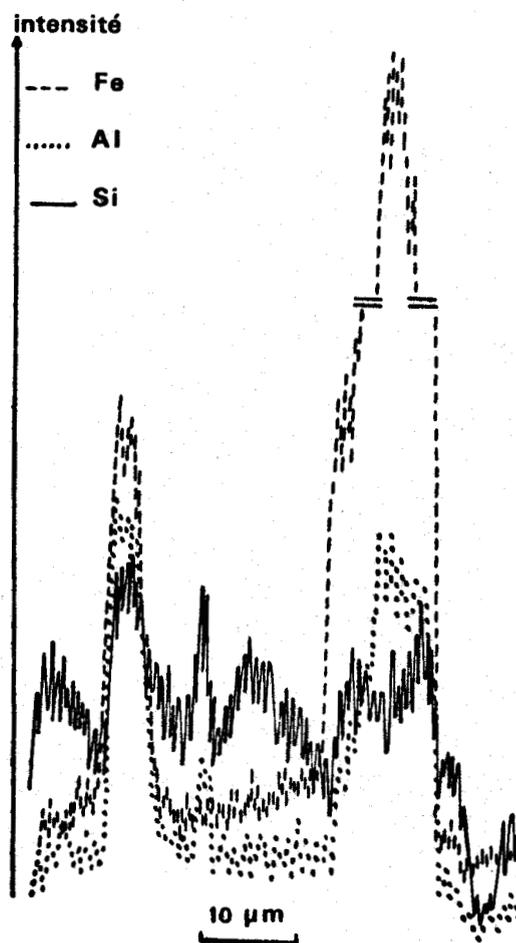


FIGURE 42

Enrichissements Fe - Al - Si observés sur une réplique en nickel de l'acier à 0,076 % Si galvanisé en bain faiblement allié (couche η)

La figure 43 représente deux profils de concentration massique en fer caractéristiques d'une région d'épaisseur normale du revêtement, l'une des deux zones présentant des inclusions ξ dans la phase η . Contrairement au cas du revêtement obtenu dans le bain de zinc non allié (figure 40), la phase δ_1 est prépondérante. Par rapport au substrat, on n'observe dans δ_1 aucune augmentation de la teneur en silicium qui décroît progressivement depuis l'interface.

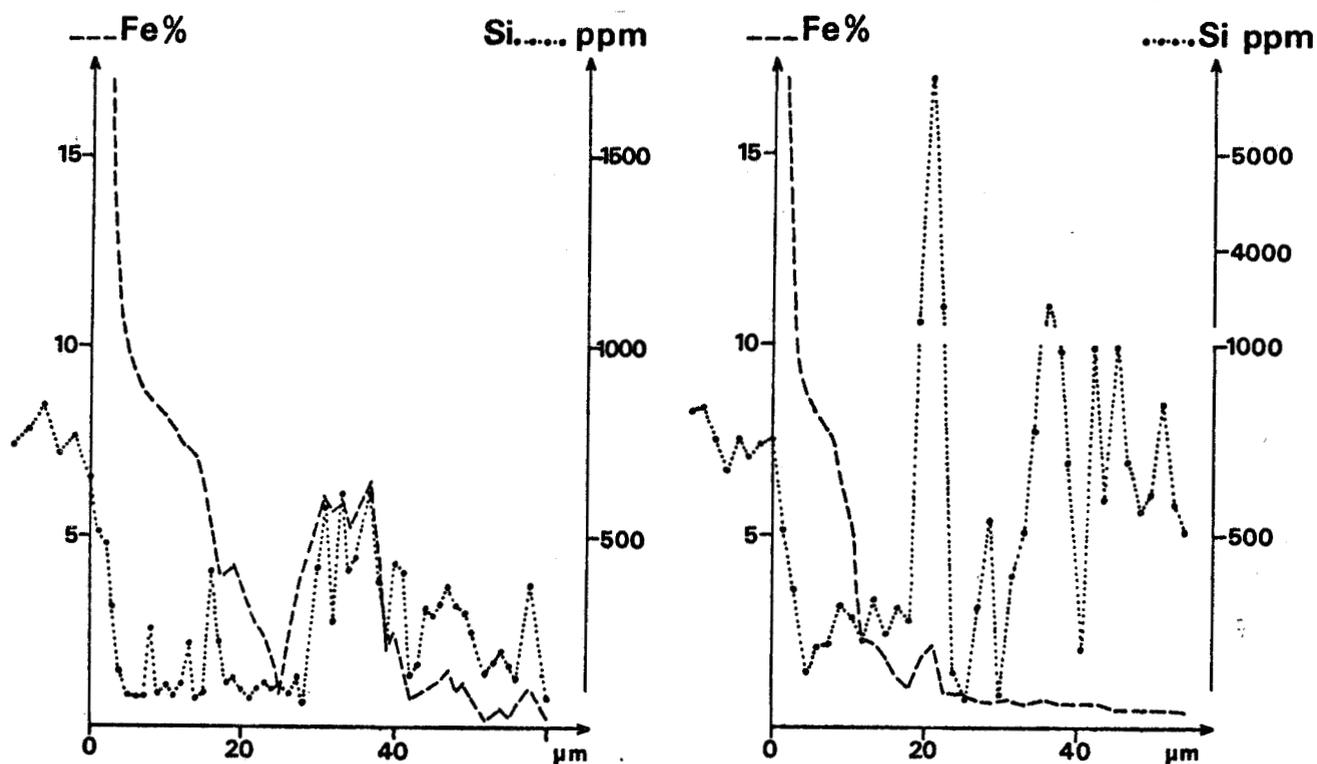


FIGURE 43

Acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain de zinc faiblement allié.
Profils de concentration massique en fer et en silicium dans une zone normale.

La disparition de la sursaturation en silicium de la phase δ_1 (et Γ) s'avère vraisemblablement en relation avec l'enrichissement préférentiel en aluminium qui est mis en évidence dans cette phase lorsque l'inhibition de la croissance du revêtement est réalisée (figure 44). L'aluminium se concentre également de manière erratique dans un mince film superficiel.

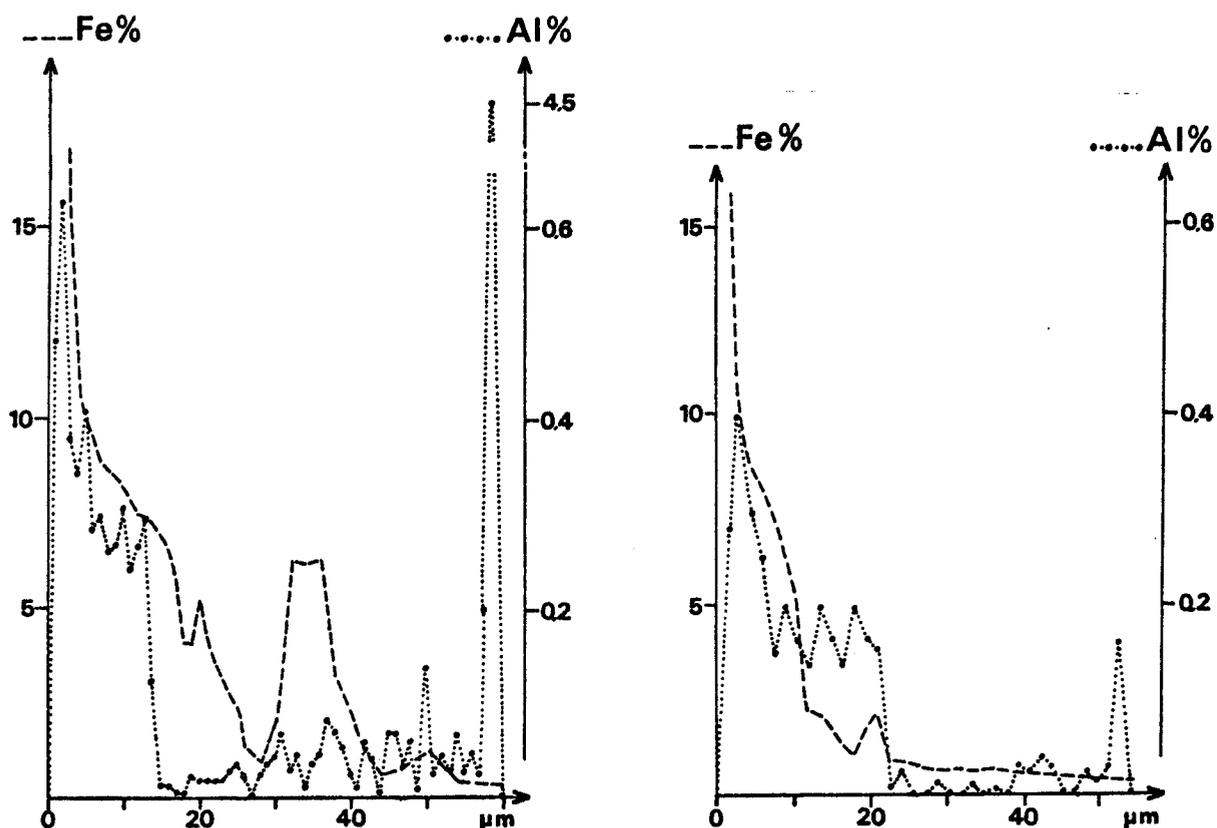


FIGURE 44

Acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain de zinc faiblement allié.
Profils de concentration massique en fer et en aluminium dans une zone normale.

Dans les excroissances (figure 27, surépaisseur) du revêtement, la distribution du silicium dans la phase δ_1 est similaire. Par contre la répartition de l'aluminium y est différente : aucun enrichissement préférentiel n'est distingué dans les phases Γ et δ_1 ; l'aluminium est essentiellement localisé dans la phase ξ (figure 45).

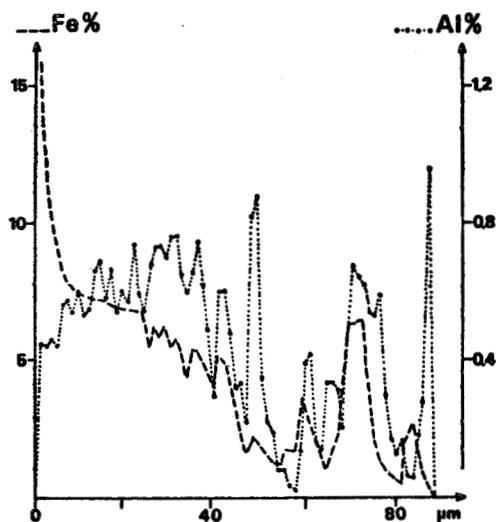
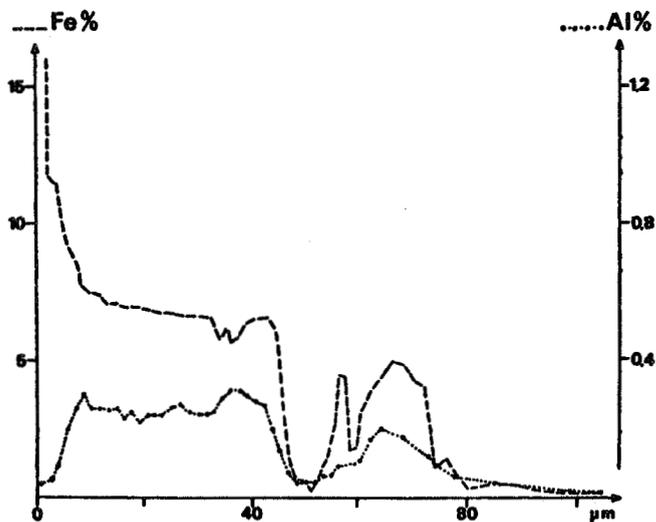


FIGURE 45

Acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain de zinc faiblement allié. Profils de concentration massique en fer et en aluminium dans une zone d'épaisseur importante.

Afin de préciser le mode d'action de l'aluminium, les profils de concentrations en Fe, Al et Si ont été déterminés sur des coupes micrographiques de revêtements correspondant à des temps d'immersion d'une minute (figure 46). L'enrichissement en aluminium est essentiellement localisé à l'interface acier/couche Γ et, à un degré moindre, dans la phase δ_1 lorsque la croissance de la phase ξ est inhibée (figure 47, a). Simultanément, on remarque la faible teneur en silicium de la phase ξ . Quand la phase ξ a pu se développer, la teneur en aluminium apparaît alors négligeable au voisinage de l'interface acier/couche Γ (figure 47, b).

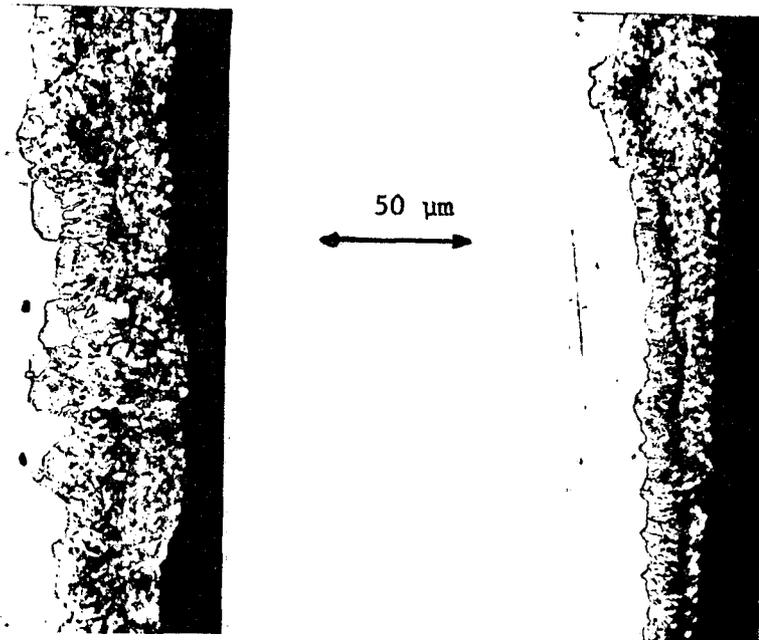


FIGURE 46

Micrographies de l'acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain faiblement allié (1 minute d'immersion, à 450°C)

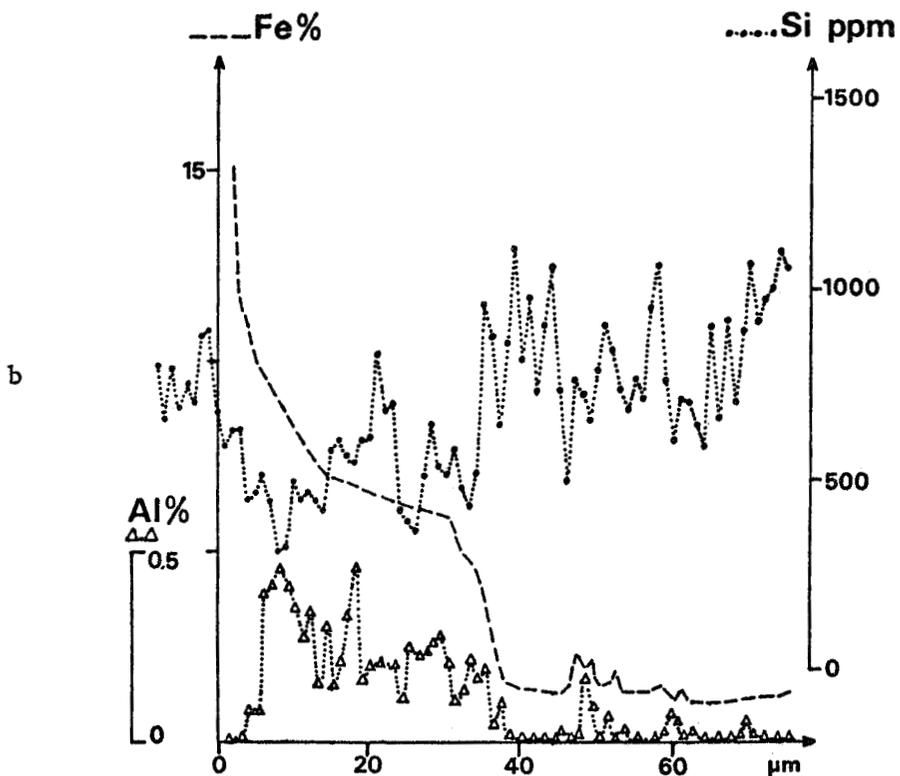
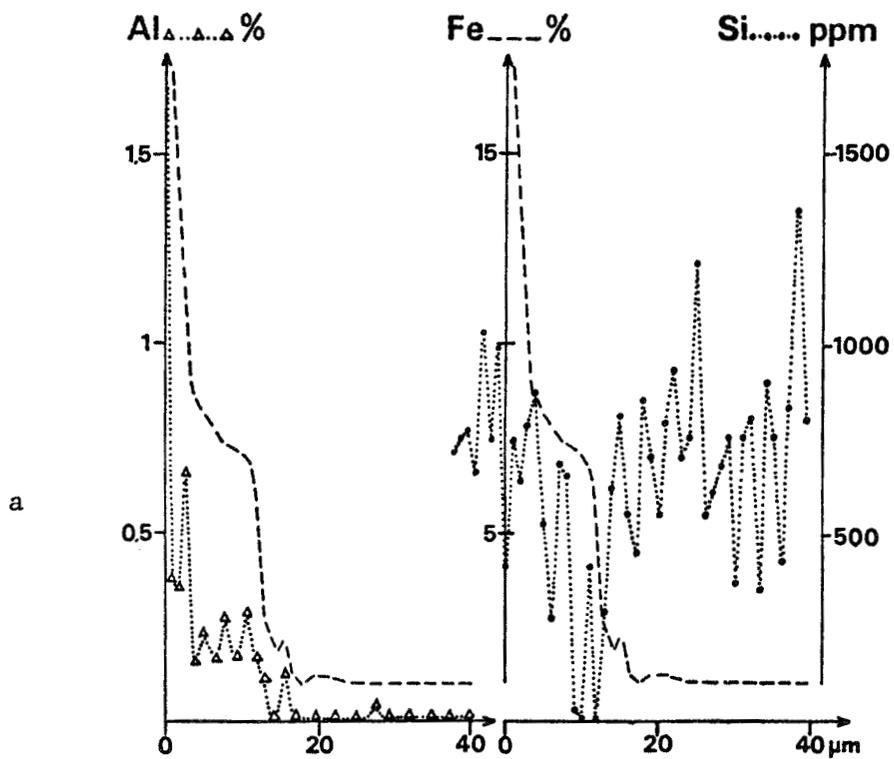


FIGURE 47

Acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain de faiblement allié pendant 1 minute. Profils de concentration en fer, silicium et aluminium.



2.34 ACIER A 0,224 % Si

Dans le bain de zinc allié, les analyses par microsonde électronique montrent que l'inhibition du développement exagéré des couches de composés intermétalliques fer - zinc est attribuable à l'existence d'enrichissements préférentiels en aluminium localisés dans la phase δ_1 et à l'interface ξ / η (figure 48, a). Par rapport au bain non allié, la distribution du silicium dans les phases Γ et δ_1 ne semble pas modifiée par la présence d'aluminium (figure 48,b). L'interface ξ / η du revêtement allié est, par contre, le siège d'un enrichissement simultané en aluminium et en silicium.

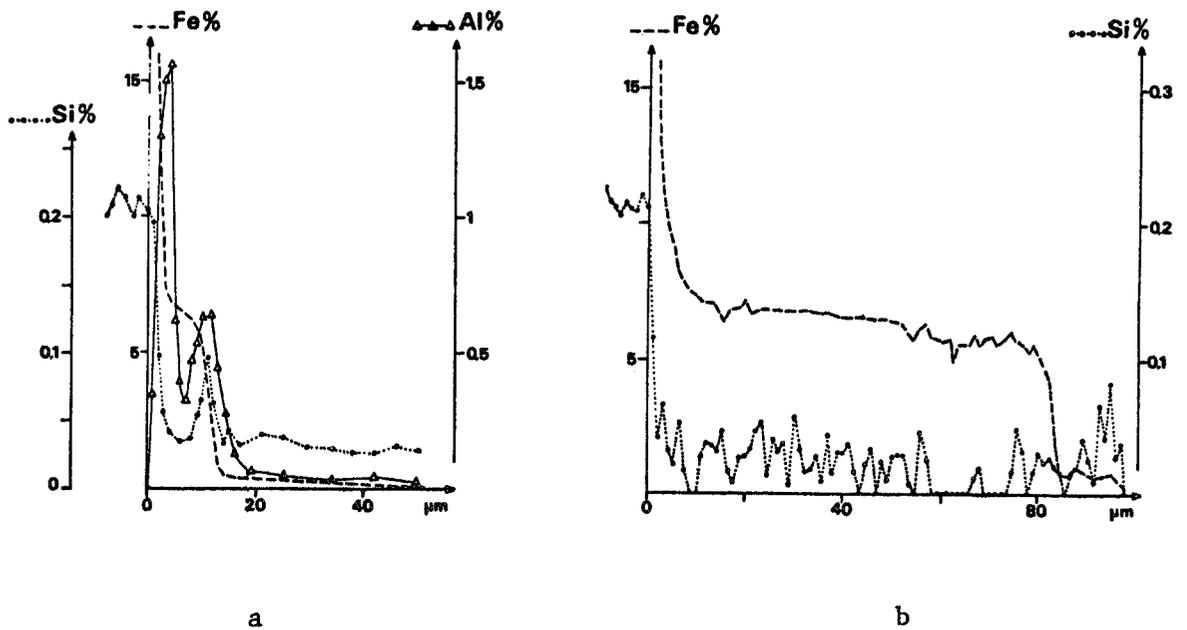


FIGURE 48

Acier à 0,224 % Si galvanisé dans les bains faiblement allié (a) et non allié (b). Profils de concentration massique en fer, silicium et aluminium.

La répartition de l'étain s'avère analogue à celle observée dans le cas d'un acier effervescent, à savoir enrichissement au niveau de la phase δ_1 , à l'interface ξ / η et dans un mince film superficiel (figure 49).

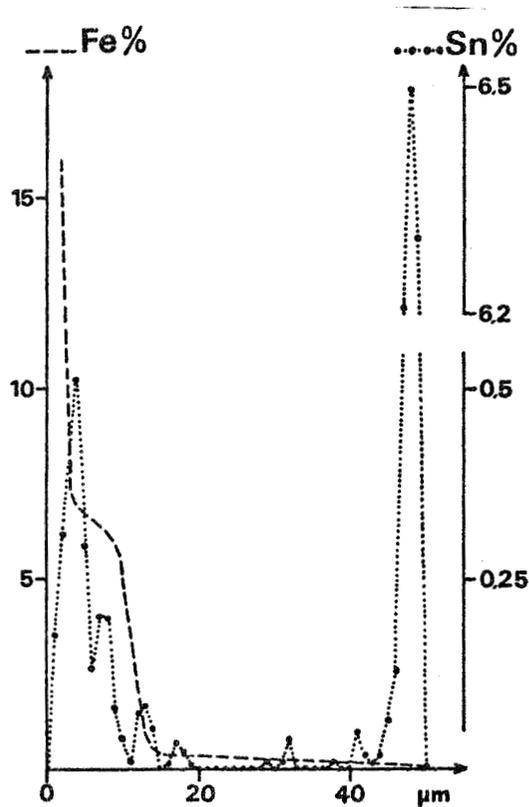


FIGURE 49

Acier à 0,224 % Si galvanisé dans le bain faiblement allié.
Profils de concentration massique en fer et en étain.

2.4. DISCUSSION

2. 41 MODE D'ACTION DU SILICIUM SUR LA CROISSANCE DU REVETEMENT

A la température de galvanisation, la phase ξ est d'abord formée par la réaction fer - zinc liquide (49). Après un temps d'incubation, la solidification isotherme se poursuit par l'apparition de la phase δ_1 dont la croissance est plus rapide que celle de la phase ξ . La phase δ_1 progresse simultanément à ses deux limites tandis que les phases Γ et ξ sont continuellement détruites à une extrémité et reformées à l'autre (31). Dans le cas des aciers effervescents, le processus de diffusion entraîne le développement des intermétalliques Γ , δ_1 , ξ séparés par des frontières planes. Des interfaces irréguliers sont la conséquence d'instabilités de diffusion résultant de l'addition de silicium au système fer - zinc (49).

La solubilité du silicium est nulle dans le zinc à l'état solide et faible, environ 0,05 %, dans le zinc liquide à 450°C (40). Il est logique de penser que la solubilité du silicium dans les composés intermétalliques, et en particulier dans la phase ξ , est très peu différente de la solubilité dans le zinc solide car, dans le cas contraire, le silicium ne serait vraisemblablement pas à l'origine des modifications de structure observées. Dans l'hypothèse où le silicium diffuse plus vite que le fer dans la phase ξ , l'examen de la section pseudo-binaire Fe - Si à 95 % de Zn (50)(51) montre que l'on peut avoir à 450°C coexistence des phases (Liq + ξ + FeSi) quand la concentration en silicium de la phase ξ dépasse 0,07 % (figure 50).

La sursaturation en silicium de la phase ξ , qui s'effectue par diffusion du silicium à l'état solide, est relaxée par l'intermédiaire d'une précipitation du composé FeSi selon la réaction (11)(40) :



Ce processus se déroule à l'interface entre le zinc liquide et les cristaux de la phase ξ sursaturée en silicium. La précipitation de FeSi ne

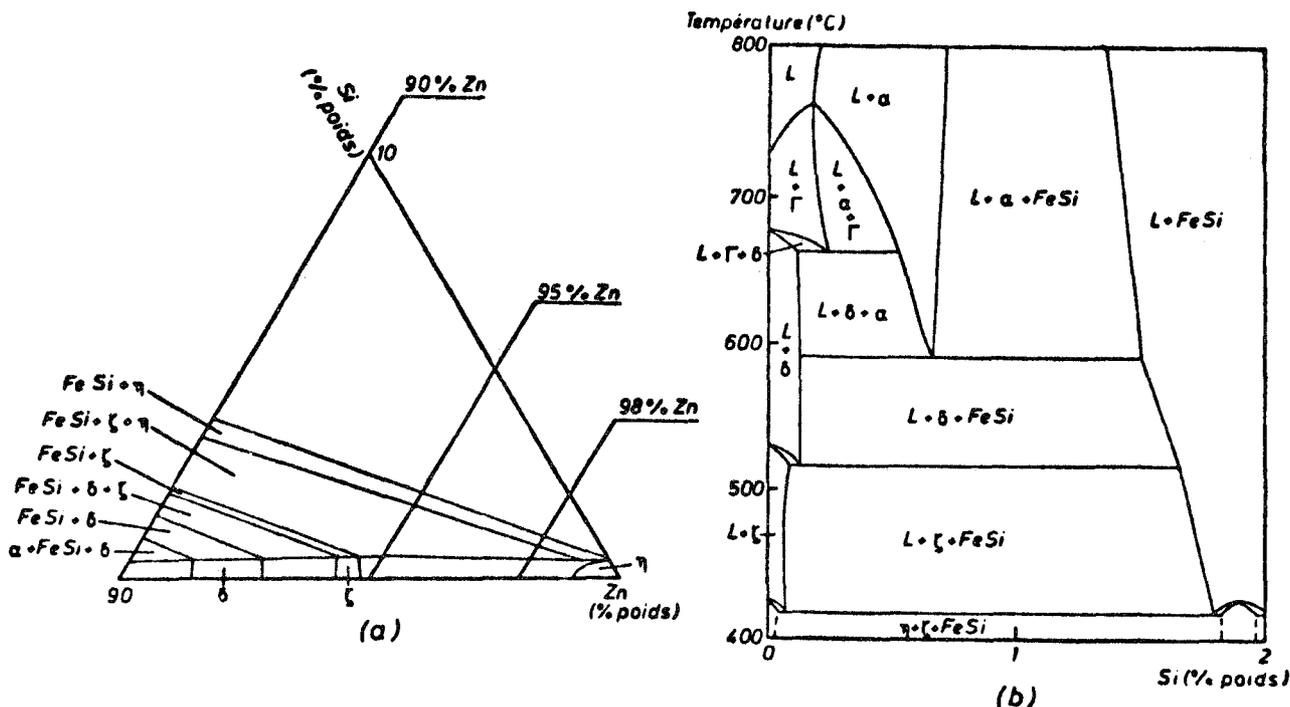


FIGURE 50

- a. Section isotherme à 400°C du diagramme Fe - Zn - Si (50)
- b. Coupe pseudo - binaire à 95 % de Zn

consomme pas la totalité du fer dissous ; le bain se sursature en fer et une nouvelle phase ξ (ξ^*) peut alors précipiter. On se trouve ainsi en présence d'un mélange des phases ξ et η caractéristique de la structure de SANDELIN de l'acier à 0,076 % Si. Dans le cas de l'acier à 0,052 % Si, la succession des structures de type différent (planaire et irrégulier) est vraisemblablement liée à des hétérogénéités locales de concentration en silicium.

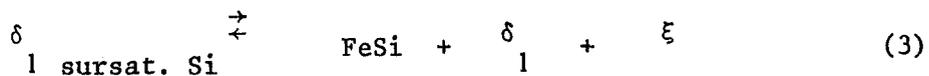
Dans le cadre des mêmes hypothèses, à savoir vitesse de diffusion du silicium à l'état solide supérieure à celle du fer et sursaturation en silicium de la phase ξ , la réaction de précipitation de FeSi à partir de la phase ξ a lieu également selon la réaction :



Les poches de zinc liquide obtenues entre les cristaux ξ atteignent l'interface δ_1 / ξ , dissolvent la phase δ_1 et en limitent ainsi l'épaisseur. La phase ξ voit sa croissance exagérée parce qu'elle se développe non seulement dans le bain de zinc proprement dit (croissance par la tête) mais aussi en retour (par le pied), c'est-à-dire vers l'acier (11). La cinétique de formation de la phase ξ , et par suite du revêtement global, est accélérée par la diminution des parcours de diffusion à l'état solide des éléments Fe et Si. De plus, la jonction inter-cristalline des poches internes de liquide et du zinc fondu extérieur favorise la diffusion et, de ce fait, la saturation en fer du liquide extérieur. Il en résulte un développement accéléré de la phase ξ dont la croissance dépend du transfert des atomes de fer entre la phase ξ et le zinc fondu et, en conséquence, du temps mis pour saturer en fer le zinc liquide. Il est d'ailleurs bien établi qu'un bain saturé en fer favorise le développement de la phase ξ . La phase diffuse Δ provient de cet enrichissement en fer du liquide qui donne naissance à un mélange $\xi - \eta$ de type eutectique après retrait de l'échantillon du bain de zinc.

La taille très fine des précipités FeSi rend leur détection quantitative impossible à la microsonde électronique. Quelques particules plus volumineuses peuvent être identifiées par le microanalyseur ionique. L'existence de zinc liquide entre les cristaux ξ à la température de galvanisation a été démontrée à partir de l'expérience suivante (40) : une épaisse couche de plomb est ajoutée à un bain de galvanisation ; des échantillons d'acier au silicium sont d'abord galvanisés dans la couche de zinc puis introduits dans la couche de plomb. L'examen de la structure des revêtements révèle dans ce cas la présence de plomb entre les grains ξ , ce qui justifie le mécanisme proposé.

La sursaturation en silicium est également susceptible de se produire au sein de la phase δ_1 , vraisemblablement pour des teneurs en silicium supérieures à celle correspondant au sommet du pic de SANDELIN, selon la réaction :



Cette réaction, qui consomme une quantité importante de silicium est susceptible de retarder la saturation en silicium de la phase ξ et ainsi expliquer la plus faible épaisseur du revêtement de l'acier à 0,224 % Si. Cependant, l'examen de la distribution en silicium dans la phase δ_1 du revêtement de cet acier ne nous permet pas de conclure bien que cette hypothèse s'appuie sur l'examen de la section isotherme à 400°C du diagramme Fe - Zn - Si (50) et sur la caractérisation

par sonde ionique d'un réseau riche en silicium au sein de la phase δ_1 produite par un traitement de diffusion à 400°C d'un couple Zn/Fe - 0,4 % Si (48).

2.42 INHIBITION DE LA CROISSANCE DU REVETEMENT PAR L'ALUMINIUM

Il est généralement admis que l'effet inhibiteur temporaire issu de l'addition de 0,1 à 0,3 % d'aluminium à un bain saturé en fer est dû à la formation d'un film Fe_2Al_5 (ou FeAl_3) à l'interface acier - revêtement (43). Le composé Fe - Al, qui joue le rôle d'une barrière de diffusion, protège l'acier d'une attaque excessive pendant une brève période qui suit l'immersion (de l'ordre de vingt secondes). Par la suite, le liquide réagit avec le composé Fe - Al; la déstabilisation de la couche protectrice est retardée par l'agitation du bain et une augmentation de sa teneur en aluminium. Des essais de galvanisation effervescentes dans des bains alliés à l'aluminium ont par ailleurs montré qu'après la phase d'inhibition, la vitesse de croissance du revêtement est accrue par rapport au bain non allié (44). D'autre part, le silicium originaire de l'acier est susceptible d'accroître le pouvoir inhibiteur de l'aluminium (45). En effet, la réactivité excessive d'un acier à 0,21 % Si disparaît dans un bain contenant 0,04 % Al tandis que l'addition de 0,02 % d'aluminium suffit dans le cas d'un acier à 0,42 % Si. De plus, l'existence du composé Fe_2AlSi a été mise en évidence dans les revêtements d'aciers effervescentes et au silicium galvanisés dans un bain de zinc allié à 0,16 % Al et à 0,03 % Si (46). Il est donc logique d'envisager l'intervention du silicium dans la composition de précipités à base de fer et d'aluminium formés pendant la galvanisation.

Dans nos conditions expérimentales, la cinétique de la réaction fer - zinc n'est pas modifiée par galvanisation de l'acier effervescent dans le bain faiblement allié et il n'est pas observé de film inhibiteur Fe - Al au voisinage immédiat de l'interface acier/revêtement. Par contre, il apparaît nettement que l'aluminium est soluble dans la phase ξ .

Dans le cas de l'acier à 0,076 % Si galvanisé en bain Z 7, l'augmentation, par rapport au substrat, de la teneur en silicium dans la phase δ_1 semble responsable des prises de zinc excessives. Cette teneur anormalement élevée favorise la saturation en silicium de la phase ξ et par suite les réactions (1) et (2) de précipitation de FeSi. La finesse des cristaux FeSi rend impossible

leur mise en évidence de façon formelle à la microsonde électronique (MS 46). La distribution du silicium n'est pas identique pour les concentrations en silicium situées de part et d'autre de celle correspondant au sommet du pic de Sandelin (bain Z7). En ce qui concerne l'acier à 0,052 % Si, la teneur en silicium de la phase δ_1 reste inférieure à 0,07 %. Pour l'acier à 0,224 % Si, la réaction (3) peut justifier le fait que la teneur en silicium devient inférieure à 0,07 %.

La présence d'un enrichissement en aluminium, dans les composés intermétalliques les plus proches de l'interface acier / revêtement, ne constitue pas un obstacle à la diffusion du silicium qui est décelé dans les différentes phases du revêtement obtenu après une minute d'immersion de l'acier à 0,076 % Si dans le bain faiblement allié. Pour une durée de galvanisation de trois minutes, la diminution apparente de la teneur en silicium dans la phase δ_1 permet de concevoir la précipitation de fines particules Al - Fe - Si qui ralentiraient la réaction fer - zinc par consommation du fer et du silicium. En effet, l'efficacité de l'inhibition de la croissance de la phase ξ coïncide avec l'existence de cet enrichissement en aluminium dans la phase δ_1 qui peut avoir aussi pour conséquence la précipitation de composés Al - Fe - Zn (44)(45).

L'hypothèse d'une suppression relative de la désaturation en fer et en silicium de la phase ξ par formation de particules riches en aluminium (plutôt qu'en fer) et en silicium doit être également considérée en accord avec les enrichissements simultanés en aluminium et en silicium mis en évidence à l'interface ξ / η dans le cas de l'acier à 0,224 % Si.

Enfin, l'appauvrissement en fer et en silicium du liquide par précipitation de composés Fe - Al - Si est à envisager, notamment par suite de la caractérisation d'enrichissements en ces éléments dans la couche η .

Par ailleurs, des enrichissements en étain ont été identifiés au niveau de la phase δ_1 et, de manière plus erratique, dans un mince film superficiel. Une étude comparative, effectuée à 460°C avec des durées d'immersion inférieures à six minutes, a révélé que les épaisseurs des revêtements obtenus sur un acier à 0,10 % Si galvanisé en bain Polygalva sont plus faibles que celles produites par un bain de zinc allié à l'aluminium seul (22). De par sa présence dans la phase δ_1 , une certaine action inhibitrice de l'étain sur la réaction fer - zinc apparaît possible.

Il ne faut cependant pas négliger le rôle inhibiteur joué par le film initial Fe - Al formé à l'interface acier - zinc liquide au début de l'immersion. En effet pour une courte durée de galvanisation (1 minute), l'existence d'un enrichissement en aluminium à l'interface acier-revêtement est observé pour l'acier à 0,076 % Si ; de plus, la présence d'aluminium dans la phase δ_1 coïncide avec l'absence de la phase ζ dans le cas de l'acier effervescent galvanisé dans le bain Z7 + 0,1 % Al.

En tout état de cause, le rôle complexe de l'aluminium, qui pour un acier effervescent et un acier à 0,21 % de silicium, inhibe d'abord la croissance du revêtement quand sa teneur dans le bain est de 0,04 %, puis la favorise pour les teneurs supérieures avant de l'inhiber à nouveau quand la teneur en aluminium atteint 0,23 % (46), rend souhaitable un complément de recherches. Des travaux en cours s'attachent à préciser l'influence de l'aluminium à partir de l'examen des microstructures et de la répartition des éléments Si et Al au sein de revêtements obtenus pour des durées de galvanisation à la fois plus brèves et plus longues que celles envisagées dans cette étude.

CHAPITRE 3

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES REVETEMENTS GALVANISES
OBTENUS DANS UN BAIN Zn - Pb - Al - Mg - Sn

La protection de l'acier par galvanisation repose sur le caractère sacrificiel du zinc vis-à-vis du fer. Le potentiel standard du couple Zn/Zn^{2+} (-0,76 V/E.N.H.) est en effet moins noble que celui du système Fe/Fe^{2+} (- 0,44 V/E.N.H.) : lorsque les deux métaux sont en contact dans un électrolyte, le zinc se dissout préférentiellement. La pérennité de la protection est due essentiellement à la bonne résistance du zinc en milieu aqueux par suite de la précipitation des produits de corrosion qui freinent la dissolution (53). Au cours de la corrosion du zinc, il se forme soit de l'hydroxyde $Zn(OH)_2$, soit de l'oxyde ZnO selon les températures et les milieux rencontrés. Dans le cas de la corrosion atmosphérique, la présence d'anhydride carbonique est à l'origine de la constitution d'une couche adhérente et protectrice de carbonate basique de zinc $2 ZnCO_3, 3 Zn(OH)_2$ plus insoluble que l'hydroxyde $Zn(OH)_2$. Dans les milieux chlorurés, la formation d'oxychlorures et de chlorures basiques, également insolubles et protecteurs, explique la bonne tenue des revêtements galvanisés dans l'eau de mer ou à l'atmosphère marine. Il est important de noter que la résistance à la corrosion atmosphérique est sous la dépendance de l'épaisseur de la couche des produits de corrosion qui contrôle l'accès des éléments agressifs tels l'oxygène et l'anhydride sulfureux au zinc sous-jacent (54). Cependant dans un milieu humide peu ou pas aéré, la réalisation d'une couche passivante de qualité est contrariée, en particulier par l'absence de gaz carbonique. On constate alors l'apparition d'un produit blanc pulvérulent, constitué notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc, désigné sous le vocable de "rouille blanche".

L'étude de l'effet des impuretés ou des éléments d'addition du bain de galvanisation sur la tenue à la corrosion du revêtement est parfois effectuée au moyen d'essais accélérés dans des milieux très agressifs, brouillard salin, atmosphère riche en SO_2 ou solutions nettement acides (55). Ces conditions

provoquent une dégradation rapide du revêtement, le but recherché étant l'accélération maximale de l'essai. Les processus purement électrochimiques sont dès lors privilégiés aux dépens des réactions chimiques et les cinétiques de dissolution s'avèrent très différentes de celles observées en atmosphère naturelle. En conséquence, s'il est prévisible qu'un revêtement ayant subi avec succès l'essai accéléré présentera une bonne tenue à l'atmosphère, il est impossible de conclure que, dans le cas contraire, il est à rejeter. Ces essais, d'une sévérité excessive, ne sont pas des essais de simulation et leurs résultats ne peuvent donc être extrapolés pour envisager la tenue à l'atmosphère des revêtements concernés (56). L'exposition sur des sites naturels présente l'avantage d'évaluer le comportement réel. Une telle procédure reste à la base des études de corrosion atmosphérique mais exige des temps d'exposition trop longs (plusieurs années) incompatibles avec les impératifs du développement et du contrôle à l'échelon industriel.

La nécessité d'apprécier dans un délai raisonnable les conséquences d'une modification chimique du bain de galvanisation sur la qualité de la protection anti-corrosion nous a conduit tout d'abord à examiner les diverses possibilités électrochimiques de détermination de la vitesse de corrosion du zinc, tant du point de vue des contraintes inhérentes au dispositif expérimental que des limites de validité des méthodes employées. D'autre part, il a été procédé à une recherche des milieux électrolytiques susceptibles de respecter au mieux les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion atmosphérique. A cet effet, les résultats des essais électrochimiques ont été confrontés à ceux des essais d'exposition de longue durée sur sites naturels afin de proposer un test électrochimique de qualification à l'emploi des revêtements de zinc faiblement allié.

3.1. DIFFICULTES PROPRES AUX ETUDES ELECTROCHIMIQUES DES REVETEMENTS GALVANISES

3.11. PROBLEMES POSES PAR LA REALISATION D'UNE MICROCELLULE SIMULANT LA CORROSION ATMOSPHERIQUE

En pratique, l'évaluation de la tenue à la corrosion atmosphérique s'effectue essentiellement au moyen de la mesure des pertes de poids ou de l'examen visuel des dégâts. La rareté des études de caractère électrochimique est imputable à la difficulté de mise au point de dispositifs expérimentaux simulant la réalité des échanges avec l'atmosphère en présence de produits de corrosion.

Une cellule électrochimique reproduisant correctement le film aqueux formé à la surface du métal par adsorption ou condensation de la vapeur d'eau doit répondre à des exigences qu'il est impossible de satisfaire simultanément :

- . faire intervenir la seule humidité atmosphérique.
 - . disposer d'une référence de potentiel stable n'ayant pas d'interaction avec les processus fondamentaux de la corrosion atmosphérique et n'agissant pas notamment comme source d'humidité.
 - . posséder une configuration suffisamment compacte pour limiter la chute ohmique.
- Parmi les compromis les plus récemment adoptés, signalons :

- les "moniteurs" de corrosion atmosphérique

Constitués par la juxtaposition d'anodes et de cathodes séparées par un isolant (figure 51), ils servent à examiner en laboratoire l'influence du degré d'humidité relative, des particules solides de sel, des polluants gazeux et de la température (57). Sensibles à des valeurs d'humidité inférieures au seuil de condensation, ils permettent d'évaluer la "durée d'humidité" caractérisant le climat d'un site géographique (58). La mesure du courant galvanique circulant entre les couples Cu / Zn et Acier / Zn fournit des indications sur la vitesse de corrosion du zinc, métal le moins noble. Si anodes et cathodes sont de même nature, le courant de corrosion est obtenu par détermination de la résistance de polarisation après compensation éventuelle de la chute ohmique (59)(60).

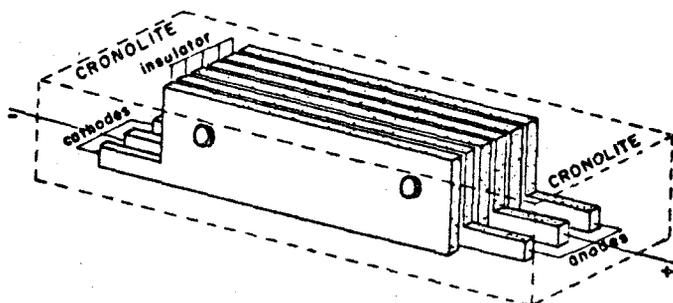


FIGURE 51

Schéma d'un "moniteur" de corrosion atmosphérique (60)

- la technique de l'électrochimie en couche mince

La difficulté d'extrapoler les résultats obtenus en phase liquide au comportement réel du métal exposé à l'atmosphère est à l'origine de l'utilisation de la technique de l'électrochimie en couche mince. L'emprisonnement du film de condensation atmosphérique, entre deux plans parallèles dont l'un est constitué par l'échantillon, a pour avantage, par rapport au dépôt sur la surface métallique d'une goutte d'électrolyte, une meilleure définition des conditions expérimentales (61).

Un certain volume d'électrolyte choisi en fonction du type de l'atmosphère sert alors de jonction entre les électrodes de référence et de platine et l'électrode métallique de la couche mince (figure 52). Cependant les mesures électrochimiques ainsi effectuées (courbes intensité - potentiel et résistance de polarisation) ne caractérisent que l'état actif ou passif de la surface métallique et la nature des réactions d'oxydo-réduction mettant en jeu les espèces présentes dans le film mince. Le phénomène de corrosion atmosphérique cesse en effet dès l'emprisonnement de la couche mince par suite de la suppression de l'accès de l'oxygène à la surface métallique.

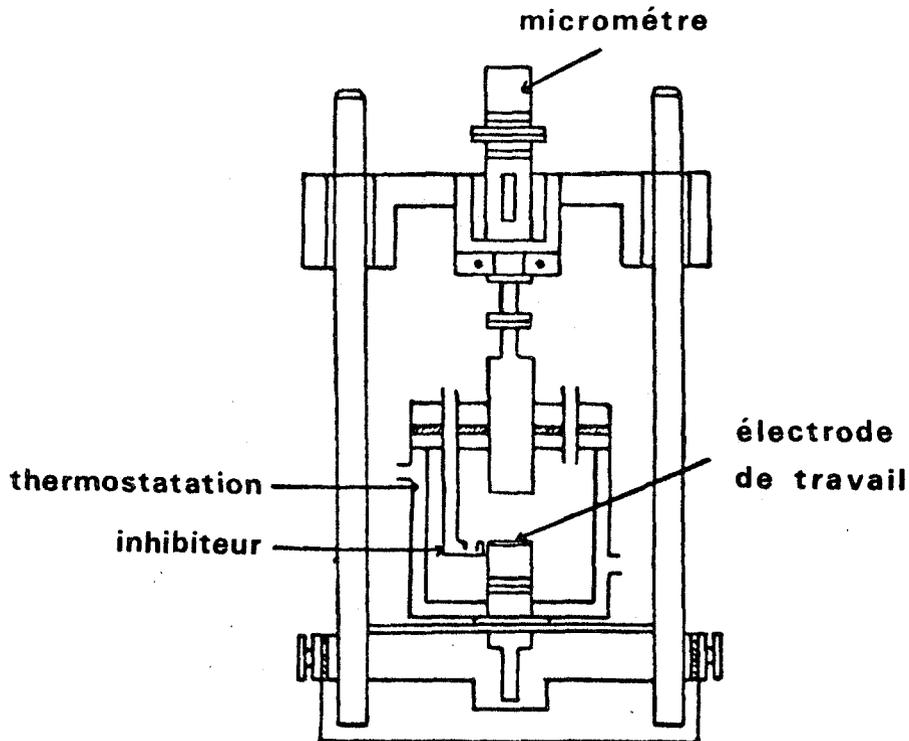


FIGURE 52

Schéma de l'appareil pour électrochimie en couche mince (61)

- l'utilisation d'une électrode de palladium.

Cette référence de potentiel ne nécessite pas, contrairement à une électrode de référence conventionnelle, de couches électrolytiques épaisses (plusieurs dizaines de μm) pour le tracé des courbes intensité - potentiel (62).

Bien que le potentiel du palladium ne soit pas parfaitement stable, les investigations sont susceptibles d'apporter des informations sur le mécanisme de la corrosion atmosphérique et semblent remettre en question le concept empirique du seuil d'humidité déclenchant la corrosion (63)(figure 53).

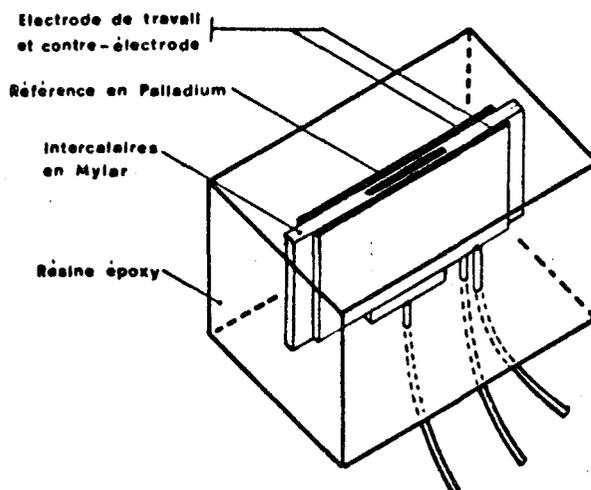


FIGURE 53

Schéma d'une microcellule atmosphérique
avec électrode de référence en palladium (62)

Pour un matériau massif, la réalisation d'une cellule électrochimique s'avère donc difficile pour simuler de façon satisfaisante l'exposition d'une surface métallique à l'air humide. Les dispositifs expérimentaux précédents requièrent l'enrobage et le polissage de feuilles métalliques et se révèlent inadaptés à l'étude des revêtements galvanisés.

3.12 PROBLEMES POSES PAR LA MESURE ELECTROCHIMIQUE DE LA VITESSE DE CORROSION DES REVETEMENTS A BASE DE ZINC

L'enregistrement de la courbe logarithme du courant - potentiel et l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion constituent une méthode simple de détermination du courant de corrosion du zinc (64). A titre d'exemple, la figure 54 (a) représente, en milieu NaCl 3 % désaéré par barbotage d'azote, la courbe de polarisation d'un acier effervescent galvanisé dans le bain de zinc non allié. Cependant, l'aspect de la courbe de polarisation apparaît sous la dépendance étroite des conditions expérimentales. Après une heure d'immersion, la valeur plus élevée du potentiel de corrosion libre s'avère

caractéristique d'un état de surface différent attribuable à la précipitation des produits de corrosion du zinc. Un courant limite de diffusion - égal au courant de corrosion (65) - est alors observé sur la courbe cathodique tracée dans le sens des potentiels décroissants (figure 54, b).

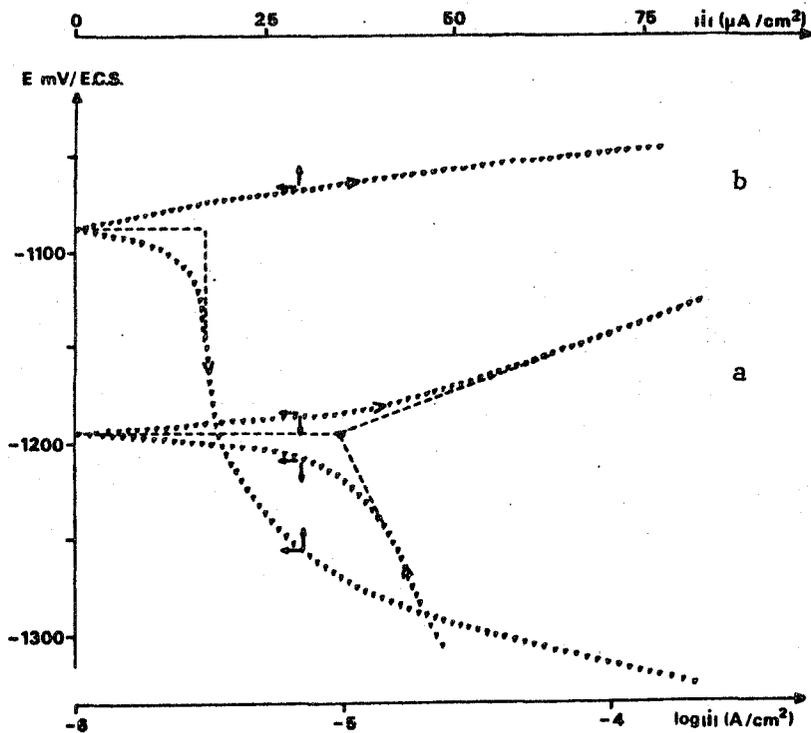
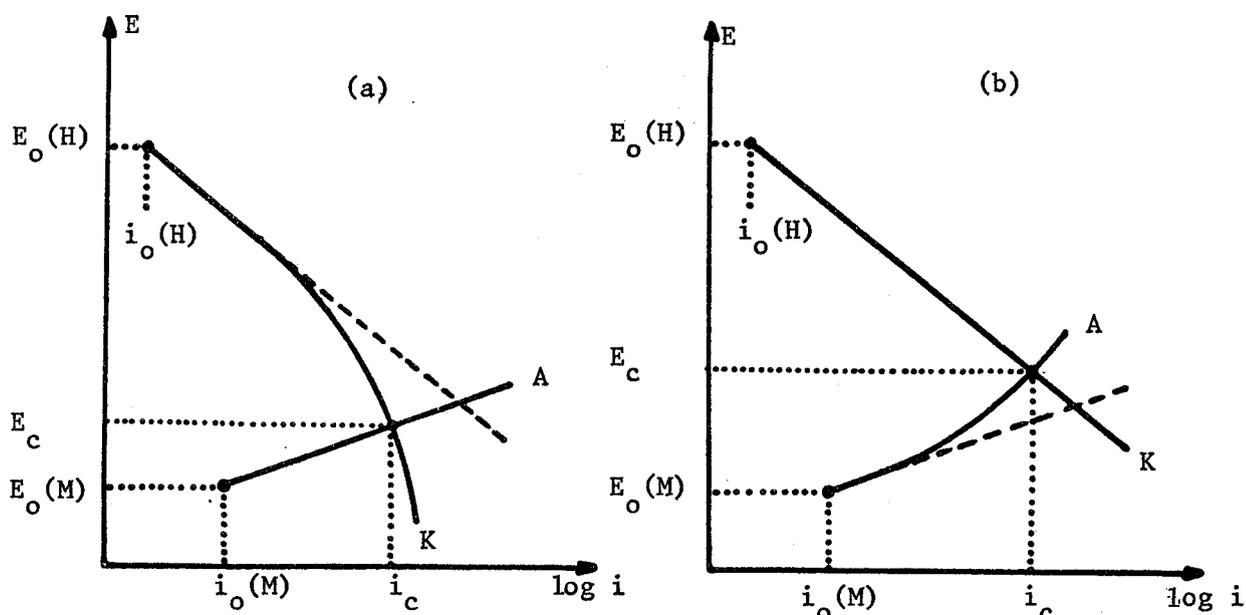


FIGURE 54

- Courbes de polarisation d'un acier effervescent galvanisé dans le bain de zinc non allié. Milieu NaCl 3 % désaéré.
- a : tracé à partir du domaine cathodique vers les potentiels croissants ;
 - b : tracé après une heure d'immersion soit dans le sens des potentiels croissants , soit dans le sens des potentiels décroissants.

Les réactions qui interviennent aux surtensions importantes ne sont donc pas obligatoirement les mêmes qu'au voisinage immédiat du potentiel de corrosion (66). Dans le cas particulier de la simulation des conditions d'exposition atmosphérique par l'emploi de solutions stagnantes proches de la neutralité, un régime mixte de transfert de charge et de transport des ions H_3O^+ et (ou) Zn^{++} peut s'établir aux fortes surtensions cathodiques et (ou) anodiques (figure 55).



- E_o : potentiel d'équilibre de la réaction anodique ou cathodique
- i_o : courant d'échange de la réaction anodique ou cathodique
- E_c : potentiel de corrosion, i_c : courant de corrosion
- A : courbe élémentaire de polarisation anodique
- K : courbe élémentaire de polarisation cathodique

FIGURE 55 : Influence du transport des protons et des ions Zn^{++} sur le potentiel et le courant de corrosion (66)

a. Contrôle de la réaction de corrosion du zinc par le processus lent de diffusion des protons vers l'électrode : diminution des valeurs du potentiel et du courant de corrosion par rapport à celles observées quand la réduction des protons est régie par un processus d'activation.

b. Contrôle de la réaction de corrosion du zinc par le processus lent de diffusion des ions Zn^{++} formés à la surface de l'électrode : augmentation du potentiel de corrosion et diminution du courant de corrosion

L'absence de zones linéaires bien définies dans les domaines anodique et cathodique de la courbe globale rend aléatoire la détermination du courant de corrosion quand la dissolution est contrôlée par un régime d'activation uniquement au voisinage du potentiel de corrosion (figure 56).

L'obtention d'une valeur anormalement élevée de la pente de Tafel (à laquelle contribue la chute ohmique) ou l'assimilation d'un courant limite de diffusion des protons au courant de corrosion peuvent conduire à une évaluation inexacte de la vitesse de corrosion.

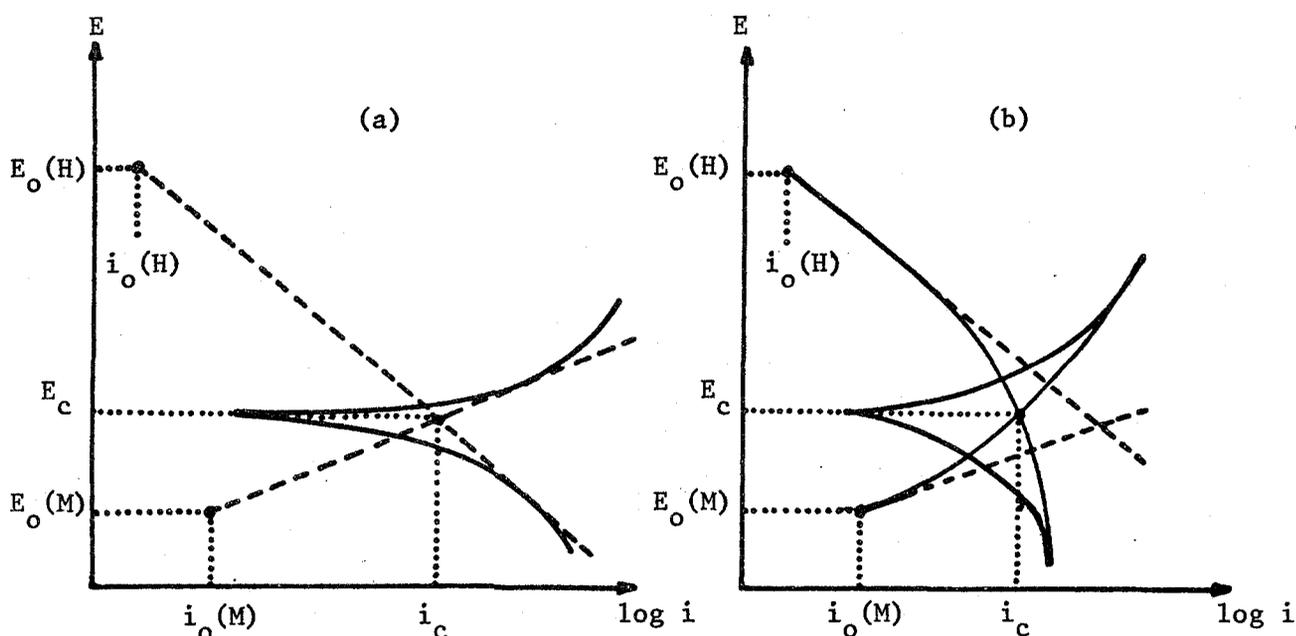


FIGURE 56

- Régime d'activation au potentiel de corrosion ; régime mixte d'activation et de diffusion aux fortes surtensions anodique et cathodique
- Régime mixte d'activation et de diffusion (des protons) au potentiel de corrosion (66).

L'agitation de la solution permet de réduire les effets du transport de matière mais l'on s'écarte alors des conditions naturelles de corrosion des revêtements de zinc.

Dans les solutions tamponnées et de pH inférieurs à 6, la corrosion du zinc est contrôlée, en milieu désaéré, par un régime d'activation puisque le courant de corrosion ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode (figure 57).

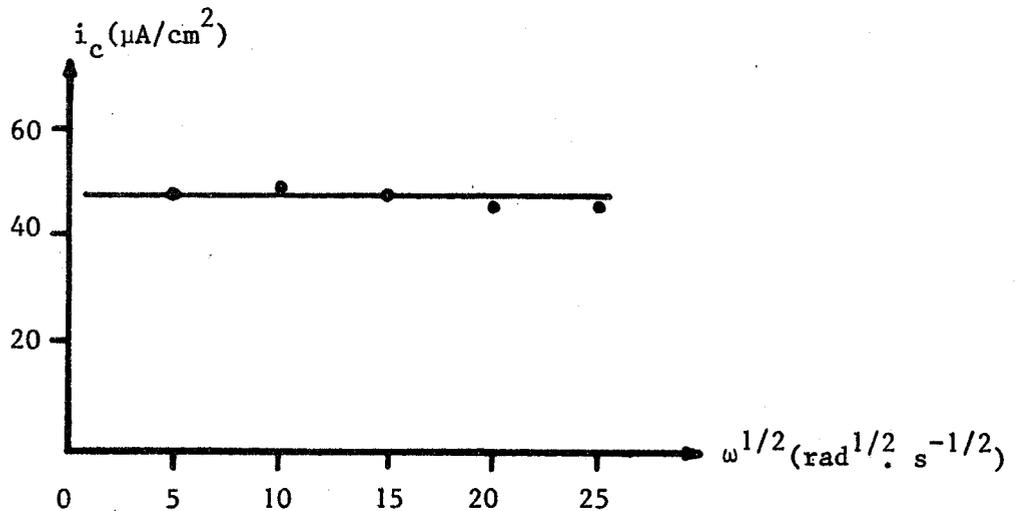


FIGURE 57

Influence de la vitesse de rotation de l'électrode ω sur la valeur du courant de corrosion du zinc dans une solution désaérée NaCl 0,1 M et phtalate acide de potassium $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ 0,2 M dont le pH est ajusté à 5,3 par addition de soude (67).

Cependant, en milieu non tamponné de pH compris entre 3,5 et 4,5, la réaction de dégagement de l'hydrogène, et par suite la réaction de corrosion, serait sous le contrôle de diffusion des protons (figure 58). De pH 4,5 à 8,5, le courant de corrosion varie avec la vitesse de rotation ω de l'électrode selon la relation (68) :

$$i_{\text{corr}} = A + B \sqrt{\omega}$$

où le terme A est attribuable à la réaction directe du zinc avec l'eau (69).

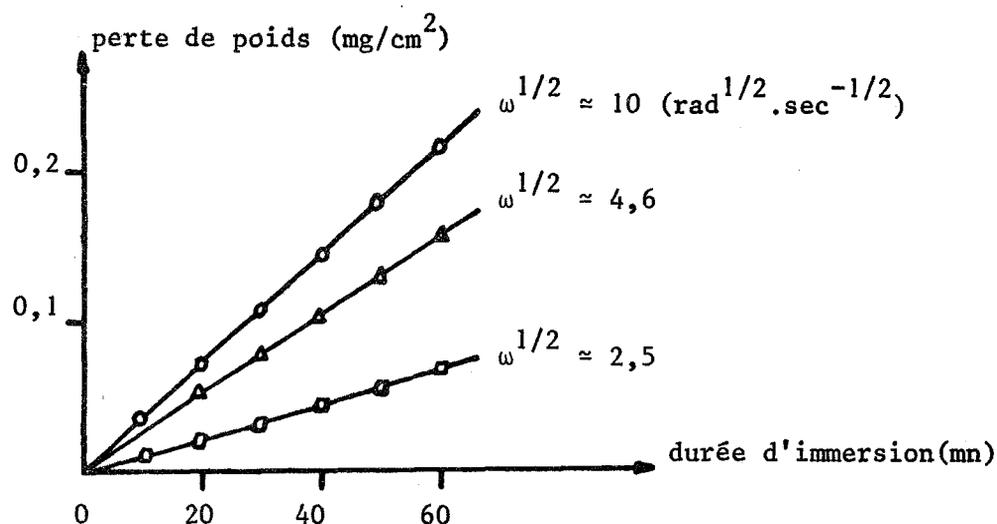


FIGURE 58

Influence de la vitesse de rotation ω de l'électrode sur la vitesse de corrosion du zinc dans une solution désaérée NaCl 0,1 M dont le pH est ajusté à 3,6 par addition de HCl (68)

Parmi les diverses méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion des matériaux métalliques, la détermination de la résistance de polarisation R_p a suscité un grand intérêt, notamment à cause de la rapidité des mesures (70). L'application d'une faible surtension à l'échantillon présente l'avantage de minimiser les phénomènes de transport de matière et le changement de l'état de surface provoqué par la polarisation. La formation de couches protectrices sur l'acier galvanisé ne permet pas l'évaluation quantitative de la vitesse de corrosion à partir de la relation de Stern - Geary (71)(72)(73). Néanmoins, la mesure de R_p est utilisable pour une comparaison qualitative du comportement électrochimique des revêtements à base de zinc quand les produits de corrosion sont solubles (74). La courbe intensité - potentiel au voisinage du potentiel de corrosion est obtenue :

- soit de façon continue avec un balayage cyclique potentiostatique - ou galvanostatique - dynamique. La valeur de R_p , pente de la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion, dépend d'autant plus de la fréquence des signaux

que la résistance de l'alliage est plus élevée (70).

- soit point par point

Pour tenir compte de l'influence de la vitesse de mesure sur la valeur de R_p , il est nécessaire d'assimiler l'interface métal - électrolyte, comportant éventuellement une couche protectrice, à un circuit électrique composé d'une résistance R et d'une capacité C en parallèle. Pour une faible polarisation à partir du potentiel de corrosion, l'expression de R_p est de la forme :

$$R_p = R (1 - e^{-t/RC})$$

où R est la résistance faradique, C la capacité de la double couche et du film protecteur.

Dans le cas de mesures intensiostatiques, t est la durée d'application du courant. Pour les mesures potentiocinétiques où l'équilibre électrochimique dépend de la vitesse v de balayage en potentiel, la variation de R_p peut être exprimée en fonction de v à l'aide de l'équation précédente dans laquelle, en première approximation, t est remplacé par k/v (75).

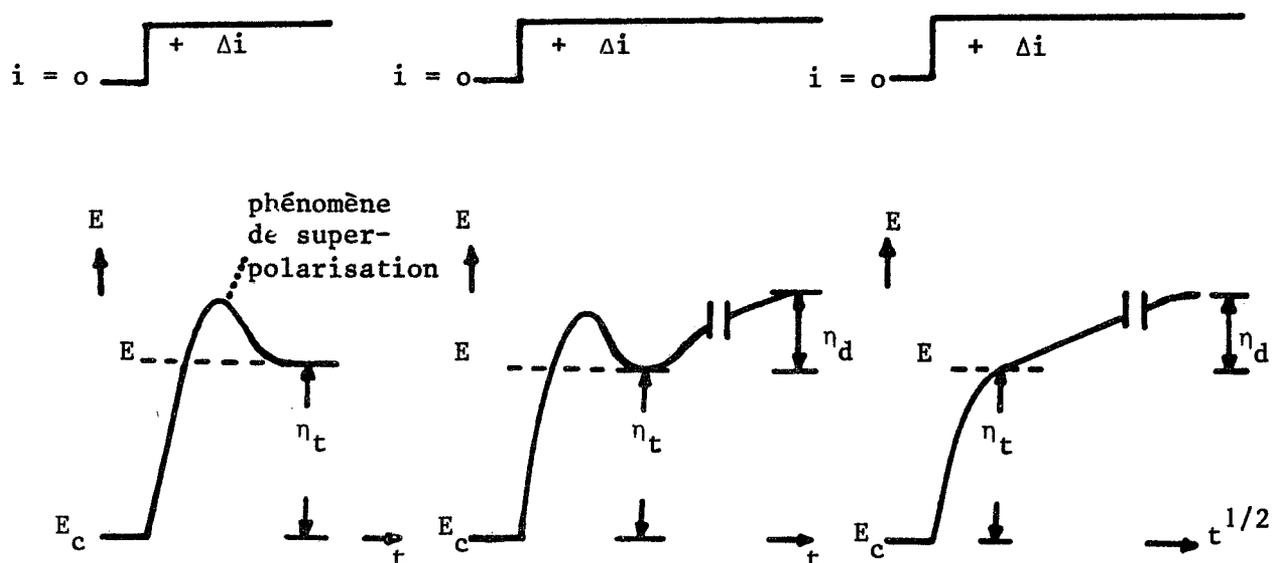
La variation de potentiel consécutive à une impulsion de courant anodique peut être décomposée en une polarisation due au transfert de charge des ions métalliques à travers la double couche électrique et en une polarisation due à la diffusion des ions Zn^{++} formés à l'électrode (66). La stabilisation du potentiel n'est obtenue qu'après plusieurs minutes. Des phénomènes de superpolarisation sont ainsi observés dans les domaines anodique et cathodique (figure 59).

La détermination exacte du courant de corrosion d'après l'équation de Stern - Geary

$$\left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{1}{R_p} = 2,3 i_c \left(\frac{1}{\beta_a} - \frac{1}{\beta_c} \right)$$

où β_a et β_c sont les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique requiert la nécessité de retrancher de la surtension globale la contribution inhérente au processus de diffusion des ions Zn^{++} . A cet effet, il est possible :

- d'effectuer l'analyse oscilloscopique de la réponse potentiel / temps à une impulsion de courant en vue de séparer la polarisation due au transfert de charge de celle imputable à la diffusion (66)
- ou mieux encore d'utiliser une impulsion de potentiel suffisamment brève (60 ms) pour ne pas perturber l'interface métal - solution (77)(figure 60).



η_t polarisation de transfert de charge , η_d polarisation de diffusion

FIGURE 59 : Divers aspects de la réponse en potentiel du zinc, en fonction du temps, à une impulsion de courant anodique en milieu NaCl 0,1 M dont le pH est tamponné à 5,3 par addition de phtalate (76)

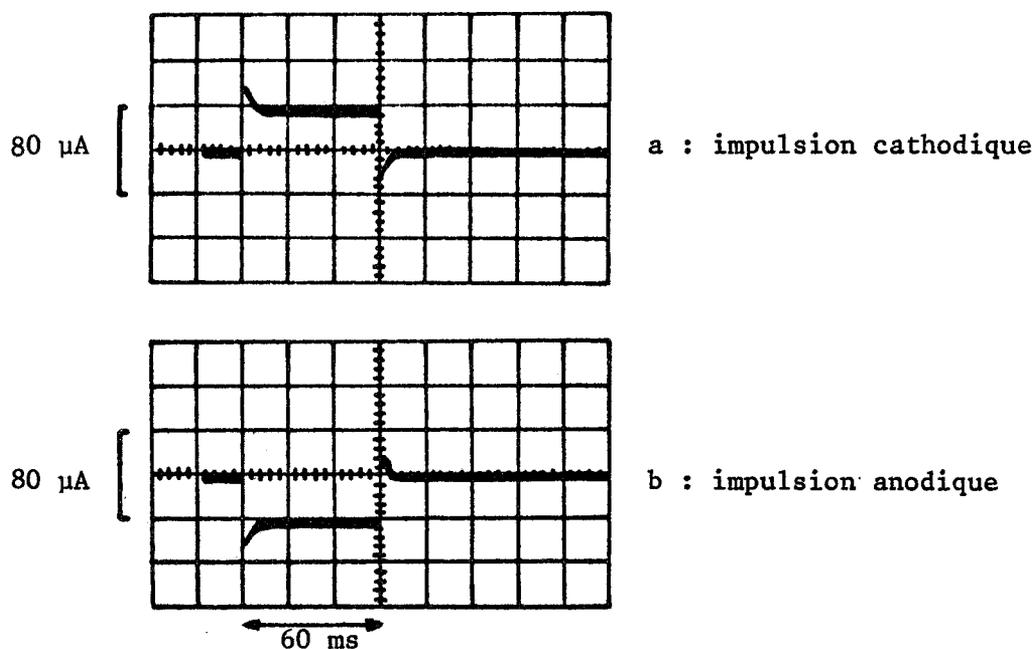


FIGURE 60 : Enregistrement oscilloscopique de la variation du courant consécutive à une brève impulsion de potentiel (5mV) appliquée à une électrode de zinc dans une solution aérée E.D.T.A. 0,1 M / 1 et acétate de sodium 0,1 M / 1 de pH 8,5 (77).

En milieu aéré de pH supérieur à 4, la réaction cathodique prépondérante est la réduction de l'oxygène dissous qui est contrôlée par un processus de diffusion tant que l'hydroxyde de zinc ne précipite pas à la surface de l'électrode (78). L'addition d'un agent complexant, E.D.T.A., qui empêche la formation d'hydroxyde, permet de conserver un régime diffusionnel pour la réduction de l'oxygène dissous. Dans ces conditions, la relation de Stern - Geary est simplifiée :

$$\frac{1}{R_p} = 2,3 i_c \cdot \frac{1}{\beta_a} \quad (\beta_c \rightarrow \infty)$$

Outre l'intervention d'une résistance de diffusion qui s'ajoute à la résistance de transfert de charge, la contribution supplémentaire de la résistance d'un film superficiel éventuel et de la résistance de la solution comprise entre l'électrode de zinc et l'extrémité du pont de jonction à l'électrode de référence affecte par ailleurs la précision de la mesure de la résistance de polarisation (figure 61).

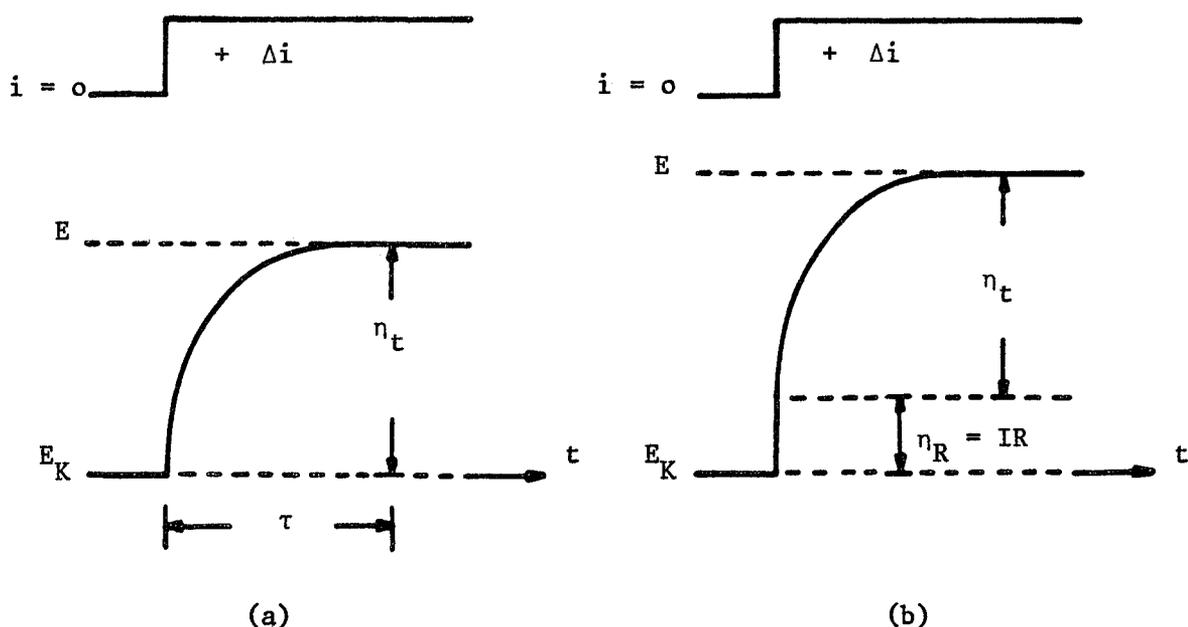


FIGURE 61

Réponse en potentiel du zinc, en fonction du temps, à une impulsion de courant ; influence de la chute ohmique (79)

a) polarisation de transfert de charge η_t ; τ temps de charge de la capacité C_d de la double couche en parallèle avec la résistance de polarisation R_p ,
 $\tau \approx 4 R_p C_d$

b) polarisation de transfert charge η_t et polarisation due à la chute ohmique η_R .

Cependant la correction de la chute ohmique et la prise en considération de la réaction de redéposition des ions Zn^{++} ne conduisent pas toujours à une corrélation (notamment aux faibles durées d'immersion) entre les courants de corrosion calculés d'après l'équation de Stern et Geary et le dosage des ions Zn^{++} dans un milieu où les produits de corrosion sont solubles (figure 62).

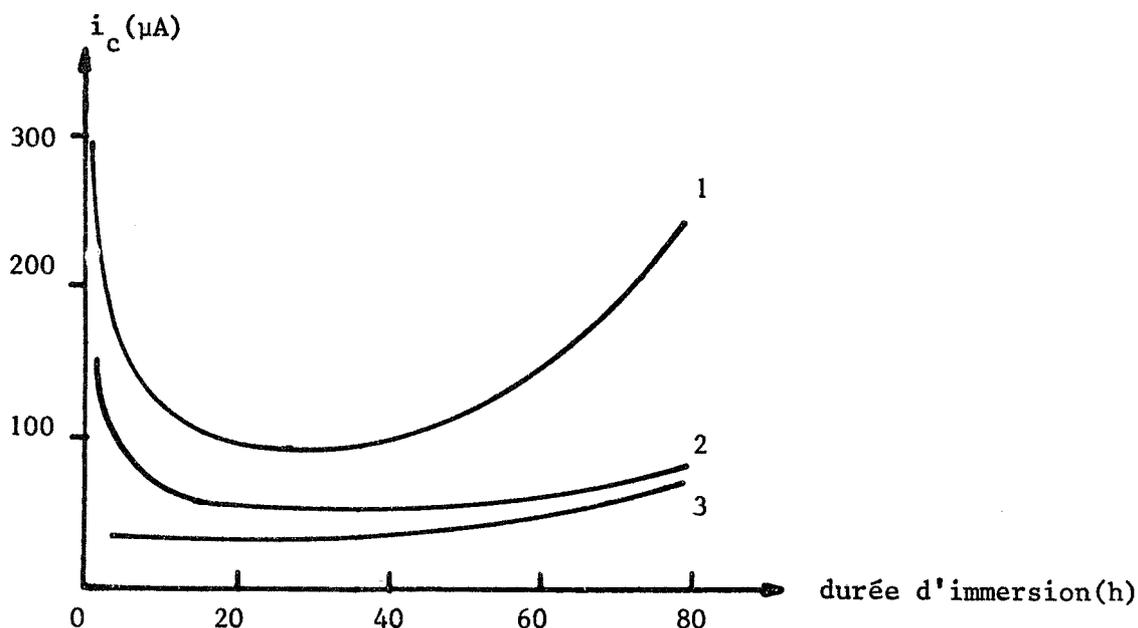


FIGURE 62

Comparaison des courants de corrosion du zinc obtenus par les mesures de R_p et de perte de poids en milieu NaCl 0,1 M dont le pH est ajusté à 5,3 par addition de phtalate (80).

1. Calcul d'après la mesure de R_p non corrigée
2. Calcul d'après la mesure de R_p corrigée de la chute ohmique et de la réaction de redéposition des ions Zn^{++}
3. Calcul d'après la mesure de la concentration des ions Zn^{++} en solution.

En tout état de cause, la détermination la plus exacte possible de la vitesse de corrosion instantanée du zinc implique l'emploi de techniques électrochimiques impulsionsnelles sophistiquées et délicates à mettre en oeuvre. Récemment, la courbe de polarisation à proximité du potentiel de corrosion a été obtenue

en pilotant le potentiostat par un micro-calculateur qui analyse les données recueillies pour en déduire les paramètres électrochimiques caractéristiques du comportement du zinc (67).

Les milieux qui favorisent la solubilité des produits de corrosion du zinc

- solutions acides tamponnées à pH 5,6 ($\beta_a \approx 38$ mV)
- solutions alcalines aérées de pH 8,5 en présence d'E.D.T.A. ($\beta_a \approx 81$ mV)

mettent en jeu des mécanismes de dissolution anodique différents puisqu'il leur correspond des valeurs de pente de Tafel distinctes (77). Les corrélations entre les courants de corrosion déterminés à partir de brèves impulsions de potentiel et des mesures de perte de poids apparaissent meilleures, notamment en l'absence de produits de corrosion insolubles, quand un seul processus cathodique intervient (77). Notons enfin que le diagramme d'impédance qui permet l'approche la plus approfondie des mécanismes de la corrosion de l'acier (81) n'est pas réalisable puisque le courant de corrosion évolue au cours du temps, que ce soit par précipitation des produits de corrosion ou par suite de l'accumulation à la surface du zinc des impuretés (67)(76)(77,b).

en pilotant le potentiostat par un micro-calculateur qui analyse les données recueillies pour en déduire les paramètres électrochimiques caractéristiques du comportement du zinc (67).

Les milieux qui favorisent la solubilité des produits de corrosion du zinc

- solutions acides tamponnées à pH 5,6 ($\beta_a \approx 38$ mV)
- solutions alcalines aérées de pH 8,5 en présence d'E.D.T.A. ($\beta_a \approx 81$ mV)

mettent en jeu des mécanismes de dissolution anodique différents puisqu'il leur correspond des valeurs de pente de Tafel distinctes (77). Les corrélations entre les courants de corrosion déterminés à partir de brèves impulsions de potentiel et des mesures de perte de poids apparaissent meilleures, notamment en l'absence de produits de corrosion insolubles, quand un seul processus cathodique intervient (77). Notons enfin que le diagramme d'impédance qui permet l'approche la plus approfondie des mécanismes de la corrosion de l'acier (81) n'est pas réalisable puisque le courant de corrosion évolue au cours du temps, que ce soit par précipitation des produits de corrosion ou par suite de l'accumulation à la surface du zinc des impuretés (67)(76)(77,b).

3.2. INADAPTATION DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES EN MILIEU ACIDE
A LA PREVISION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE

3.21 COMPARAISON EN MILIEU ACIDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER
GALVANISE EN BAINS Z 7 ET POLYGALVA

3.211 Conditions expérimentales

Les courbes de polarisation sont tracées à l'aide d'un montage potentiocinétique à trois électrodes, en faisant varier automatiquement le potentiel appliqué au métal à l'aide d'un potentiostat. On enregistre en fonction du potentiel l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre - électrode (électrode auxiliaire) de platine. La vitesse de balayage en potentiel est fixée à 450 mV.h^{-1} .

Les valeurs de potentiels sont repérées par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.), constituée par le système $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé.

L'extrémité du pont de jonction entre l'électrode de référence et la solution est située très près de l'échantillon (1 mm) afin de minimiser la chute ohmique (figure 63).

L'électrode auxiliaire de platine est isolée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination du milieu électrolytique par les espèces générées à sa surface (Cl_2 , O_2).

La désaération est réalisée par barbotage d'azote de haute pureté avant et au cours de l'essai, avec maintien d'une surpression de gaz inerte au - dessus de la solution.

Un agitateur dont la vitesse de rotation est réglée à une faible valeur permet le renouvellement régulier de la solution au voisinage de l'échantillon. On évite ainsi les conséquences de l'agitation irrégulière et non reproductible due au barbotage d'un gaz dans la solution (77).

La cellule électrochimique à jaquette thermostatique possède une contenance de 350 ml. Les échantillons ont leurs bords masqués par un joint Téflon (surface utile : 1 cm^2).

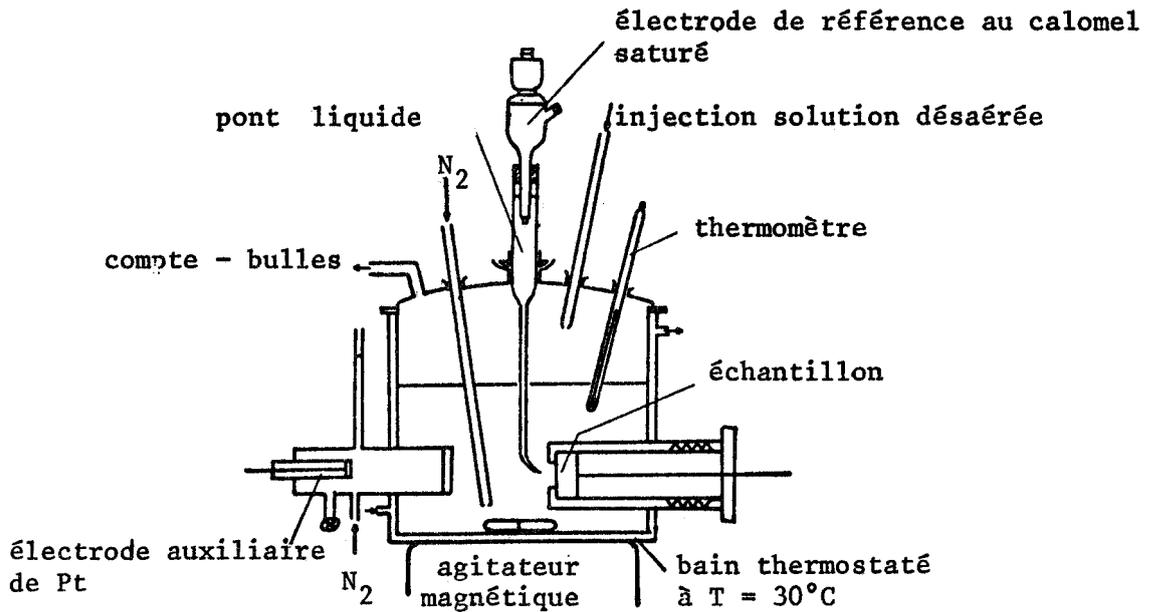


FIGURE 63 : Cellule électrochimique

La résistance de polarisation R_p est déterminée en mesurant, au potentiel de corrosion, la pente des courbes courant - surtension obtenues avec des signaux triangulaires d'amplitude maximale ± 5 mV. On enregistre les courants correspondant à une variation continue cyclique de la surtension qui passe progressivement par les valeurs 0, + 5 mV, 0, - 5 mV, 0. L'utilisation d'une fréquence de travail peu élevée permet de réduire les perturbations dues aux fluctuations aléatoires du potentiel qui sont susceptibles d'altérer la précision de la mesure.

Ces dispositions expérimentales sont valables pour l'ensemble de cette étude qui est réalisée à la température de 30°C.

3.212 Résultats

En milieu phtalate de potassium 0,05 M désaéré (de pH $\approx 4,1$), l'acier effervescent galvanisé en bain Z 7 présente une meilleure résistance à la corrosion (figure 64). Les valeurs de courant relatives au revêtement Polygalva apparaissent nettement plus élevées, à la fois dans les domaines cathodique et anodique de la courbe de polarisation globale tracée dans le sens des potentiels croissants. Dans ces conditions expérimentales (activation cathodique), la même différence de comportement électrochimique a été observée.

pour les aciers contenant 0,052, 0,076 et 0,224 % Si galvanisés en bain Polygalva.

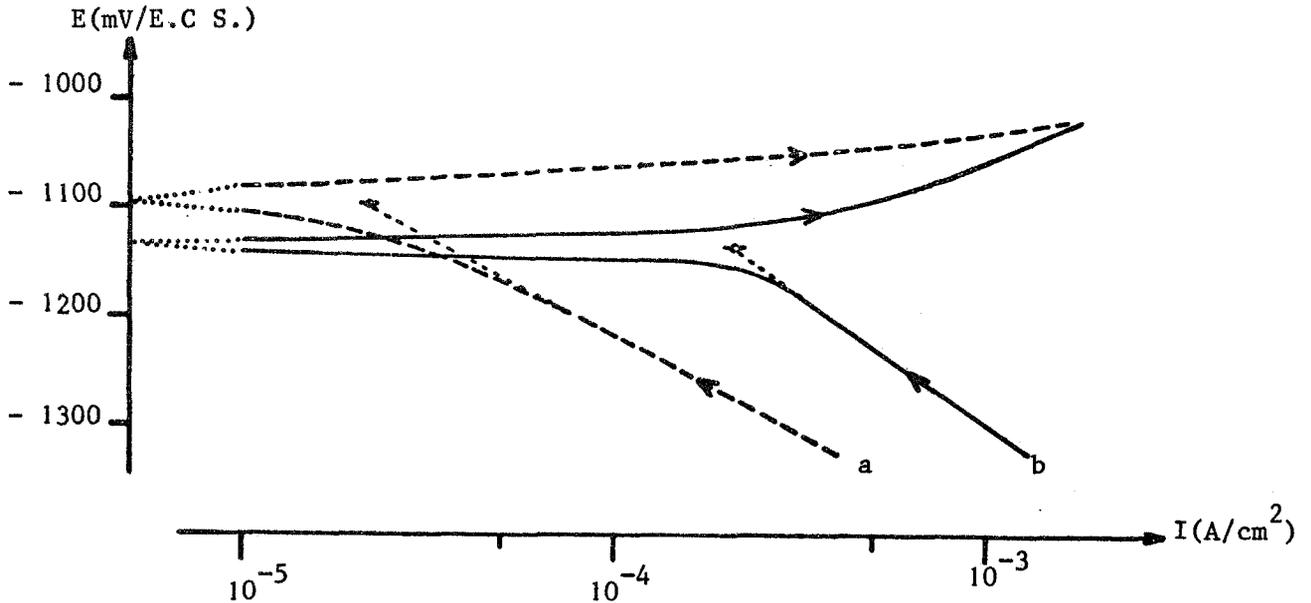


FIGURE 64

Courbes globales de polarisation des revêtements Z7 et Polygalva sur acier effervescent : milieu phtalate de potassium 0,05 M désaéré (pH \sim 4,1)
a : Z7 b : Polygalva

L'activation cathodique du revêtement Polygalva provoque vraisemblablement la réduction d'un film superficiel protecteur puisque la vitesse de corrosion libre est nettement plus grande dans ce cas. Mais pour des temps d'immersion suffisamment longs (4h au lieu de 0,5 h), l'effet bénéfique de l'état de surface initial disparaît (figure 65). L'activation cathodique du revêtement Z 7 n'est pas à l'origine d'une augmentation de la vitesse de corrosion libre. Il est donc possible de relier le comportement électrochimique du revêtement Polygalva à un enrichissement superficiel en l'un des éléments d'alliage du bain (Sn) comme l'a montrée l'étude à la microsonde électronique.

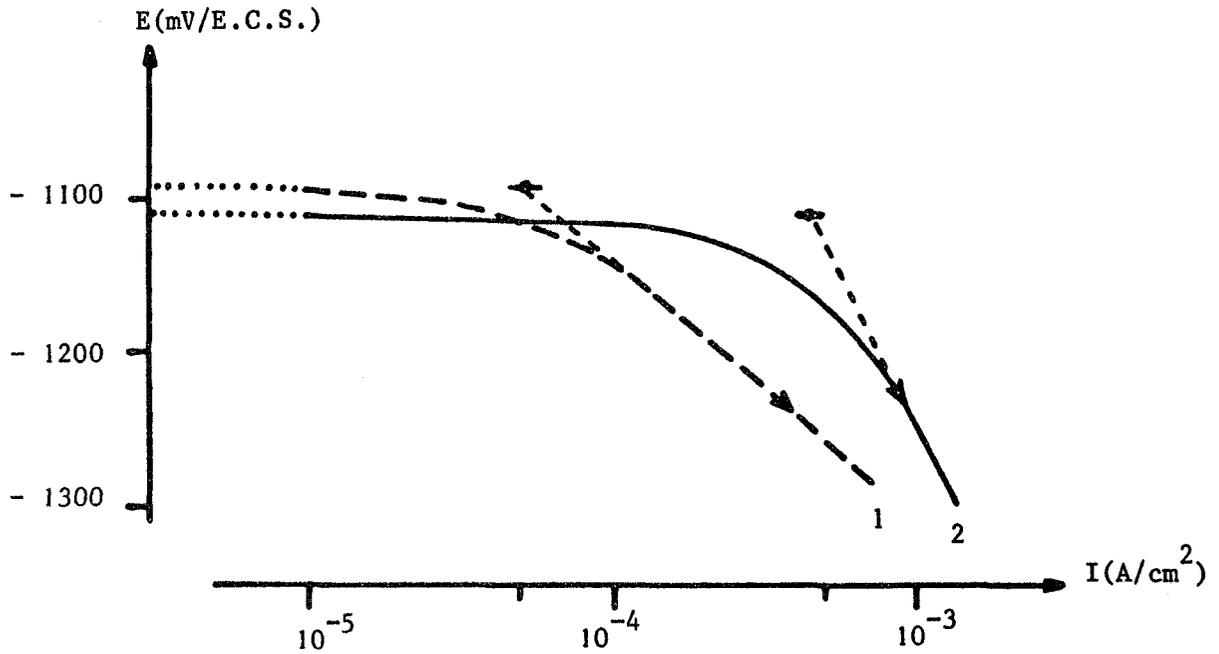


FIGURE 65

Courbes de polarisation cathodiques tracées à partir du potentiel de corrosion de l'acier effervescent galvanisé dans le bain Polygalva : milieu phtalate de potassium 0,05 M désaéré (pH ~ 4,1)

1. Etat brut de galvanisation, 1/2h d'immersion libre sans activation cathodique
2. Décapage cathodique (5 mn à -2V/E.C.S.), 1/2h d'immersion libre
- 3 ≡ 2. Etat brut de galvanisation, 4h d'immersion libre.

Les tableaux IV et V présentent les valeurs de résistance de polarisation et les concentrations moyennes de la solution en ions Zn⁺⁺ dosés par polarographie impulsionnelle, après diverses durées de corrosion à pH 4,1 de l'acier effervescent galvanisé dans les bains Z 7 et Polygalva. Chaque mesure est effectuée sur un nouvel échantillon, à une exception près.

Revêtement	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)					Fréquence (Hz)
	1h	1h (*)	2h	3h (*)	72h	
Z 7	1212	645	938	674	-	0,1
	1165	-	968	-	138	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Polygalva	1765	259	538	517	-	0,1
	1714	-	513	-	-	$1,6 \cdot 10^{-3}$

* renouvellement total de la solution après 1h d'immersion

TABLEAU IV

Mesures de résistance de polarisation Rp après divers temps d'immersion en milieu phtalate de potassium désaéré de pH \approx 4,1

Revêtement	Concentration Zn^{++} (M/l)				
	1h (*)	3h (*)	17h	53h	72h
Z 7	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	-	$0,39 \cdot 10^{-3}$
Polygalva	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$ (**)	-

* Renouvellement total de la solution après 1h d'immersion

** Revêtement totalement dissous.

TABLEAU V

Dosage des ions Zn^{++} en solution après divers temps d'immersion en milieu phtalate de potassium désaéré de pH \approx 4,1

Il ressort de l'examen de l'ensemble de ces données :
 . qu'en accord avec la vitesse de corrosion élevée du zinc à ce pH, les valeurs de Rp varient peu avec la fréquence de balayage cyclique (75), la dispersion résultant essentiellement des fluctuations incontrôlables du potentiel de corrosion.

. que pour un même temps d'immersion, les valeurs de R_p peuvent être très différentes d'un échantillon à l'autre, qu'il s'agisse du revêtement allié ou non allié.

. que la vitesse moyenne de dissolution du revêtement Polygalva semble devenir supérieure à celle du revêtement Z 7 quand le temps d'immersion croît.

Nous avons par ailleurs vérifié que le fait de ne pas tamponner la solution augmente l'influence du processus de diffusion des protons au voisinage du potentiel de corrosion (figure 66). Les résultats contradictoires de (67) et (68) trouvent ainsi leur justification. Il faut de plus noter qu'un courant limite de diffusion des protons est observé quand un milieu tampon de pH 4,5 est employé sans agitation, une atmosphère d'azote étant maintenue au-dessus de la solution préalablement désaérée (65).

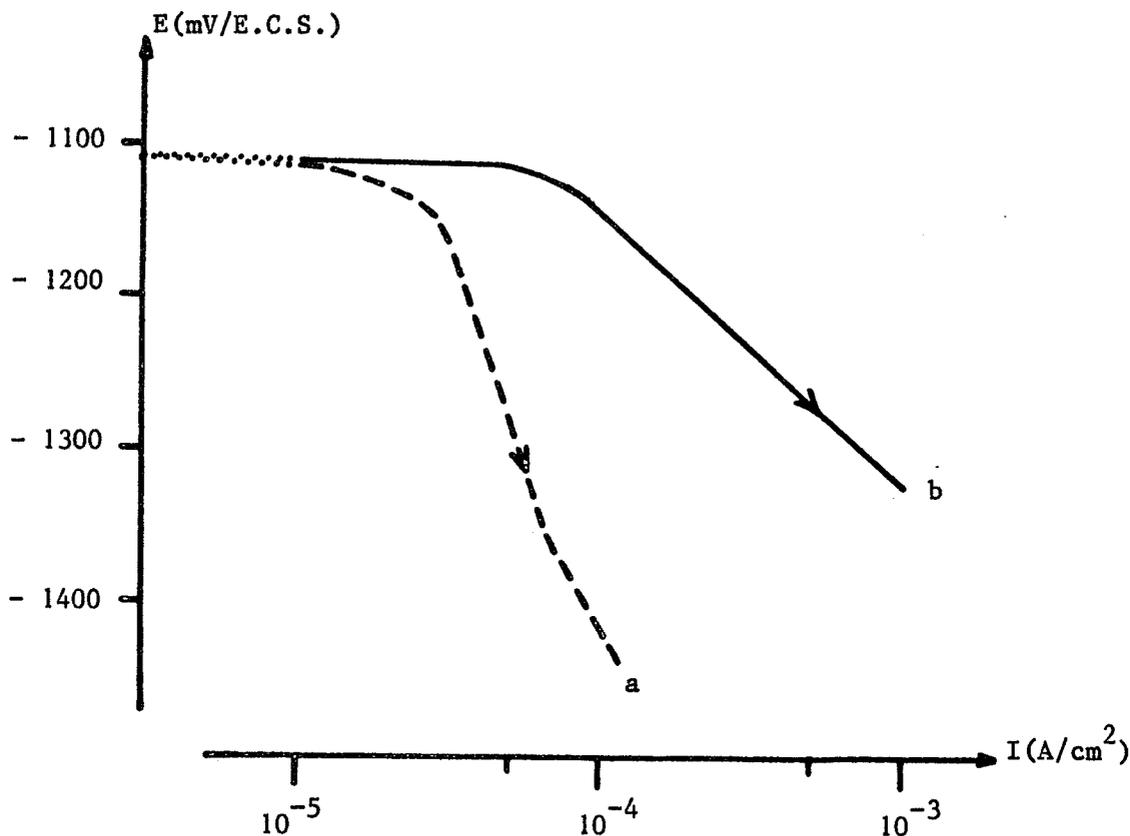


FIGURE 66

Courbes de polarisation cathodique après 1 h d'immersion de l'acier effervescent galvanisé en bain Z 7

- a) solution désaérée Na_2SO_4 M/10 ajustée à pH 4,5 par addition de H_2SO_4
- b) solution désaérée Na_2SO_4 M/10 + phtalate de potassium 0,05 M ajustée à pH 4,5 par addition de soude.

A ce pH de 4,5, nous avons aussi relevé des valeurs distinctes de résistance de polarisation selon la nature du bain, Z 7 ou Polygalva (tableau VI).

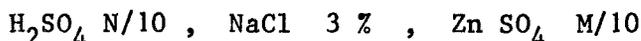
Revêtement	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Fréquence (Hz)
	Milieu non tamponné	Milieu tamponné	
Z 7	588	530	0,1
	645	-	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Polygalva	214	78	0,1
	300	-	$1,6 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU VI

Valeurs de résistance de polarisation Rp après 1h d'immersion en milieu Na_2SO_4 0,1 M désaéré de pH 4,5 .

Bien que la non reproductibilité des mesures constitue un obstacle pour une analyse plus fine des valeurs de Rp, il se confirme toutefois que la vitesse de corrosion libre du revêtement Polygalva peut être supérieure à celle du revêtement Z 7.

L'examen de l'évolution en fonction du temps du potentiel de dissolution permet de caractériser les divers constituants de la couche de galvanisation et, en particulier, de préciser leur potentiel de corrosion (82). A cet effet, la solubilisation du revêtement est opérée en milieu



qui, de par sa composition, ne subit pas de variation sensible de pH et de concentration en ions Zn^{++} pendant l'essai. Par rapport au bain traditionnel Z 7, la galvanisation dans le bain Polygalva ne modifie pas le comportement électrochimique des couches successives du revêtement, qu'il s'agisse d'acier exempt ou contenant du silicium. Le palier initial de potentiel correspond à la dissolution uniforme de la couche η (figure 67). La chute de potentiel, suivie d'un second palier, traduit la mise à nu de la couche ξ . Le temps de dissolution de chaque phase est fonction de son importance. Les phases δ_1 et Γ , de faible épaisseur, se dissolvent rapidement et leur apparition est difficilement repérable.

Il apparaît que, dans ce milieu acide fort désaéré, le revêtement Polygalva de l'acier effervescent se solubilise plus rapidement que le revêtement Z 7 (figure 67, a₁-a₂). Ce fait est sans doute attribuable à une plus grande réactivité de la couche η , qui, à épaisseur sensiblement égale, présente notamment une zone de transition η / ξ très perturbée.

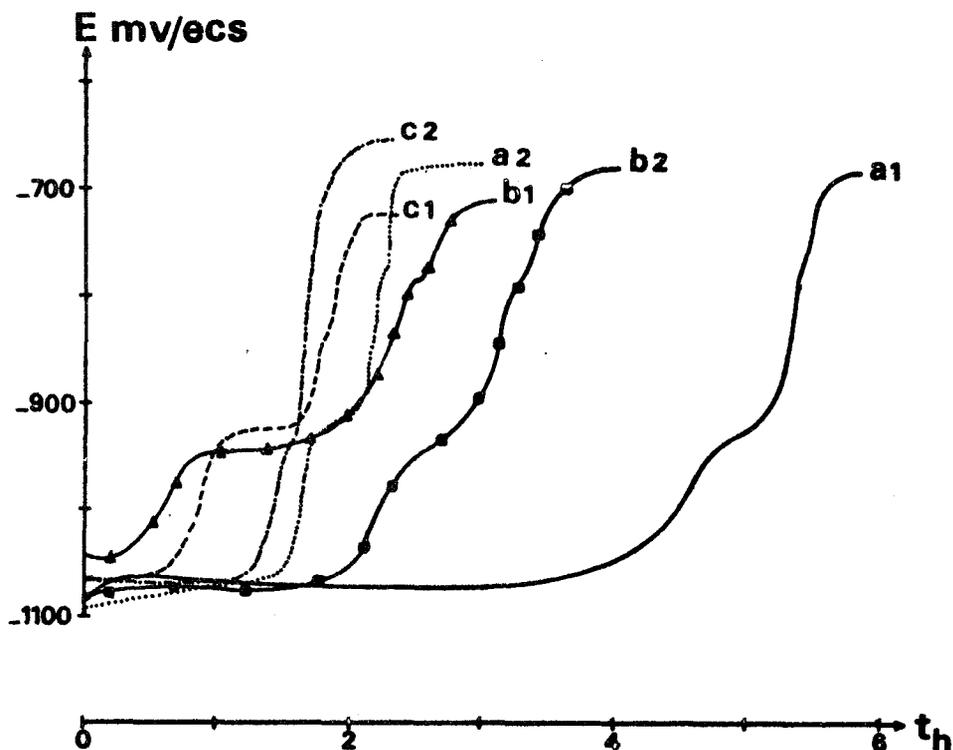


FIGURE 67

Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps des revêtements Z 7 et Polygalva obtenus sur diverses nuances d'acier : milieu H_2SO_4 N/10, NaCl 3 %, $ZnSO_4$ M/10

% Si :	a. $\leq 0,01$	b. 0,076	c. 0,224
	1.27	2. Polygalva	

D'autre part, l'accumulation superficielle des impuretés d'un zinc même très pur (99,99 %) est responsable de l'accroissement de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion (77). La diminution progressive de R_p illustre bien cette augmentation de la vitesse de corrosion (tableau VII).

Revêtement	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)					Concentration finale des ions Zn^{++} (M/l)
	0,5h	1h	4h	6h	7h30	
Z 7	174	133	104	92	83	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Polygalva	150	115	86	64	53	$2,8 \cdot 10^{-4}$

TABLEAU VII

Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion (fréquence 0,1 Hz) dans une solution aérée de phtalate de potassium (pH \approx 4,1).

En tout état de cause, l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps et la dispersion des résultats pour des échantillons d'un même produit - que l'on observe aussi avec le zinc de pureté 99,99 % (77) - ne permet pas une étude comparative de la résistance à la corrosion des revêtements obtenus dans des bains de composition chimique différente. La figure 68, relative à l'acier effervescent galvanisé en bain Z 7, donne un exemple de la variation de la résistance de polarisation et de la concentration des ions Zn^{++} mesurées après des durées d'immersion de 3 heures. La solution aérée de NaHCO_3 M/10 ajustée à pH 5,5 par addition de phtalate de potassium est renouvelée à l'issue de chaque mesure.

L'évolution, sensible pendant les premières périodes, se stabilise par la suite. Une corrélation existe entre les valeurs de Rp et le dosage des ions Zn^{++} tant que la corrosion concerne la couche η . L'augmentation anormale, en regard de la concentration des ions Zn^{++} , de la valeur de Rp observée lors de la mise à nu de la phase ξ peut être attribuée à l'existence d'un enrichissement superficiel en fer par suite de la formation de composés insolubles à pH 5,5. L'accumulation des impuretés dans les zones de transition explique en partie la plus grande vitesse de dissolution des composés intermétalliques Fe - Zn déjà signalée par ailleurs (74). Dans le domaine cathodique, les courbes de polarisation des phases Fe - Zn diffèrent ou non selon que les conditions expérimentales réduisent (74) ou privilégient (65) le processus de transport de protons. Il est remarquable de constater que dans ce dernier cas, le courant de corrosion ne dépend pas de la nature du composé intermétallique Fe - Zn.

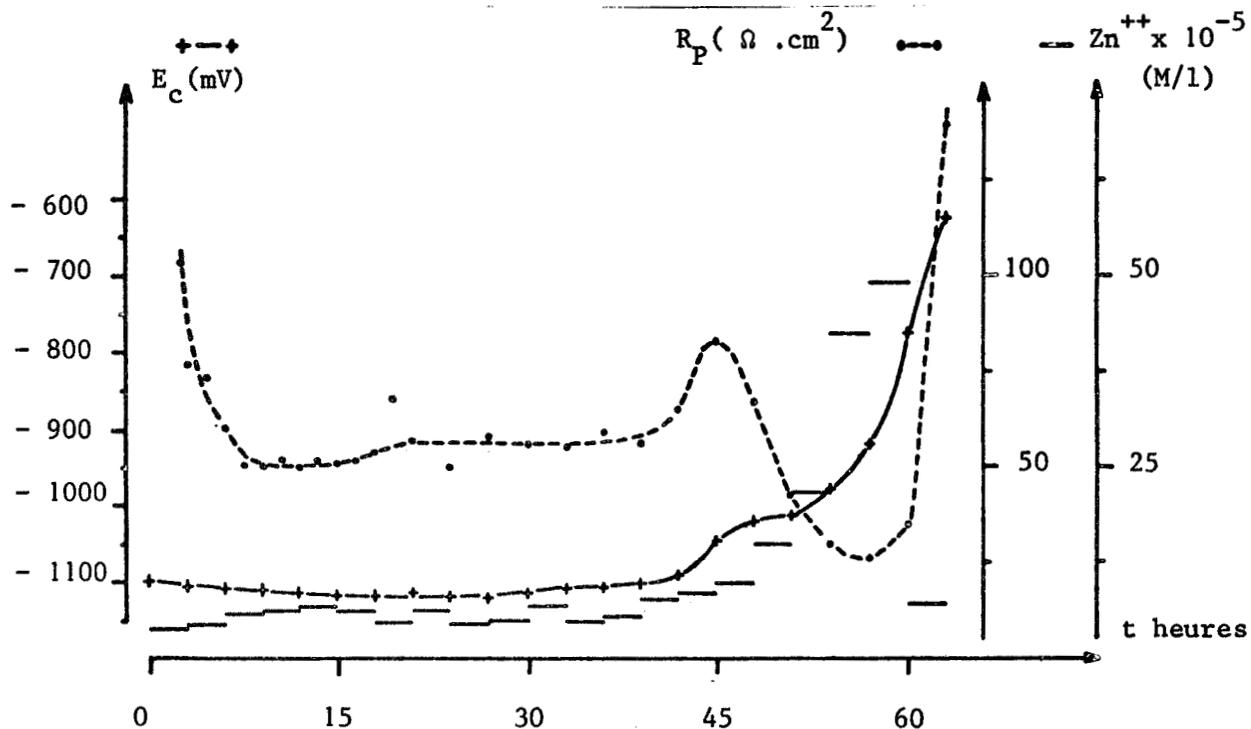


FIGURE 68

Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion, de la valeur de $R_p(0,01 \text{ Hz})$ et de la concentration de la solution en ions Zn^{++} : acier effervescent galvanisé en bain Z 7 ; milieu NaHCO_3 M/10 ajusté à pH 5,5 par addition de phtalate de potassium.

3.213 Confrontation avec les essais en milieu neutre

Dans une solution NaCl 3 % désaérée, les propriétés électrochimiques de la couche η obtenue sur l'acier effervescent sont identiques quelle que soit la nature du bain de galvanisation (83). Les courbes globales de polarisation, tracées dans le sens des potentiels croissants après 10 mn de maintien cathodique à -1500 mV/E.C.S. , sont pratiquement confondues (figure 69).

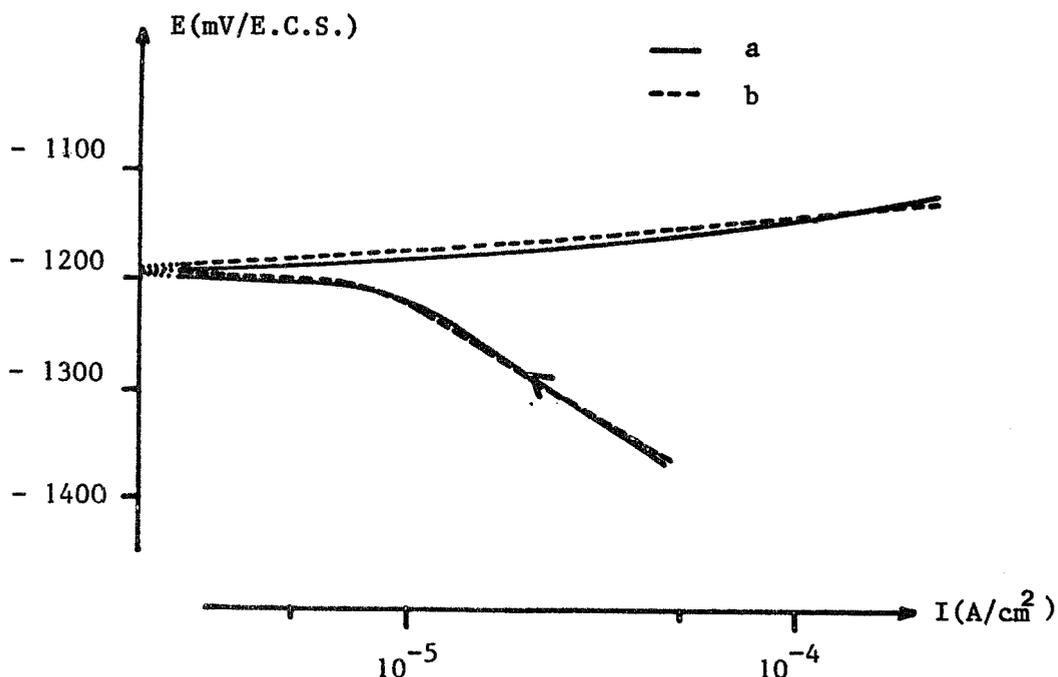


FIGURE 69 : Courbes globales de polarisation en milieu NaCl 3 % désaéré tracées dans le sens des potentiels croissants après 10 mn à - 1500 mV/E.C.S. : acier effervescent galvanisé dans les bains Z 7 (a) et Polygalva (b).

Le tableau VIII présente les diverses valeurs du courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) déterminé par extrapolation au potentiel de corrosion E_c de la droite de Tafel cathodique obtenue en milieu NaCl 3 % désaéré. Pour l'acier à 0,076 % Si galvanisé dans le bain Polygalva, le courant de corrosion apparent se révèle inférieur à celui du même acier traité avec le bain classique Z7.

Bain de galvanisation	Z 7	Polygalva
Acier effervescent (% si < 0,01)	8	7
Acier à 0,076 % Si	23	6
Acier à 0,224 % Si	4	8

TABLEAU VIII

Densités du courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en milieu NaCl 3 % désaéré déterminées à partir de la courbe de polarisation cathodique tracée dans le sens des potentiels croissants après 10 minutes à - 1500 mV/E.C.S.

L'assimilation du courant de corrosion au courant limite de diffusion des protons, après une heure d'immersion en milieu NaCl 3 % désaéré, conduit aussi à des valeurs de courant de corrosion du même ordre de grandeur (tableau IX), à l'exception de l'acier à 0,076 % Si.

Bain de galvanisation	Z7	Polygalva
Acier effervescent	17	19
Acier à 0,052 % Si	27	15
Acier à 0,076 % Si	*	24
Acier à 0,224 % Si	22	24

* non mesurable (figure 70)

TABLEAU IX

Détermination du courant limite de diffusion des protons ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sur la courbe cathodique tracée dans le sens des potentiels décroissants après 1h d'immersion en milieu NaCl 3 % désaéré.

La meilleure résistance apparente à la corrosion de cet acier, lorsqu'il est galvanisé dans le bain Polygalva, est illustrée par la position relativement basse dans l'échelle des courants de la courbe cathodique établie à tensions décroissantes depuis le potentiel de corrosion. On observe successivement deux courants limites de diffusion respectivement attribuables à la réduction des protons et des espèces oxydées du zinc, puis la réduction du solvant (figure 70). Dans le cas de la galvanisation en bain Z7, les courants cathodiques plus élevés peuvent traduire une vitesse de corrosion plus grande.

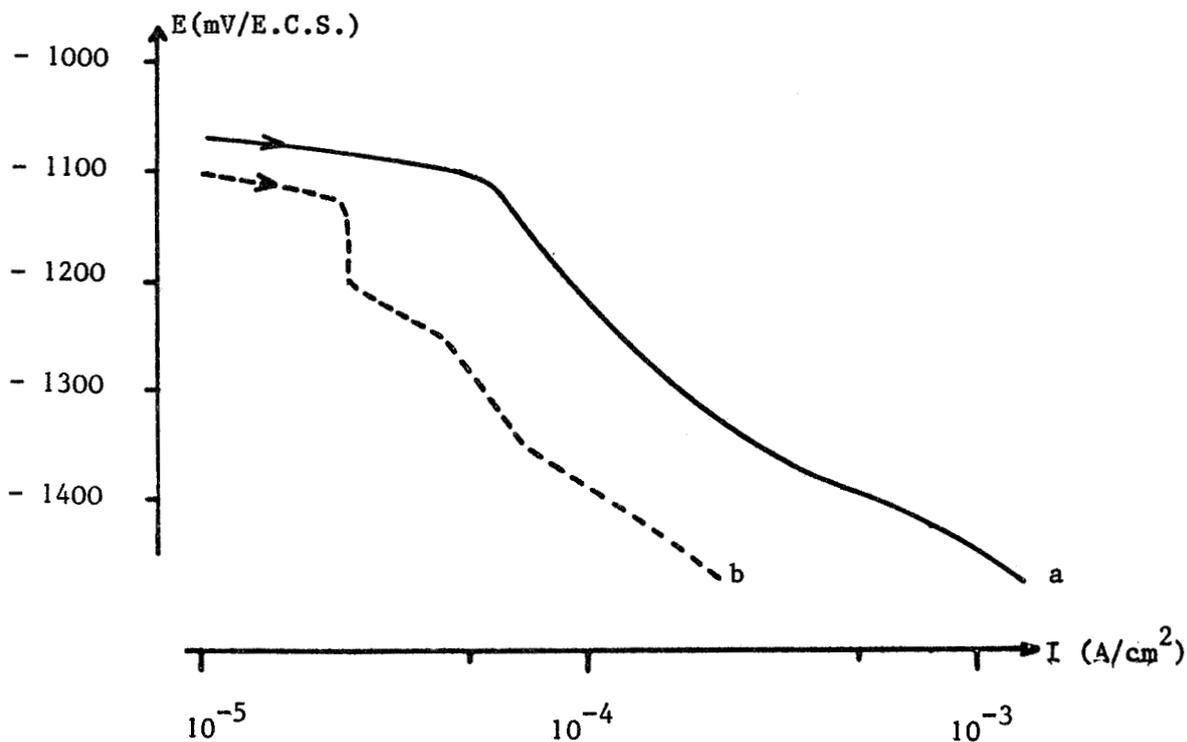


FIGURE 70

Courbes de polarisation cathodiques tracées dans le sens des potentiels décroissants après 1h d'immersion en milieu NaCl 3 % désaéré : acier à 0,076 % Si galvanisé en bain Z 7 (a) et Polygalva (b).

Afin de vérifier si cette différence de comportement, mise en évidence à partir de résultats électrochimiques qui sont tributaires des conditions particulières de l'interface métal - solution à un instant donné, étaient en accord avec les vitesses moyennes de corrosion, nous avons analysé la concentration des ions Zn^{++} en solution après diverses périodes de corrosion, la solution étant à chaque fois renouvelée pour éviter la précipitation des produits de corrosion (figure 71). Le potentiel de corrosion de la couche η du revêtement Polygalva de l'acier à 0,076 % Si apparaît nettement plus négatif que celui de la couche externe biphasée $\eta + \xi$ du revêtement Z7. Il semble que les essais

électrochimiques ne permettent pas, comme en milieu légèrement acide, une comparaison de la tenue moyenne à la corrosion qui est plus proche que ne le laissent supposer les résultats électrochimiques. Il faut en effet noter la variation importante des paramètres électrochimiques R_p et E_c en fonction du temps de corrosion, notamment pour le revêtement Polygalva. Outre les ségrégations structurales (couplage galvanique η / ξ) et chimiques, la surface vraie qui varie d'un échantillon à l'autre peut être à l'origine de la dispersion des résultats.

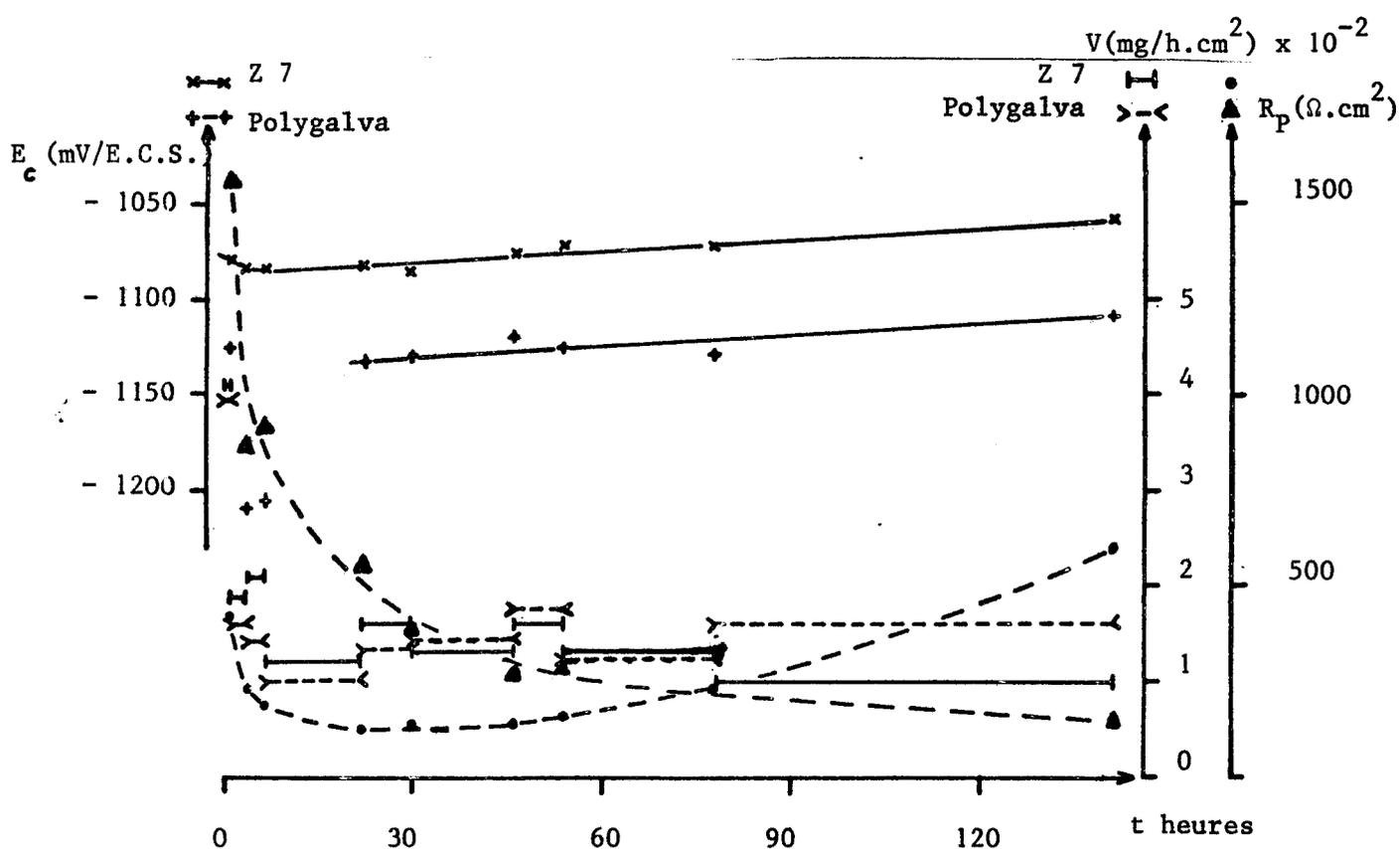


FIGURE 71

Evolution en fonction du temps de la résistance de polarisation (0,1 Hz), du potentiel de corrosion et de la vitesse de corrosion (mg/h.cm²) en milieu NaCl 3 % désaéré : acier à 0,076 % Si galvanisé en bains Z7 et Polygalva.

En milieu désaéré proche de la neutralité, l'obstacle majeur à une reproductibilité satisfaisante des courants de corrosion réside dans la variation du pH à l'interface consécutive à la polarisation. Il en découle souvent une mauvaise définition des particularités électrochimiques, droite de Tafel ou palier de diffusion cathodique (figure 72). De plus, le film protecteur préexistant est vraisemblablement responsable de l'anomalie observée au voisinage du potentiel de corrosion, au début de l'immersion.

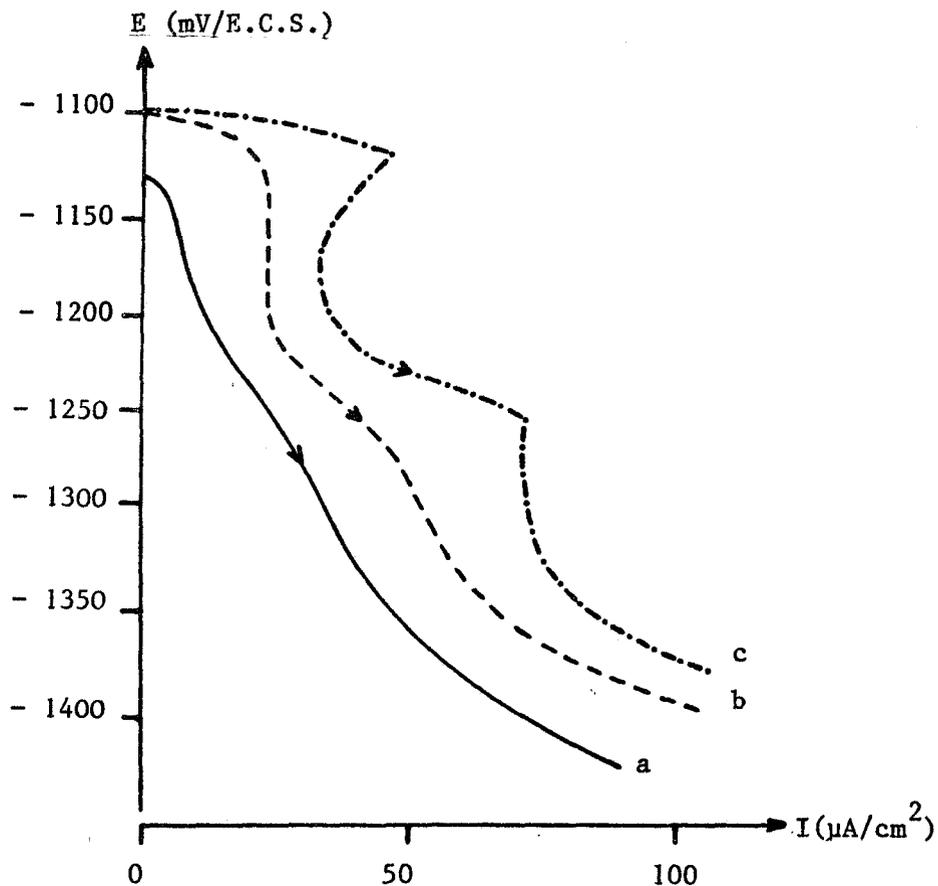


FIGURE 72

Divers aspects de la courbe de polarisation cathodique tracée en milieu NaCl 3 % désaéré.

a,b : acier à 0,076 % Si galvanisé en bain Polygalva - 1h d'immersion

c : acier à 0,224 % Si galvanisé en bain Polygalva - 1/4h d'immersion

3.22 JUSTIFICATION DE LA PORTEE LIMITEE DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES EN MILIEU ACIDE : CONFRONTATION AVEC LES RESULTATS DE CINQ ANNEES D'EXPOSITION ATMOSPHERIQUE

Les essais électrochimiques ont révélé une plus grande vitesse de corrosion du revêtement Polygalva dans un milieu acide qui s'écarte des conditions habituelles d'utilisation du zinc. Afin de démontrer la portée limitée, en matière de prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique, des essais électrochimiques réalisés en milieu acide, nous avons comparé les résultats des méthodes électrochimiques précédemment mises en oeuvre aux pertes de poids observées après cinq années d'exposition sur des sites naturels. A cet effet, les bains de galvanisation qui ont été utilisés diffèrent par leur degré de pureté ou l'introduction de divers éléments d'alliage.

3.221 Composition chimique des bains de galvanisation

Les essais électrochimiques et les expositions à l'atmosphère concernent les revêtements formés dans les bains de galvanisation dont l'analyse est donnée dans le tableau X.

Repère	Désignation	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al	Mg
1	Z9 (AFNOR)	0,0017	0,019	0,0005	0,0000	0,000	0,000	-
2	Z7 (AFNOR)	0,32	0,022	0,043	0,0015	0,0017	0,000	-
3	Z7 + 0,1 Al	0,32	0,028	0,041	0,0016	0,0015	0,11	-
4	Z9 + 0,1 Cu	0,0020	0,019	0,0006	0,10	0,000	0,000	-
5	Z9 + 0,5 Cu	0,0040	0,030	0,0008	0,54	0,001	0,000	-
6	Zinc 2e fusion	1,15	0,016	0,10	0,055	0,84	0,11	-
7	Polygalva	0,29	0,004	0,0002	0,0001	0,16	0,053	0,009

TABLEAU X

Analyse chimique (% pondéral) des bains de galvanisation

La figure 73 représente les microstructures obtenues par galvanisation d'un acier effervescent laminé à froid dans les conditions précisées dans le tableau XI.

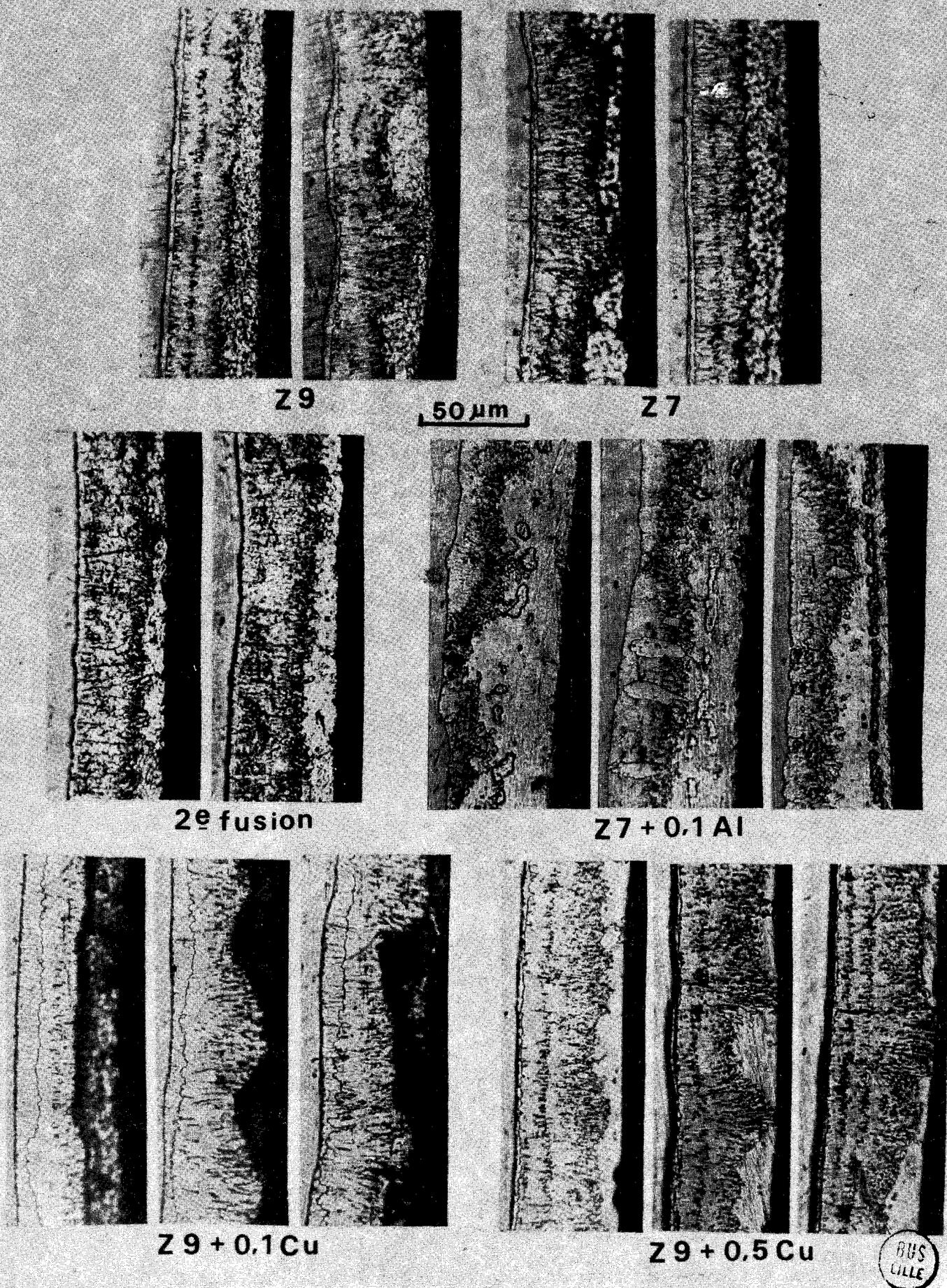


FIGURE 73

Microstructures des revêtements obtenus dans les divers bains de galvanisation sur un acier effervescent laminé à froid

Les conditions de galvanisation dans les bains de 1 à 6 (température, temps de séjour, vitesse de retrait) ont été adaptées de manière à produire des revêtements possédant à peu près la même épaisseur moyenne, calculée d'après les prises de poids après galvanisation (tableau XI)

Composition du bain	Z 9	Z 7	Z 7 + 0,1 Al	Z 9 + 0,1 Cu	Z 9 + 0,5 Cu	2e fusion
Température (°C)	450	450	440	450	450	450
Temps d'immersion (mn)	1	1	2	1	1	1'30
Vitesse d'immersion (m/s)	0,60	0,60	1,20	0,60	0,60	0,60
Epaisseur moyenne (µm)	42	45	41	41	44	43

TABLEAU XI

Conditions de galvanisation et épaisseur moyenne des revêtements

3.222 Exposition en atmosphère naturelle

Les plaquettes ont été exposées sur des sites naturels caractérisés par des atmosphères d'agressivité différente (tableau XII).

BRAINE	Ile de France	Climat rural
OSTENDE	Mer du Nord (Belgique)	Atmosphère marine
AUBY-LEZ-DOUAI	Nord de la France	Atmosphère fortement industrielle (métallurgie et chimie) à proximité d'un atelier de grillage de minerais sulfurés et de production d'acide sulfurique
LEVALLOIS-PERRET	Hauts de Seine	Atmosphère urbaine représentative de la région parisienne

TABLEAU XII

Sites d'exposition atmosphérique

La courbe d'évolution de la corrosion atmosphérique exprimée en terme de diminution d'épaisseur apparaît relativement linéaire (figure 74).

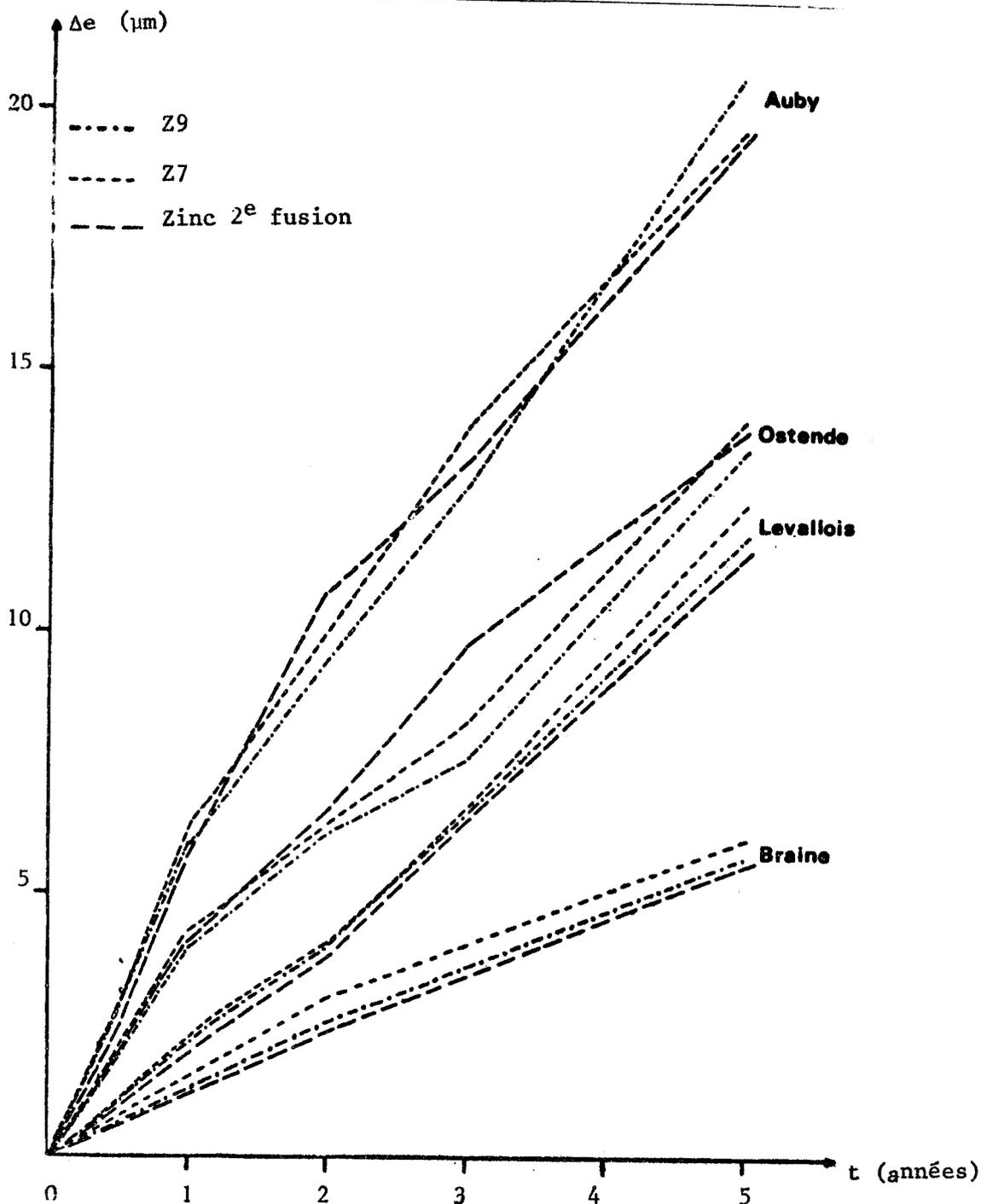


FIGURE 74

Evolution de la corrosion atmosphérique en fonction du temps d'exposition.

Après des durées variables d'exposition (tableau XIII), la perte de poids est évaluée après élimination des produits de corrosion adhérents par décapage dans l'acide chromique (84). Une fraction des éprouvettes a été réservée aux essais électrochimiques.

BRAINE	2 ans, 5 ans
OSTENDE	1 an, 2 ans, 3 ans, 5 ans
AUBY	6 mois, 1 an, 2 ans, 3 ans, 5 ans
LEVALLOIS	14 mois, 2 ans, 3 ans et 5 ans

TABLEAU XIII : Temps d'exposition avant prélèvement

La vitesse moyenne (microns par an) de la corrosion supposée uniforme a été déduite de la perte totale de poids observée après cinq années d'exposition sur châssis (tableau XIV). Pour un site donné, la vitesse de corrosion apparaît identique, quelle que soit la nature du bain de galvanisation.

Nature du bain de galvanisation	Lieu d'exposition	Vitesse moyenne de corrosion ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Z 9	AUBY	4,18
	OSTENDE	2,70
	LEVALLOIS	2,43
	BRAINE	1,15
Z 7	AUBY	3,99
	OSTENDE	2,84
	LEVALLOIS	2,56
	BRAINE	1,22
Z 7 + 0,1 Al	AUBY	4,03
	OSTENDE	2,82
	LEVALLOIS	2,33
	BRAINE	1,11
Z 9 + 0,1 Cu	AUBY	4,14
	OSTENDE	2,72
	LEVALLOIS	2,42
	BRAINE	1,15
Z 9 + 0,5 Cu	AUBY	4,22
	OSTENDE	2,85
	LEVALLOIS	2,50
	BRAINE	1,26
Zinc 2e fusion	AUBY	3,93
	OSTENDE	2,81
	LEVALLOIS	2,37
	BRAINE	1,14

TABLEAU XIV : Résultats de 5 années d'exposition en atmosphères naturelles

3.223 Essais électrochimiques

Dans un milieu favorisant la solubilité des produits de corrosion du zinc, le temps global de dissolution d'un revêtement est fonction de la réactivité, de l'homogénéité et de l'épaisseur relative des différentes couches de galvanisation. La figure 75 représente l'évolution en fonction du temps du potentiel de dissolution dans une solution aérée de phtalate de potassium de pH 5,5. La réaction cathodique prépondérante est la réduction de l'oxygène dissous qui est contrôlée par un processus de diffusion (77, b). Ce milieu est suffisamment acide pour empêcher la précipitation des produits de corrosion dont l'accumulation à l'interface est contrariée par l'agitation magnétique modérée. Selon la nature du bain de galvanisation, le comportement électrochimique présente des différences appréciables qui sont attribuables d'une part, aux aspects divers des coupes métallographiques et d'autre part, aux variations ponctuelles de la composition chimique du revêtement.

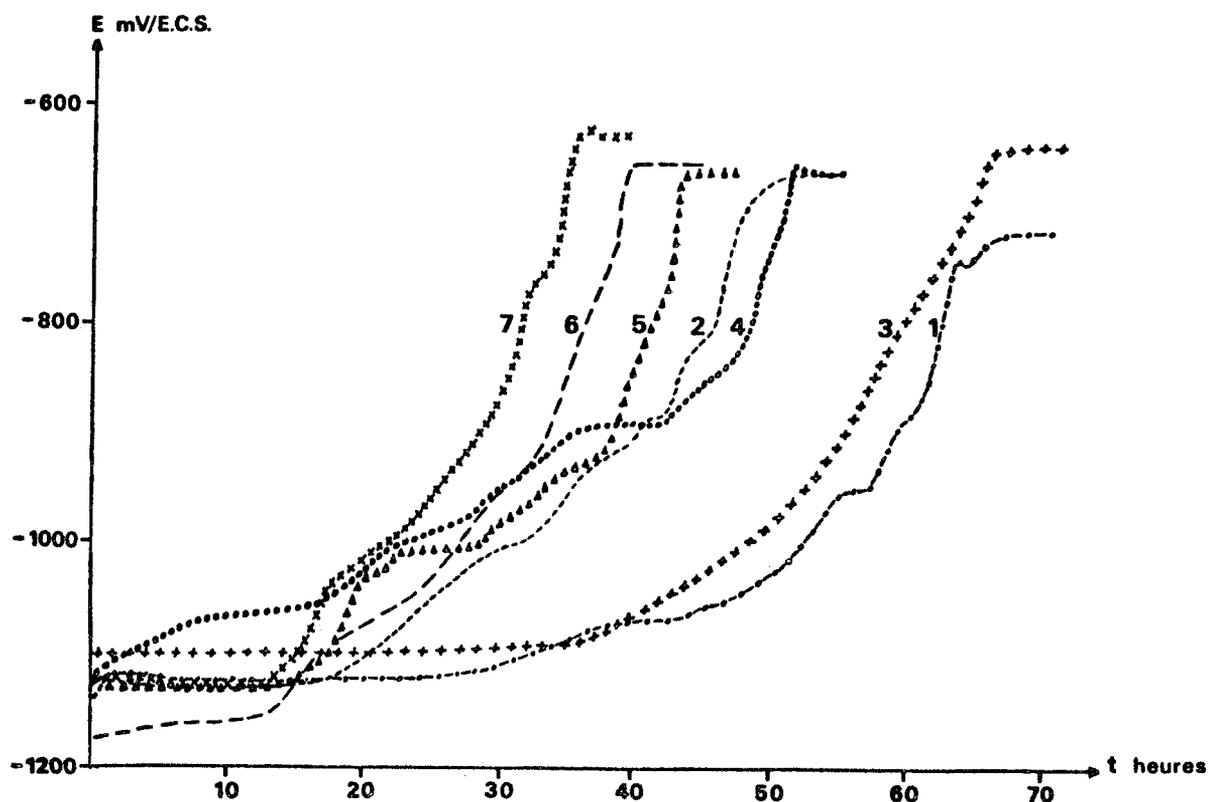


FIGURE 75

Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps d'immersion en milieu phtalate de potassium aéré (pH = 5,5)

1. Z9 - 2. Z7 - 3. Z7 + 0,1 Al - 4. Z9 + 0,1 Cu - 5. Z9 + 0,5 Cu
6. Zinc 2e fusion - 7. Polygalva

Par rapport à la microstructure stratifiée classique (succession à partir de l'acier des phases gamma, delta δ_1 , dzéta et êta), deux anomalies principales sont observées :

- excroissances locales de la phase ξ au détriment de la phase η avec possibilités d'affleurement (Z 9, Z 9 + 0,1 Cu, Z 9 + 0,5 Cu).

- ilôts de phase ξ dispersés dans la phase η (Z 7 + 0,1 Al)

Au vu de ces microstructures, il est par ailleurs confirmé que l'aluminium joue un rôle d'inhibiteur de la croissance des composés intermétalliques δ_1 et ξ .

Les éléments d'alliage - Al, Sn, Cu notamment - se concentrent dans les zones de transition η / ξ , ξ / δ_1 et de manière plus erratique dans un mince film superficiel (74)(83)(85).

Le potentiel et la vitesse instantanée de corrosion sont influencées par les hétérogénéités chimiques et structurales. Dans le cas où deux phases différentes (η et ξ par exemple) sont en contact avec l'électrolyte, le couplage galvanique se traduit par la corrosion préférentielle de la phase la moins noble (η). Au cours de la dissolution du revêtement, un enrichissement superficiel en éléments d'alliage moins solubles que le zinc est en outre susceptible de modifier la vitesse de corrosion. Ainsi l'examen du tableau XV montre que les caractéristiques électrochimiques apparentes de la phase externe η évoluent de façon significative en fonction du temps dans une solution aérée de phtalate de potassium de pH 5,5.

Echantillon	Ec (mV/E/C/S/)			Rp 0,01 Hz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			ΔP (mg/h. cm^2)
	1h	4h	7h	1h	4h	7h	
Z 9	-1115	-1120	-1115	106	126	118	0,20
Z 7	-1080	-1085	-1087	162	75	59	0,40
0,1 Al	-1119	-1115	-1115	94	76	67	0,41
0,1 Cu	-1098	-1089	-1082	73	50	46	0,58
0,5 Cu	-1112	-1113	-1110	85	55	49	0,49
2e fusion	-1141	-1124	-1123	58	61	43	0,56
Polygalva	-1130	-1117	-1119	89	59	44	0,48

TABLEAU XV

Evolution en fonction du temps d'immersion, en milieu phtalate aéré de pH 5,5, du potentiel de corrosion Ec, de la résistance de polarisation Rp et de la vitesse de dissolution ΔP évaluée sur 7 heures.

Dans ces conditions expérimentales, la résistance à la corrosion du revêtement obtenu dans le bain le plus pur (Z 9) s'avère la meilleure que l'on considère :

. les pertes de poids moyennes exprimées à partir de la concentration de la solution en ions Zn^{2+} dosés par polarographie impulsionnelle après 7 h d'immersion . ou les valeurs respectives de résistance de polarisation bien que celles - ci n'aient pas subi la correction de chute ohmique.

Lorsque la caractérisation du comportement électrochimique des différentes couches de galvanisation est opérée dans un milieu désaéré nettement plus acide, la réaction de corrosion n'est plus contrôlée par le processus de diffusion de l'oxygène à la surface du revêtement, ce qui minimise l'effet des piles locales, mais par le processus activé de la réduction des protons. De plus, la solubilité des éléments d'alliage autres que le zinc se trouve vraisemblablement augmentée de façon non négligeable. Il s'en suit que l'allure des courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps est modifiée (figure 76). En particulier, le temps global de dissolution d'un revêtement du type Z 9, qui présente des affleurements de phase ξ , se révèle alors inférieur à celui des nuances Z 7 et Z 7 + 0,1 Al.

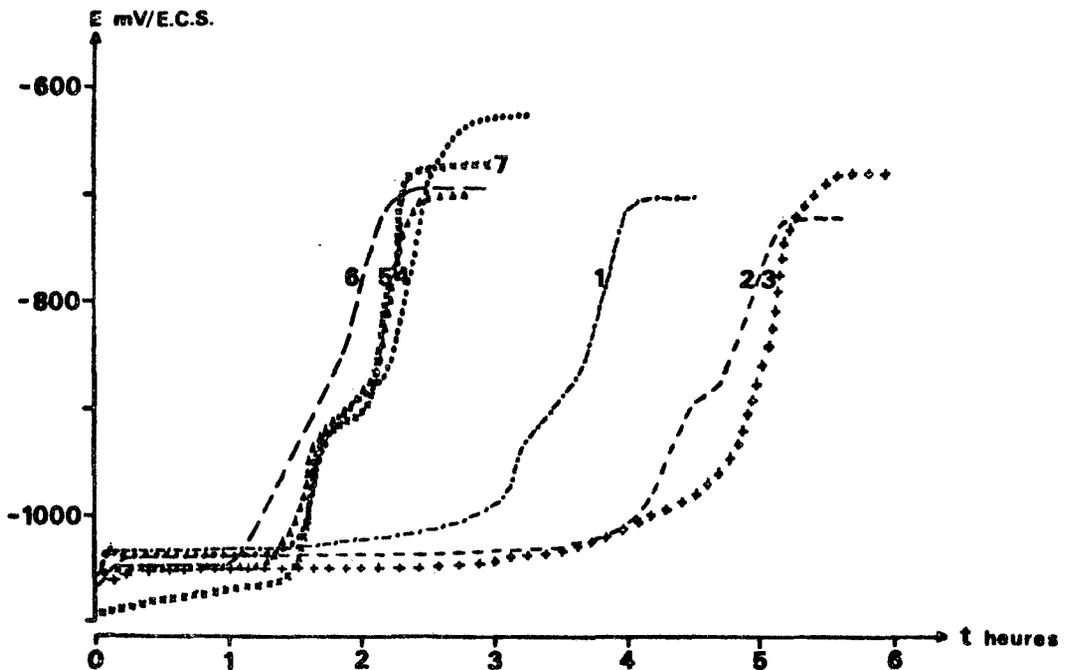


FIGURE 76

Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps d'immersion en milieu désaéré H_2SO_4 N/10, NaCl 3 %, $ZnSO_4$ M/10

1. Z 9 - 2. Z 7 - 3. Z 7 + 0,1 Al - 4. Z 9 + 0,1 Cu - 5. Z 9 + 0,5 Cu
6. Zinc 2e fusion - 7. Polygalva

Dans les milieux d'acidité extrême étudiés, l'importance du phénomène de corrosion galvanique a aussi été mis en évidence par comparaison de la réactivité de deux revêtements formés par galvanisation dans le bain de zinc Z 7.

- l'un sur un acier contenant 0,076 % de silicium (figure 22)
- l'autre sur un acier effervescent exempt de silicium (figure 21)

Le premier se distingue par l'absence de couche η continue, un agrégat des phases η et ξ occupant la majeure partie du revêtement. En dépit d'une épaisseur moyenne plus grande, sa dissolution totale est plus rapide en milieu acide, même à pH 5,5 (figure 77) .

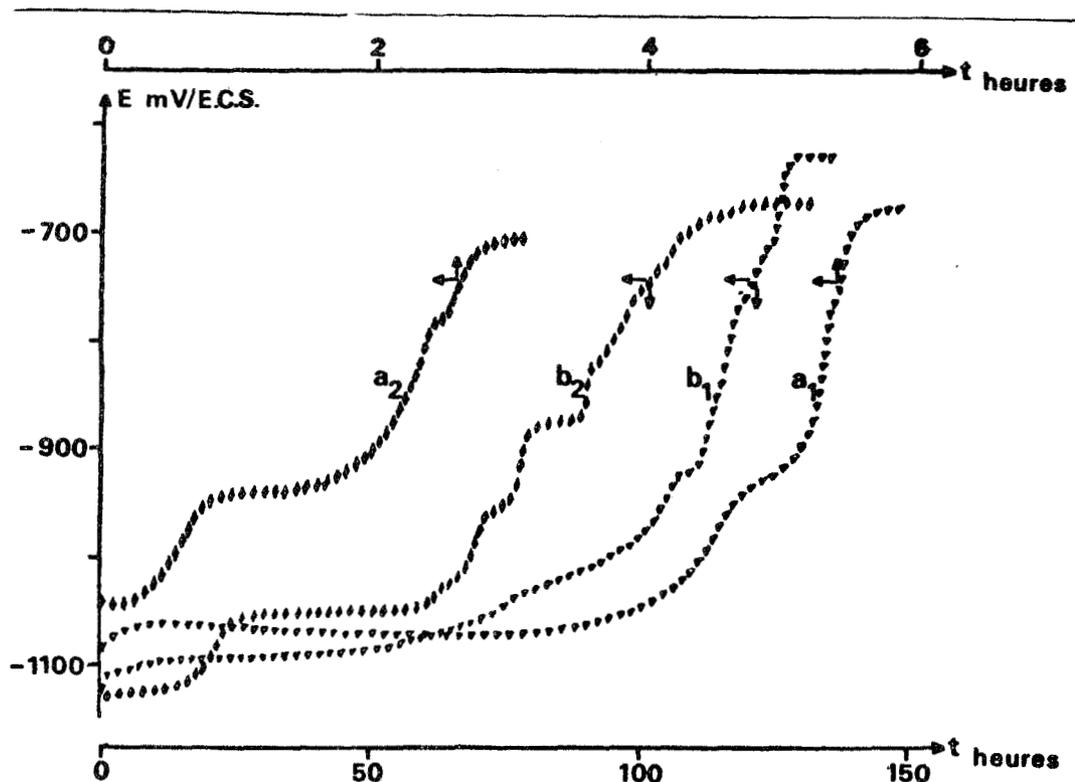


FIGURE 77

Evolution en fonction du temps du potentiel de dissolution des revêtements obtenus en bain Z7 sur un acier effervescent (1) et sur un acier à 0,076 % Si (2)

- a. Milieu désaéré H_2SO_4 N/10, NaCl 3 %, $ZnSO_4$ M/10
- b. Milieu phtalate de potassium aéré de pH 5,5.

Par rapport à l'étude comparative préalable des revêtements Z 7 et Polygalva, les considérations ci - dessus confirment :

. que la cinétique de dissolution du revêtement est considérablement affectée par la nature des réactions qui gouvernent la corrosion

. que l'évolution en fonction du temps d'immersion de la vitesse de dissolution rend délicate toute tentative de prévision de la tenue à la corrosion atmosphérique.

Dans le cas du revêtement Z 9 + 0,5 Cu, la vitesse de corrosion exprimée en terme de perte de poids (mg/h.cm^2) augmente avec le temps d'immersion (figure 78). L'évolution de l'inverse de la résistance de polarisation présente une certaine corrélation avec les pertes de poids. La mise à nu de la couche ξ se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion. Un volume de 100 cm^3 est prélevé toutes les deux heures à des fins d'analyse et un volume identique de solution de départ est immédiatement rajouté. Le renouvellement total du milieu est effectué toutes les huit heures.

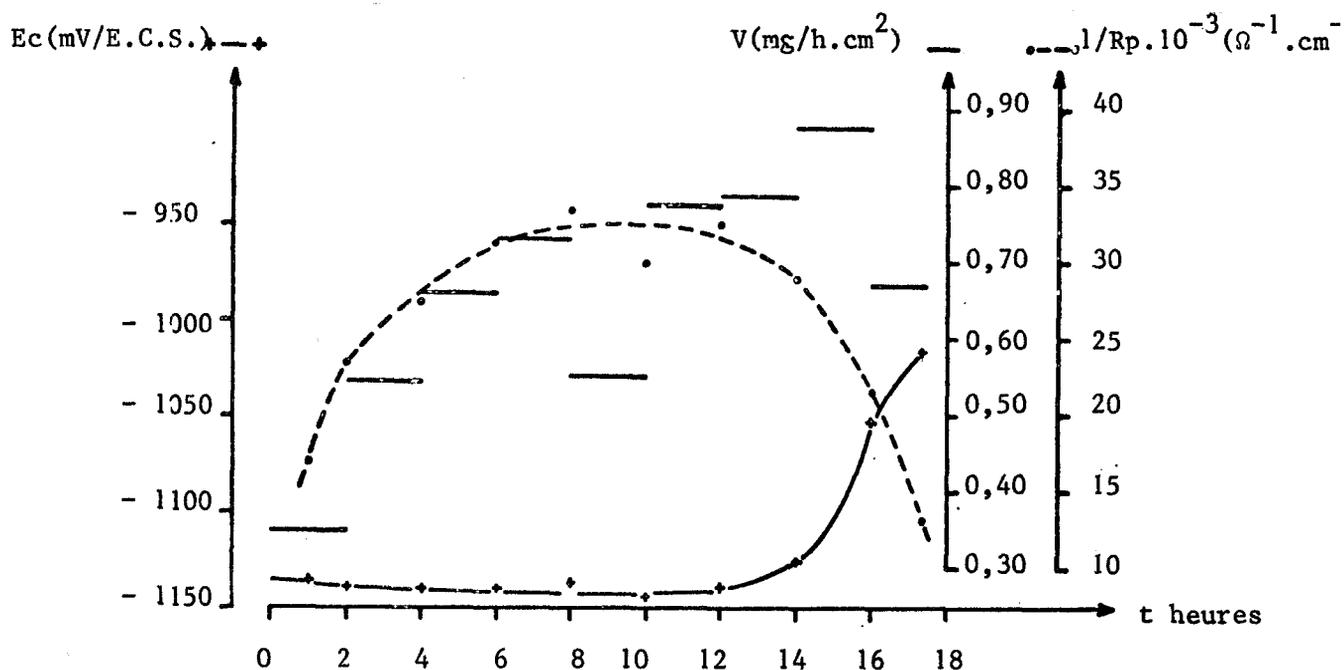


FIGURE 78

Evolution en fonction du temps du potentiel de corrosion, de l'inverse de la résistance de polarisation (0,01 Hz) et de la vitesse de corrosion (mg/h.cm^2) en milieu phthalate de potassium aéré de pH : 5,5 : acier effervescent galvanisé en bain Z9 + 0,5 Cu.

3.224 Proposition de milieux électrolytiques mieux adaptés à la prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique

L'importance des phénomènes de couplage galvanique doit diminuer, voire s'annuler, lorsque les conditions de formation de produits de corrosion insolubles sont réunies. En effet, il faut remarquer qu'après cinq années d'exposition sur un site donné, les vitesses moyennes de corrosion atmosphérique sont sensiblement identiques quelle que soit la composition du bain de galvanisation (tableau XIV).

Dans une solution de NaCl 3 % désaérée tamponnée à pH 9,1 par addition de borate de sodium, les échantillons galvanisés dans le bain Polygalva présentent, indépendamment de la teneur en silicium, un phénomène de passivation plus accentuée (figure 79). En corrosion libre, le potentiel de dissolution s'anoblit par suite de la précipitation des produits de corrosion. La densité de courant correspondant au sommet du pic d'activité (courant critique de passivation) n'est donc plus mesurable.

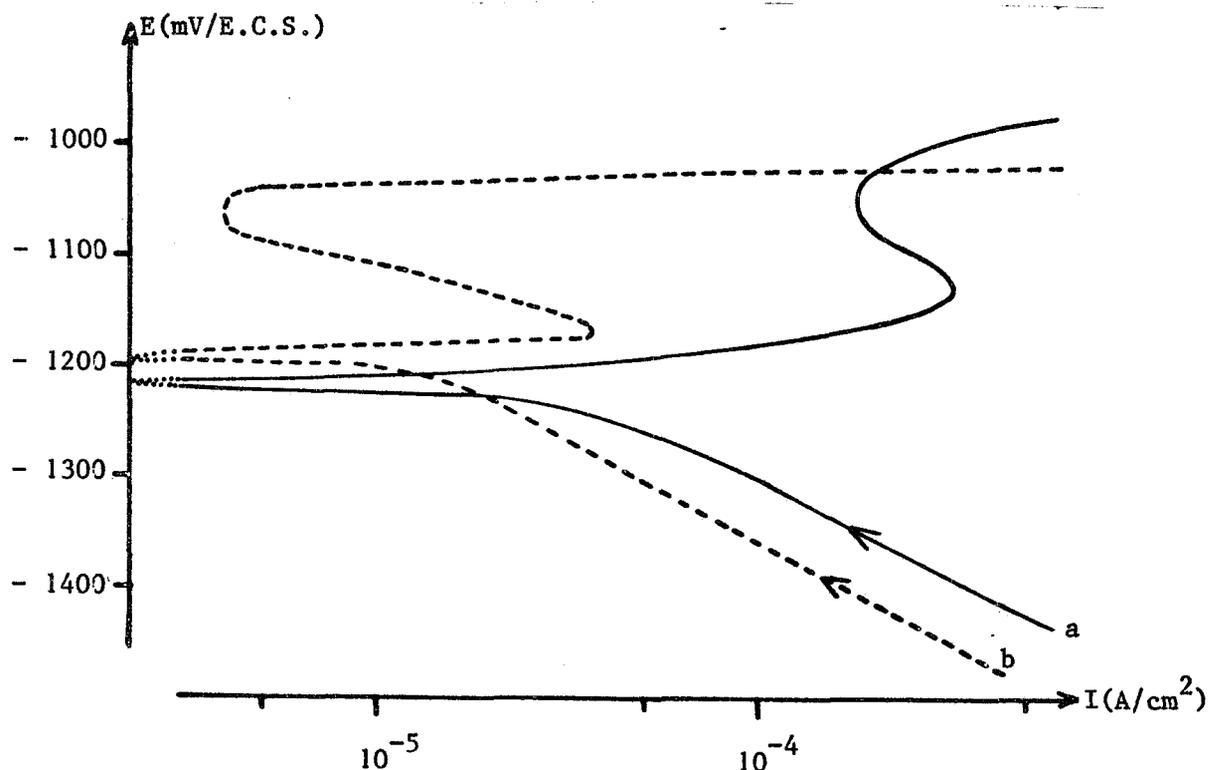


FIGURE 79

Courbes globales de polarisation en milieu NaCl 3 % désaéré additionné de borate de sodium (pH \approx 9,1) tracées dans le sens des potentiels croissants après 10 mn de maintien à - 1500 mV/E.C.S. : acier à 0,076 % Si galvanisé dans les bains Z7 (a) et Polygalva (b)

Afin de ne pas dénaturer le mode de résistance à la corrosion de l'acier galvanisé par emploi d'un milieu favorisant la solubilité des produits de corrosion, nous avons choisi comme électrolytes les solutions désaérées :

- . NaHCO_3 0,1 M tamponnée à pH 8,8 par addition de borax M/100
- . Na_2CO_3 0,1 M (pH \approx 11,2)

Deux transitions active - passive sont mises en évidence. La plus proche du potentiel de corrosion n'est pas utilisable en vue d'une étude comparative. La seconde, qui se situe à des potentiels plus nobles est suffisamment bien définie en l'absence de chlorures.

3.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DANS LES MILIEUX JUGES PLUS ADAPTES
A LA PREVISION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION ATMOSPHERIQUE

3.31 REVETEMENTS AYANT SUBI DES EXPOSITIONS EN ATMOSPHERE NATURELLE

Les courbes de polarisation sont tracées après une activation cathodique modérée (1/4h) respectivement aux potentiels de - 1225 mV (milieu NaHCO_3) et - 1350 mV/E.C.S. (milieu Na_2CO_3).

La valeur de la densité du courant critique de passivation traduit l'aptitude à la passivation, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité de formation d'un film protecteur.

En milieu NaHCO_3 M/10 désaéré (pH 8,8) et à l'état brut de galvanisation, les valeurs du courant critique de passivation des revêtements correspondant aux bains dont la composition est mentionnée dans le tableau X apparaissent sensiblement égales compte - tenu de la dispersion inhérente à la détermination de ce paramètre électrochimique (figure 80).

Il s'avère exister une corrélation entre l'aptitude à la passivation caractérisée par le courant critique de passivation et la résistance à la corrosion exprimée en terme de diminution d'épaisseur après cinq années d'exposition à l'atmosphère. En effet, pour un site donné, les vitesses de corrosion atmosphérique sont très voisines quelle que soit la nature du bain de galvanisation (tableau XIV). L'aptitude à la passivation se révèle donc être un critère représentatif du phénomène de corrosion atmosphérique où la dissolution à l'état actif est inhibée par la précipitation de carbonate basique de zinc. Les valeurs similaires du courant critique de passivation des divers revêtements en milieu Na_2CO_3 M/10 désaéré (figure 81) confirment la possibilité de prévoir le comportement à la corrosion atmosphérique à partir de l'aptitude à la passivation dans un milieu susceptible de favoriser la formation d'hydroxycarbonate de zinc à la surface de l'électrode.

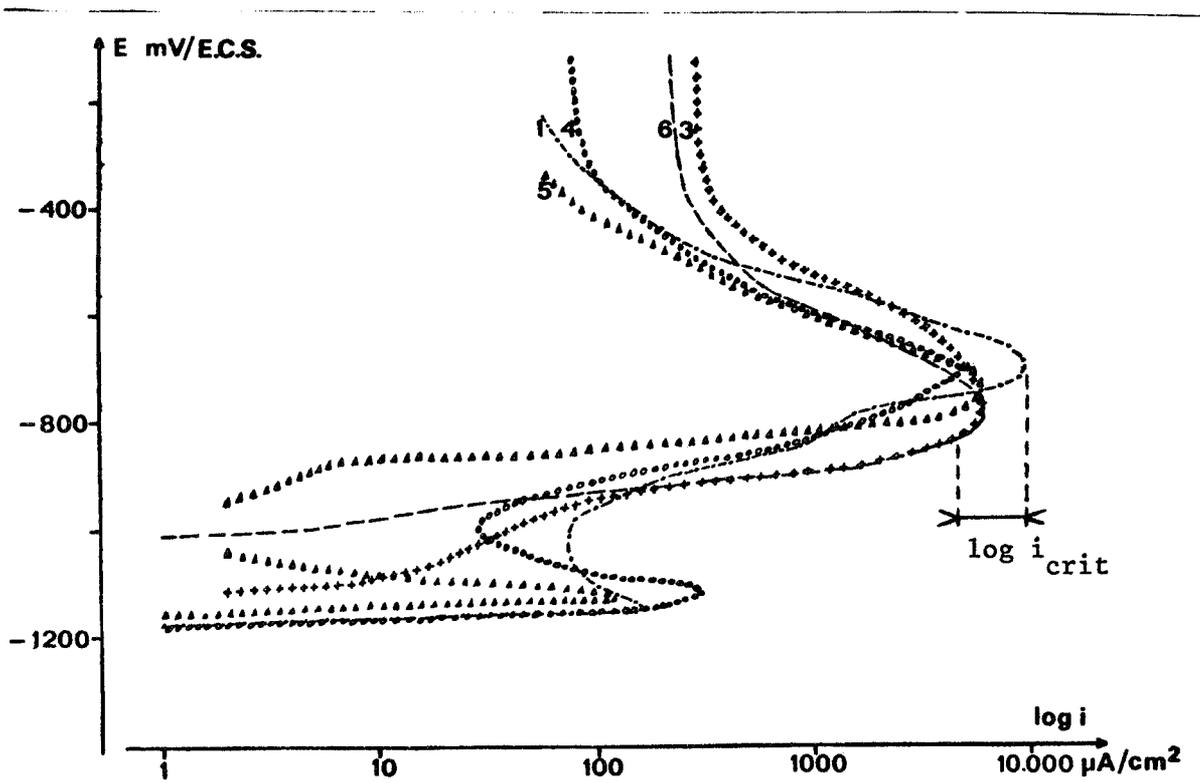


FIGURE 80 : Courbes de polarisation anodiques en milieu NaHCO_3 0,1 M désaéré (pH 8,8). Etat de surface de la couche η : brut de galvanisation.
 1. Z9 - 3. Z7 + 0,1 Al - 4. Z9 + 0,1 Cu - 5. Z9 + 0,5 Cu
 6. Zinc 2e fusion.

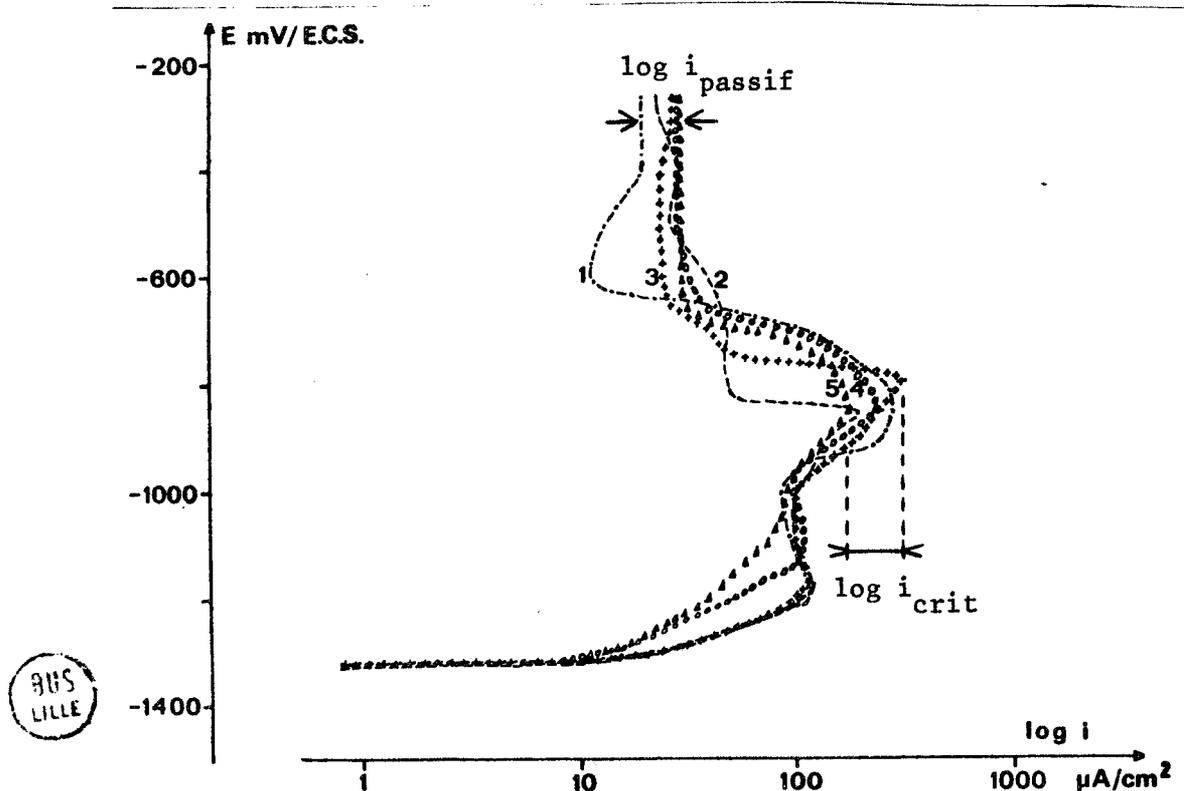


FIGURE 81 : Courbes de polarisation anodiques en milieu Na_2CO_3 0,1 M désaéré (pH \sim 11,2). Etat de surface de la couche externe η : polissage sur papier abrasif 600.
 1. Z9 - 2. Z7 - 3. Z7 + 0,1 Al - 4. Z9 + 0,1 Cu - 5. Z9 + 0,5 Cu

A l'état brut de galvanisation, les caractéristiques de la courbe de polarisation dans le domaine actif peuvent varier d'une nuance de bain à l'autre. Cependant, en solution Na_2CO_3 0,1 M, les courants de dissolution à l'état passif sont malgré tout du même ordre de grandeur (figure 82). La valeur du courant passif constitue le critère d'appréciation de la qualité protectrice d'un film superficiel. Bien que sans relation directe avec le phénomène de corrosion atmosphérique où le zinc se corrode lentement à l'état actif, ce paramètre électrochimique est néanmoins utilisable en tant que mesure supplémentaire de la réactivité des revêtements. La valeur élevée du courant passif indique d'ailleurs une relative porosité du film protecteur qui présente de ce fait une certaine analogie avec la couche protectrice naturelle. Les différences de comportement anodique avant l'établissement de la passivité disparaissent si l'on effectue un polissage contrôlé de la couche η (figure 81). La dissolution partielle de la couche η en milieu légèrement acide est mieux maîtrisée, et, en ce sens, préférable, pour éliminer le film protecteur préexistant avant le tracé de la courbe de polarisation. En milieu NaHCO_3 , cette activation préalable conduit aussi à une meilleure concordance des courbes dans le domaine actif mais les valeurs du courant critique de passivation ne sont pas modifiées par cette procédure.

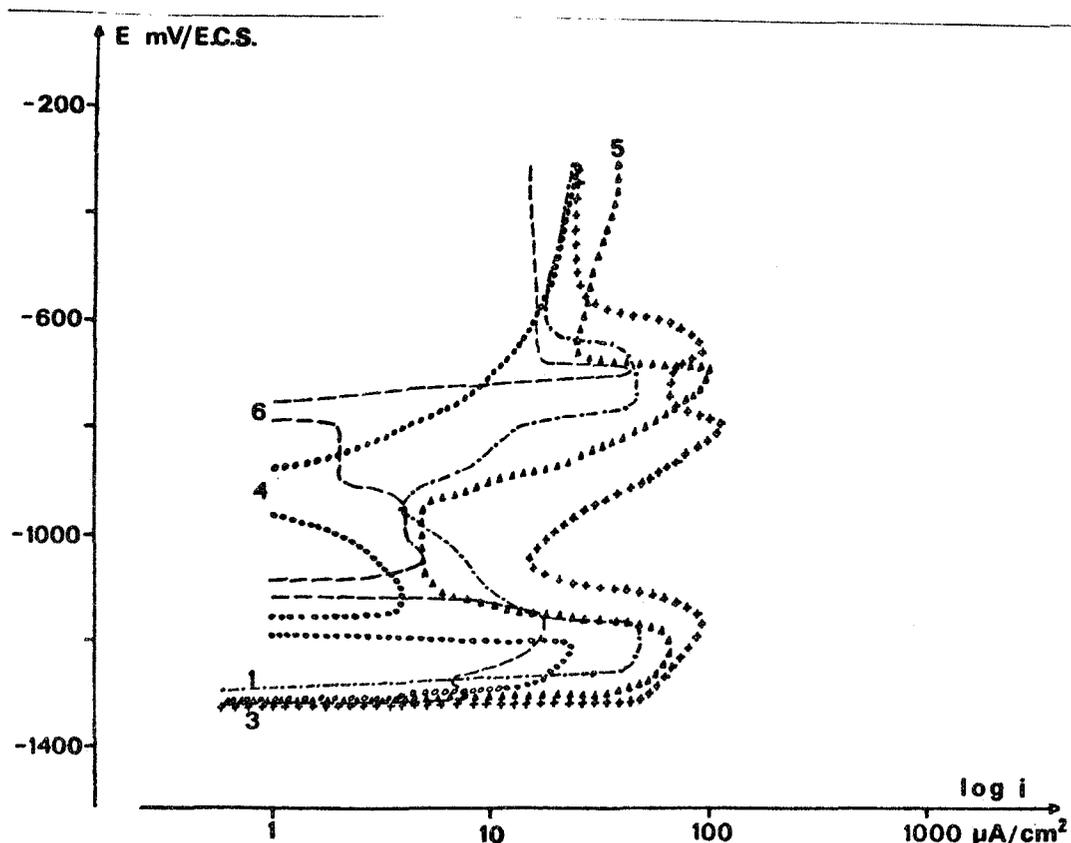


FIGURE 82

Courbes de polarisation anodiques en milieu Na_2CO_3 0,1 M désaéré (pH \sim 11,2). Etat de surface de la couche externe η : brut de galvanisation

1. Z9 - 3. Z7 + 0,1 Al - 4. Z9 + 0,1 Cu - 5. Z9 + 0,5 Cu - 6. Zinc 2e fusion

3.32 REVETEMENT POLYGALVA

Pour comparer la résistance à la corrosion atmosphérique du revêtement Polygalva à celle du revêtement normal, nous avons procédé au tracé respectif des courbes de polarisation dans les milieux Na_2CO_3 et NaHCO_3 (figure 83). La similitude des valeurs obtenues pour les paramètres électrochimiques, courant critique de passivation et courant de dissolution à l'état passif est en accord avec les premiers résultats d'exposition atmosphérique. En effet, dans un site à atmosphère industrielle, la vitesse de corrosion du revêtement Polygalva s'est révélée identique à celle d'un revêtement formé dans un bain de zinc classique : 3,2 microns/an.

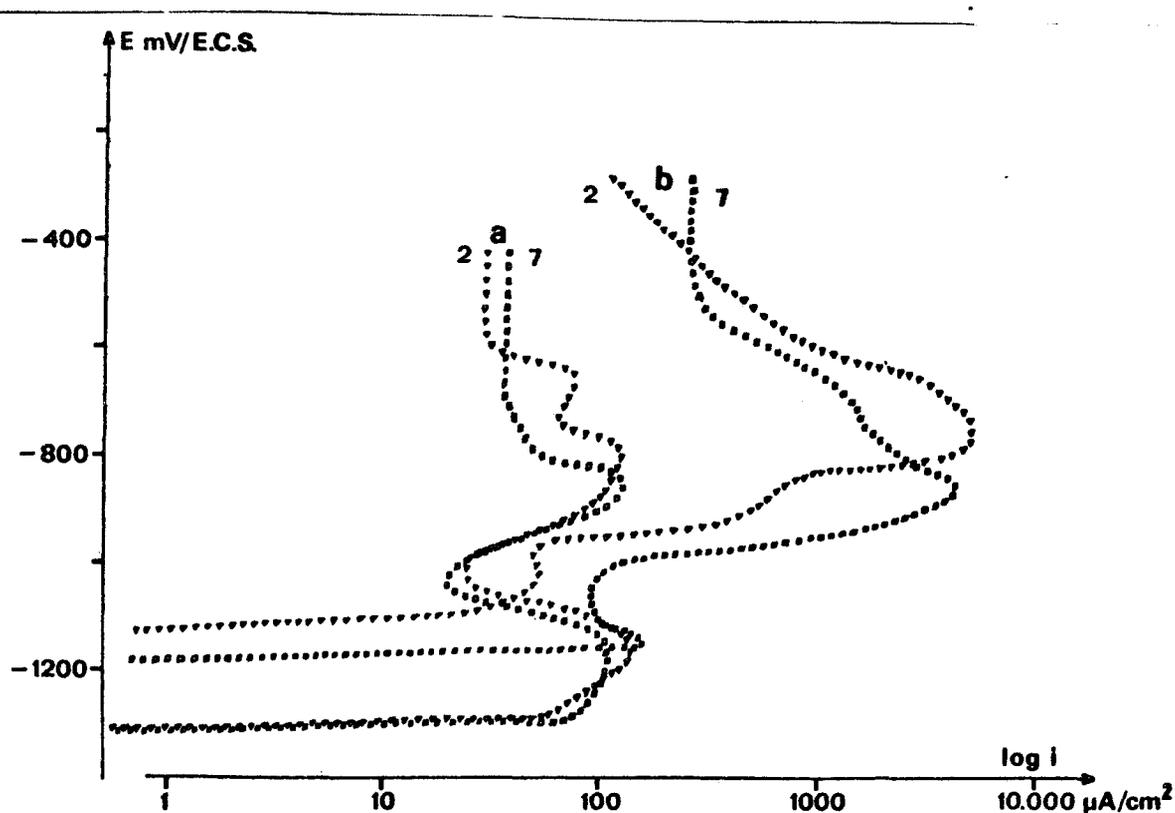


FIGURE 83

Courbes de polarisation anodiques d'un revêtement Polygalva (7) et d'un revêtement Z7 (2)

- a. Solution Na_2CO_3 0,1 M désaéré (pH \sim 11,2)
- b. Solution NaHCO_3 0,1 M désaéré (pH 8,8)

Etat brut de galvanisation

Les résultats précédents concernant uniquement le comportement électrochimique de la phase externe η , nous avons ensuite examiné les caractéristiques électrochimiques des phases sous-jacentes ξ et δ_1 mises à nu par dissolution sélective, à pH 5,5, des revêtements classique et Polygalva. En milieu NaHCO_3 , l'aptitude à la passivation des phases ξ et δ_1 apparaît identique pour les deux types de revêtement (figure 84).

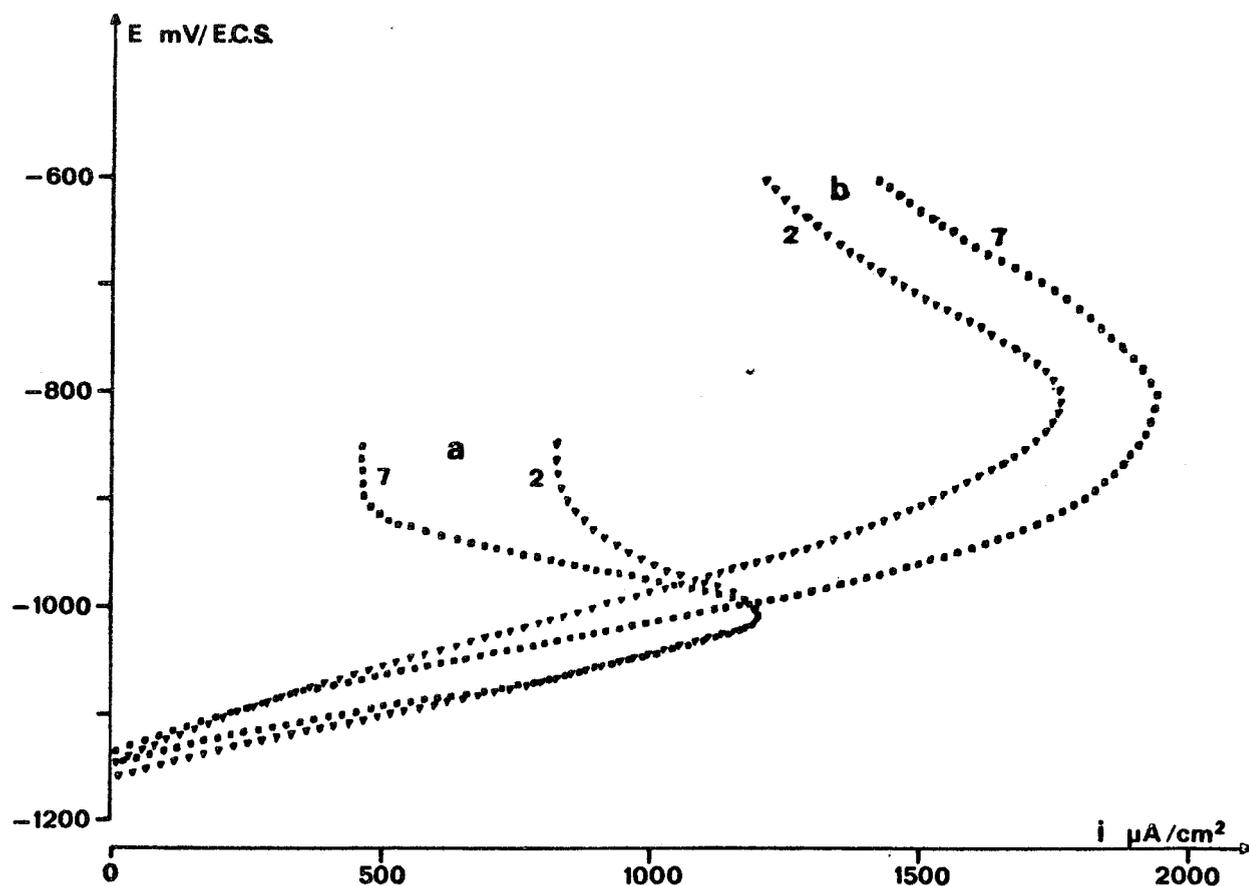


FIGURE 84

Courbes de polarisation anodiques en milieu NaHCO_3 0,1 M désaéré (pH 8,8) des couches ξ (a) et δ_1 (b) des revêtements Z7 (2) et Polygalva (7).

D'après K. YOSHIDA, l'acier galvanisé à chaud ou électrozingué possède une moins bonne résistance à la corrosion par comparaison à l'acier ayant subi un traitement de shérardisation ou de "galvannealing" (86). Le zinc contenu dans le composé Fe - Zn formé selon ces deux procédés se dissout préférentiellement, ce qui provoque un enrichissement superficiel en fer dont les produits de corrosion ralentissent la dissolution du zinc des couches sous - jacentes (65). Par rapport à celle relative à la phase η , les valeurs plus faibles du courant critique de passivation des phases ξ et δ_1 sont à rapprocher de la meilleure résistance à la corrosion des revêtements issus de la mise en oeuvre des techniques de shérardisation et de "galvannealing". Cette plus grande aptitude à la passivation des phases ξ et δ_1 dans nos conditions électrolytiques constitue un résultat expérimental en faveur des milieux d'étude que nous préconisons.

Il faut enfin préciser que tous les écarts observés sur les valeurs des paramètres électrochimiques se situent dans le domaine de reproductibilité des mesures pour un revêtement donné alors que les différences entre les mesures effectuées en milieu légèrement acide correspondent à des variations effectives de la vitesse de corrosion.

3.33 DISCUSSION

Les considérations précédentes montrent qu'il existe une relation entre le comportement à l'atmosphère et l'aptitude à la passivation dans un milieu hydrogénocarbonaté. La résistance à la corrosion atmosphérique ne dépend pas de la pureté du bain de galvanisation, ni de l'addition à ce bain de faibles teneurs en éléments d'alliage. Il en est de même de la transition active - passive observée vers - 650 mV/E.C.S. (tableau XVI)

Bain	Z 7	Zinc 2e fusion	Zn + 0,5 cu	Zn + 0,1 Al
i_{crit} (mA/cm ²)	2,8	2,7	3,2	3,2

TABLEAU XVI

Valeur du courant critique de passivation en milieu NaHCO₃ M/10 + Borax M/100 désaéré par barbotage d'azote : tracé de la courbe de polarisation après 7h de dissolution partielle de la couche η en milieu phtalate aéré de pH 5,5

La méthode préconisée, qui s'inspire d'une étude antérieure des caractéristiques de la courbe de polarisation anodique de l'acier phosphaté en vue d'un meilleur contrôle de la qualité de ce type de revêtement (87), présente l'avantage de s'intéresser au seul processus anodique et non à un processus cathodique, dont la cinétique est très influencée par l'état de surface (rugosité) et la mauvaise reproductibilité des conditions expérimentales. La dispersion observée sur les valeurs de courant critique est propre à la détermination d'un tel paramètre électrochimique. Les courants anodiques mis en jeu pendant l'essai sont relativement importants. La réactivité, dont l'inhibition est provoquée par la précipitation des produits de la dissolution d'une épaisseur non négligeable du revêtement, est donc moins influencée par une particularité microstructurale locale du revêtement. L'inconvénient réside dans la mesure d'une caractéristique électrochimique à un potentiel anodique très éloigné du potentiel de corrosion du revêtement galvanisé. Cependant, dans maints travaux antérieurs, il a été montré que, à quelques exceptions près (88), l'aptitude à la passivation d'un matériau métallique est souvent étroitement liée à la vitesse de corrosion à l'état actif.

L'emploi de la comparaison des valeurs de densité de courant critique, à des fins de contrôle ou de développement de revêtements galvanisés de résistance à la corrosion améliorée, est limitée aux revêtements à base de zinc. Si l'élément majeur n'est plus le zinc, les propriétés électrochimiques dans les divers électrolytes mentionnés dans cette étude peuvent se trouver considérablement modifiées. Ainsi la figure 85 indique que le revêtement Al 55 %, Zn 43,4 %, Si 1,6 % se passive spontanément en milieu hydrogénocarbonaté.

Par ailleurs, les résultats de 13 années d'exposition en sites variés ont montré que ce revêtement 55 % Al - Zn possède une vitesse de corrosion atmosphérique 2 à 4 fois plus faible que celle des revêtements galvanisés classiques (89). Il est remarquable de constater que les densités respectives du courant passif (vers - 300 mV/E.C.S.) des revêtements de zinc et 55 % Al - Zn présentent un écart analogue.

Le revêtement Al - Zn est caractérisé par une microstructure biphasée comprenant des dendrites riches en aluminium et une zone interdendritique riche en zinc qui subit une attaque préférentielle. Le comportement électrochimique à l'atmosphère (potentiel de corrosion et par suite protection cathodique de l'acier) reste donc identique à celui du revêtement de zinc classique. Les produits de la corrosion du zinc, qui restent piégés en position interdendritique, ralentissent l'attaque ultérieure.

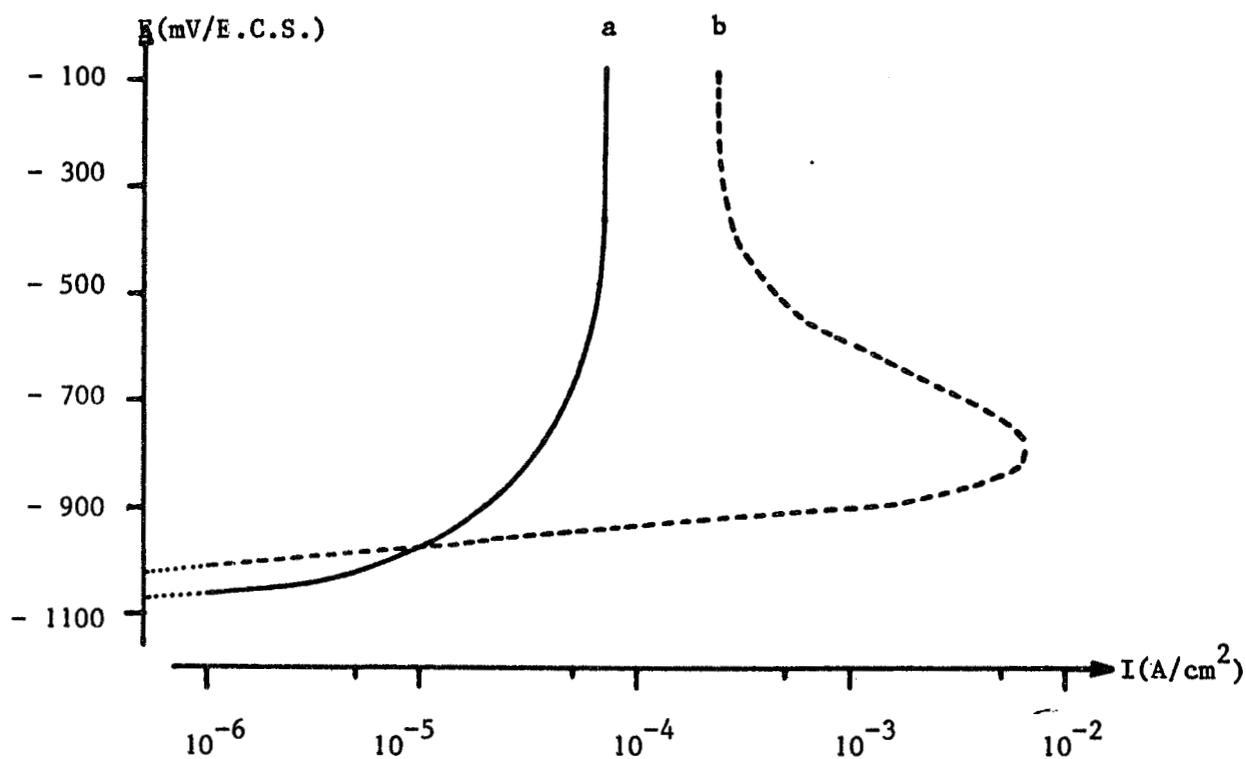


FIGURE 85

Courbes de polarisation anodiques en milieu NaHCO_3 0,1 M désaéré (pH 8,8) des revêtements 55 % Al - Zn (a) et zinc 2e fusion (b)

La vitesse de corrosion du zinc dans des conditions normales d'utilisation est déterminée par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène qui est limitée par la diffusion de l'oxygène à la surface. En milieu NaCl 3 % aéré, la comparaison du courant limite peut constituer une autre méthode d'évaluation de la résistance à la corrosion des revêtements galvanisés (figure 86).

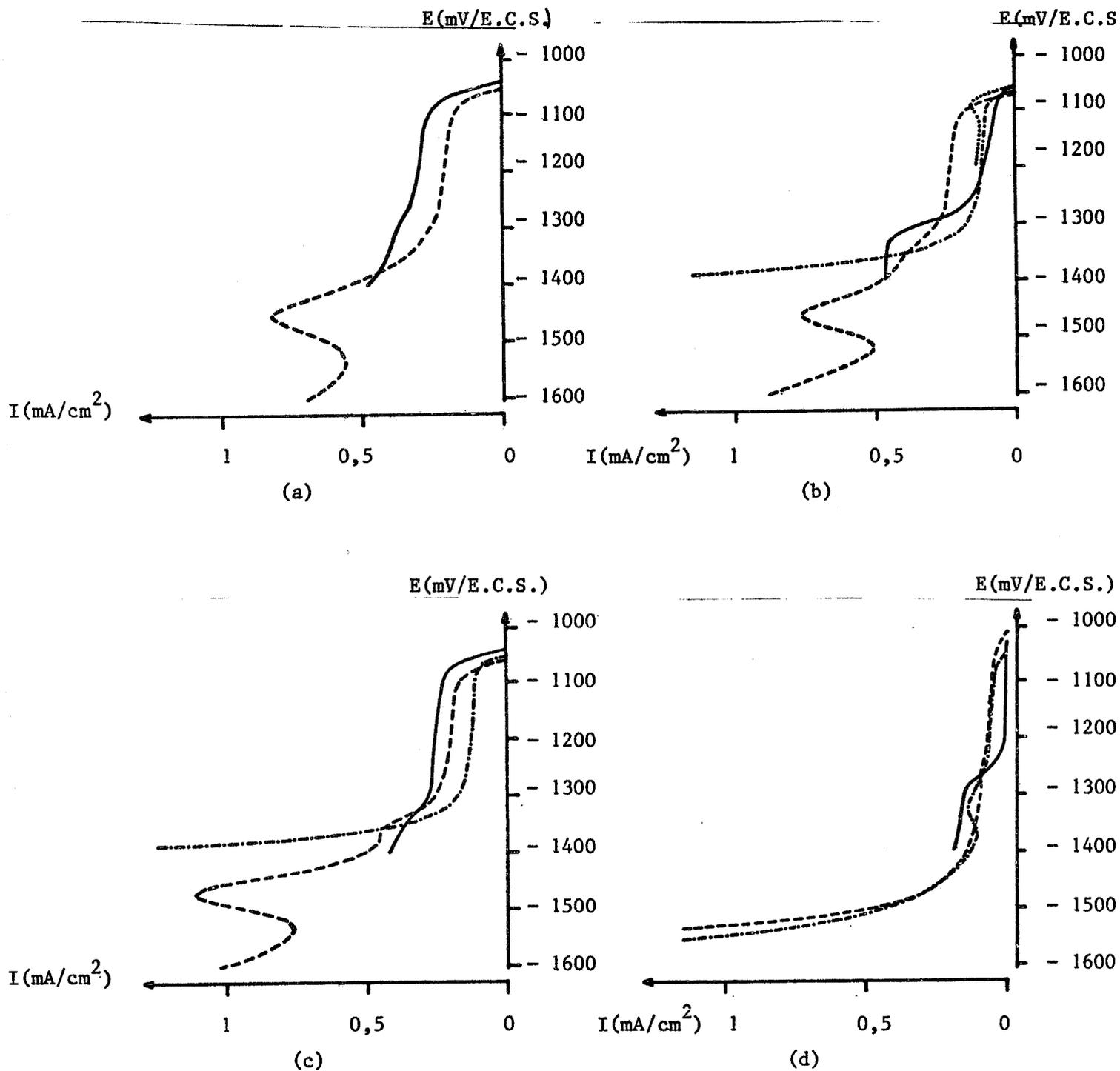


FIGURE 86

Courbes de polarisation cathodiques tracées à partir du potentiel de corrosion en milieu NaCl 3 % aéré après diverses durées d'immersion

——— 1/4h - - - 3h - · - · - 17h · · · · · 30h
 a. Z7 - b. Polygalva - c. Z9 + 0,5 Cu - d. 55 % Al - Zn



Le pic observé vers $-1,4$ V a été récemment attribué à la réduction plus ou moins partielle d'un oxyde (ou d'un hydroxyde) de zinc qui se forme spontanément en corrosion libre (90). Les éléments d'alliage susceptibles de participer à la formation de cet oxyde peuvent dès lors modifier son activité catalytique vis-à-vis du processus de réduction de l'oxygène. Aux surtensions inférieures à 200 mV, l'examen des diverses courbes de polarisation montre que les densités de courant cathodiques sont du même ordre de grandeur pour tous les revêtements à base de zinc et environ trois fois plus faible pour l'alliage 55 % Al - Zn. Au début de l'immersion, les échantillons 55 % Al - Zn et Polygalva se comportent comme des cathodes moins efficaces, comme en témoigne le déplacement de la courbe cathodique vers les plus basses valeurs de courant (figure 86, b - d). Les enrichissements superficiels et internes en éléments d'alliage peuvent donc là encore conduire à des résultats ponctuels non représentatifs du comportement moyen du revêtement. Lorsque le temps d'immersion croît, les caractéristiques de la courbe cathodique deviennent difficilement comparables par suite de la présence d'un pic au voisinage immédiat du potentiel de corrosion (figure 86,b; 30 heures d'immersion).

La modification de la composition du bain de zinc s'est révélée une des voies directrices dans la recherche d'une solution pragmatique au problème posé par la galvanisation des aciers semi-calmés au silicium. Cette étude des caractéristiques microstructurales et électrochimiques des revêtements obtenus dans un bain de zinc contenant notamment 0,05 % d'aluminium, 0,16 % d'étain, et 0,008 % de magnésium montre que l'utilisation de cet alliage est susceptible de remédier aux difficultés rencontrées lors de la galvanisation des aciers dont la teneur en silicium est inférieure à 0,20 %. L'intérêt de ce procédé a d'ailleurs été largement confirmé à l'échelon industriel.

L'examen systématique, à l'aide de différentes techniques d'observation (microscope optique, microanalyseur ionique, microsonde électronique) de coupes des revêtements a permis de préciser l'influence de la teneur en silicium et de la nature du bain sur la microstructure et la composition chimique du revêtement.

Dans le cas de l'acier à 0,076 % si caractéristique du phénomène de Sandelin, l'image ionique de la distribution du silicium dans le revêtement non allié met en évidence la présence d'enrichissements en silicium localisés au sein du mélange des phases $\zeta + \eta$. En accord avec des travaux antérieurs il se confirme que la réactivité excessive des aciers au silicium trouve son origine dans la désaturation en fer et en silicium de la phase ζ par précipitation du composé FeSi. D'autre part, l'enrichissement en silicium observé dans la phase δ_1 , lorsque la teneur en silicium de l'acier croît de 0 à 0,076 %, constitue vraisemblablement un autre facteur susceptible d'expliquer la différence de réactivité entre les aciers effervescents et les aciers semi-calmés

au silicium. La cinétique de la réaction fer-zinc n'apparaît pas modifiée par galvanisation de l'acier effervescent dans le bain faiblement allié. L'aluminium et l'étain, identifiés à la microsonde électronique dans les phases δ_1 et ζ , interviennent par leur solubilité limitée dans ces deux phases.

La galvanisation de l'acier à 0,076 % Si dans le bain allié a pour conséquence une diminution de la teneur en silicium dans la phase δ_1 . L'efficacité de l'inhibition de la croissance de la phase ζ coïncide en outre avec l'existence d'un enrichissement en aluminium dans la phase δ_1 . Il est donc possible de concevoir la précipitation, à partir de la phase δ_1 , de fines particules Al - Fe - Si qui ralentiraient la réaction fer-zinc par consommation du fer et du silicium.

L'hypothèse d'une suppression partielle de la désaturation en fer et en silicium de la phase ζ par formation de particules Al - Fe - Si, plus riches en aluminium qu'en fer, est également à considérer eu égard aux enrichissements simultanés en aluminium et en silicium détectés à l'interface ζ/η dans le cas de l'acier à 0,224 % Si.

Enfin, l'appauvrissement en fer et en silicium du liquide par précipitation de composés Fe - Al - Si est aussi à envisager étant donné l'existence d'enrichissements en ces éléments dans la couche externe η .

Ces diverses interprétations du rôle favorable de l'aluminium sur la suppression de la croissance anormale du revêtement galvanisé des aciers au silicium n'excluent cependant pas l'intervention d'un effet inhibiteur temporaire dû à la formation d'un film Fe - Al à l'interface acier - zinc liquide au début de l'immersion.

Notre étude électrochimique a mis en relief la portée limitée, en matière de prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique, des essais réalisés dans des milieux acides qui s'écartent des conditions normales d'utilisation des produits galvanisés. Afin de ne pas dénaturer le mode de résistance à la corrosion de l'acier galvanisé, un test électrochimique

de qualification à l'emploi des revêtements de zinc faiblement allié a été mis au point : la densité du courant critique de passivation en milieu $\text{NaHCO}_3\text{M}/10$ est proposée comme critère de résistance à la corrosion atmosphérique. Le comportement de l'acier galvanisé exposé à une atmosphère naturelle (urbaine, marine, industrielle ou rurale) ne dépend pas de la pureté du bain de galvanisation ou de l'addition au bain de zinc de faibles teneurs en éléments d'alliage Al, Cu, et Sn. Il en est de même de la valeur du courant critique de passivation en milieu $\text{NaHCO}_3\text{M}/10$.

Cette méthode de contrôle de la qualité protectrice du revêtement galvanisé, qui est basée sur l'existence d'une relation entre l'aptitude à la passivation et la vitesse de corrosion à l'état actif, présente l'avantage de s'intéresser au processus anodique. En effet, le processus cathodique, réduction des protons ou de l'oxygène dissous, est très influencé par l'état de surface (notamment la rugosité et la nature du film d'oxyde préexistant) et par les conditions expérimentales (essentiellement le pouvoir tampon et l'agitation). Néanmoins, en milieu NaCl 3 %, la comparaison du courant limite de réduction de l'oxygène dissous peut constituer la base d'un classement de la tenue à la corrosion atmosphérique de revêtements formés dans des bains dont la composition a été modifiée pour améliorer la résistance intrinsèque à la corrosion ou pour résoudre un problème pratique de galvanisation. Il convient alors de vérifier que l'activité catalytique du film d'oxyde superficiel vis-à-vis du processus de réduction de l'oxygène est bien représentatif du comportement moyen du revêtement.

La vitesse de corrosion du revêtement faiblement allié, appréciée à partir des méthodes électrochimiques les plus aptes à simuler le comportement atmosphérique, s'est révélée identique à celle du revêtement galvanisé traditionnel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P. NILLES. The steel manufacturer point of view : the influence of continuous casting on the silicon content of the steel. Twelfth International Galvanizing Conference. Paris, 17 - 23 May 1979.
- 2) J. DUFLLOT. Coulée de l'acier. Lingots - Lingotières. Techniques de l'Ingénieur M 1970.
- 3) A. DE SY - J. VIDTS. Traité de Métallurgie Structurale - 1968 - N.I.C.I. et DUNOD.
- 4) R. CASTRO - P. GARNIER - Aciers Ordinaires et Spéciaux. Techniques de l'Ingénieur. M 300.
- 5) A. FERRIER - F. GALDON. Influence de tiers éléments dans le fer sur la constitution des couches formées par des couples de diffusion zinc - fer. C.R. Acad. Sc. Paris, t 283 (8/12/76) Série C, 659 - 662.
- 6) Norme NF A 91 - 121 - Juin 1958.
- 7) U. HEUBNER - F. NILMEN . Galvanizing of silicon - containing steel. Twelfth International Galvanizing Conference, Paris, 17 - 23 May 1979.
- 8) N. DREULLE- P. DREULLE. Aptitude à la galvanisation des aciers de construction. Revue Métallurgie, Janvier 1975, 61 - 71.
- 9) R.W. SANDELIN. Galvanizing characteristics of different types of steel. Wire and Wire Products, 15 (1940), 655 - 676 et 721 - 729 ; 16 (1941), 28 - 35.
- 10) N. DREULLE -P. DREULLE - J.C. VACHER. Das problem der Feuerverzinkung von Siliziumhaltigen Stählen. Metallwissenschaft und Technik, 34 Jahrgang, Heft 9, September 1980.
- 11) V. LEROY - J. PELERIN - C. EMOND - L. HABRAKEN. La galvanisation au trempé des aciers au silicium - Métallurgie XVI, 4, 1976, 221 - 234.

- 12) J.J. SEBISTY - G.E. RUDDLE. Pretreatment effects of galvanizing silicon containing steels. Seminar, Liège, May 1975.
- 13) A.J. VASQUEZ - J.M. SISTIAGA. Anomalous formation of heavy coating when hot galvanizing steels. Seminar, Liège, May 1975.
- 14) A.J. VASQUEZ - J.M. SISTIAGA. Heat treatment and stabilization of the structure of galvanized coatings. Twelfth International Galvanizing Conference Paris, 17 - 23 May 1979.
- 15) A. FERRIER. Etude de la formation des composés fer - zinc lors de la galvanisation à chaud. Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, Mai 1978, 307 - 326.
- 16) D.C. PEARCE. Galvanizing of silicon steels research - past, present and future. Seminar on galvanizing of silicon containing steels. Proceedings, Liège, May 1975, 32 - 47.
- 17) U. HEUBNER - F. NILMEN. Die Feuerverzinkung siliziumhaltiger Stähle. Problem und Lösungsmöglichkeiten. Werkstoffe und Korrosion 30, 169 - 179 (1979).
- 18) SMITH - C.S. YOUNG. Unique metallic salt fluxing in an attempt to modify the galvanizing characteristics of silicon killed steels. St Joe Minerals Corporation, April 1975.
- 19) J.J. SEBISTY - R.H. PALMER (Canadian Department of Energy, Mines and Mines Branch (Ottawa). Effect of steel metallurgy and bath composition on galvanizing coating properties. ILZRO Project ZM 33.
- 20) P.P. BOOKER - G.P. LEWIS. Cominco Product Research Centre, Ontario. Pilot program on alloyed galvanized coatings. ILZRO Project ZM 113.
- 21) H. GUTTMAN - T.F. LOCHHEAD. The lead / zinc galvanizing process. Cominco Product Research Centre. Ontario. ILZRO Project ZM 239.

- 22) U. HEUBNER - F. NILMEN. Die Feuerverzinkung siliziumhaltiger Stähle in niedrig aluminumgierten Zink. Metalwissenschaft und Technik, 33. Jahrgang, Heft 9, September 1979.
- 23) Brevet n° 2366376 - France - 28 Avril 1978.
- 24) Marque déposée n° 249029 - 6 Juin 1977.
- 25) M. PUECH. Galvanisation par immersion à chaud. Techniques de l'Ingénieur. M 1534.
- 26) M. HANSEN - K. ANDERKO. Constitution of binary alloys. Mc Graw Hill. London (1958), 737 - 741.
- 27) D.J. BLICKWEDE. Kinetics of Galvanizing. Trans. AIME. J. of Metals (Juin 1953), 807.
- 28) D.H. ROWLAND. Trans A.S.M., 40 (1948), 983 - 1011.
- 29) M. ONISHI - Y. WAKAMATU - K. FUKUMOTO - M. SAGARA. Reaction - diffusion of solid iron with solid zinc. J. Japan Inst. of Metals, 36 (1972), 150 - 156.
- 30) M. ONISHI - Y. WAKAMATU - H. MIURA. Formation and growth kinetics of intermediate phases in Fe - Zn diffusion couples. Trans J.I.M., 15 (1974), 331 - 336.
- 31) D. HORSTMANN - F.K. PETERS. The reaction between iron and zinc. Intergalva Dusseldorf (1970) et Stahl und Eisen n° 20 (1970), 1106 - 1113 et n° 21, 1161 - 1164.
- 32) P.J. GELLINGS. Mechanism of the reaction between liquid zinc and steel. Corrosion Science, 1974, vol 14, 507 - 509.
- 33) C. ALLEN - J. MACKOWIAK. Corrosion Science. 3, 87, 1963.
- 34) G.J. HARVEY. J. Aust. Inst. Metals, 7, 17, 1962.

- 35) D. HORSTMANN. Seminar on galvanizing of silicon containing steels. Proceedings, Liège, May 1975.
- 36) M.A. GHONIEM - K. LOHBERG. Über die bei Feuerverzinkung entstehenden δ_{IP} und δ_{IK} Schichten. Metall, 25, n° 10 (Octobre 1972), 1026 - 1030.
- 37) G.F. BASTIN - F.J.J. VAN LOO - G.D. RIECK. On the δ phase in the Fe - Zn system. Z. Metallkunde, 68, n° 5 (1977), 359 - 361.
- 38) A. FERRIER. Contribution à la connaissance des phases fer - zinc dans le domaine intéressant la galvanisation à chaud. Mem. Sci. Rev. Mét., Décembre 1979, 777 - 780.
- 39) G.F. BASTIN - F.J.J. VAN LOO - G.D. RIECK. A new compound in the iron - zinc system. Z. Metallkunde, 65, n° 10 (1974), 656 - 660.
- 40) L.P. DEVILLERS - P. NIESSEN. Etude de la galvanisation des aciers au silicium. Mém. Sci. Rev. Mét. LXXI, n° 11, 1974, 729 - 733.
- 41) A. FERRIER. Répartition du phosphore dans les composés Fe - Zn formés à 400°C. Conséquence de cette répartition pour la galvanisation à chaud de l'acier. Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue Métallurgie, Mai 1980, 695-698.
- 42) M. UREDNICEK - J.S. KIRKALDY. An investigation of the Phase Constitution of Iron - Zinc - Aluminium at 450°C. Z. Metallkde, Bd.64 (1973)H.6, 419 - 427.
- 43) M. UREDNICEK - J.S. KIRKALDY. Mechanism of Iron Attack Inhibition Arising from Additions of Aluminium to liquid Zn (Fe) during Galvanizing at 450°C. Z. Metallkde. Bd. 64 (1973) H.12, 899 - 910.
- 44) H.SZYMANSKA - L. BURZYNSKA - H. PASIERB. The effect of addition of aluminium to zinc on phase composition and morphology of the product of the reaction Fe - Zn - Part I - Rimming Steel. Archiwum Hutnictwa , Tom XXII, 1977, Zeszyt 4, 651 - 665.
- 45) H. SZYMANSKA - L. BURZYNSKA - H. PASIERB. The effect of an addition of aluminium to zinc on phase composition and morphology of the products of the Fe-Zn reaction - Part II. Killed Steel. Archiwum Hutnictwa, Tom XXIII, 1978, Zeszyt 1, 84 - 95.

- 46) H. GUTTMAN - P. NIESSEN. Seminar on galvanizing of silicon containing steels. Proceedings, Liège, May 1975.
- 47) M. ONISHI - J. WAKANATSER - H. MIURA. Trans. J.I.M., 1974, vol. 15, 331 - 336.
- 48) A. FERRIER - F. GALDON. Etude fondamentale de la galvanisation. Recherche Technique Acier. Rapport final, 1979, EUR . 6459 FR.
- 49) M. UREDNICEK - J.S. KIRKALDY. Z. Metallkunde, Bd 64 (1973), H.12, 1899.
- 50) W. KÖSTER. The ternary system Iron - Silicon - Zinc. Metallurgia, December 1969, vol. 80, 219 - 229.
- 51) Séminaire sur l'aptitude à la galvanisation des aciers au silicium. ILZRO - CRM. Liège, 21 - 22 Mai 1975.
- 52) V. LEROY - J. PELERIN - C. EMOND - L. HABRAKEN. Galvanizing of silicon containing steels. C.R.M. n° 49, December 1976, 37 - 47.
- 53) N. DREULLE - P. DREULLE. Comportement du zinc et de l'acier galvanisé dans les environnements nocifs et rôle protecteur du zinc. Centre Belge de documentation des eaux, 1974, n° 369 - 370, 334 - 354.
- 54) N. DREULLE - P. DREULLE. La tôle d'acier galvanisé, sa résistance à la corrosion . Galvano, Novembre 1972, n° 427, 867 - 871.
- 55) C. CABRILLAC. Contribution à l'étude de l'influence de la composition du bain de zinc sur la résistance à la corrosion de revêtements obtenus par galvanisation. Thèse, Paris, 24 Octobre 1969.
- 56) M. FIAUD. Essais au dioxyde de soufre. Bulletin de Liaison, CEFRAFOR, Novembre 1980.
- 57) F. MANSFELD - J.V. KENKEL. Electrochemical monitoring of atmospheric corrosion phenomena. Corrosion Science, 1976, vol. 16, 111 - 122.

- 58) F. MANSFELD - J.V. KENKEL. Electrochemical measurements of time - of - wetness and atmospheric corrosion rates. Corrosion, 1977, vol. 33, n° 1, 13 - 16.
- 59) F. MANSFELD - S. TSAI. The international corrosion forum devoted exclusively to the protection and performance of materials - 12 - 16 Mars 1979, Atlanta.
- 60) J.A. GONZALEZ. Determination of the instantaneous rate of atmospheric corrosion. Werkstoffe und Korrosion, vol 29, 1978, 456 - 460.
- 61) C. FIAUD - F. TIRBONOD. Application de l'électrochimie en couche mince à l'étude de la corrosion atmosphérique. Métaux - Corrosion - Industrie, 1976, n° 11, 388 - 393.
- 62) G. MAURIN - P.B.P. PHIPPS. Application d'une nouvelle cellule électrochimique à l'étude de la corrosion atmosphérique du nickel. Annales de Chimie, 1979, n°8, 575 - 584.
- 63) C. FIAUD - G. MAURIN. Atmospheric corrosion and its inhibition - 5 th European Symposium on Corrosion Inhibitors, 15 - 19 Septembre 1980, Ferrare.
- 64) H. KAESCHE. La Corrosion des Métaux dans la Construction. EYROLLES Editeur, Paris, 1976, 211.
- 65) J.C. CHARBONNIER - P. NOUAL. Corrosion des phases dzéta et delta 1 d'alliages fer - zinc. Mémoires Scientifiques Revue Métallurgique, 1978, n°4, 257 - 273.
- 66) G.W. WALTER. Critical analysis of some electrochemical techniques including polarization resistance, for the study of zinc coating performance in near neutral chloride solutions. Corrosion Science, 1975, vol. 15, 47 - 56.
- 67) L.F.G. WILLIAMS. Automated corrosion rate monitoring of zinc in a near - neutral solution using a microcomputer. Corrosion Science, 1979, vol 19, 767 - 775.
- 68) Z. ZEMBURA - L. BURZYNSKA. The corrosion of zinc in de - aerated 0,1 M NaCl in the pH range from 1,6 to 13,3. Corrosion Science, 1977, vol. 17, 871 - 878.

- 69) Z. ZEMBURA. Relationship between metallic corrosion and limiting current using the rotating disk method. Corrosion Science, 1968, vol.8, 703 - 713.
- 70) K. VU QUANG. Journées d'études CEFRACOR, Lyon, 5 Mars 1980, 51 - 93.
- 71) W. SCHWENK .. Galvanized steel and stainless steel tubing for domestic water distribution. Parameters of internal corrosion and protective measures. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, 1976, n° 396, 382 - 389.
- 72) J.N. ANDRE - J.R. CLIFTON. Corrosion des tuyaux métalliques transportant de l'eau potable. Cahiers du Centre Scientifique et Technique du bâtiment, n° 187, 1978, 37 - 46.
- 73) J. RÜCKERT. Influence du pH, de la teneur en O₂ et de la vitesse d'écoulement d'eau potable froide sur le comportement à la corrosion de tubes en acier galvanisé. La tribune du CEBEDEAU, 1979, n° 427 - 428, 221 - 234.
- 74) G.C. PINI - B. HEFTI. Elektrochemisches Verhalten von feuerverzinkten Überzügen - Metalloberfläche 1978, vol. 32, n°8, 329 - 333.
- 75) F. BOURELIER - K. VU QUANG. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 281, 29 Sept. 1975, série C, 495 - 498.
- 76) G.W. WALTER. Corrosion rates of zinc, zinc coatings and steel in aerated slightly acidic chloride solutions calculated from low polarization data. Corrosion Science, 1976, vol. 16, 573 - 586.
- 77) K.G. BOTO - L.F.G. WILLIAMS - a) Corrosion Science, 1977, vol. 17, 917 - 921 ;
b) J. Electrochem. Sc., 1977, vol 124, n°5, p. 656 - 661.
- 78) K.G. BOTO - L.F.G. WILLIAMS . Rotating disc electrode studies of zinc corrosion. J. Electroanal. Chem. 77 (1977), 1 - 20.
- 79) G.W. WALTER. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements. Corrosion Science, 1977, vol. 17, 983 - 993.

- 80) G.W. WALTER. The effect of IR - drop on corrosion rates calculated from low polarization data. Corrosion Science, 1978, vol. 18, 927 - 945.
- 81) I. EPELBOIN - M. KEDDAM - H. TAKENOUTI. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. J. Appl. Electrochem, 1972, 2, 71 - 79.
- 82) S. MATHIEU - B. FENAILLE. Caractérisation de revêtements fer - zinc et fer - étain par coulométrie associée à la diffraction des rayons X et à la spectrométrie à décharge lumineuse. 3e Colloque, Progrès dans les méthodes d'investigation dans les métaux, ST ETIENNE, 3 - 4 - 5 Décembre 1980.
- 83) J.C. BAVAY - P. MALLE - J.M. LEROY - N. DREULLE. Feingefüge - und elektrochemische Untersuchung der durch das Polygalva - Verfahren erhaltenen Überzüge. Metalwissenschaft und Technik, 1980, n°5, 437 - 440.
- 84) N. DREULLE - P. DREULLE - Zinc, Cadmium et Alliages, 1968, n° 41, 23.
- 85) J.C. BAVAY - J.M. LEROY - D. LE MAGUER - N. DREULLE - J.C. VACHER. Galvanizing of silicon semi - killed steels. Iron and Steelmaker, Avril 1980, 32 - 35.
- 86) K. YOSHIDA et al. Journal of the Metal Finishing Society of Japan, 21 Août 1976, 16.
- 87) R.L. CHANCE - W.D. FRANCE Jr. CORROSION - NACE, vol.25, n°8, 1969, 329 - 335.
- 88) J.C. BAVAY - P. DAMIE - M. TRAISNEL - K. VU QUANG. Influence de la température sur la passivation et la corrosion de divers aciers inoxydables industriels dans l'acide sulfurique 20 %. Métaux - Corrosion - Industrie, n° 661, 269 - 272.
- 89) H.E. TOWNSEND - J.C. ZOCCOLA. Atmospheric corrosion resistance of 55 % Al - Zn coated sheet steel : 13 year test results. Materials Performance, Octobre 1979, 13 - 20.
- 90) H. LEIDHEISER - I. SUZUKI. Towards a more corrosion resistant galvanized steel. Corrosion - NACE, vol. 36, n° 12, Décembre 1980, 701 - 702.

