

50376  
1983  
209

N° d'ordre : 337

50376  
1983  
209

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGENIEUR

Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

par

Michel TRAISNEL

Ingénieur C.N.A.M.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA GALVANISATION  
DES ACIERS DE COULEE CONTINUE DANS UN BAIN  
INDUSTRIEL DE ZINC ALLIE A L'ALUMINIUM



Soutenu le 19 Décembre 1983, devant la Commission d'Examen

Président et Rapporteur J.M. LEROY

Examineurs J.C. BAVAY

N. DREULLE

J. FOCT

G. LORTHIOIR

J. NICOLE

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis  
M. WARTEL Michel  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman  
Chimie inorganique  
Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

- A ma femme -

- A mes enfants -

Le présent travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Messieurs les Professeurs LEROY et NICOLE nous ont accueilli dans leur laboratoire et nous ont fait l'honneur de participer à notre jury. Qu'ils veuillent trouver ici l'expression de nos remerciements respectueux.

Monsieur le Professeur BAVAY, chef de division Recherches Métallurgiques à Usinor Châtillon, a dirigé ce travail, nous lui exprimons notre respectueuse reconnaissance.

Messieurs DREULLE, Directeur de recherches de la C.R.A.M., FOCT, Professeur à l'U.S.T.L. et LORTHOIR, Maître de recherches au C.N.R.S. Vitry ont accepté de faire partie du jury, qu'ils en soient vivement remerciés.

A Madame DEMOERSMAN, tous nos remerciements pour la gentillesse qu'elle a manifestée lors de la frappe de ce mémoire.

Tous nos camarades de laboratoire et le personnel technique trouvent ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.



## S O M M A I R E

### INTRODUCTION

CHAPITRE I : Matériaux et conditions de galvanisation .....	p. 6
I.1. Composition des aciers .....	p. 6
I.2. Dimensions des éprouvettes .....	p. 6
I.3. Nature des bains de galvanisation .....	p. 7
I.4. Préparation chimique des surfaces .....	p. 8
I.5. Paramètres de galvanisation .....	p. 8
CHAPITRE II : Caractérisation des revêtements .....	p. 9
II.1. Aspect des surfaces .....	p. 9
II.2. Contrôle de l'épaisseur globale des revêtements .....	p.10
II.3. Examen micrographique .....	p.16
II.4. Croissance des couches Fe-Zn .....	p.24
II.5. Analyse des couches galvanisées à la microsonde électronique ....	p.33
II.5.1. Conditions d'analyse .....	p.33
II.5.2. Acier calmé (C) galvanisé dans le bain de zinc classique (Z) .....	p.33
II.5.3. Acier effervescent (E) galvanisé dans le bain P .....	p.37
II.5.4. Acier calmé (C) galvanisé dans le bain P .....	p.40
II.5.5. Acier semi-calmé (S) galvanisé dans le bain P .....	p.44
V.6 <i>effet du Nickel sur la réactivité des aciers au silicium</i> .....	P55
CHAPITRE III : Etude de la résistance à la corrosion des revêtements galvanisés.....	p.57
III.1. Problèmes posés par l'évaluation de la résistance à la corrosion atmosphérique .....	p.57
III.1.1. Absence de corrélation entre la durabilité en atmosphère naturelle et synthétique .....	p.57
III.1.2. Difficulté des mesures électrochimiques .....	p.58

III.2. Etude électrochimique .....	p.65
III.2.1. Techniques expérimentales .....	p.65
III.2.1.1. Cellule d'électrolyse .....	p.65
III.2.1.2. Conditions de polarisation .....	p.66
III.2.2. Milieu acide favorisant la solubilité des produits de corrosion du zinc .....	p.66
III.2.2.1. Milieu tampon de pH 5,5 .....	p.66
III.2.2.1.1. Courbes de polarisation .....	p.66
III.2.2.1.2. Diagramme d'impédance .....	p.67
III.2.2.1.3. Techniques impulsionnelles .....	p.71
III.2.2.1.4. Dosage de la concentration en zinc dissous .....	p.71
III.2.2.1.5. Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps ...	p.73
III.2.2.1.6. Couplage galvanique .....	p.76
III.2.2.2. Milieu tamponné de pH 4,1 .....	p.76
III.2.3. Milieu neutre favorisant la précipitation des produits de corrosion du zinc .....	p.79
III.2.3.1. Courbes de polarisation cathodique .....	p.79
III.2.3.2. Courbes de polarisation anodique .....	p.80
III.2.3.3. Techniques impulsionnelles .....	p.86
III.2.3.4. Couplage galvanique acier/acier galvanisé ..	p.96
III.3. Essais accélérés en atmosphère synthétique .....	p.89
III.3.1. Conditions expérimentales .....	p.89
III.3.1.1. Introduction .....	p.89
III.3.1.2. Définition de l'atmosphère synthétique .....	p.90
III.3.1.3. Description du dispositif d'essai .....	p.90
III.3.1.4. Programme d'essai .....	p.93
III.3.1.5. Détermination de la vitesse de corrosion ...	p.93
III.3.2. Résultats .....	p.94
III.3.2.1. Examen des éprouvettes corrodées .....	p.94
III.3.2.1. Vitesse de corrosion .....	p.94
III.3.2.3. Caractérisation des produits de corrosion...	p.99
 CHAPITRE IV : Essais en atmosphère naturelle .....	 p.104
 CONCLUSION .....	 p.106

INTRODUCTION

La galvanisation au trempé, qui consiste en une immersion dans le zinc fondu, est pratiquée industriellement depuis de nombreuses décennies pour assurer la protection des aciers au carbone contre la corrosion atmosphérique. En France, la réalisation d'un revêtement d'une épaisseur voisine de 70 microns sur 500 000 tonnes d'acier se traduit par une consommation annuelle de zinc de l'ordre de 40 000 tonnes. La pérennité de la protection est essentiellement due à l'excellente résistance à la corrosion du zinc par suite de la formation de produits de corrosion insolubles et protecteurs (1). Les vitesses de corrosion du zinc fonction de l'agressivité du milieu, sont approximativement 1  $\mu$ /an en atmosphère rurale, 2 à 3  $\mu$ /an en atmosphère urbaine, 2,5 à 3  $\mu$ /an en atmosphère marine, 4 à 15  $\mu$ /an en atmosphère industrielle, ce qui conduit dans la majorité des cas à une durée de vie des revêtements très supérieure à 15 ans (fig. 1). Dans les environnements les plus agressifs, on peut avoir recours à un système "duplex" : galvanisation et peinture. La galvanisation apparaît en conséquence comme une technique particulièrement efficace et économique de protection de l'acier non allié.

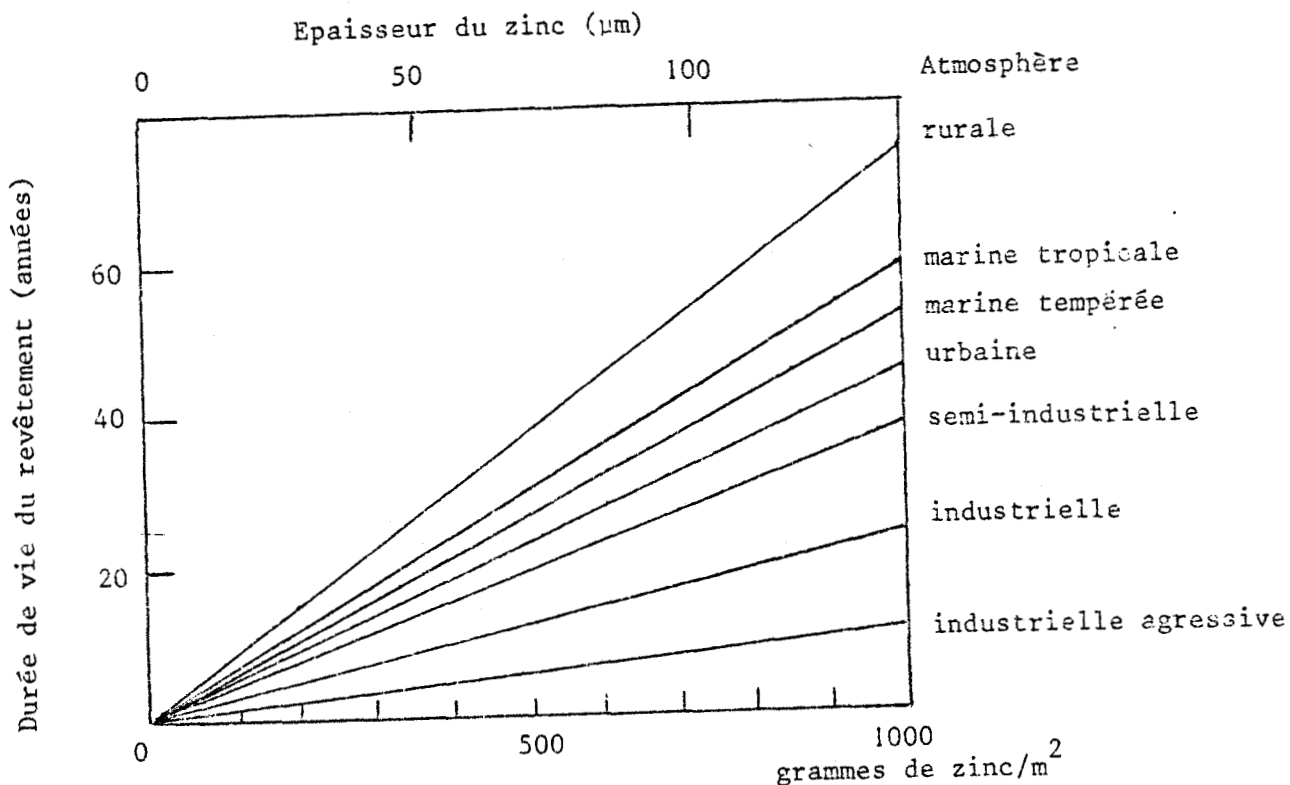


FIGURE 1 - Influence de l'épaisseur d'un revêtement de zinc pur et de l'agressivité de l'atmosphère naturelle sur la durée de la protection exprimée en terme d'années nécessaires à l'apparition de l'enrouillement (2).

Le développement de la coulée continue en sidérurgie a eu une conséquence inattendue pour l'activité en "aval" qu'est la galvanisation au trempé. Dans les conditions classiques de galvanisation, un revêtement défectueux se forme sur l'acier de coulée continue. Contrairement au revêtement normal dont l'épaisseur est autolimitée à 70 microns environ (soit  $5 \text{ g/dm}^2$ ), le revêtement perturbé peut atteindre plusieurs centaines de microns d'où une surconsommation de zinc. Son aspect est mat ou marbré, quelquefois en peau d'orange ; sa couleur est grisâtre alors que le revêtement habituel présente un aspect brillant avec un "fleurage" caractéristique (fig.2). Enfin, il est fragile et s'écaille facilement.

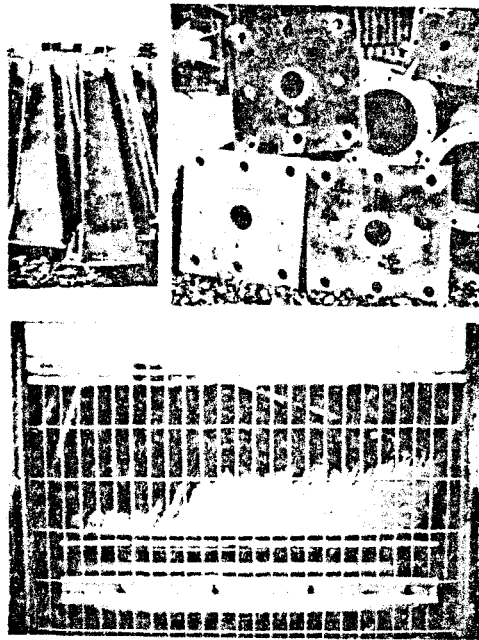


FIGURE 2 - Exemples de défauts de galvanisation (zones grisâtres)

A la source des problèmes posés par la galvanisation de l'acier produit par coulée continue se trouve le silicium. Cet élément est ajouté pour "calmer" l'acier. La fixation de l'oxygène sous forme d'oxyde stable  $\text{SiO}_2$  permet une solidification sans "effervescence", c'est-à-dire sans dégagement gazeux (3). L'essor rapide de la coulée continue s'explique par la diminution des coûts de production : réduction des investissements, augmentation de la productivité, économies d'énergie (4). La production future d'acier selon ce procédé est estimée à 49 % en 1985 dans l'Europe de l'Ouest (42 % en 1980) ; 58,5 % de l'acier français est actuellement coulé en continu. L'expansion croissante de la coulée continue et, par ailleurs, l'utilisation grandissante des aciers à haute limite élastique obtenue par addition de silicium sont à l'origine de l'augmentation progressive de la quantité d'aciers au silicium traités par l'industrie de la galvanisation au trempé et, par suite, de la multiplication des difficultés rencontrées par cette industrie au cours de ces dernières années.

Nous ne reviendrons pas sur les nombreuses recherches entreprises sur le plan mondial en vue d'éviter la prise de zinc exagérée des revêtements, leur aspect de surface inesthétique et leur manque d'adhérence ; elles ont fait l'objet d'une synthèse trop récente (5, 6). La modification de la composition du bain de galvanisation s'est imposée comme la solution pragmatique la plus immédiate. Les galvanisateurs disposent de deux nouveaux alliages (7) pour régulariser la prise de zinc des aciers contenant du silicium (fig.3) :

- le TECHNIGALVA, alliage Zn - 0,12 ( $\pm$  0,02) % Ni
- le POLYGALVA, alliage Zn-Pb-Mg-Sn-Be (8). - 9101 266(?)

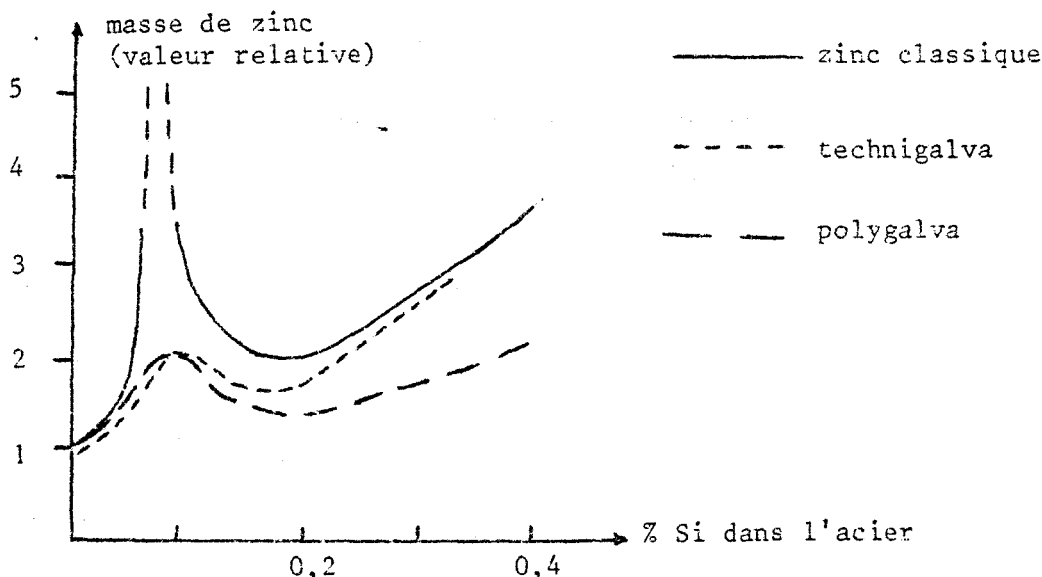


FIGURE 3 - Influence du silicium sur la prise de zinc de l'acier (7)

Comme l'aluminium, principal élément actif du bain Polygalva, le nickel atténue considérablement le pic de réactivité (dit de Sandelin) caractéristique du comportement à la galvanisation des aciers semi-calmés au silicium. Le nickel perd cependant la majeure partie de son efficacité au-delà de 0,2 % de silicium dans l'acier, contrairement à l'aluminium.

La nécessité de remédier à court terme aux problèmes posés par la galvanisation des aciers contenant du silicium n'a pas permis d'attendre, avant le début de l'utilisation du bain Polygalva à l'échelle industrielle, les résultats d'une étude approfondie des caractéristiques microstructurales et de la résistance à la corrosion des revêtements obtenus dans ces conditions. L'objectif de la présente étude, qui s'inscrit dans le cadre de travaux entrepris au laboratoire dans ce domaine (5) est donc :

- de caractériser l'influence, sur les propriétés microstructurales du revêtement de zinc, de chacun des éléments d'addition Al, Mg, Sn, Be, Ni dont l'apport global constitue la solution aux problèmes posés par la galvanisation des aciers au silicium.
- de contrôler, avec les méthodes adéquates, la résistance à la corrosion d'un revêtement qui respecte par ailleurs les autres propriétés exigées en pratique industrielle (épaisseur contrôlée, résistance aux chocs, qualité esthétique de l'état de surface).

A cet effet, la nature des alliages est choisie de façon à mettre en évidence le rôle spécifique des éléments d'addition sur la microstructure et la résistance à la corrosion. La teneur des éléments d'alliage a été ajustée au vu de l'expérience acquise depuis le début de l'exploitation industrielle du procédé Polygalva, actuellement utilisé en France dans trois lignes de galvanisation.

Le programme de cette étude a bénéficié, de l'aide financière du Ministère de la Recherche et de la Technologie, et, a été réalisé en collaboration avec le Centre Technique du Zinc (9). Le déroulement des travaux et les résultats obtenus sont exposés dans les chapitres suivants :

- Conditions de galvanisation, d'environ 1 400 éprouvettes, d'aciers effervescent, semi-calmé et calmé au silicium dans les bains de zinc, classique ou allié
- Etude de l'influence respective de la teneur en silicium de l'acier et de la composition du bain de galvanisation sur la structure du revêtement :
  - . Aspect de surface
  - . Examen micrographique
  - . Cinétique de croissance des couches Fe-Zn
  - . Détermination à la microsonde de la répartition des éléments d'alliage au sein des revêtements.

- Essais de corrosion :

- . Etude électrochimique dans des milieux jugés représentatifs des conditions d'emploi.
- . Essais accélérés en atmosphère SO<sub>2</sub>
- . Essais de corrosion atmosphérique sur sites naturels.
- . Confrontation des résultats fournis par les différents essais.



CHAPITRE I

## I - MATERIAUX ET CONDITIONS DE GALVANISATION

### I.1. COMPOSITION DES ACIERS

Le comportement en galvanisation de trois nuances d'acier a été comparé

- un acier effervescent (% Si < 0,01)
- un acier semi-calmé (% Si = 0,073)
- un acier calmé (% Si = 0,31)

Les analyses de ces aciers sont portées dans le tableau I

Nuance	% Si	% P	% Mn	% C	% S	Repère
Acier E 24	<0,01	0,009	0,52	0,12	0,030	E
Acier E 24-1	0,073	0,014	0,76	0,09	0,020	S
Acier E 36-2	0,31	0,017	1,36	0,19	0,028	C

TABLEAU I - Analyses chimiques (% pondéral) des aciers

### I.2. DIMENSIONS DES EPROUVETTES : 200 x 100 x 5 mm

Le temps de mise en température des éprouvettes est lié au rapport surface/volume (10). Il faut plus de 20 secondes pour que l'équilibre thermique soit établi quand la température de galvanisation est de 450°C (6). L'existence du coefficient de transfert entre l'acier et le zinc fondu doit être pris en considération pour l'interprétation des microstructures obtenues pour de courtes durées de galvanisation.

### I.3. NATURE DES BAINS DE GALVANISATION

Cinq bains différents ont été élaborés à partir d'un zinc extra fin (qualité Z 9) :

- Bain Z : Zn + 0,30 % Pb (bain de zinc classique)
- Bain A : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al
- Bain B : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg
- Bain D : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg + 0,05 % Sn
- Bain P : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg + 0,05 % Sn + 0,0008 % Be  
(Bain Polygalva)

Avant galvanisation, chaque bain est saturé en fer par addition de 200 g/t de fer pur. La réactivité excessive des aciers au silicium se trouve de ce fait exacerbée (6). Un bain saturé en fer favorise la croissance de la phase  $\zeta$  dont la formation dépend du transfert des atomes de fer entre l'intermétallique  $\zeta$  et le zinc fondu, c'est-à-dire du temps nécessaire à la saturation de la phase liquide.

Les différents éléments d'addition ont été introduits par l'intermédiaire des alliages - mères suivants :

- Zn - 4,5 % Al
- Zn - 3 % Mg
- Zn - 0,75 % Al - 0,05 % Be

Ce dernier alliage est lui-même préparé à partir d'un alliage - mère Al-6,5 % Be. En cours de galvanisation, des ajouts périodiques d'alliages-mères permettent de maintenir aux teneurs visées les concentrations des éléments Al, Mg et Be.

Le plomb et l'étain sont introduits à l'état pur.

Les compositions types des différents bains - déterminées par analyse spectrographique - sont données dans le tableau II.

Bain	% Pb	% Fe	% Cd	% Cu	% Sn	% Al	% Mg	% Be
Z	0,31	0,021	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001	-	-
A	0,29	0,025	0,0007	0,0002	0,0002	0,0390	-	-
B	0,29	0,021	0,0007	0,0001	0,0001	0,0390	0,0065	-
D	0,32	0,023	0,0004	0,0001	0,07	0,0370	0,0067	-
P	0,29	0,020	0,0004	0,0001	0,06	0,0380	0,0061	0,0006

TABLEAU II - Analyses types (% pondéral) des bains de galvanisation

#### I.4. PREPARATION CHIMIQUE DES SURFACES

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 (11).

La préparation des surfaces comprend les étapes suivantes :

- dégraissage pendant 15 minutes à 80°C dans une solution de soude (50g/l) et de carbonate de sodium (50g/l) en présence d'un agent tensio-actif (0,1 % alkyl-arylsulfonate).
- rinçage à l'eau courante
- décapage à température pendant 1 heure dans une solution d'acide chlorhydrique 50 % contenant un inhibiteur de corrosion (0,5 % SOCOSPAR CT 3).
- rinçage à l'eau courante
- fluxage pendant 1 à 2 minutes entre 50 et 60°C dans une solution à 500 g/l de sel double  $ZnCl_2$ ,  $2 NH_4Cl$  (flux industriel contenant un agent tensio-actif).
- séchage pendant 15 minutes à la température de 100°C en étuve ventilée.

Le fluxage a pour double but de protéger le métal contre l'oxydation entre le décapage et la galvanisation et de provoquer la dissolution des oxydes de zinc pouvant se former lors de l'immersion dans le bain de galvanisation. Le flux est éliminé de la surface de la plaquette pendant les premiers instants de l'immersion.

#### I.5. PARAMETRES DE GALVANISATION

La galvanisation est effectuée à la température de 450°C  $\pm$  2°C dans un creuset en plombagine d'une capacité utile de 60 kg. La régulation du chauffage (par résistances électriques) est assurée par un thermocouple immergé.

Les vitesses d'immersion et d'émersion seront de l'ordre de 1 m/mn.

L'augmentation de la vitesse de retrait diminue la prise de zinc, quelle que soit la teneur en silicium de l'acier (10).

La durée d'immersion est, en général, de 8 minutes (éprouvettes pour essais électrochimiques, SO<sub>2</sub> et en atmosphère naturelle).

Des temps croissants de galvanisation ont été adoptés, par ailleurs, pour l'étude de la cinétique de la prise de zinc selon la nature du bain : 15, 30 et 45 secondes, 1, 2, 4, 8 et 15 minutes.

Le repérage des éprouvettes est réalisé de la manière suivante :

- la première lettre indique la nature du bain (Z, A, B, D ou P).
- la deuxième caractérise la nuance d'acier (E, S ou C).

CHAPITRE II

II - CARACTERISATION DES REVETEMENTS

II.1. ASPECTS DE SURFACE

Les aspects de surface, obtenus après 8 minutes d'immersion dans les différents bains de galvanisation, sont décrits dans le tableau III

Bain	Acier		
	E	S	C
Z	Blanc brillant Fleurage	Grisâtre sur une face. Marbrures sur l'autre face	Grisâtre sur les deux faces
A	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux	Blanc brillant sur les bords. Grisâtre ou marbrures au centre
B	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Léger fleurage	Blanc brillant granuleux. Marbrures au centre
D	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Fleurage	Blanc brillant granuleux Légères marbrures
P	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Fleurage	Blanc brillant granuleux



TABLEAU III - Aspects de surface des échantillons après 8 minutes d'immersion

L'acier effervescent présente une qualité esthétique satisfaisante (aspect blanc brillant avec fleurage) quelle que soit la nature du bain de galvanisation (Z, A, B ou P).

L'aspect grisâtre, des aciers semi-calmé (S) et calmé (C) galvanisés dans le bain Zn-Pb classique (Z), a disparu pour laisser place à un aspect blanc brillant, avec fleurage (acier S) ou granuleux (acier C), quand la galvanisation a lieu dans le bain Zn - Pb - Al - Mg - Sn - Be (fig. 4, p.11).

La figure 5 (p.12) montre que l'aspect devient brillant mais légèrement granuleux quand l'acier semi-calmé est galvanisé dans le bain Zn - Pb - Al (A). L'immersion de cet acier, dans les bains Zn - Pb - Al - Mg (B) et Zn - Pb - Al - Mg - Sn (D), se traduit par l'apparition d'un fleurage, plus prononcé dans le cas du bain D.

La figure 5 met aussi en évidence la disparition progressive des zones grisâtres et des marbrures sur l'acier calmé (C) quand l'aluminium (bain A), le magnésium (bain B) et l'étain (bain D) sont introduits successivement dans le bain de galvanisation. Par contre, les marbrures sont totalement absentes quand l'acier C est galvanisé dans le bain P (fig. 4).

## II.2. CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR GLOBALE DES REVÊTEMENTS

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 l'épaisseur du dépôt.

A la détermination de la perte en fer, celle, plus représentative de la prise de zinc (masse de zinc déposée par unité de surface en  $\text{mg}/\text{dm}^2$ ) est généralement préférée. Elle consiste à évaluer la différence de masse d'une éprouvette avant et après galvanisation. La valeur réelle est sous-estimée, car le fer dissous dans le bain de zinc n'est pas pris en considération. Une meilleure précision est obtenue 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 (12).

L'épaisseur du revêtement peut être déterminée par observation d'une coupe au microscope optique ou de manière non destructive à l'aide d'une sonde magnétique. Les mesures d'épaisseur, réalisées par microscopie optique, sont systématiquement supérieures à celles évaluées à la sonde magnétique en raison du caractère non magnétique de la couche externe constituée de zinc pur.

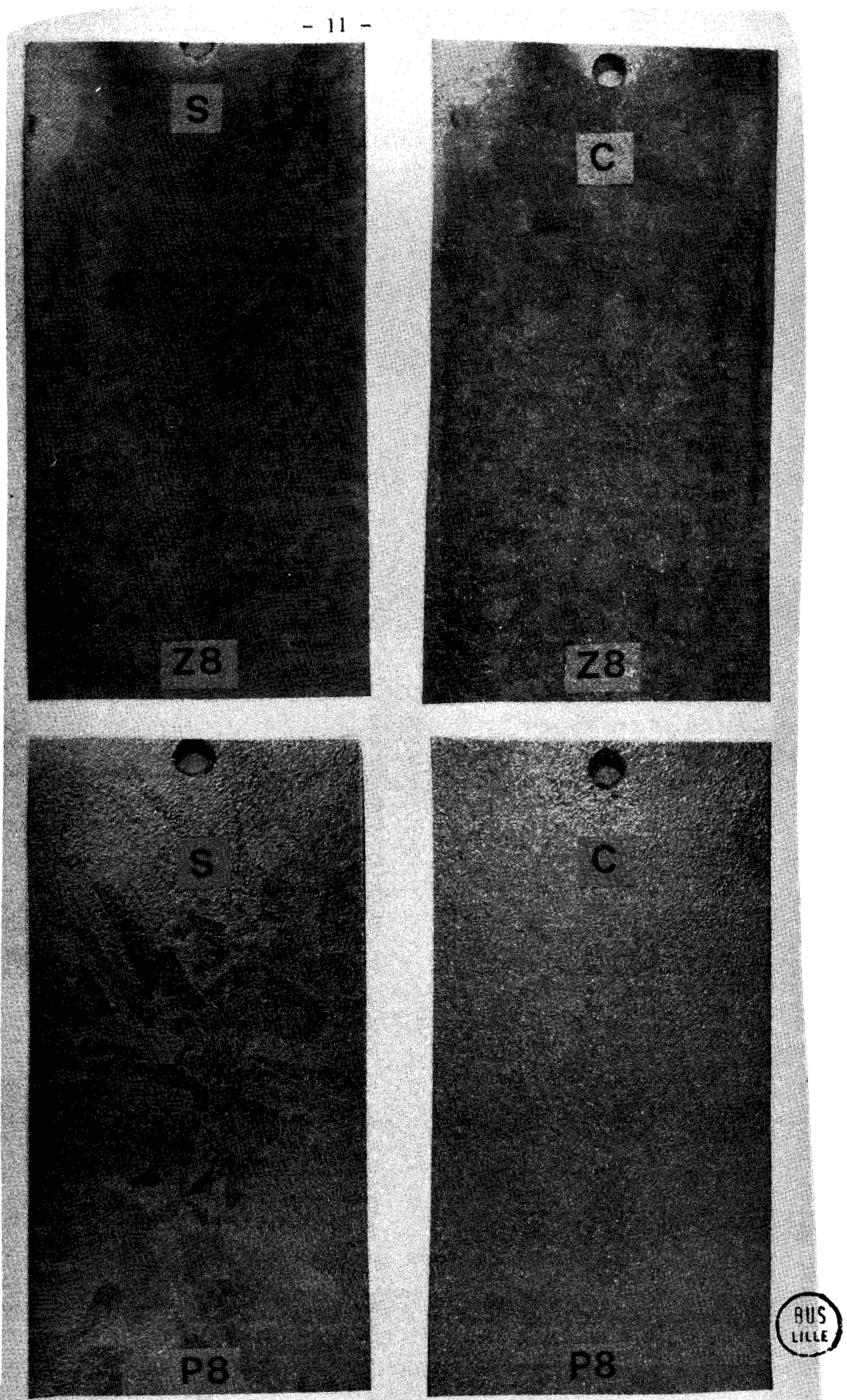


FIGURE 4 - Aspects de surface des aciers semi-calmé et calmé après 8 minutes d'immersion (bains Z et P).



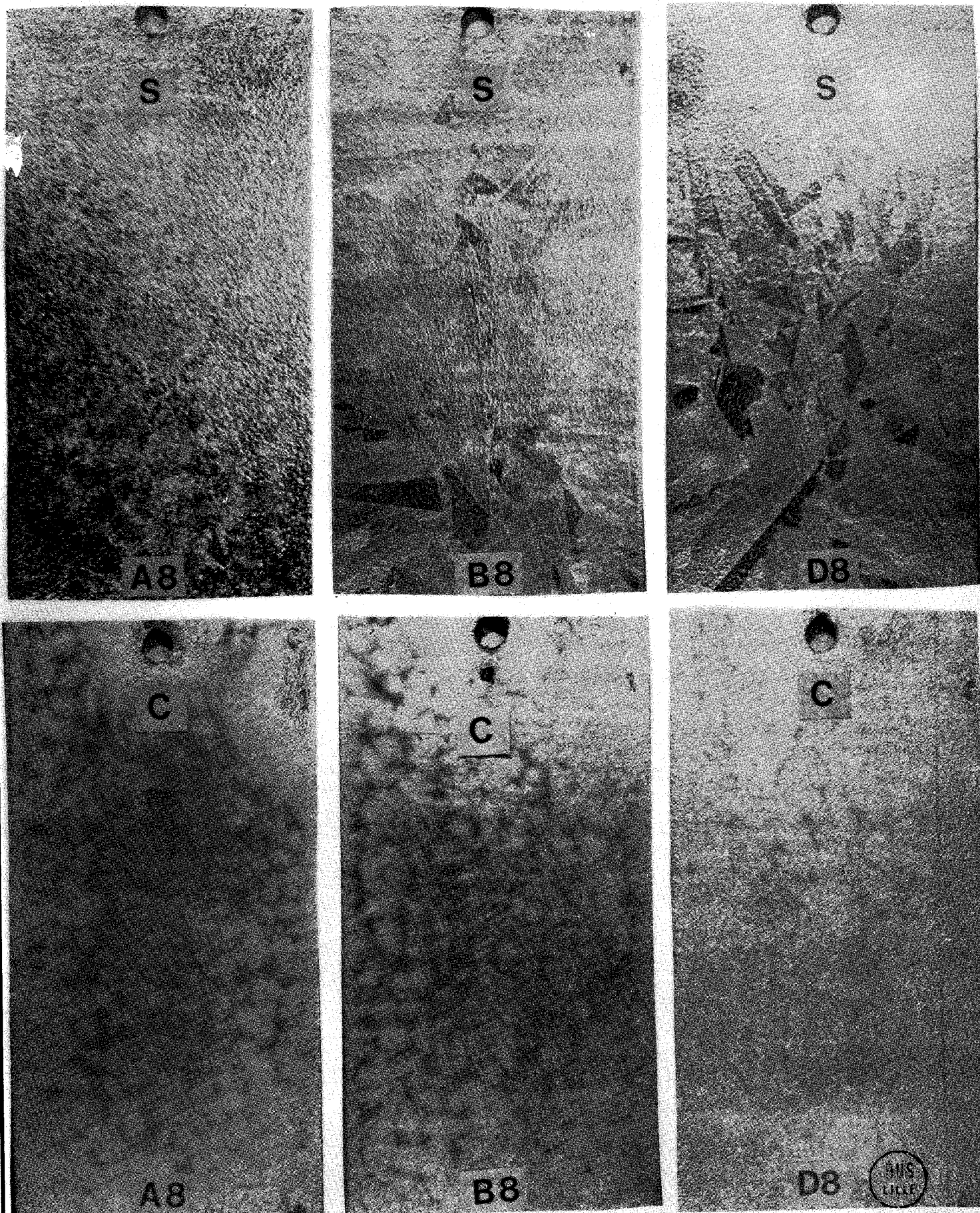


FIGURE 5. - Aspects de surface des aciers semi-calmé et calmé après 8 minutes d'immersion (bains A, B, D).

L'épaisseur des revêtements formés après huit minutes d'immersion dans les différents bains, a été évaluée à l'aide d'une sonde magnétique (MINITEST-Elektro - Physic - Köhn). Le tableau IV donne les résultats des mesures réalisées sur l'ensemble des éprouvettes (20 mesures par éprouvette). Afin de s'assurer de la représentativité des moyennes obtenues, une rotation des échantillons a été effectuée, au fur et à mesure de leur galvanisation, en fonction de la nuance de l'acier et de leur destination (essais électrochimiques, SO<sub>2</sub>, en atmosphère). Le nombre important d'échantillons est par ailleurs en faveur d'une bonne représentativité de ces moyennes).

Bain	Nombre d'éprouvettes	Acier		
		E	S	C
Z	447	81	359	321
A	87	78	135	267
B	87	83	153	280
D	87	82	179	178
P	447	80	146	177,5

TABLEAU IV - Epaisseurs moyennes (microns) des revêtements obtenus après 8 minutes d'immersion

L'écart observé entre les valeurs minimale et maximale de l'épaisseur est cependant particulièrement important dans le cas de l'acier calmé au silicium (C). La dispersion augmente avec le temps d'immersion (fig. 6)

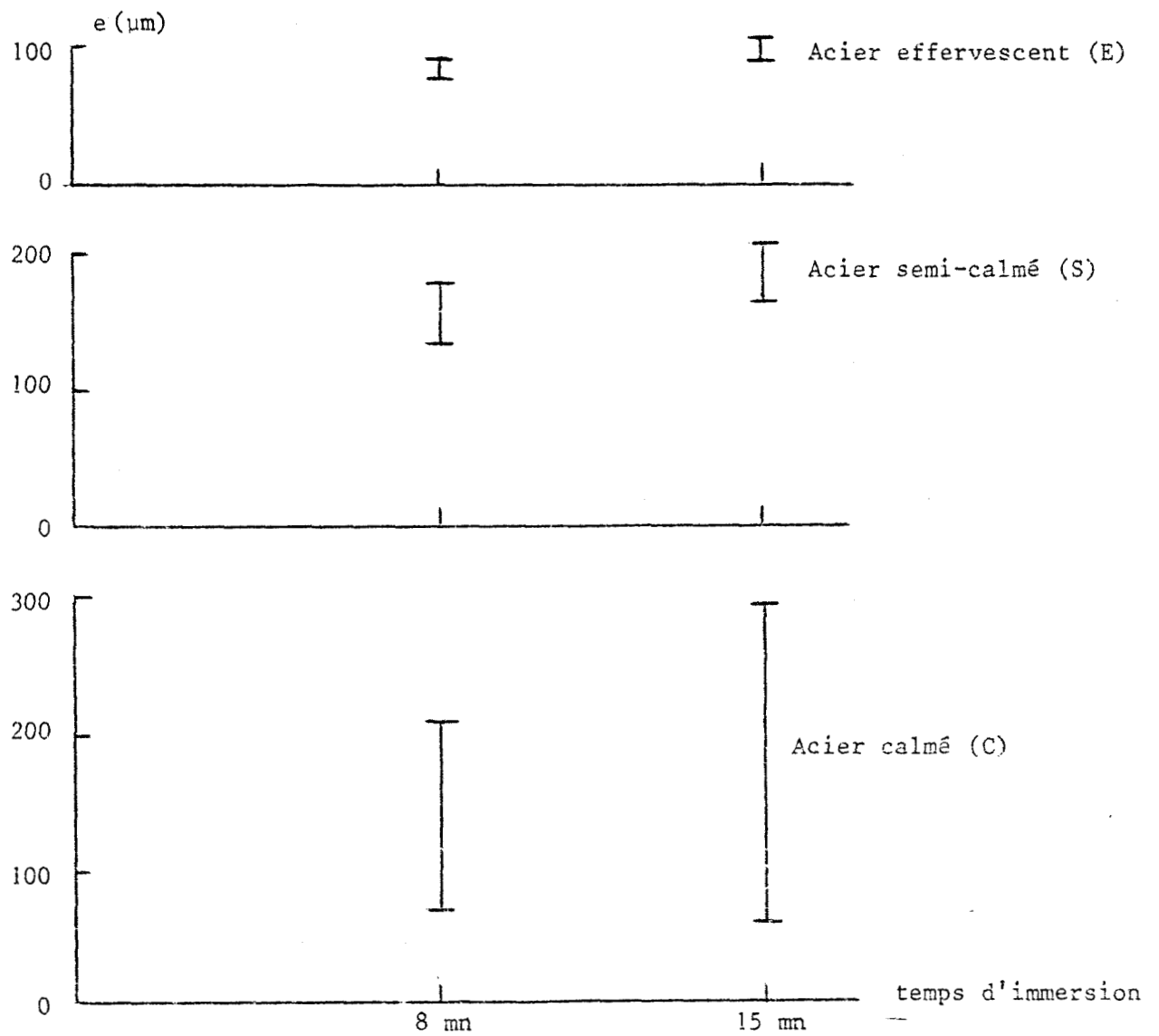


FIGURE 6 - Valeurs minimale et maximale de l'épaisseur locale des revêtements obtenus après 8 et 15 minutes d'immersion dans le bain Polygalva (P).



L'expression des résultats, sous forme graphique, permet de mettre en évidence, l'influence spécifique des différents éléments d'addition, sur la diminution des surépaisseurs observées lors de la galvanisation des aciers au silicium dans un bain de zinc classique (fig. 7).

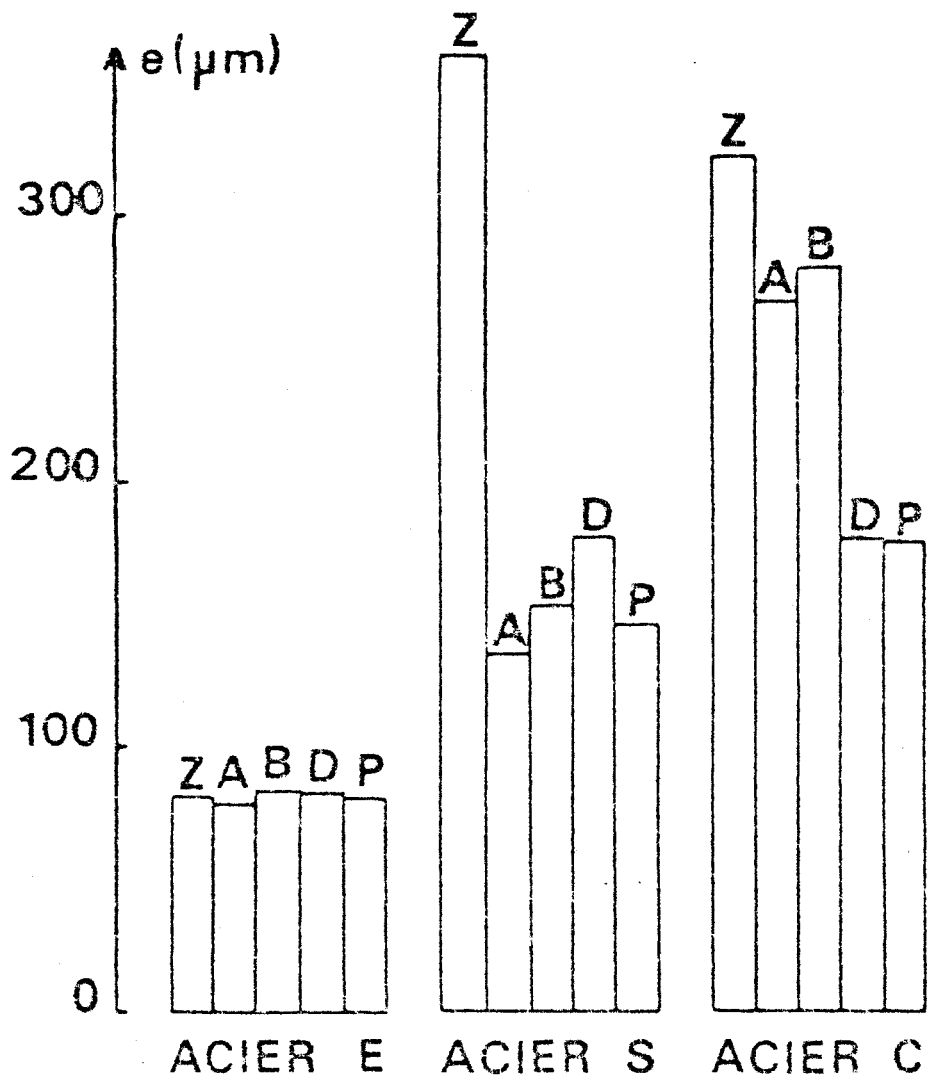


FIGURE 7 - Epaisseur totale des revêtements après huit minutes d'immersion : effets du silicium dans l'acier et des éléments d'addition du bain de galvanisation.

L'effet inhibiteur, de l'aluminium (à la teneur de 0,04 %) sur la croissance exagérée des revêtements, est particulièrement visible pour l'acier semi-calmé au silicium galvanisé dans le bain Zn - Pb - Al (A), et est en accord avec les travaux antérieurs (13). Toutefois, il n'a pas été constaté de discontinuités des revêtements, vraisemblablement en raison de la très bonne préparation de surface.

L'addition de magnésium (B) au bain A n'exerce pas d'effet bénéfique sur la réduction des prises de zinc. La présence de cet élément réducteur, dans le bain de galvanisation, permet de prévenir la formation, à la surface de l'acier, d'alumine responsable des défauts locaux de la prise de zinc. Elle semble aussi à l'origine de l'apparition du fleurage dans le cas de l'acier semi-calmé (fig. 5).  
<sup>M<sub>2</sub></sup>  
<sub>S-EP</sub>

L'introduction d'étain dans le bain de galvanisation (D) se traduit par une diminution remarquable des surépaisseurs dans le cas de l'acier à haute teneur en silicium (C). L'action de cet élément apparaît légèrement défavorable pour l'acier semi-calmé. Par contre, l'étain joue un rôle notable sur la qualité de l'aspect de surface : il favorise le fleurage (acier S) et la suppression des marbrures (acier C).

Le béryllium n'influence pas la prise de zinc des aciers au silicium (bain P). Il améliore l'écoulement du zinc.

Les différents éléments d'addition n'ont aucune influence sur l'épaisseur des revêtements formés sur l'acier effervescent.

### II.3. EXAMEN MICROGRAPHIQUE

La figure 8 présente la structure stratifiée classique, obtenue par galvanisation de l'acier effervescent (E) dans le bain Zn - Pb (Z). Les couches homogènes des phases intermétalliques du diagramme d'équilibre Fe-Zn (fig. 9, p. 18) se succèdent à partir de l'acier vers la surface extérieure :

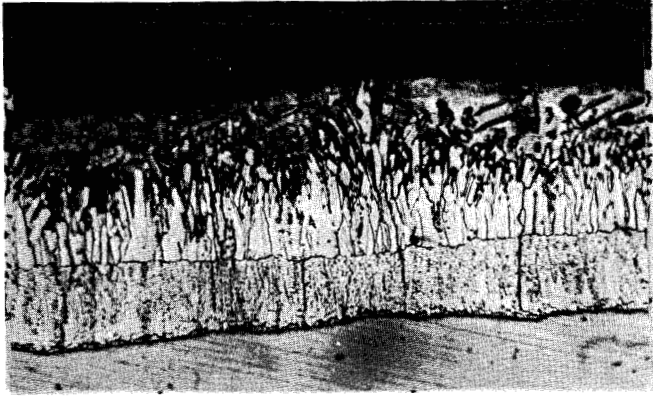
wt% .  $\Gamma$  (21 < % Fe < 29)

.  $\delta_1$  (7 à 11,4 % Fe)

.  $\zeta$  (% Fe  $\approx$  6)

.  $\eta$ , zinc pratiquement pur entraîné mécaniquement lors de l'extraction du bain. Les couches  $\delta_1$  et  $\zeta$  constituent environ les deux tiers du revêtement. La présence de la couche externe  $\eta$  donne au revêtement son aspect brillant.

50  $\mu\text{m}$



$\eta$

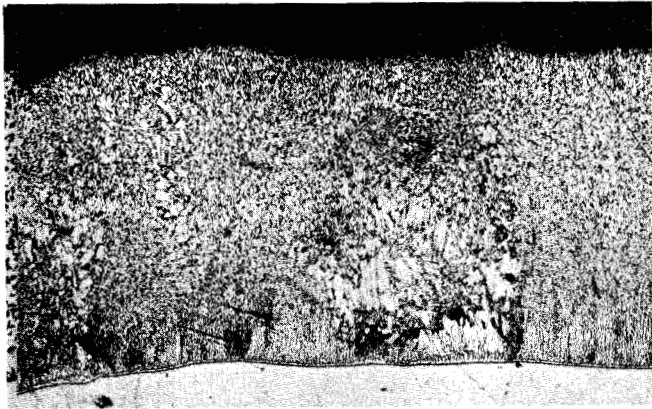
Acier effervescent (E)

$\zeta$  % Si < 0,01

$\delta_1$

Acier

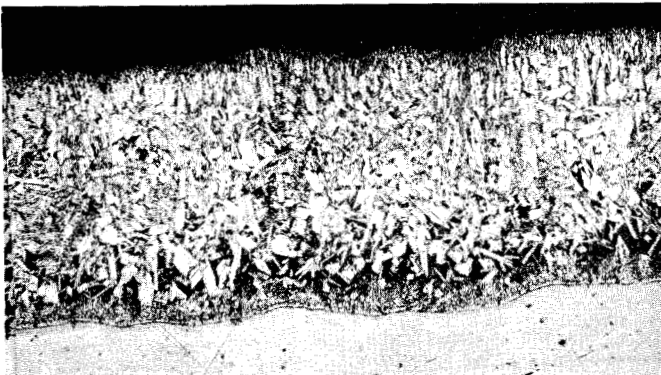
100  $\mu\text{m}$



Acier semi - calmé (S)

% Si = 0,073

100  $\mu\text{m}$



Acier calmé (C)

% Si = 0,31

5 cristaux.



**FIGURE 8** - Influence de la teneur en silicium de l'acier sur la microstructure des revêtements obtenus après huit minutes d'immersion dans le bain de zinc classique (Z).

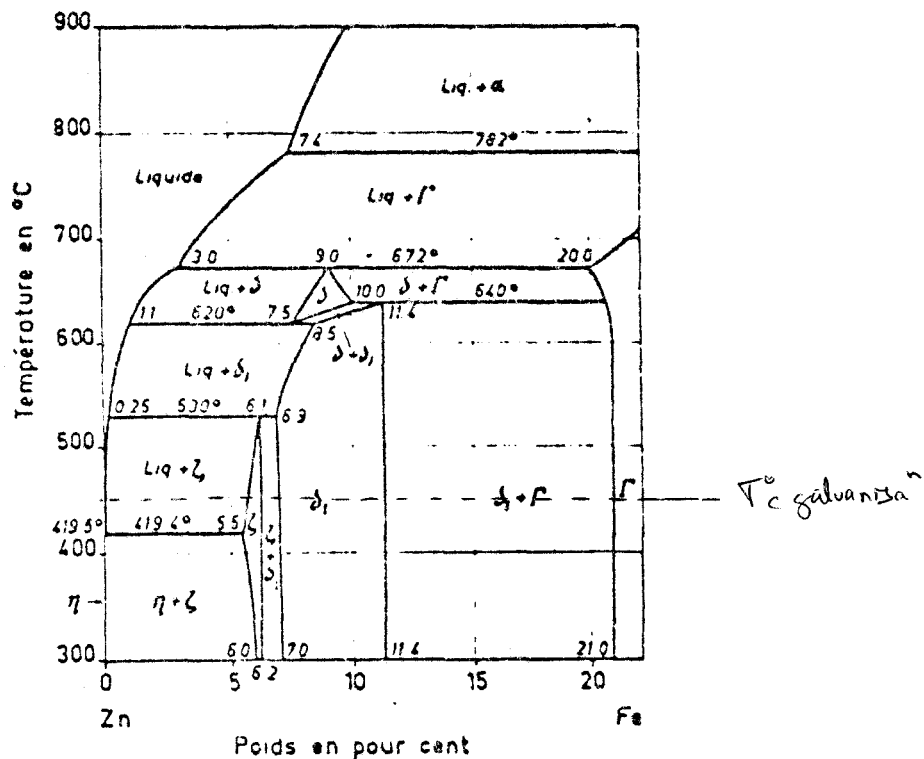


FIGURE 9 - Diagramme d'équilibre fer - zinc (14)

L'influence du silicium se manifeste non seulement sur l'épaisseur du revêtement mais aussi sur l'aspect de la coupe métallographique (fig.8). Le revêtement formé sur l'acier semi-calmé au silicium par immersion dans le bain de zinc non allié (Z) est caractérisé par :

- une réduction considérable de l'épaisseur de la couche  $\delta_1$
- l'existence d'un agrégat, des phases  $\zeta + \eta$ , occupant la majeure partie du revêtement anormalement épais
- l'absence de la couche  $\eta$ , d'où l'aspect terne du revêtement.

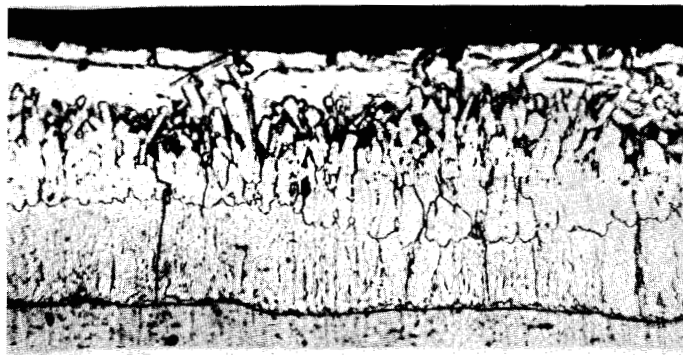
Pour l'acier à plus haute teneur en silicium (C), la structure est également perturbée, avec de gros cristaux  $\zeta$ .

Les trois micrographies de la figure 10 montrent que les revêtements obtenus sur l'acier effervescent dans les bains Zn - Pb - Al (A), Zn - Pb - Al - Mg (B) et Zn - Pb - Al - Mg - Sn (D) présentent un empilement régulier des couches Fe - Zn, analogue à celui observé lors de la galvanisation dans le bain classique.

Dans le cas de l'acier semi-calmé galvanisé dans le bain A (Zn - Pb - Al) l'épaisseur du revêtement mesurée par microscopie optique peut apparaître localement supérieure à celle déterminée par sonde magnétique. Ces zones correspondent au maintien d'une phase  $\zeta$  à l'état très dispersé (fig. 11). L'addition de magnésium (bain B) et surtout de l'étain (bain D) favorise l'obtention d'une phase  $\zeta$  compacte.



Bain A



Bain B



Bain D

50  $\mu\text{m}$



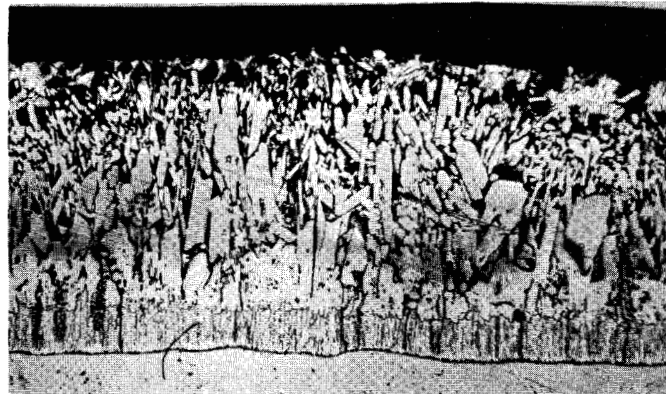
**FIGURE 10** - Coupes micrographiques des revêtements obtenus sur l'acier effervescent (E) après 8 minutes d'immersion dans les bains A, B et D.



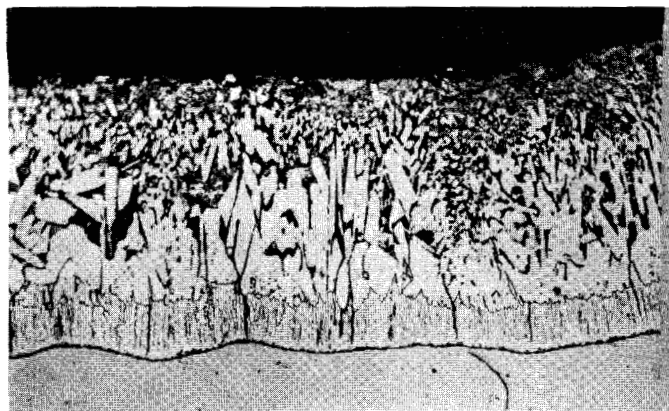




Bain A



Bain B



Bain D

50  $\mu\text{m}$

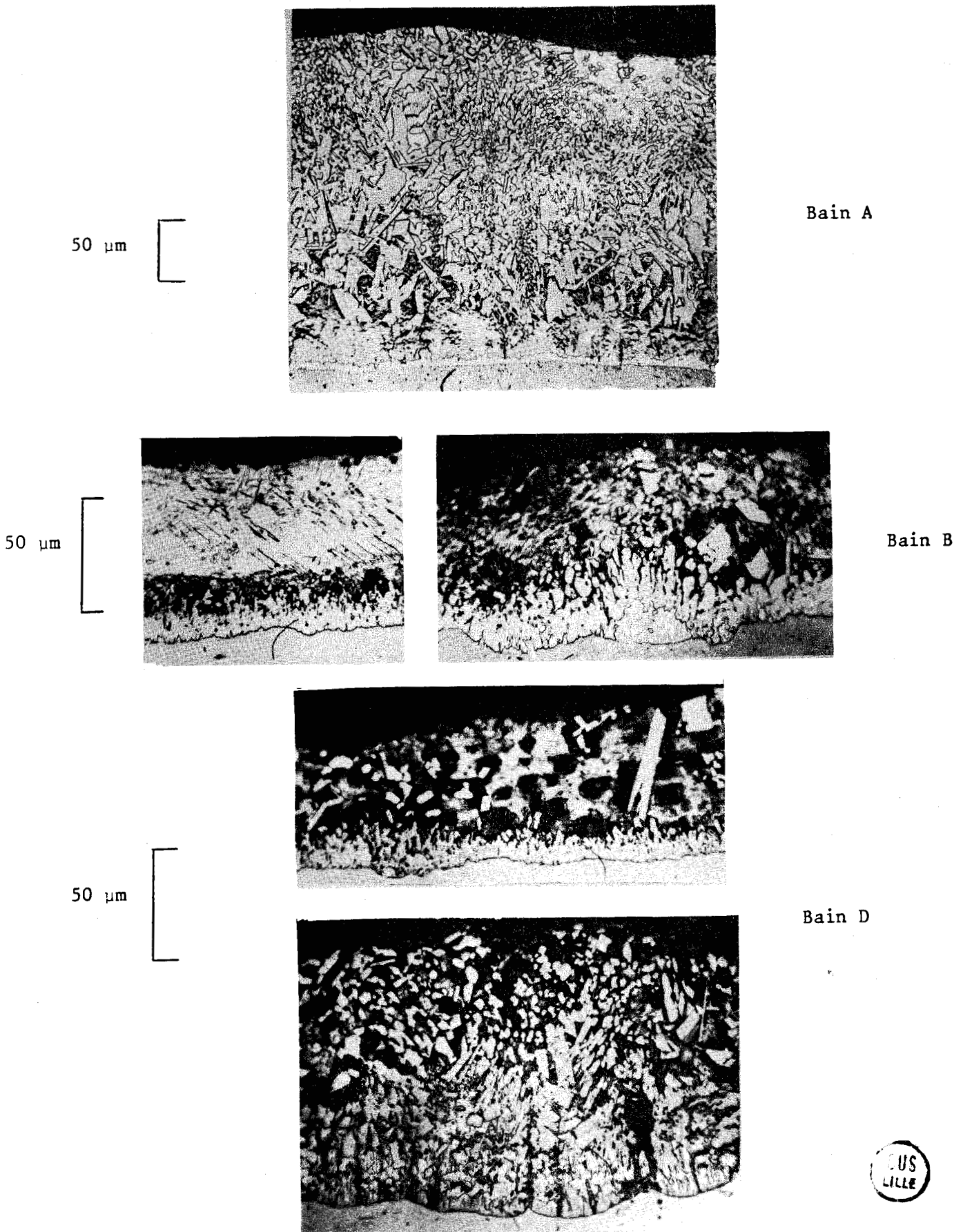


**FIGURE 11** - Coupes micrographiques des revêtements obtenus sur l'acier semi-calmé au silicium (S) après 8 minutes d'immersion dans les bains A, B et D.

La galvanisation de l'acier calmé (C) dans le bain A produit un revêtement dont la phase  $\zeta$  demeure perturbée (fig. 12). Le revêtement formé par immersion dans les bains B et D possède des zones anormalement minces au regard de l'épaisseur moyenne déterminée à l'aide de la jauge magnétique. L'inhibition localisée de la croissance excessive du revêtement s'explique par l'existence erratique d'une structure stratifiée qui coexiste avec des "éclatements" plus ou moins prononcés de la phase  $\zeta$ .

Les microstructures des revêtements obtenus dans le bain Polygalva (P) sur les différents aciers sont présentées sur la figure 13. Sur les aciers effervescent et semi-calmé, le revêtement a une structure stratifiée classique, l'interface  $\eta / \zeta$  étant plus perturbée dans le cas de l'acier S. L'inhibition accrue de la croissance des phases intermétalliques  $\delta_1$  et  $\zeta$ , quand la teneur en silicium augmente, est particulièrement mise en évidence par l'aspect micrographique du revêtement formé sur l'acier à haute teneur en silicium ( la couche  $\eta$  dans laquelle sont dispersés des îlots de phase  $\zeta$  est prépondérante). Cependant, des surépaisseurs locales, correspondant à la formation d'une phase  $\zeta$  "éclatée", subsistent.

S1 et  
S2  
S3  
S4



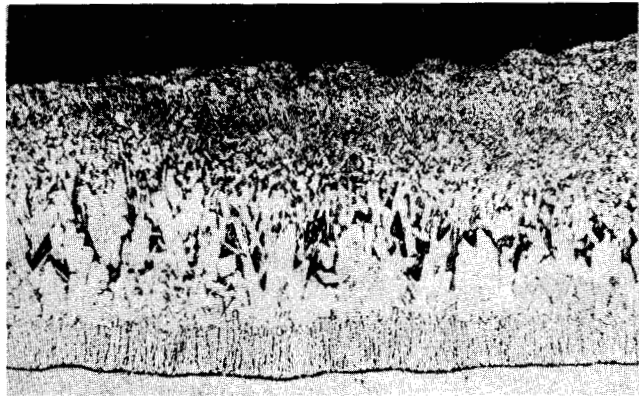
**FIGURE 12** - Coupes micrographiques des revêtements obtenus sur l'acier calmé au silicium (C) après 8 minutes d'immersion dans les bains A, B et D.

50  $\mu\text{m}$



Acier effervescent (E)  
% Si < 0,01

50  $\mu\text{m}$



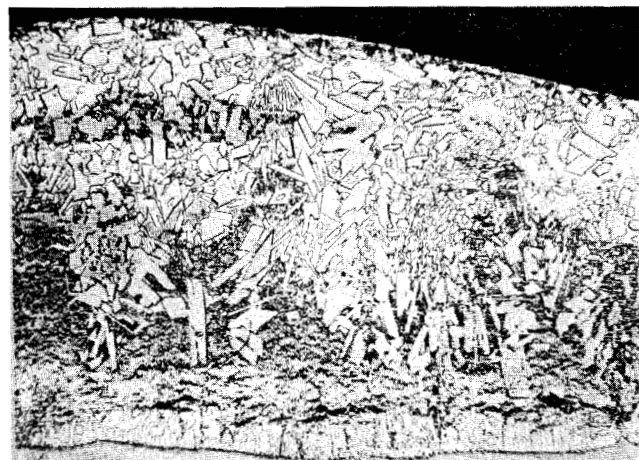
Acier semi - calmé (S)  
% Si = 0,073

50  $\mu\text{m}$



Acier calmé (C)  
% Si = 0,31  
zone normale

50  $\mu\text{m}$



Acier calmé (C)  
% Si = 0,31  
zone perturbée



**FIGURE 13** - Influence de la teneur en silicium de l'acier sur la microstructure des revêtements obtenus après huit minutes d'immersion dans le bain P.

#### II.4. CROISSANCE DES COUCHES FER-ZINC

Afin de ne pas s'éloigner des conditions de la pratique industrielle, les échantillons n'ont pas été trempés à l'eau immédiatement après leur retrait du zinc fondu. La structure des revêtements n'étant pas figée à la sortie du bain, une certaine croissance des composés intermétalliques au cours du refroidissement à l'air est à envisager.

Dans le cas d'une structure stratifiée, les composés intermétalliques Fe-Zn agissent comme barrière pour la diffusion ultérieure du fer et du zinc. Il en résulte que la loi de croissance du revêtement à la surface de l'acier effervescent E est une fonction parabolique du temps, ce qui conduit à des épaisseurs acceptables en pratique industrielle (fig. 14, ZE).

En présence de silicium (aciers S et C), la cinétique est plutôt de type linéaire quand la galvanisation a lieu dans le bain de zinc classique (fig. 14, ZS-ZC). L'emploi du bain Polygalva P ne modifie pas la cinétique globale de croissance du revêtement sur l'acier effervescent (fig. 14, PE).

La réactivité excessive des aciers semi-calmé et calmé apparaît fortement atténuée : le régime de réaction n'est pas le même aux courtes et longues durées d'immersion dans le bain P (fig. 14, PS-PC). La croissance du revêtement se ralentit après 4 minutes d'immersion dans le cas de l'acier S. Sur l'acier C, PC l'épaisseur totale du revêtement reste sensiblement constante au début de l'immersion puis croît ensuite rapidement. Au delà de 8 minutes d'immersion, une augmentation plus lente de la prise de zinc est observée.

La cinétique de la réaction Fe-Zn a fait l'objet d'une étude plus approfondie, en mesurant, au microscope optique, l'épaisseur respective de chacune des couches de composés intermétalliques. L'ensemble des résultats, concernant les revêtements ayant une structure stratifiée (aciers effervescent et semi-calmé galvanisés dans les bains allié P et non allié Z), est présenté sur un graphique qui relie en coordonnées logarithmiques l'épaisseur  $e$  ( $\mu\text{m}$ ) des couches  $\delta_1$  et  $\zeta$  à la durée  $t$  (secondes) d'immersion (fig. 15). Dans le système de coordonnées choisies la croissance des différents composés inter-métalliques peut être exprimée par une droite correspondant à une relation du type :

$$e = K t^n$$

En accord avec les travaux antérieurs (15-17), l'exposant  $n$  a pour chaque couche ? une valeur particulière (tableau V).

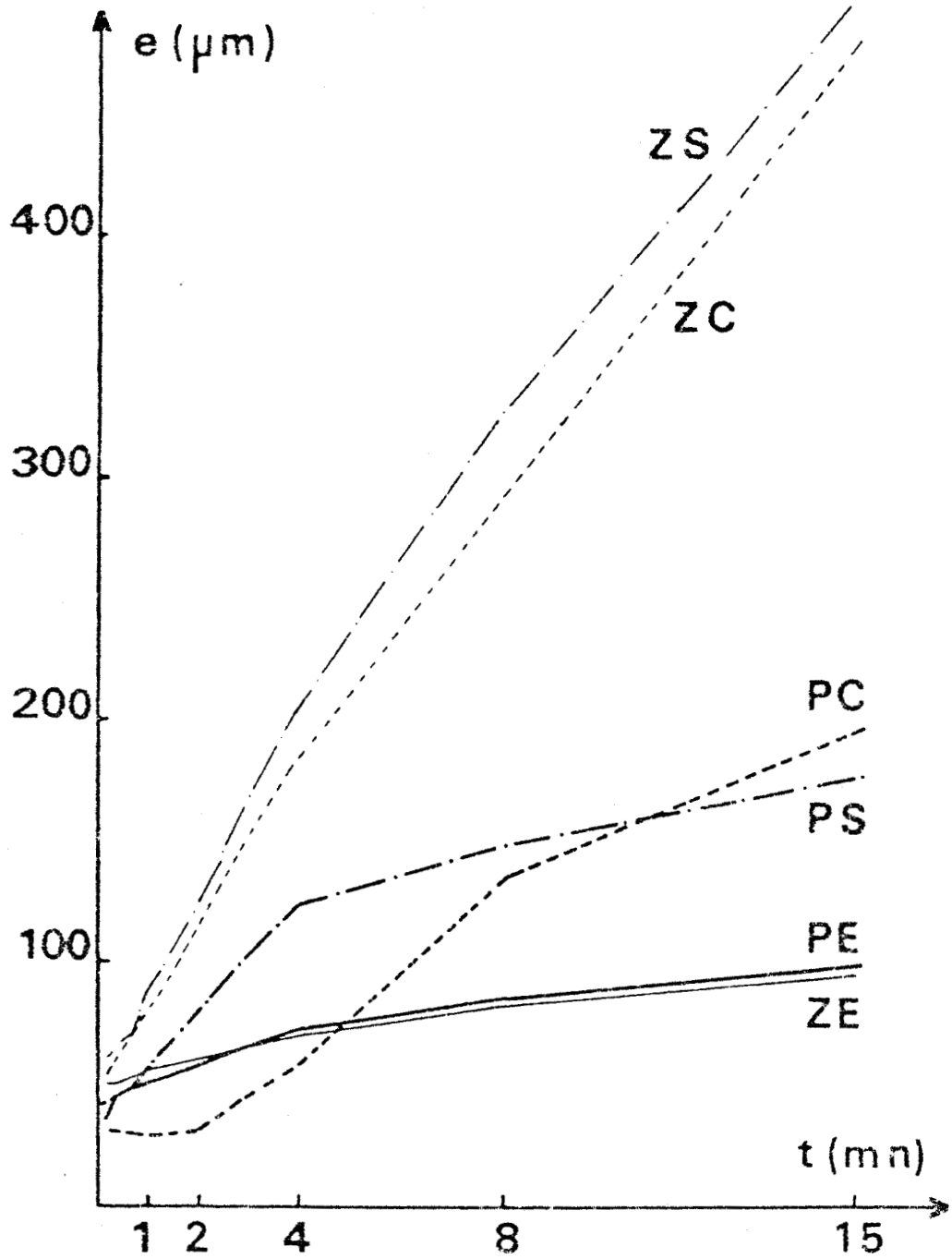
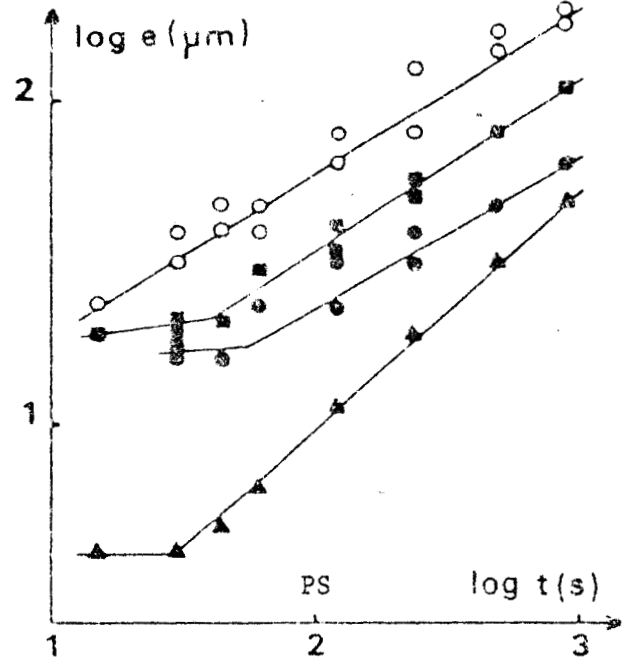
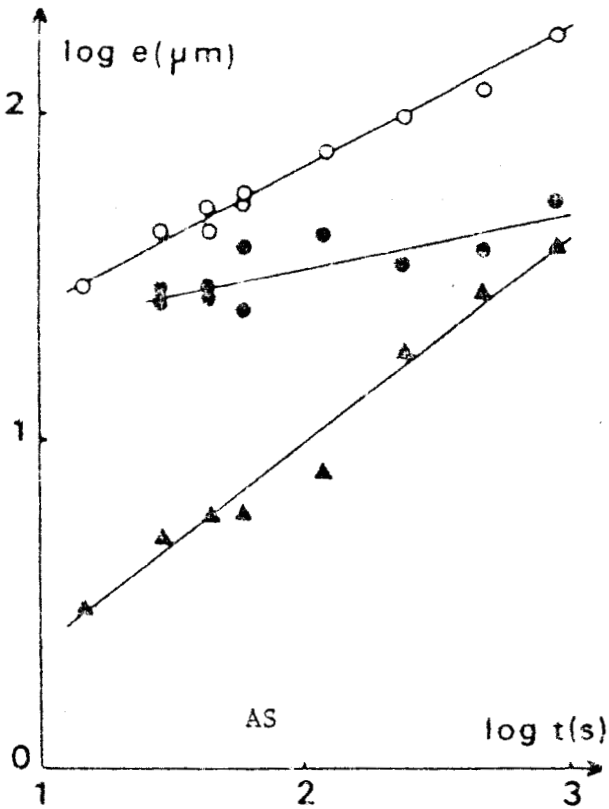
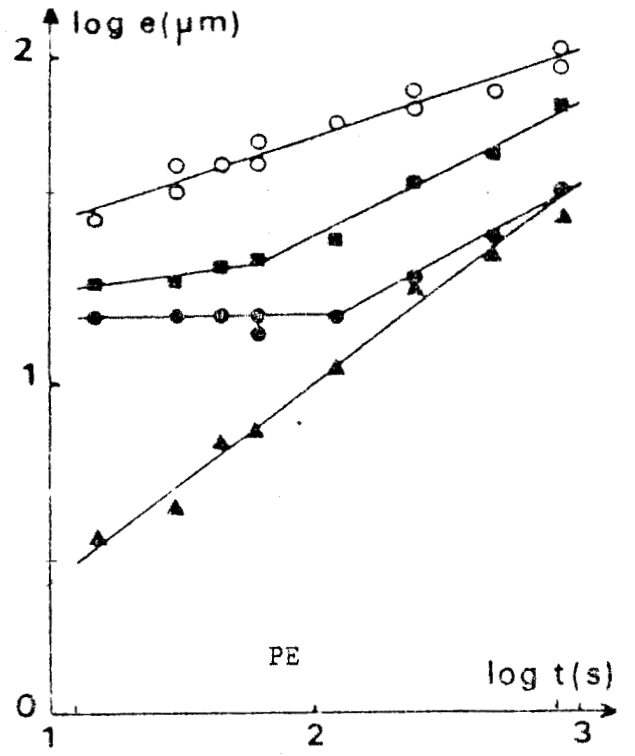
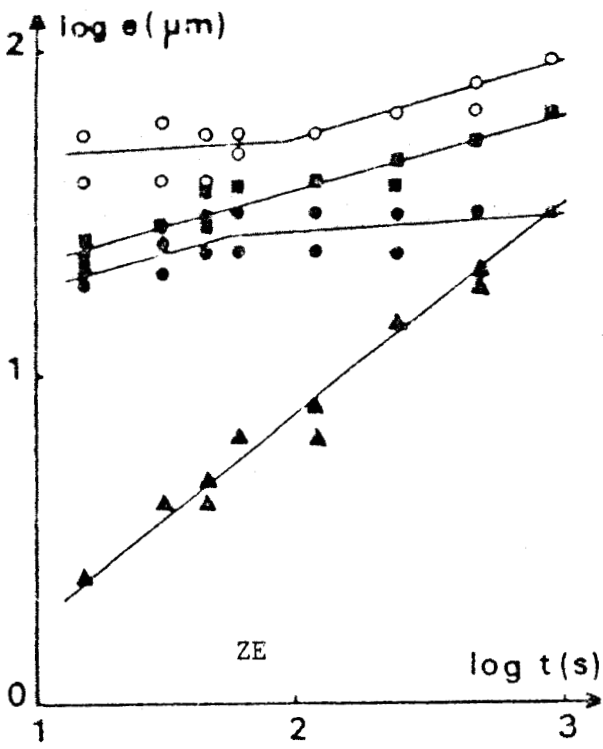


FIGURE 14 - Epaisseur totale des revêtements en fonction du temps d'immersion.  
Acier effervescent (E), semi-calmé (S) et calmé (C) galvanisés dans les bains Z et P.



▲ :  $\delta_1$  ; ● :  $\zeta$  ; ■ :  $\Gamma + \delta_1 + \zeta$  ; ○ :  $\Gamma + \delta_1 + \zeta + \eta$

915  
111E

FIGURE 15 - Croissance des couches Fe-Zn sur l'acier effervescent E (bains Z et P) et sur l'acier semi-calmé au silicium S (bains A et P).

Acier	Bain	$\delta_1$		$\zeta$		$\Gamma + \delta_1 + \zeta$	
		K	n	K	n	K	n
Effervescent E	non allié Z	0,25	0,64	-	-	$1,7 \cdot 10^5$	0,22
	P	0,47	0,60	4,1	0,44	35,2	0,41
Semi-calmé S	Zn-Pb-Al(A)	0,40	0,63	-	-	-	-
	P	0,19	0,76	9,2	0,46	9,4	0,52

TABLEAU V - Paramètres de croissance des couches Fer - Zinc

Les valeurs de n, correspondant à l'épaisseur totale des couches intermétalliques, sont caractéristiques d'une cinétique globale de réaction réglée par la diffusion volumique.

Les valeurs mesurées de certains exposants s'écartent de celles auxquelles on pouvait s'attendre : ainsi, la valeur de n associée à la croissance parabolique de la phase  $\delta_1$  est de 0,5 (18) alors que les valeurs trouvées sont supérieures. La loi de croissance de la phase  $\zeta$  est différente, aux courtes et longues durées d'immersion, dans le cas de l'acier effervescent (fig. 15). La variation de l'épaisseur de la phase  $\zeta$ , en fonction du temps de galvanisation, n'est pas la même dans les bains de zinc pur (Z) et allié (P).

L'exploitation des résultats est compliquée par les variations locales d'épaisseur des couches Fe-Zn.

La rugosité de la surface accroît l'aire de réaction aux interfaces entre phases et augmente la vitesse de croissance des composés formés au cours de la réaction de diffusion (18). Les irrégularités superficielles provoquent l'éclatement de la phase  $\zeta$  (fig. 16).

De très faibles teneurs en phosphore suffisent aussi pour perturber la formation d'une structure stratifiée régulière (18).

Les valeurs proposées dans le tableau V n'ont donc qu'un caractère indicatif étant donné la diversité des processus susceptibles d'influencer de façon significative la cinétique (6).

L'examen de la figure 17 montre qu'aux courtes durées d'immersion, la phase  $\zeta$  est prépondérante quels que soient le type d'acier (E ou S) et la nature du bain (Z ou P). Cette observation est compatible avec l'ordre d'apparition des couches, à savoir la formation initiale de  $\zeta$  (19). Une fois le régime stationnaire de diffusion établi, c'est-à-dire lorsque la série des composés fer-zinc est formée, la couche  $\delta_1$  progresse à ses deux limites alors que la couche  $\zeta$  est continuellement détruite à une extrémité et reconstruite à l'autre (20).



L'épaisseur de la couche  $\zeta$  reste sensiblement constante aux longues durées d'immersion pour les aciers E et S respectivement galvanisés dans les bains Z et A. Par contre, la croissance de la phase  $\zeta$  se poursuit quand la galvanisation de ces deux aciers est opérée dans le bain P (fig. 15).

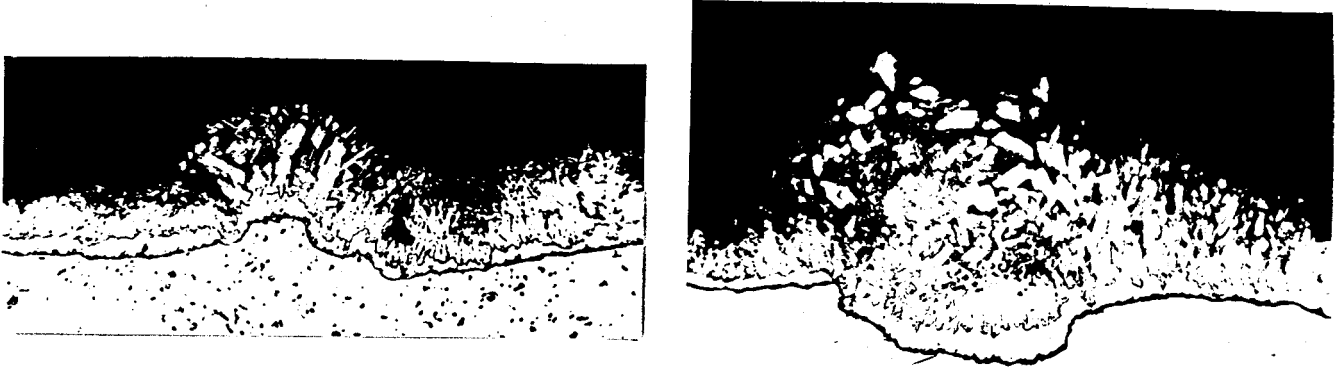
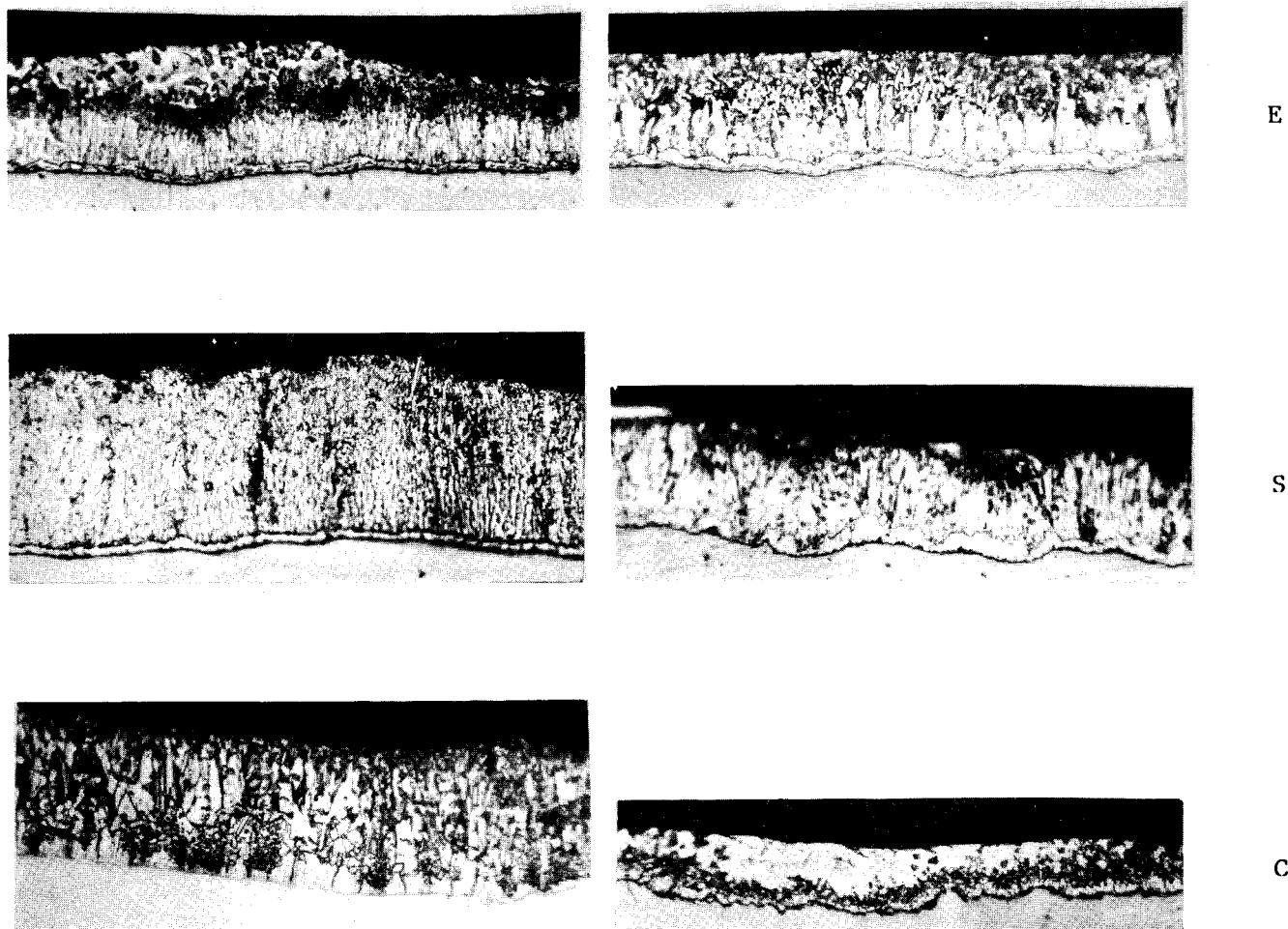


FIGURE 16 - Eclatement de la phase  $\zeta$  coïncidant avec les irrégularités de surface (acier semi-calmé au silicium après 15 secondes d'immersion).

L'exposant  $n$  de la relation  $e = Kt^n$  reliant l'épaisseur de la couche  $\zeta$  au temps est égal à environ 0,8 lorsque l'acier calmé au silicium (C) est galvanisé dans le bain classique Z. La couche  $\zeta$  constitue alors la phase principale du revêtement (fig. 18). L'épaisseur totale du revêtement suit donc une loi qui s'écarte légèrement de la linéarité pour les durées d'immersion longues. Le caractère parabolique s'accroît brusquement aux brefs temps d'immersion ( $< 1$  mm). La réduction du temps d'immersion pourrait donc constituer une solution à la galvanisation des aciers contenant du silicium. Mais une telle pratique est difficilement concevable dans le cas de pièces de section variable pour lesquelles l'équilibre thermique n'est pas réalisé simultanément en tous points (6). Un préchauffage permettrait de diminuer le temps de galvanisation.

L'épaisseur totale des couches intermétalliques apparaît sensiblement constante aux courtes durées d'immersion de l'acier C dans le bain Polygalva (fig. 18). Une croissance lente des composés fer - zinc est observée pour des temps supérieurs à deux minutes.

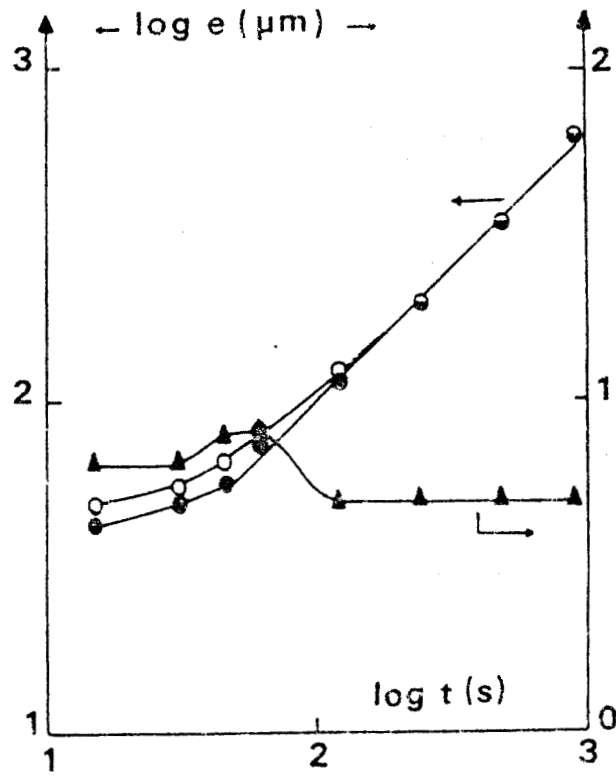
La figure 19 montre que l'addition d'aluminium seul (bain A) ne permet pas d'éviter la déstabilisation généralisée de la phase  $\zeta$ , qui intervient après deux minutes d'immersion, pour l'acier calmé au silicium. Dans le cas de l'acier semi-calmé (S), les zones perturbées ont un caractère purement erratique (fig. 11) ; la microstructure est caractérisée par une succession de couches relativement homogènes, même aux temps d'immersion les plus élevés (fig. 20).



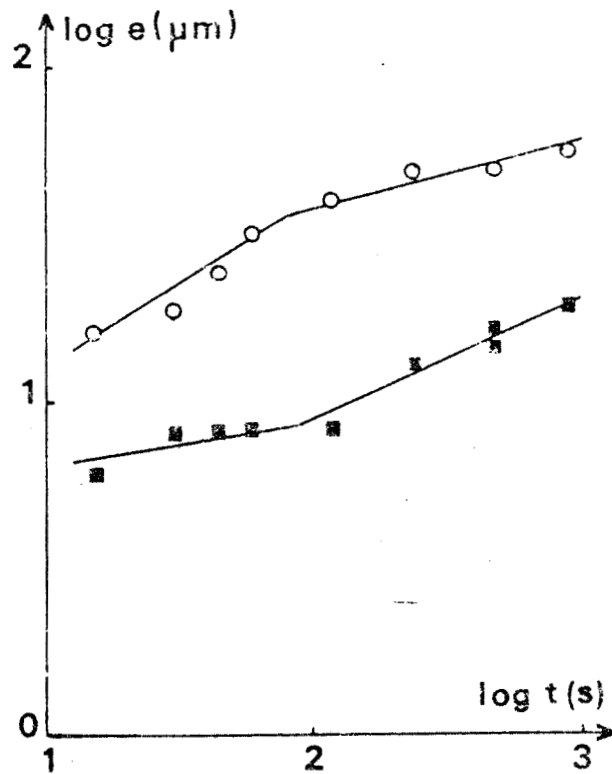
50 μm

**FIGURE 17** - Coupes micrographiques des revêtements obtenus après 15 secondes d'immersion des aciers effervescent (E), semi-calmé (S) et calmé (C) dans les bains Z et P.





ZC



PC



▲ :  $\delta_1$  ; ● :  $\zeta + \eta$  ; ■ :  $\Gamma + \delta_1 + \zeta$  ; ○ :  $\Gamma + \delta_1 + \zeta + \eta$

FIGURE 18 - Croissance des couches Fe-Zn sur l'acier calmé C galvanisé dans les bains Z et P.

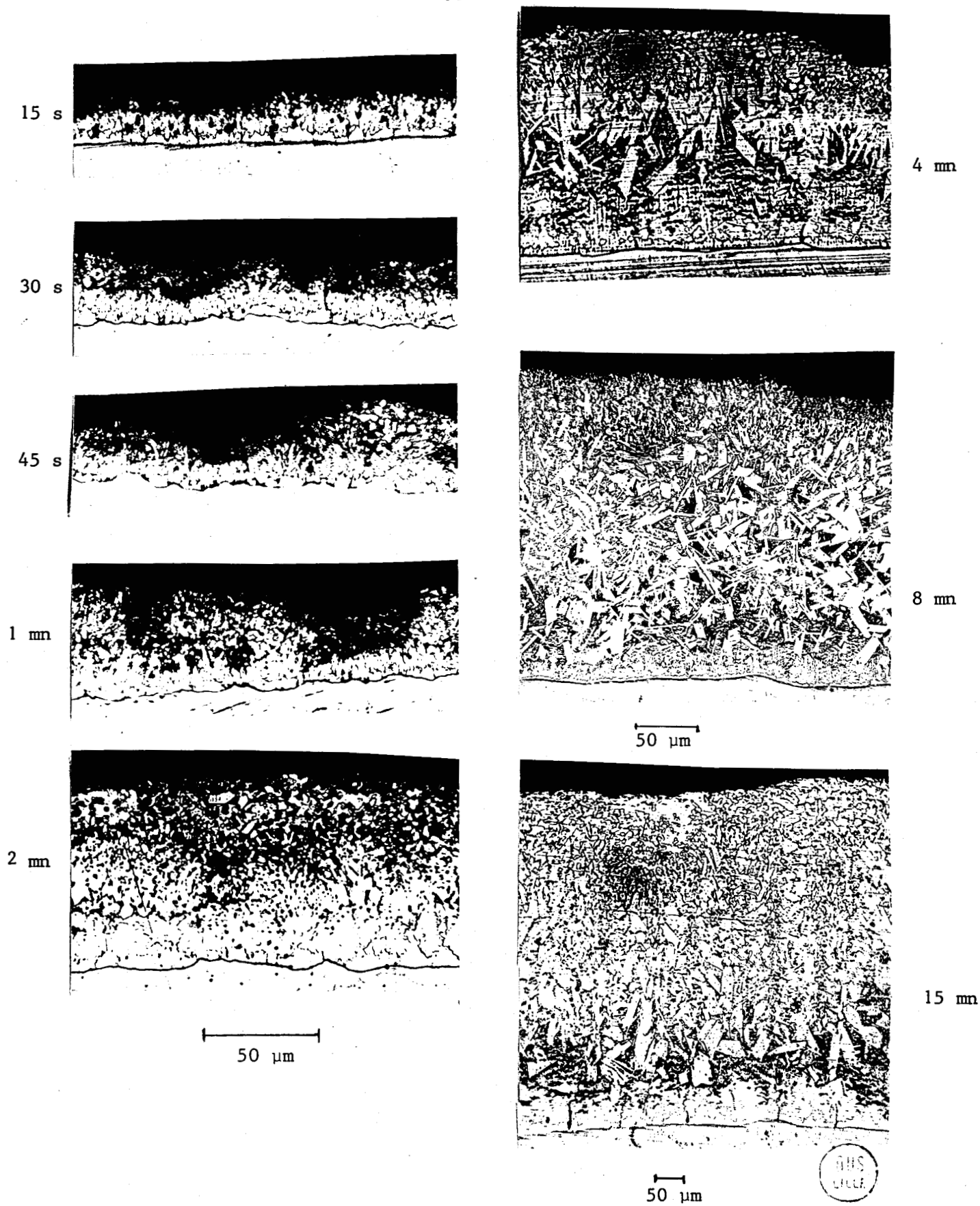
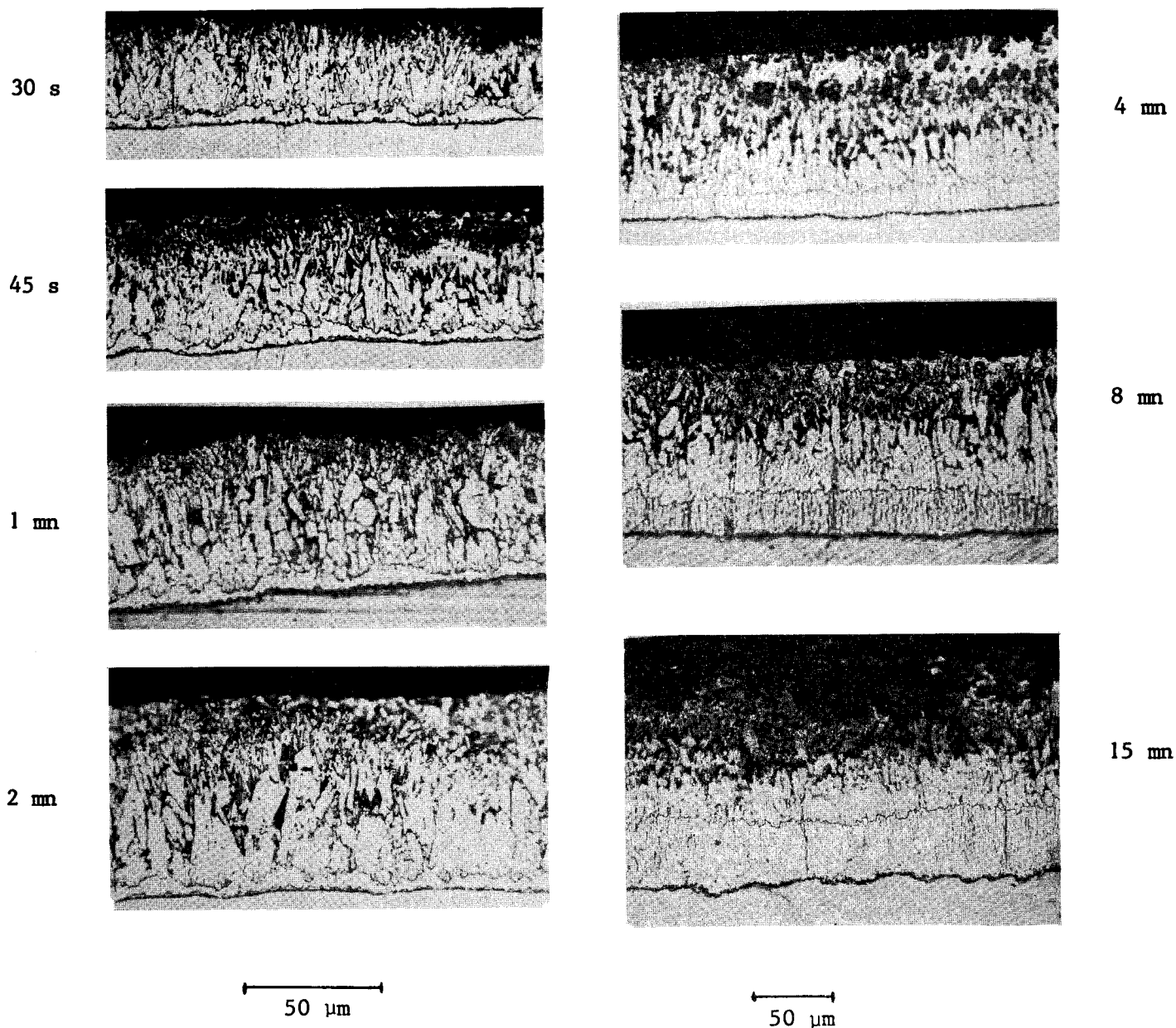


FIGURE 19 - Evolution en fonction du temps d'immersion dans le bain Zn-Pb-Al (A) de la microstructure de l'acier calmé au silicium (C).



**FIGURE 20** - Evolution en fonction du temps d'immersion dans le bain Zn-Pb-Al (A) de la microstructure de l'acier semi-calmé au silicium (S).



## II.5. ANALYSE DES COUCHES GALVANISEES A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

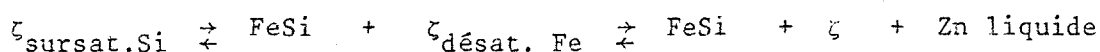
### II.5.1. Conditions d'analyse

L'étude des variations simultanées de la concentration des éléments Fe, Si, Al, Sn, Mg, Mn, Pb dans les couches de galvanisation a été réalisée sur des coupes micrographiques sous une tension d'accélération de 20 kV et une intensité électronique incidente voisine de 30 mA. Le temps de comptage en chaque point pour chaque raie a été de 50 secondes (autant pour le bruit de fond évident). Les conditions opératoires permettent le dosage quantitatif de tous les éléments avec une précision satisfaisante, notamment lorsque ceux-ci sont en faible concentration. En ce qui concerne la détermination de cette précision des analyses (liée à l'erreur statistique), nous avons utilisé la méthode préconisée par ANCEY et coll. (21, 22).

Les variations de concentration de certains éléments (Fe et Zn par exemple) peuvent être très importantes. Il nous a été de ce fait impossible de minimiser le bruit de fond par le choix de la fenêtre la plus étroite possible sur les sélecteurs monocanaux. Ces derniers ont donc toujours fonctionné en "régime intégral". Les conditions opératoires sont très proches de celles choisies en analyse automatisée de routine (modèle Camebax - Micro). Les problèmes posés par la mise en évidence du silicium dans les couches de galvanisation ont déjà été signalés (23-25). Les difficultés analytiques rencontrées résident essentiellement dans la très faible concentration de cet élément dans une matrice dont le numéro atomique moyen, nettement plus élevé, varie en fonction de la distance à l'interface substrat - revêtement.

### II.5.2. Acier calmé galvanisé dans le bain de zinc classique (Z)

La très faible solubilité du silicium dans la phase  $\zeta$  semble à l'origine de la réactivité excessive des aciers au silicium. Des particules "FeSi" issues de la déstabilisation de la phase  $\zeta$  selon la réaction :



ont été identifiées qualitativement à la microsonde ionique et par microscopie électronique à transmission (6, 23). Des analyses en dispersion d'énergie, associées aux examens au microscope électronique à balayage de la phase  $\zeta$  déstabilisée, ont permis de localiser les précipités "FeSi" au sein de la phase  $\eta$  bordant les cristaux dispersés  $\zeta$ .

Les poches de zinc liquide, formées entre les cristaux  $\zeta$ , peuvent atteindre l'interface  $\delta_1 / \zeta$ . La phase  $\zeta$  voit sa croissance s'exagérer 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. La cinétique de formation de la phase  $\zeta$  se trouve accélérée par la diminution des parcours de diffusion à l'état solide du fer et du silicium.

Le silicium, en solution solide dans l'acier, est responsable de la réactivité excessive des aciers au silicium. La croissance exagérée des composés Fe-Zn diminue lorsque le silicium est piégé à l'état  $\text{SiO}_2$  (26). La figure 21 (a, b) montre que la teneur en silicium de l'acier est sujette à des variations locales de concentration. La distribution superficielle hétérogène du silicium peut être à l'origine de différences de réactivité locale.

Dans le cadre de notre étude à la microsonde électronique, aucune particule FeSi n'a été identifiée de façon quantitative dans le revêtement de l'acier (0,31 % Si) galvanisé dans le bain de zinc classique Z (fig. 21). La présence de silicium est mise en évidence dans toutes les couches traversées. La concentration moyenne du silicium diminue rapidement dès que l'on s'éloigne de l'interface acier / revêtement et oscille ensuite entre des valeurs très faibles (voire nulles) et voisines de 0,1 %. Il ne faut cependant pas exclure la possibilité d'existence de précipités FeSi, dont la très grande finesse rendrait impossible leur détection à la microsonde. La faible dimension des particules par rapport au diamètre du faisceau électronique se traduirait par un effet de dilution. Le caractère discontinu de la distribution du silicium dans la phase  $\zeta$  pourrait, éventuellement, être lié à cette fine précipitation. Ce caractère discontinu de l'évolution de la concentration en silicium suggère aussi que les signaux caractéristiques du silicium sont préférentiellement émis par des interfaces entre phases ou grains d'une même phase.

L'examen de la figure 22 montre, qu'il existe bien des enrichissements apparents en silicium au sein du revêtement, mais la hauteur des pics Si ne permet pas de conclure à l'existence d'intermétalliques de composition définie FeSi. De plus, aucune particule riche en silicium n'est visualisée sur l'image X caractéristique de cet élément.

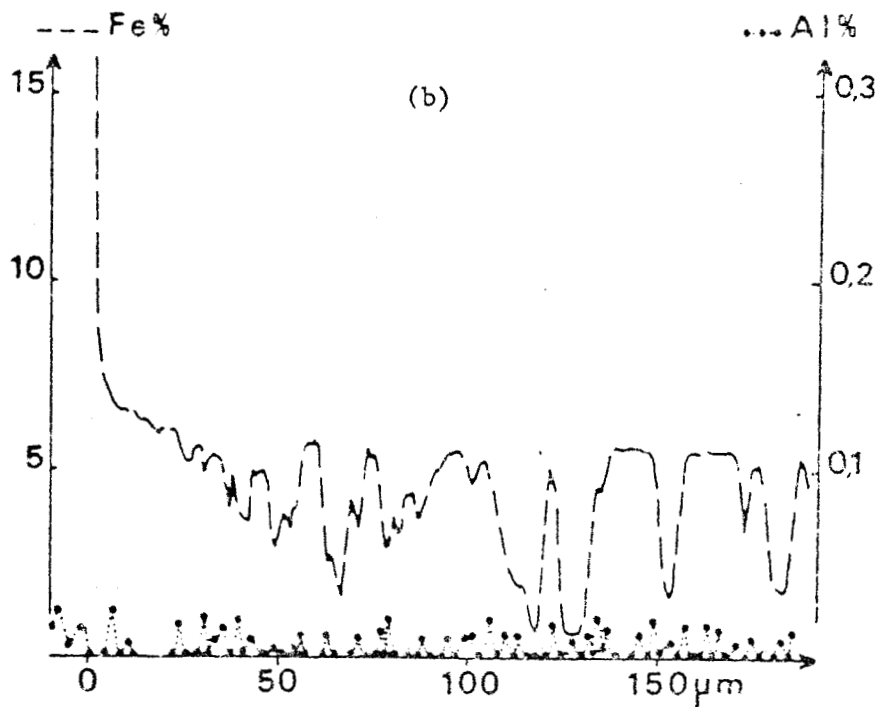
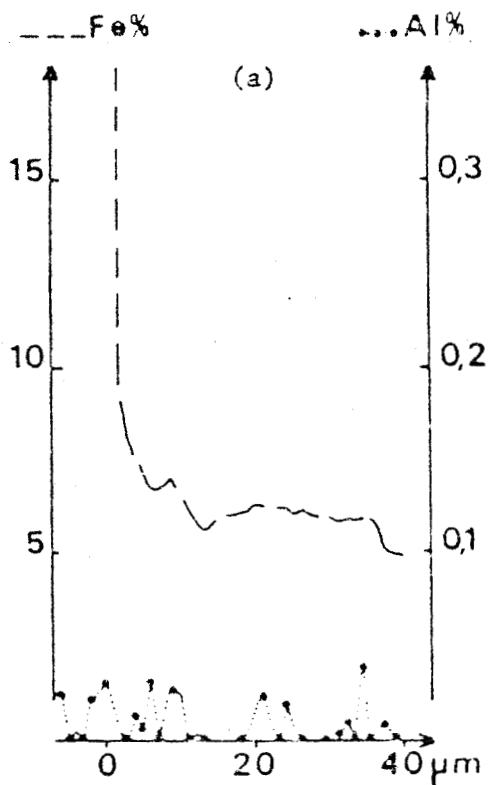
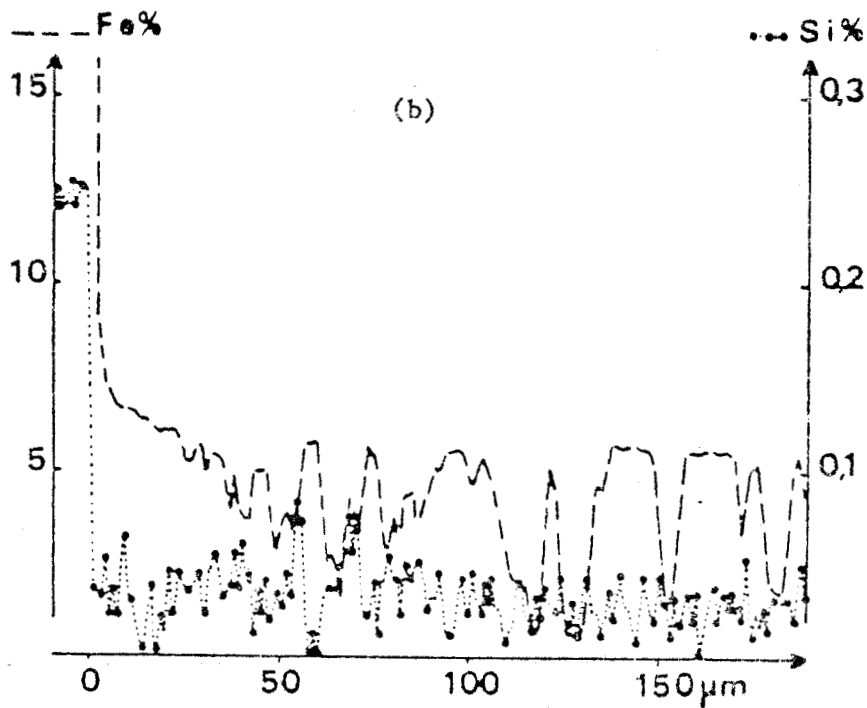
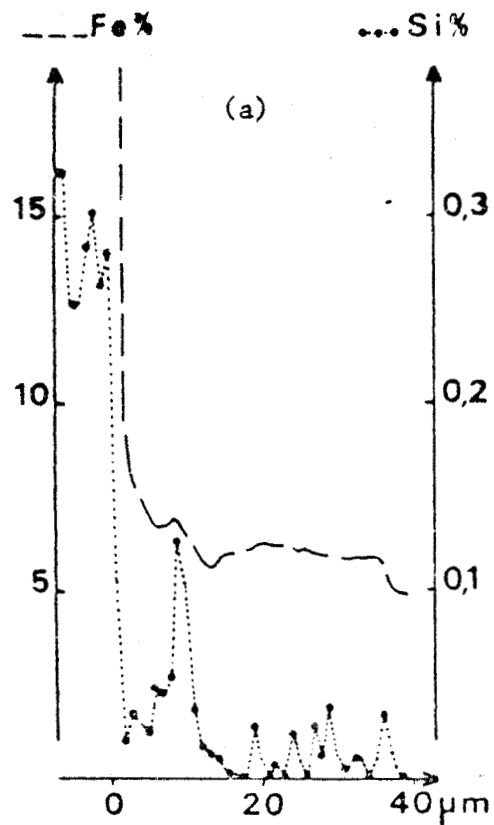
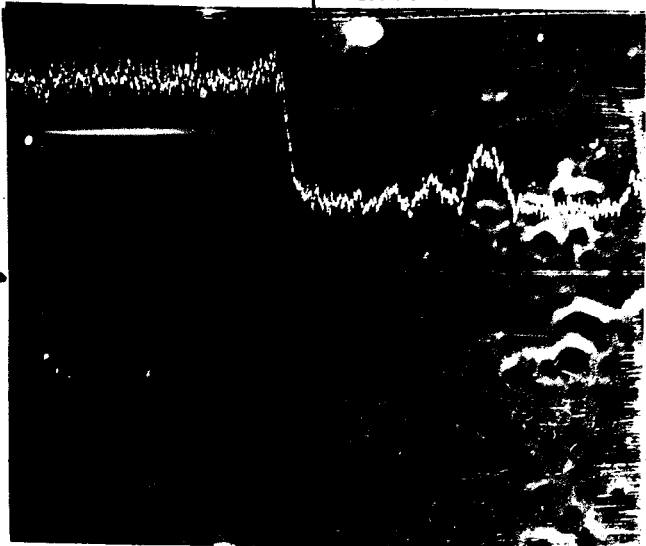


FIGURE 21 - Acier à 0,31 % Si (C) galvanisé dans le bain de zinc classique (Z) pendant 15 secondes (a) et 8 minutes (b) : profils de concentration massique en fer, silicium et aluminium.

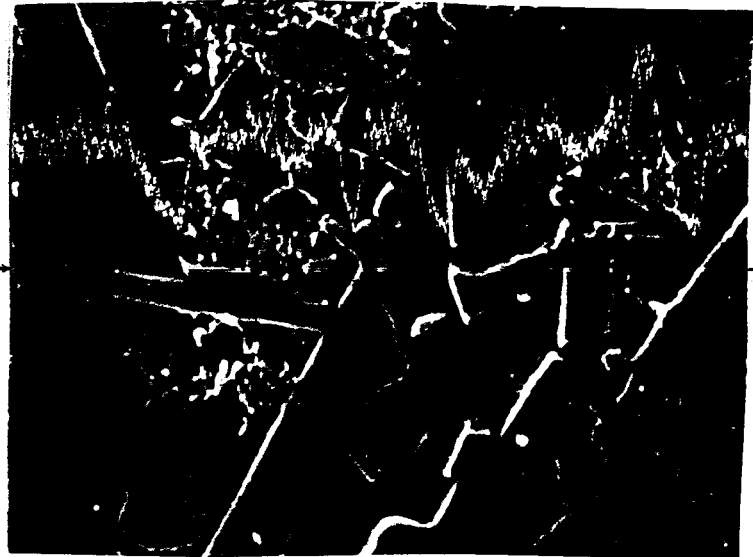




Acier | Revêtement



Agrégat  $\zeta + \eta$



Profil de concentration apparente en silicium le long de la ligne LL'

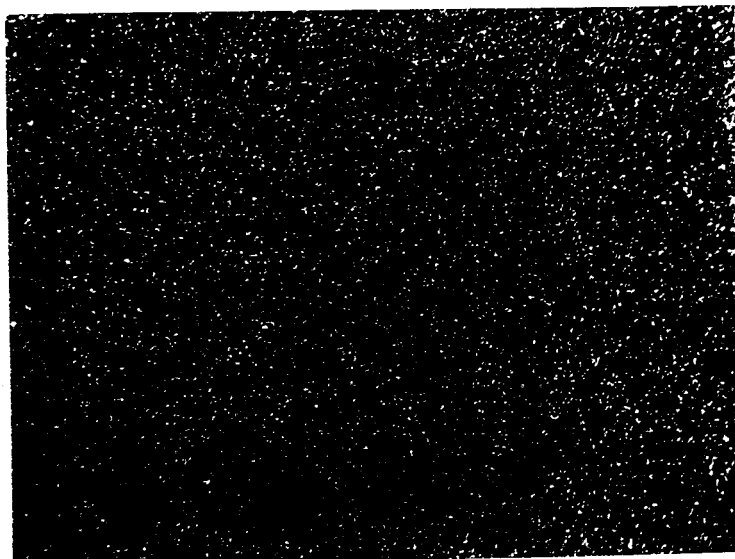


Image X du silicium



FIGURE 22 - Etude à la microsonde électronique de la répartition du silicium dans une coupe du revêtement formé sur l'acier calmé au silicium (C) après huit minutes d'immersion dans le bain de zinc classique (Z).

De l'aluminium est identifié à la fois dans le revêtement et dans l'acier. Les aciers S et C sont en faits calmés au silicium et à l'aluminium (tableau VI).

E	S	C
0	0,05	0,017 %

TABLEAU VI - Pourcentage pondéral moyen en aluminium des aciers E, S et C

### II.5.3. Acier effervescent galvanisé dans le bain P

L'examen du profil de la répartition de l'aluminium, dans les couches de galvanisation formées sur l'acier effervescent (E), après 15 secondes d'immersion dans le bain P, montre que la concentration apparente en aluminium croît progressivement depuis l'interface, et présente un pic dans la zone de transition  $\Gamma/\delta_1$  (fig. 23). Un enrichissement plus important en aluminium est observé dans la phase  $\zeta$ : la concentration en aluminium y est très supérieure à celle du bain.

Le revêtement contient localement des concentrations en silicium nettement plus élevées que celle de l'acier ( $\% \text{ Si} < 0,01 \%$ ), ce qui confirme que la sursaturation en silicium de la phase  $\zeta$  est possible, dans le cas des aciers semi-calmé et calmé au silicium, par suite de la grande vitesse de diffusion du silicium à l'état solide. La concentration en silicium du bain P à l'issue de la galvanisation de l'ensemble des éprouvettes (E, S, C) est restée inférieure à 0,005 %. Un enrichissement en étain est également observé au voisinage immédiat de l'interface.

Quand le temps d'immersion est de huit minutes, l'enrichissement en aluminium observé après 15 secondes seulement d'immersion dans la zone de transition  $\Gamma/\delta_1$  a disparu (fig. 24). Le déplacement continuuel de l'interface acier/revêtement, pendant la galvanisation, est à même d'expliquer la localisation d'un enrichissement en aluminium, amoindri au niveau de la zone de transition  $\delta_1/\zeta$ . La concentration apparente en aluminium dans la zone  $\zeta$  demeure élevée et relativement constante, ce qui témoigne d'une certaine solubilité de l'élément dans cette phase. Un enrichissement modéré en étain subsiste près de l'interface dans la phase  $\delta_1$ .

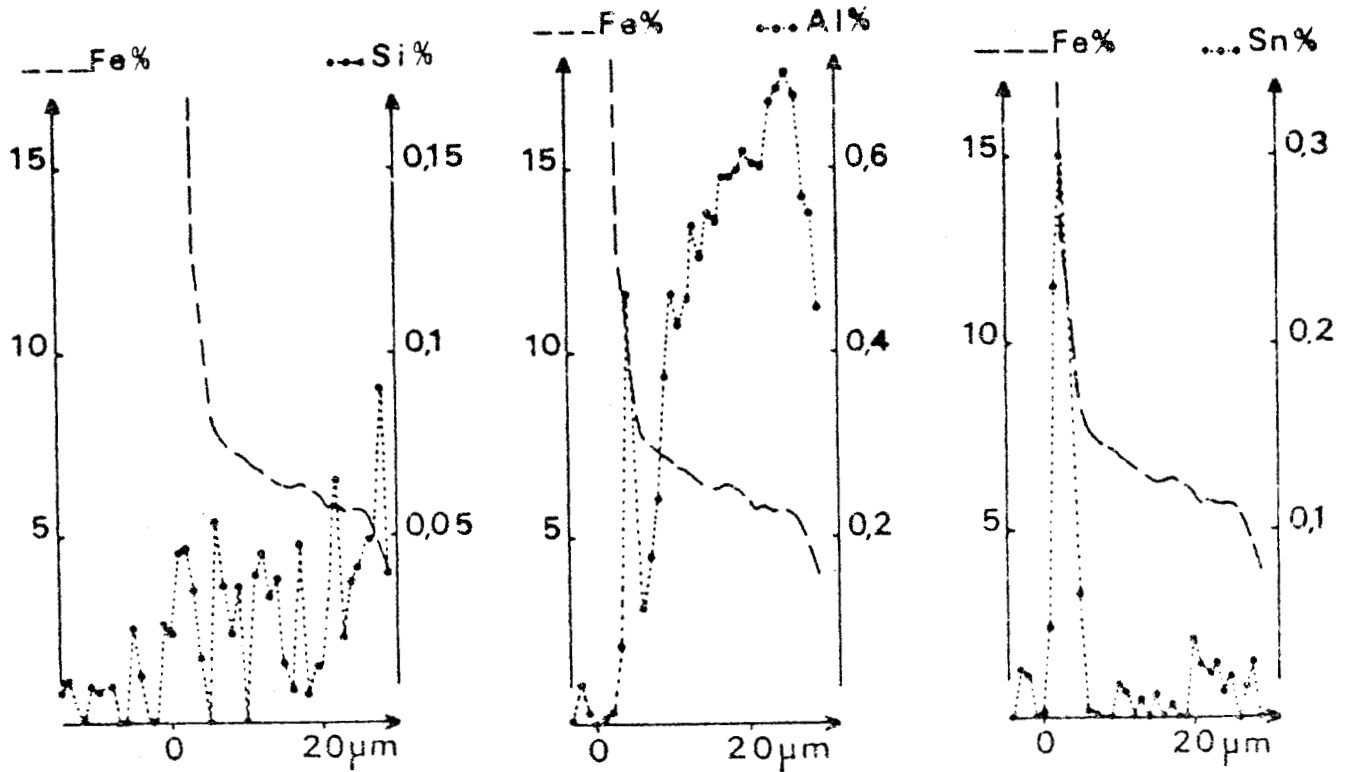


FIGURE 23 - Acier effervescent (E) : profils de concentration massique en fer, silicium, aluminium et étain après 15 secondes d'immersion dans le bain P.



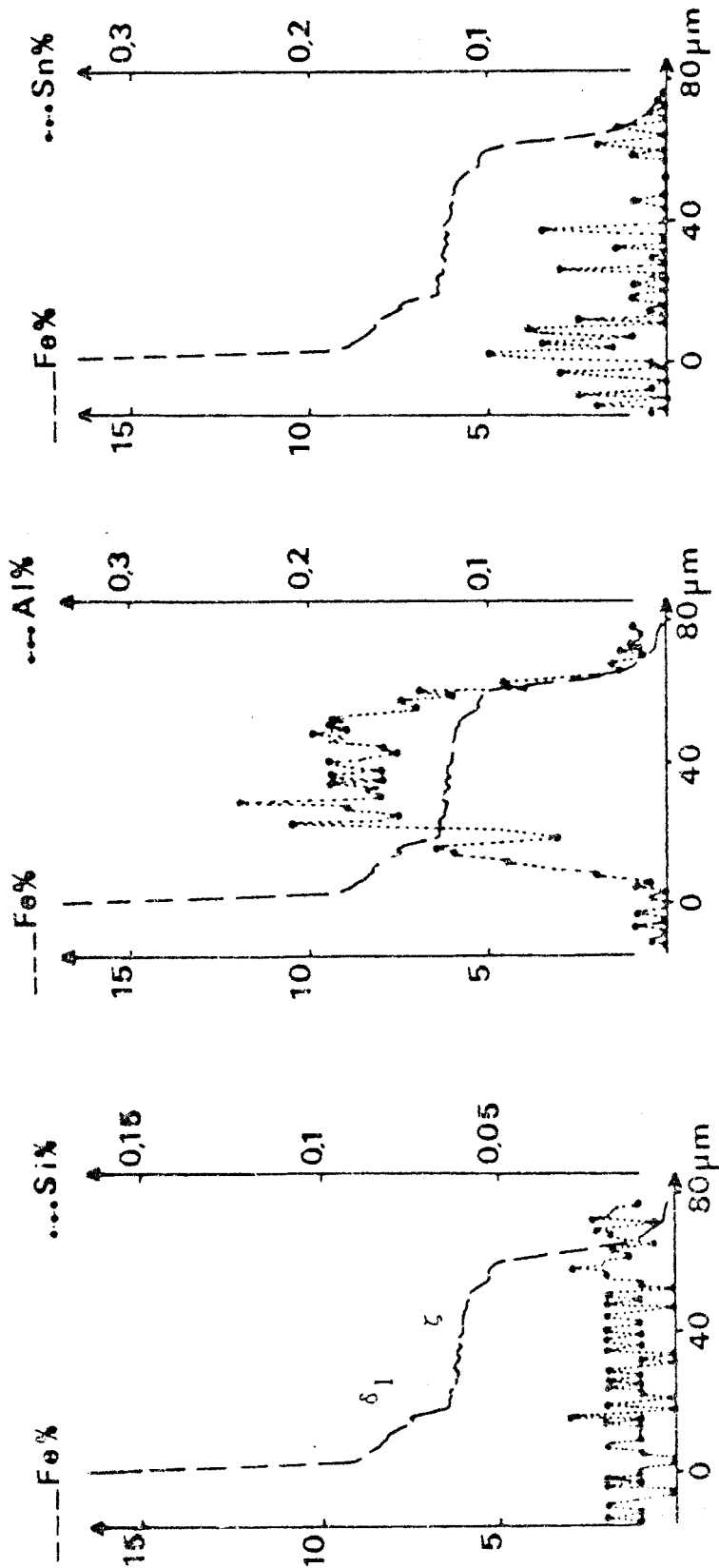


FIGURE 24 - Acier effervescent (E) : profils de concentration massique en fer, silicium, aluminium et étain après huit minutes d'immersion dans le bain P.



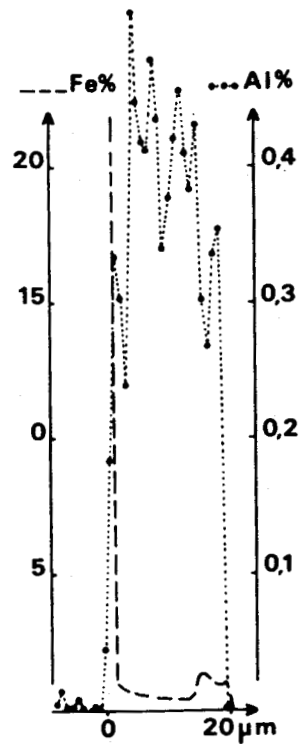
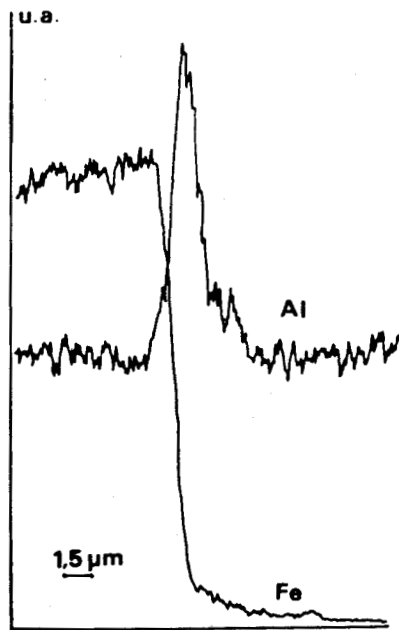
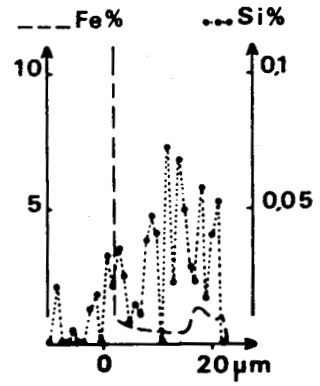
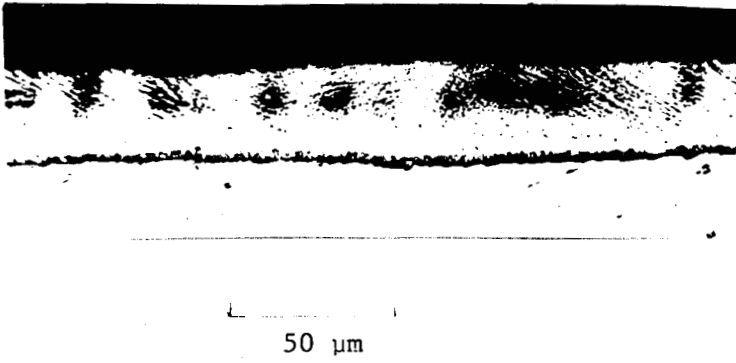
Il nous est apparu intéressant d'étudier la distribution de l'aluminium et du silicium, dans un revêtement obtenu par galvanisation en continu selon le procédé SENDZIMIR. La tôle subit un chauffage, sous atmosphère oxydante, destinée à éliminer le film d'huile de laminage, avant de passer dans un four de recuit, sous atmosphère réductrice d'hydrogène.

Elle pénètre ensuite à une vitesse pouvant atteindre 200 m/mn, ce qui correspond à une immersion de quelques secondes, dans un bain de Zn contenant une concentration en aluminium comprise entre 0,1 et 0,3 %. Il se forme, dans ces conditions, une mince couche d'alliages Fe-Zn, la majeure partie du revêtement étant constituée par la phase  $\eta$  (fig. 25).

Il a été admis que l'effet inhibiteur de l'aluminium, vis-à-vis de la croissance des phases intermétalliques Fe-Zn, résulte essentiellement de la formation, à l'interface d'un film dense de composés  $FeAl_3$  ou  $Fe_2Al_5$  qui joue le rôle d'une barrière de diffusion temporaire vis-à-vis du fer et du zinc (27). La figure 25 met bien en évidence un enrichissement, en aluminium, à l'interface acier - dépôt de zinc, mais il ne correspond pas, d'après l'analyse quantitative, à l'existence de composés définis du type Fe-Al qui pourraient cependant exister, sous la réserve que leur épaisseur soit très inférieure au micron.

#### II.5.4. Acier calmé (C) galvanisé dans le bain P

Dans une zone particulièrement mince du revêtement, obtenu après huit minutes d'immersion, un enrichissement en aluminium est localisé juste à l'interface acier/revêtement (fig. 26, p. 42). La concentration apparente en silicium diminue brutalement à l'interface et apparaît très faible dans les composés intermétalliques  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  et  $\zeta$ . L'existence d'un enrichissement en aluminium, à l'interface acier/revêtement, semble à l'origine de l'inhibition de la croissance des couches fer - zinc en présence de silicium. En effet, dans une zone nettement plus épaisse, l'enrichissement en aluminium est atténué et est plus éloigné de l'interface il se situe au niveau de la phase  $\delta_1$  (fig. 27). La concentration en aluminium dans la phase  $\zeta$  est moins uniforme que dans le cas de l'acier effervescent galvanisé dans le même bain : la concentration locale varie de 0,04 à 1 %. Ce caractère discontinu de la distribution de l'aluminium est accompagné d'une amplitude plus grande des oscillations de la teneur en silicium.



Variation de la concentration apparente

Profil de concentration massique

FIGURE 25 - Revêtement de type SENDZIMIR : coupe micrographique et analyse à la microsonde électronique



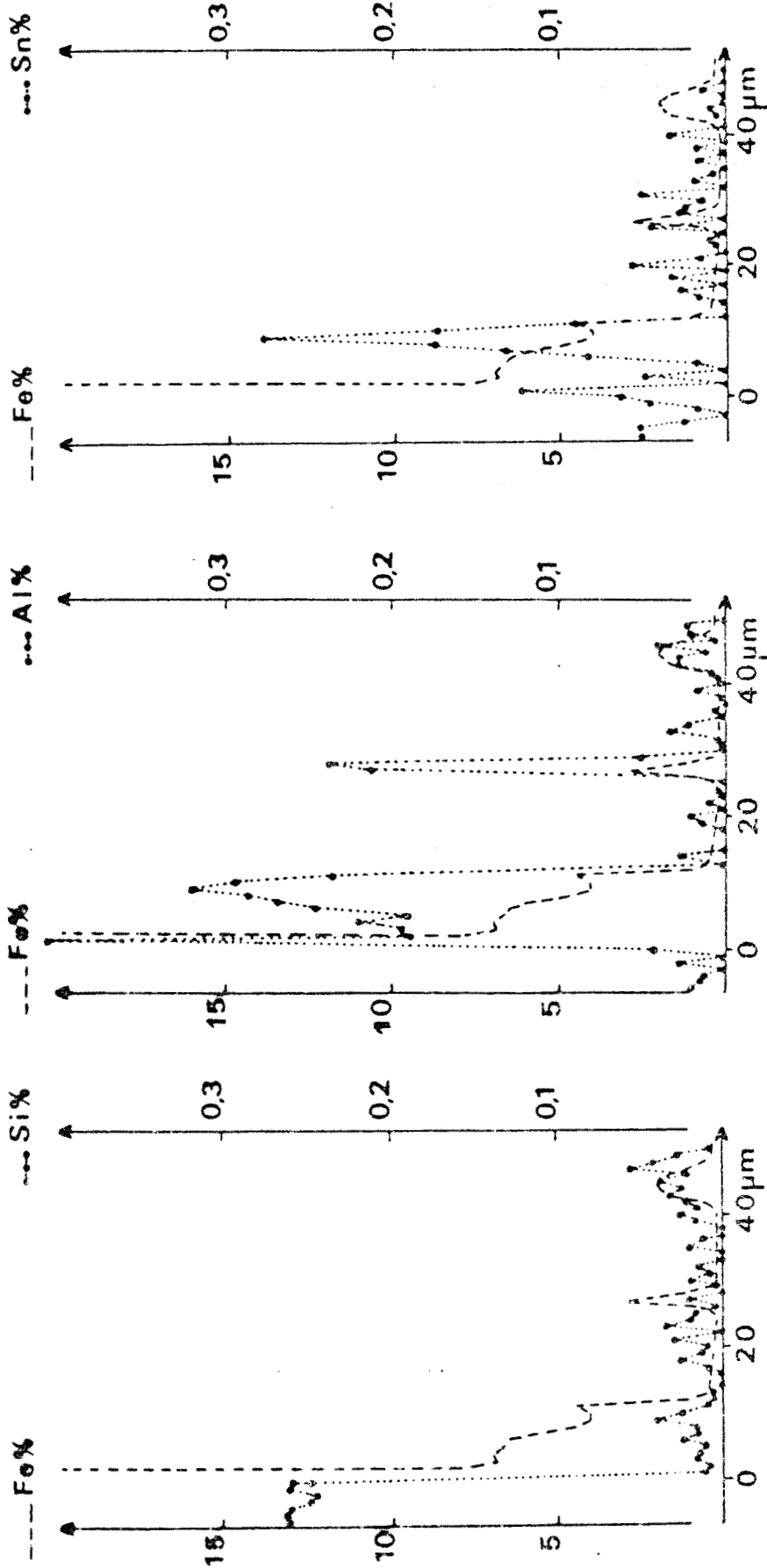


FIGURE 26 - Acier calmé (C) : profils de distribution du fer, du silicium, de l'aluminium et de l'étain après huit minutes d'immersion (zone mince) dans le bain F.



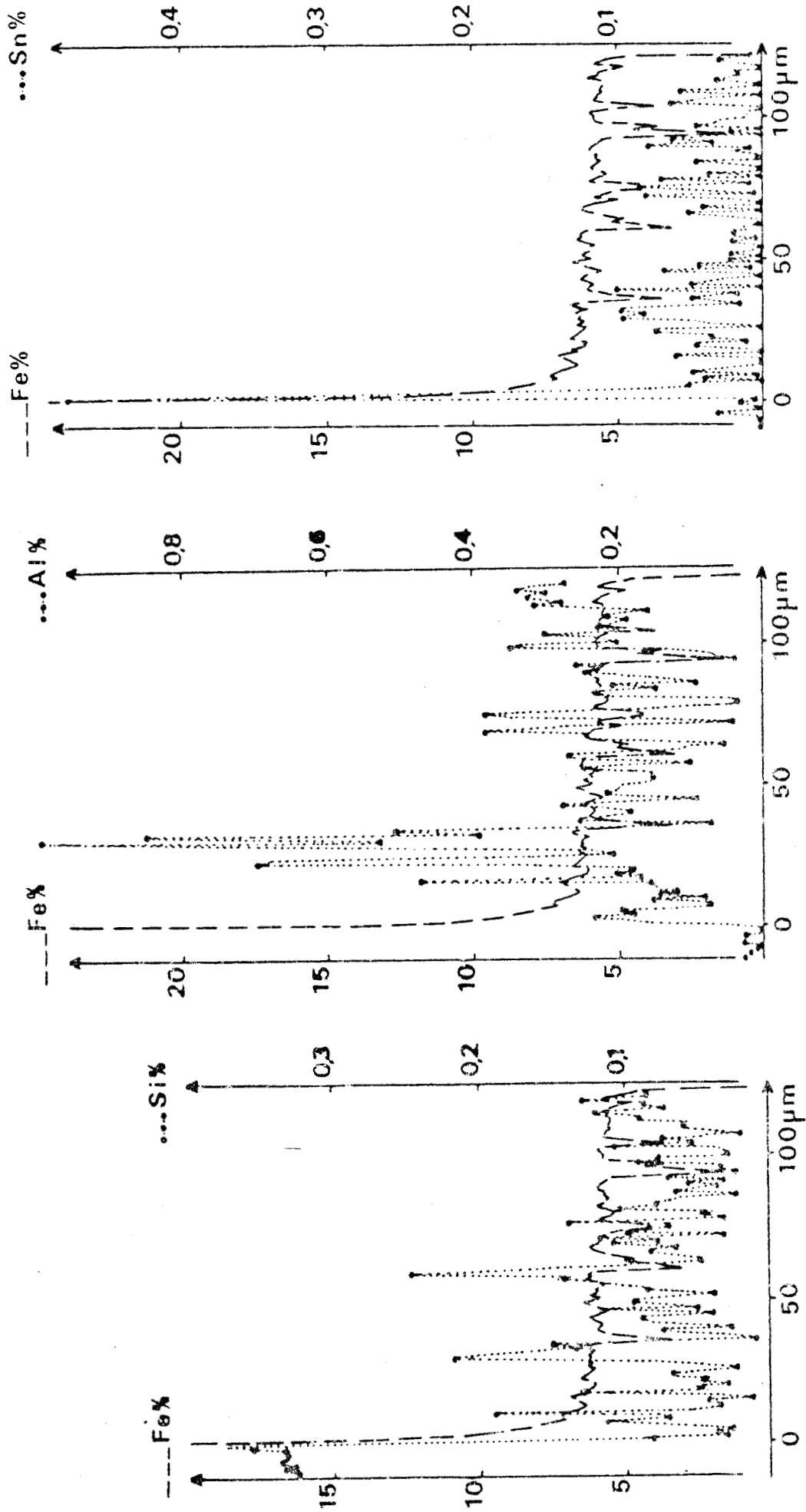


FIGURE 27 - Acier calmé (C) : profils de distribution du fer, du silicium, de l'aluminium et de l'étain après huit minutes d'immersion (zone épaisse) dans le bain P.





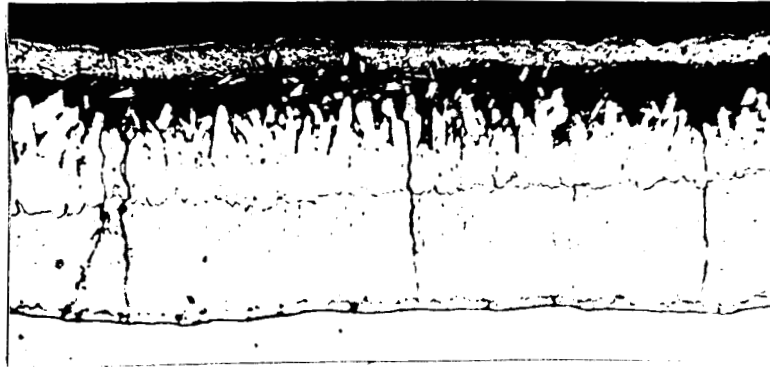
Afin d'examiner si le silicium et l'aluminium ne se trouvent pas, à l'état métastable, dans les phases Fe-Zn, le revêtement formé sur l'acier 0,31 % Si (C), après huit minutes d'immersion dans le bain P, a subi un recuit sous argon - 1 heure à 400°C - en vue de favoriser la précipitation de particules enrichies en silicium et (ou) en aluminium.

Ce recuit ne se traduit pas par une croissance des phases intermétalliques Fe-Zn (fig. 28). L'enrichissement en aluminium, localisé à l'interface acier-dépôt, subsiste mais la concentration apparente moyenne en aluminium de la phase  $\zeta$  semble plus faible (fig. 29). La répartition du silicium dans les diverses phases en présence n'apparaît pas fondamentalement modifiée. L'hypothèse d'un accommodement métastable du silicium et de l'aluminium dans le réseau de l'intermétallique  $\zeta$  est difficilement vérifiable. Il faut cependant noter la présence erratique, dans la phase  $\zeta$ , d'une région à hautes teneurs en fer (environ 60 %) et en zinc qui coïncide avec l'existence d'un enrichissement relatif en Si et en Al. Ce phénomène pourrait être l'indice d'une précipitation locale d'un composé du type Fe-Zn-Al-Si.

La figure 30 montre un exemple de profil de concentration massique en aluminium, dans une coupe du revêtement formé sur l'acier à haute teneur en silicium (C), après 15 secondes d'immersion dans le bain P. L'enrichissement en aluminium est maximum au niveau de la couche  $\zeta$ , à une distance appréciable de l'interface acier/revêtement. Il est possible que les surépaisseurs locales du revêtement obtenu après huit minutes d'immersion, coïncident avec les zones caractérisées par l'absence d'enrichissement en aluminium à l'interface après 15 secondes d'immersion.

#### II.5.5. Acier semi-calmé (S) galvanisé dans le bain P.

Les figures 31 et 32 présentent les profils de concentration en aluminium des revêtements formés respectivement après 15 secondes et 8 minutes d'immersion dans le bain P. Aucun enrichissement en aluminium ne subsiste à proximité immédiate de l'interface, même pour la plus courte durée d'immersion pour laquelle la couche des composés intermétalliques est déjà importante. Après huit minutes d'immersion, la concentration en aluminium de la phase  $\zeta$  est nettement plus élevée ; corrélativement, la distribution du silicium apparaît alors nettement plus perturbée.



PE



PS

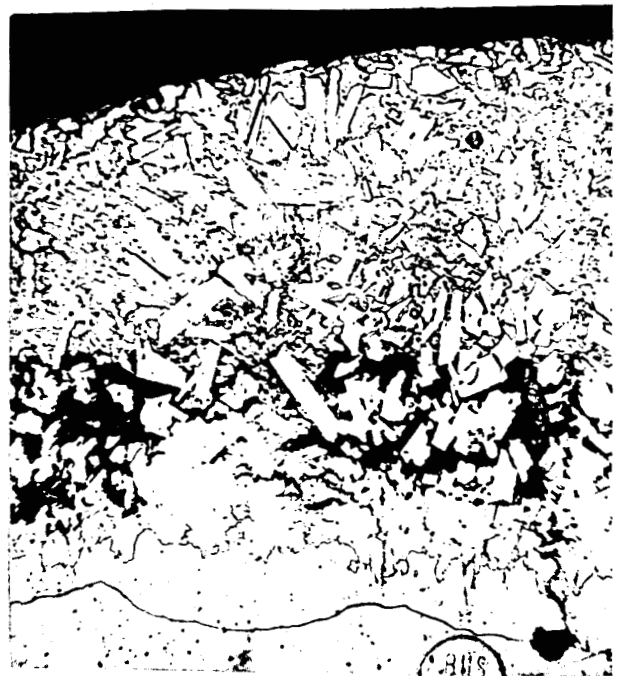
50  $\mu\text{m}$



PC

zone normale

zone surépaisse



**FIGURE 28** - Microstructures des revêtements des aciers effervescent (E), semi-calmé (S) et calmé au silicium (C) galvanisés dans le bain Polygalva (P) après recuit d'une heure sous argon à 400°C.

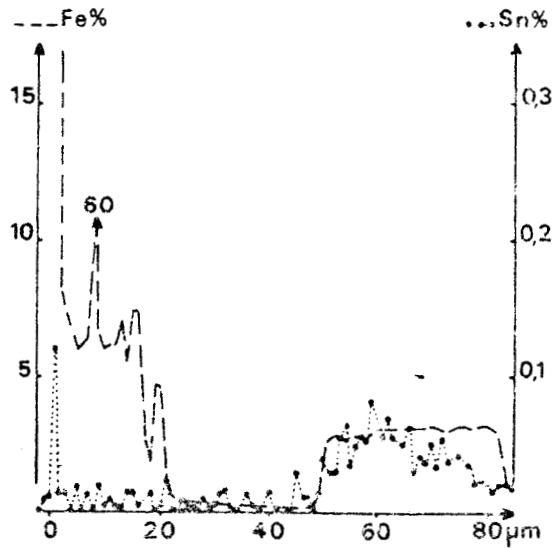
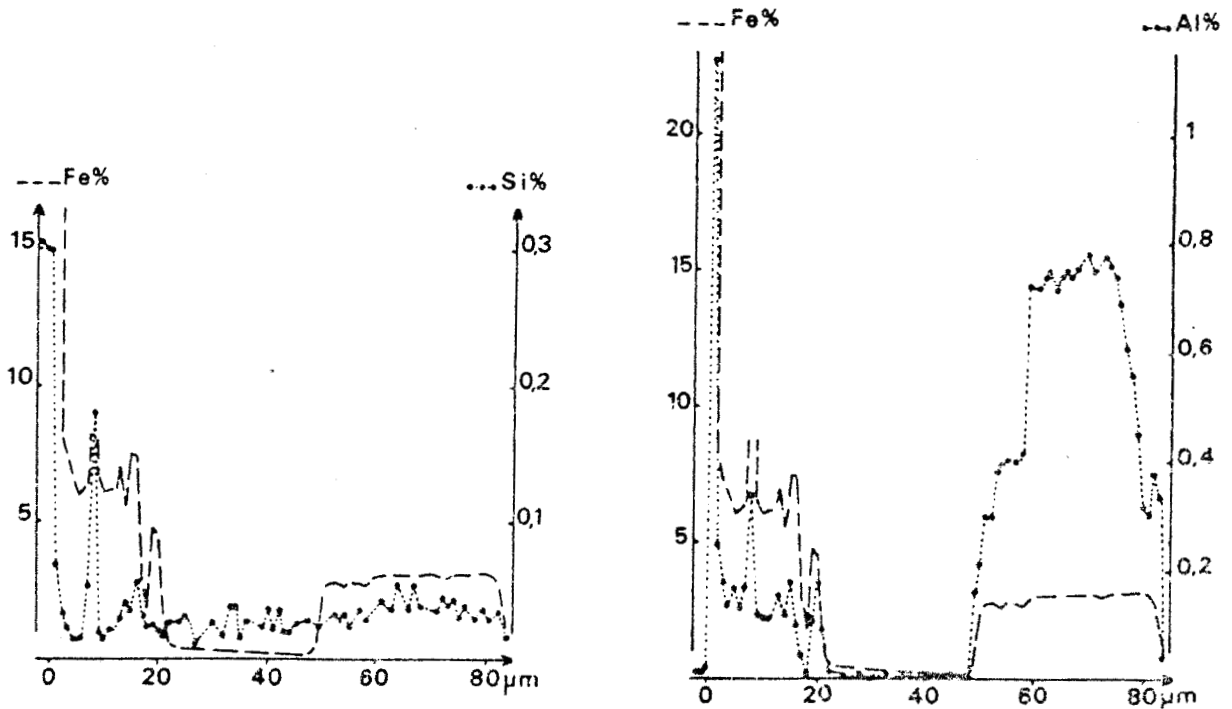


FIGURE 29 - Acier à 0,31 % Si (C) galvanisé dans le bain P pendant 8 minutes et recuit 1 heure sous argon à 400°C : exemple de profils de concentration massique en fer, aluminium, silicium et étain dans une zone mince du revêtement.

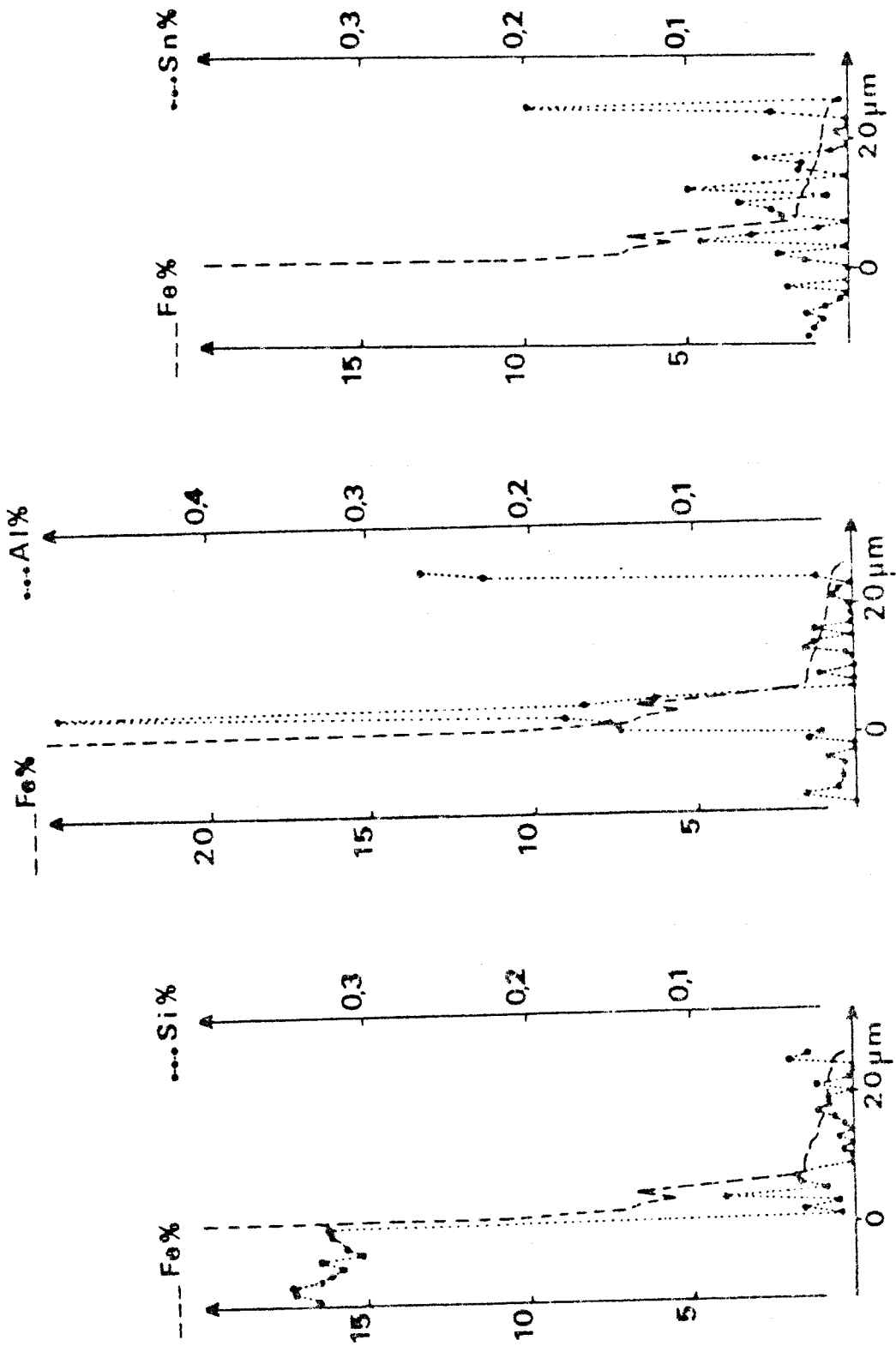


FIGURE 30 - Acier à 0,31 % Si (C) galvanisé dans le bain P pendant 15 secondes : exemple de profils de concentration massique en fer, silicium, aluminium et étain.



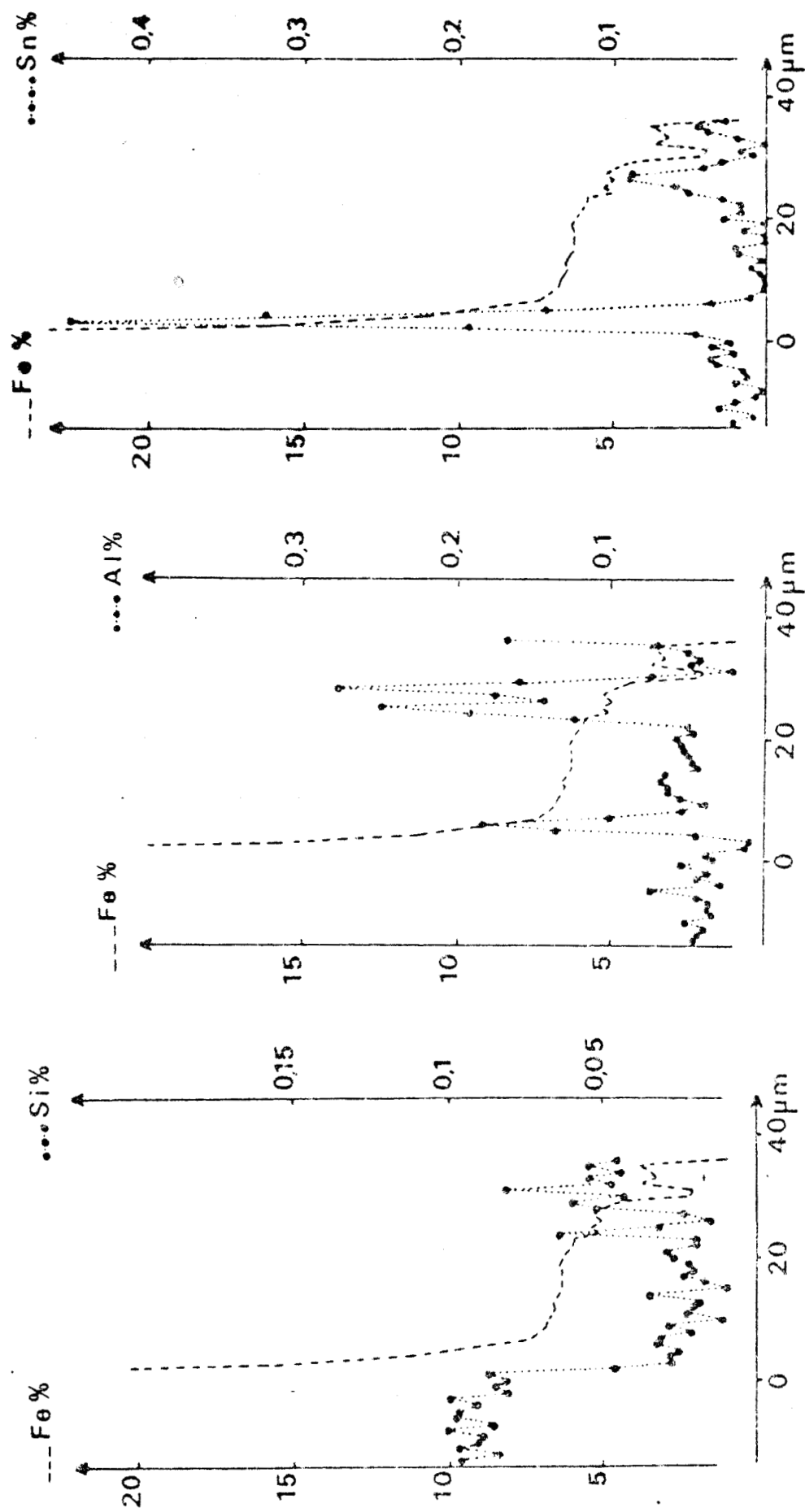


FIGURE 31-Acier semi-calmé (S) galvanisé dans le bain P :  
profils de concentration massique en fer, silicium,  
aluminium et étain après 15 secondes d'immersion.



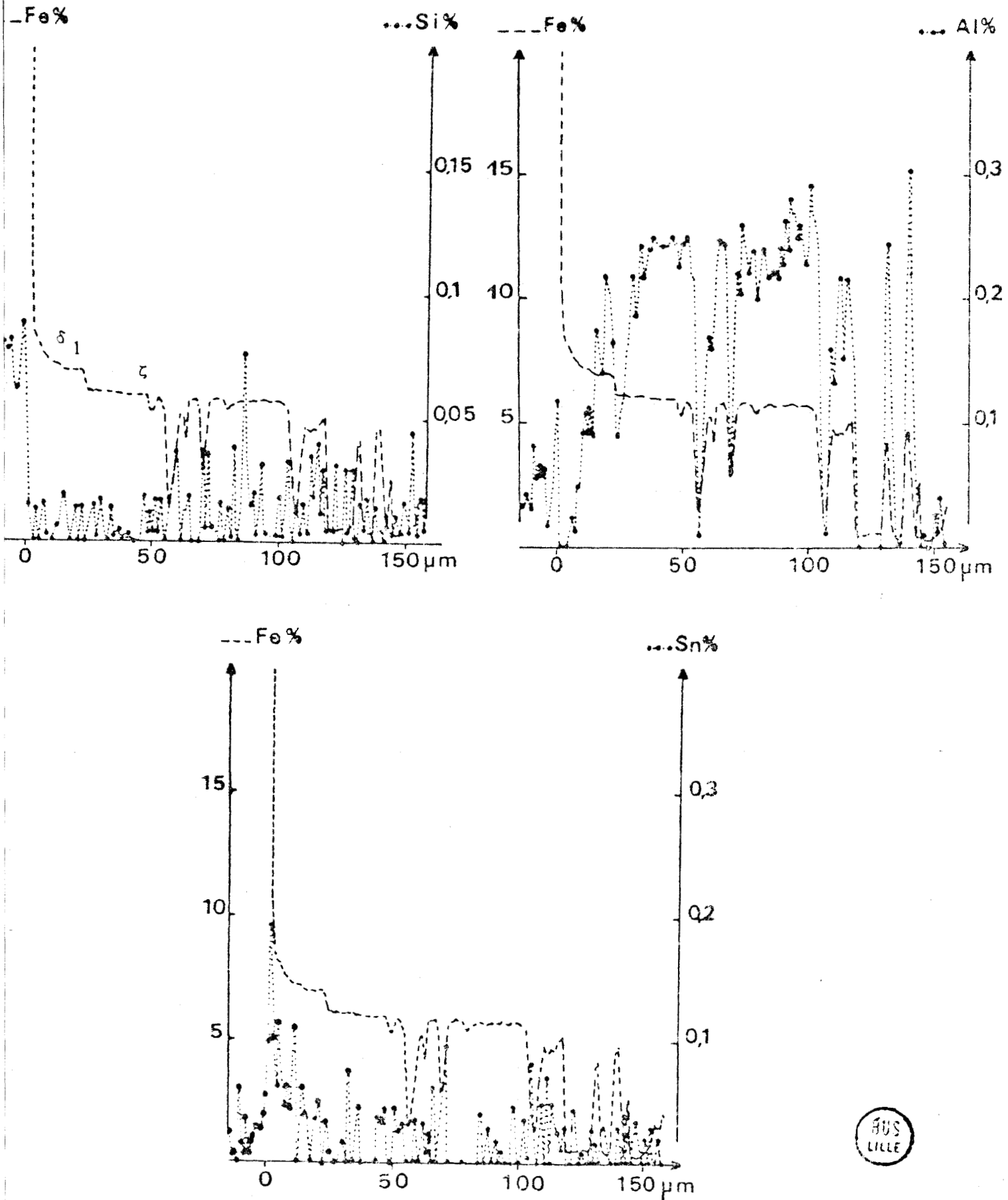


FIGURE 32 - Acier semi-calmé (S) galvanisé dans le bain P : profils de concentration massique en fer, silicium, aluminium et étain après huit minutes d'immersion.

Une étude antérieure (5,25) a montré, que lors de la galvanisation d'un acier semi-calmé au silicium (0,076 % Si), dans un bain de zinc classique (Zn - 0,3 % Pb), un accroissement par rapport au substrat de la teneur en silicium est observé dans la phase  $\delta_1$  ou à la fois dans les phases  $\Gamma$  et  $\delta_1$  (fig. 33). La concentration en silicium passe de 0,07 % (acier) à plus de 0,10 % (phase  $\delta_1$ ).

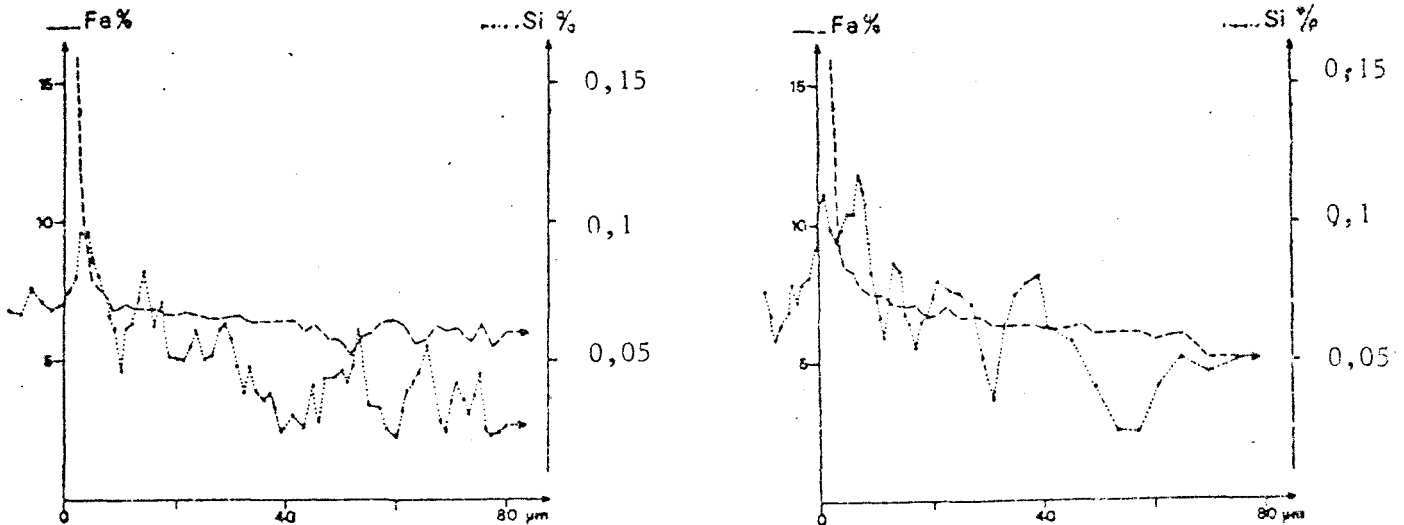


FIGURE 33 - Acier à 0,076 % Si galvanisé dans un bain de zinc non allié : 3 mn d'immersion à 450°C d'éprouvettes de dimensions 100 x 100 x 2 mm) : exemples de profil de concentration massique en fer et en silicium (5,25).

A partir de l'étude de la répartition du silicium dans les composés Fe-Zn formés à 400°C par diffusion entre du zinc pur et un alliage binaire Fe-0,4 % Si, il a été établi qu'une fissuration de la phase  $\delta_1$  résulte de la sursaturation en silicium de cette structure (28). Il est donc possible qu'un phénomène analogue intervienne - au moins partiellement - dans le mécanisme de formation d'interfaces non planaires entre les composés Fe-Zn.

Dans le cadre de cette étude, la teneur en silicium du revêtement formé dans le bain classique Z, sur l'acier semi-calmé S, décroît à partir de l'interface acier/dépôt et s'avère très faible dans la phase  $\delta_1$  (fig. 34). L'addition d'aluminium dans l'acier S peut être liée à cette absence d'augmentation de la teneur en silicium dans la phase  $\delta_1$ . Il lui est associée une réduction modérée de la vitesse d'attaque (6) dont l'enrichissement en aluminium observé juste à l'interface après 4 mn d'immersion est susceptible d'être à l'origine. La concentration en aluminium de la phase  $\zeta$  apparaît cependant très faible par rapport à celle mise en évidence dans le cas d'une galvanisation dans le bain P (fig.32,p.49).

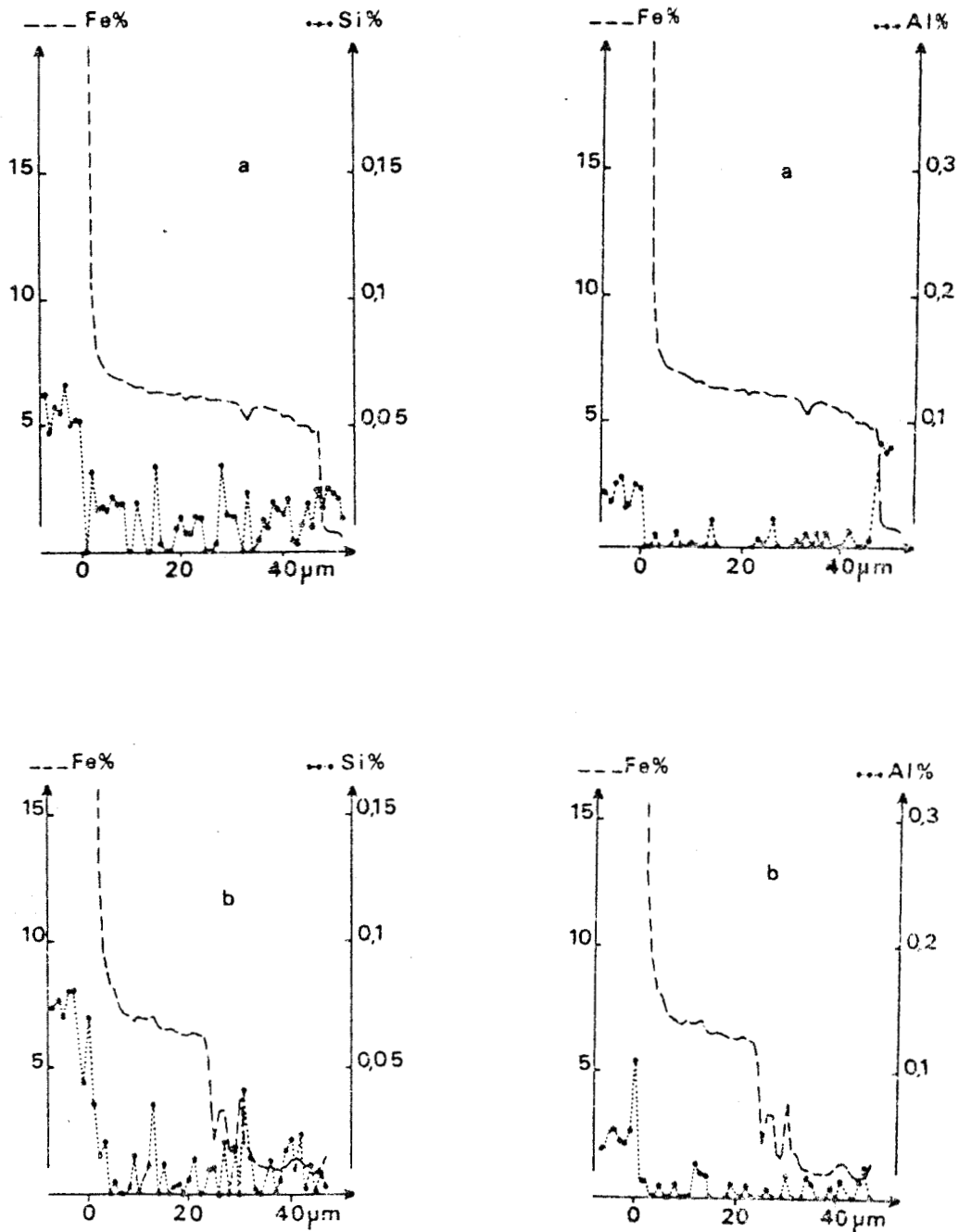


FIGURE 34 - Profils de concentration apparente en fer, silicium et aluminium dans le revêtement galvanisé formé sur l'acier S après 15 secondes (a) et 4 minutes d'immersion (b) dans le bain Z.





### II.5.6. Discussion

Aucun film, de composés définis Fe-Al-Si, Fe-Zn-Al-Si ou Al-Si, susceptible d'inhiber la réaction Fe-Zn, en bloquant le transport des éléments Fe, Si et Zn (29, 30) n'a été identifié à l'interface acier (S ou C)/dépôt.

Aucun effet inhibiteur de la croissance des composés Fe-Zn dû à la formation d'un composé défini du type  $Fe_3Al$  ou  $Fe_2Al_5$  (31-33) jouant le rôle d'une barrière de diffusion, n'a été observé dans le cas de l'acier effervescent E dont la prise de zinc est identique dans les bains de galvanisation Z et P.

Dans le cas de l'acier C dont la teneur en silicium est la plus élevée, la croissance des composés Fe-Zn est particulièrement ralentie quand un enrichissement en aluminium subsiste à l'interface acier/dépôt. La formation à l'interface acier/dépôt de particules plus riches en aluminium que le bain de galvanisation n'est donc pas à exclure pour expliquer au moins partiellement l'inhibition de la réaction Fe-Zn. Une teneur en silicium suffisante dans l'acier serait nécessaire pour stabiliser le film inhibiteur enrichi en aluminium.

La présence d'aluminium, dans l'acier ou le bain de galvanisation, diminue la solubilité du silicium dans la phase  $\delta_1$ , ce qui retarde la sursaturation en silicium de la phase  $\zeta$  et, par suite, sa déstabilisation par précipitation de composés riches en silicium.

L'hypothèse d'une suppression partielle de la désaturation en fer de la phase  $\zeta$  par formation de particules enrichies en silicium et en aluminium (plutôt qu'en fer) pourrait être considérée pour expliquer le rôle inhibiteur de l'aluminium dans le cas de l'acier semi-calmé (S). Mais si l'analyse à la microsonde met en évidence la solubilité de l'aluminium dans la phase  $\zeta$ , elle ne fournit par contre aucune preuve de la précipitation de tels composés. Nous ne rejetterons cependant pas définitivement la possibilité d'existence de ces composés du type Fe-Al-Si qui ne seraient pas identifiables à la microsonde en raison de leur taille insuffisante. En effet, la négation de cette éventualité conduirait aussi à exclure le mécanisme de déstabilisation de la phase  $\zeta$  par précipitation de FeSi, puisque nous n'avons pas non plus caractérisé ce composé.

L'existence d'enrichissements simultanés en Fe, Al et Si a été signalée pour des teneurs plus élevées en silicium (0,42 %) de l'acier et en aluminium (0,23 %) du bain de galvanisation (30). De tels enrichissements ont été aussi mis en évidence (5,25) dans le cas d'un bain à plus basse teneur en aluminium, de type Polygalva, à l'interface  $\zeta/\eta$  (fig.35). Ce phénomène est en faveur de l'existence de particules Fe-Si-Al de taille submicroscopique dont la caractérisation à la microsonde est aléatoire pour un acier moins riche en silicium.

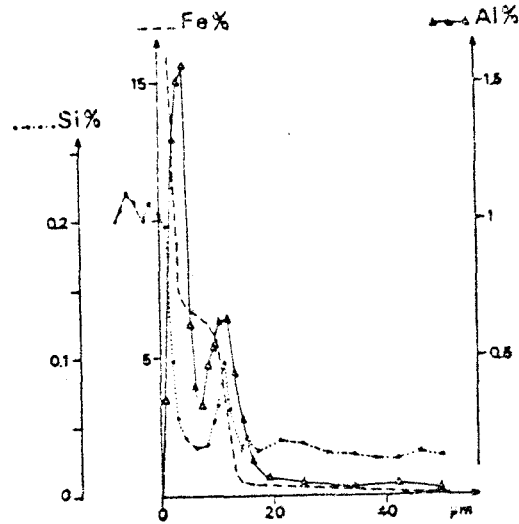


FIGURE 35 - Acier à 0,224 % Si galvanisé dans un bain faiblement allié (0,30 Pb - 0,004 Fe - 0,053 Al - 0,16 Sn - 0,009 Mg) : profils de concentration massique en fer, silicium et aluminium (5,25)

L'existence d'enrichissements en étain dans les composés intermétalliques les plus riches en fer ( $\Gamma$ ,  $\delta_1$ ) et aux interphases  $\zeta / \eta$  permet en outre d'envisager une certaine action inhibitrice de l'étain sur la réaction fer-zinc. 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 dans le bain de zinc contenant des additions d'aluminium et d'étain sont plus faibles que celles produites par un bain de zinc allié à l'aluminium seul (34).

Enfin, les autres éléments d'alliage du bain de galvanisation - le plomb et le magnésium - sont décelés dans le revêtement (fig. 36). Le manganèse, provenant de l'acier, est aussi identifié. Le plomb insoluble est généralement emprisonné sous forme de nodules dans le dépôt de zinc (6). Aucune particule de plomb pur n'est cependant mise en évidence ; les enrichissements locaux sont au maximum de 1,5 %. Ce fait témoigne de l'extrême finesse des particules de plomb pur et montre que des enrichissements locaux peuvent effectivement correspondre à la présence d'une fine précipitation de composés définis Fe-Si ou Fe-Al, phases Fe-Zn contenant du silicium ou de l'aluminium.

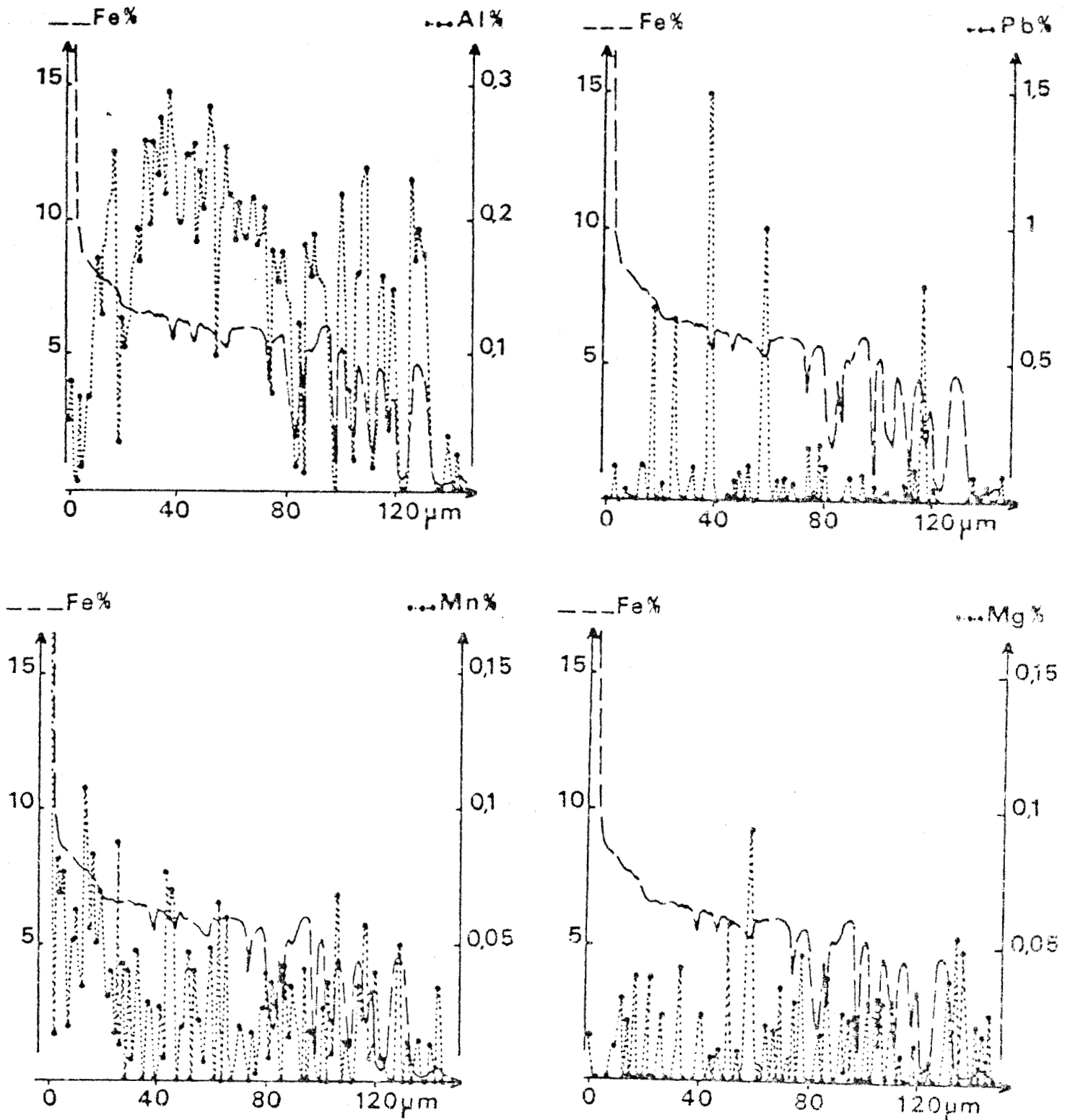


FIGURE 36 - Acier S galvanisé dans le bain P (8 mn d'immersion) :  
profils de concentration en fer, aluminium, plomb,  
manganèse et magnésium.



## II.6. EFFET DU NICKEL SUR LA REACTIVITE DES ACIERS AU SILICIUM

Comme l'aluminium, le nickel-à la concentration moyenne de 0,12 % dans le bain Z7-minimise la prise de zinc des aciers semi-calmés au silicium mais il perd toute efficacité pour des teneurs en silicium supérieures à 0,25 % (7). Il est apparu logique d'examiner si l'ajout de nickel dans un bain Polygalva (P) se traduit par une atténuation supplémentaire de la réactivité des aciers au silicium. Les essais ont été effectués sur trois types d'acier respectivement à 0,003 - 0,10 et 0,36 % de silicium.

La teneur en nickel du bain est élevée progressivement jusqu'à 0,05 % à l'aide de poudre de nickel enveloppée dans une feuille de zinc. Les ajouts d'aluminium (0,04 %), de magnésium et d'étain sont opérés avec du métal pur.

L'immersion des éprouvettes (100 x 100 x 5 mm), soumises préalablement aux traitements de surfaces classiques, a lieu à vitesse rapide (4 à 5 m/mn). L'émersion est plus lente (1,2 m/mn).

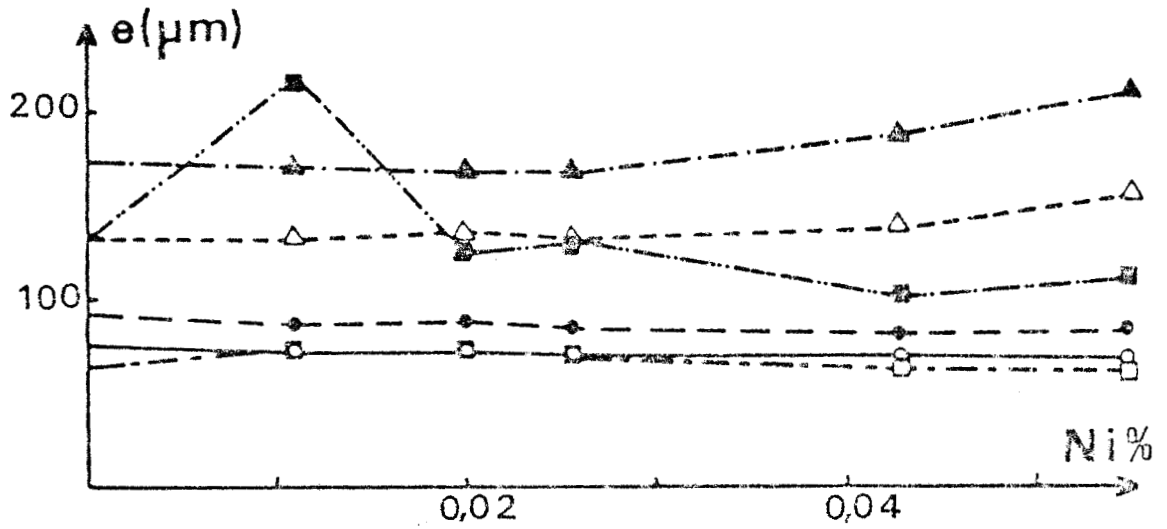
La durée d'immersion dans le bain maintenu à 450°C est de 5 ou 10 minutes.

La prise de zinc a été évaluée par pesée des éprouvettes avant et après galvanisation. Les résultats sont exprimés en terme d'épaisseur du revêtement (fig. 37).

Aucun effet synergique remarquable, vis-à-vis de la réduction de la prise de zinc excessive des aciers au silicium, n'est associé à l'ajout de nickel au bain de galvanisation P.

Le nickel (0 - 0,05 %) n'exerce aucune influence notable sur l'épaisseur du revêtement formé sur l'acier effervescent.

Un léger accroissement de la surépaisseur des revêtements, est observé pour l'acier semi-calmé (0,10 % Si) pour les teneurs les plus élevées en nickel notamment pour la plus longue durée d'immersion.



% Si de l'acier	Durée d'immersion (mn)	
	5	10
< 0,003	○	●
0,10	△	▲
0,36	□	■

FIGURE 37. Influence d'une addition croissante de nickel au bain Polygalva (P) sur l'épaisseur globale du revêtement galvanisé.



CHAPITRE III

### III - ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS GALVANISES

#### III.1. PROBLEMES POSES PAR L'EVALUATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS GALVANISES

##### III.1.1. Absence de corrélation entre la durabilité en atmosphères naturelle et synthétique

Depuis l'utilisation courante de l'acier galvanisé comme matériau de construction, on tente de prévoir son comportement pendant des séjours de longue durée en atmosphère. A cet effet, des échantillons sont exposés sur des sites naturels (1, a). L'évaluation de la tenue à la corrosion atmosphérique est effectuée à partir de mesures périodiques de pertes de poids. Les courbes donnant la diminution d'épaisseur en fonction du temps d'exposition permettent de faire soit un classement des revêtements galvanisés pour un site donné, soit une comparaison du comportement d'un même revêtement dans des sites différents (35). Le taux de corrosion du zinc est sensiblement linéaire dans un lieu donné, en fonction de la durée d'exposition. L'agressivité de l'atmosphère naturelle est liée aux conditions géographiques: milieu rural, marin ou industriel.

Les essais sur les sites naturels ont l'avantage d'évaluer le comportement réel des aciers galvanisés, mais ils exigent des temps d'exposition très longs (une dizaine d'années) incompatibles avec les impératifs du développement et du contrôle à l'échelon industriel. C'est la raison pour laquelle la pratique courante consiste à qualifier les matériaux pour l'emploi par la mise en oeuvre de tests accélérés de corrosion. Cependant, les essais accélérés en atmosphères synthétiques, atmosphère riche en dioxyde de soufre et brouillard salin ne reproduisent généralement pas de façon satisfaisante les phénomènes de corrosion atmosphérique (36). Les essais d'immersion - émergence ont cependant conduit à des résultats en accord avec le comportement réel (37). L'alternance de périodes humides et sèches à une fréquence convenable prend en considération les facteurs climatiques, dont l'importance est prépondérante.

La mise au point d'un test accéléré, représentatif du phénomène de corrosion atmosphérique de l'acier galvanisé, fait toujours l'objet de recherches des différents laboratoires d'études de corrosion. Lorsque la

sévérité de l'essai en atmosphère synthétique est excessive, la simulation conduit à des extrapolations aléatoires pour la prévision de la durabilité du revêtement.

L'introduction d'éléments d'alliage, dans le bain de zinc pour résoudre les problèmes posés par la galvanisation des aciers au silicium, est susceptible d'influencer la résistance à la corrosion atmosphérique. La nécessité d'apprécier, dans un délai raisonnable, les conséquences d'une modification de la composition chimique du bain sur la pérennité de la protection nous a conduit à utiliser, dans le cadre de cette étude, une atmosphère synthétique dont les caractéristiques sont jugées plus représentatives des conditions naturelles de corrosion du zinc que celles des essais normalisés (36).

### III.1.2. Difficultés des mesures électrochimiques

Les diverses possibilités électrochimiques, de détermination de la vitesse de corrosion du zinc, ont déjà été examinées tant du point de vue des contraintes inhérentes au dispositif expérimental que des limites de validité des méthodes employées (5).

Les paramètres pris en compte dans un essai électrochimique sont limités en nombre : concentration de l'électrolyte, aération, pH de la solution, température. Les essais réalisés dans un milieu suffisamment acide pour empêcher la précipitation des produits de corrosion du zinc s'écartent des conditions normales d'utilisation des produits galvanisés. La vitesse de corrosion atmosphérique est en effet inhibée par la précipitation de carbonate basique de zinc.

Le pH habituel des pluies est compris entre 5,5 et 6 (38). Des observations effectuées aux Etats-Unis ont cependant montré des pH bien inférieurs (fig.38). Les oxydes d'azote et de soufre qui proviennent de la combustion du charbon dans les centrales thermiques se transforment en acides sulfurique et nitrique dans les nuages.



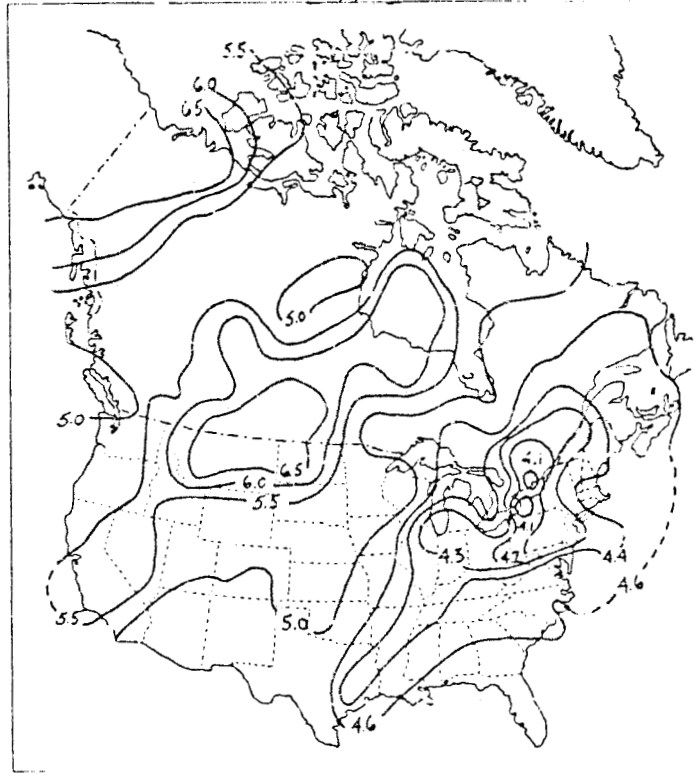


FIGURE 38 - pH des pluies aux Etats-Unis et au Canada (38)

Selon le pH des pluies, la corrosion atmosphérique du zinc peut donc être contrôlée par des processus différents. En milieu NaCl désaéré, la vitesse de dissolution du zinc est fortement influencée par le pH de la solution et la vitesse de renouvellement de l'électrolyte (fig.39).

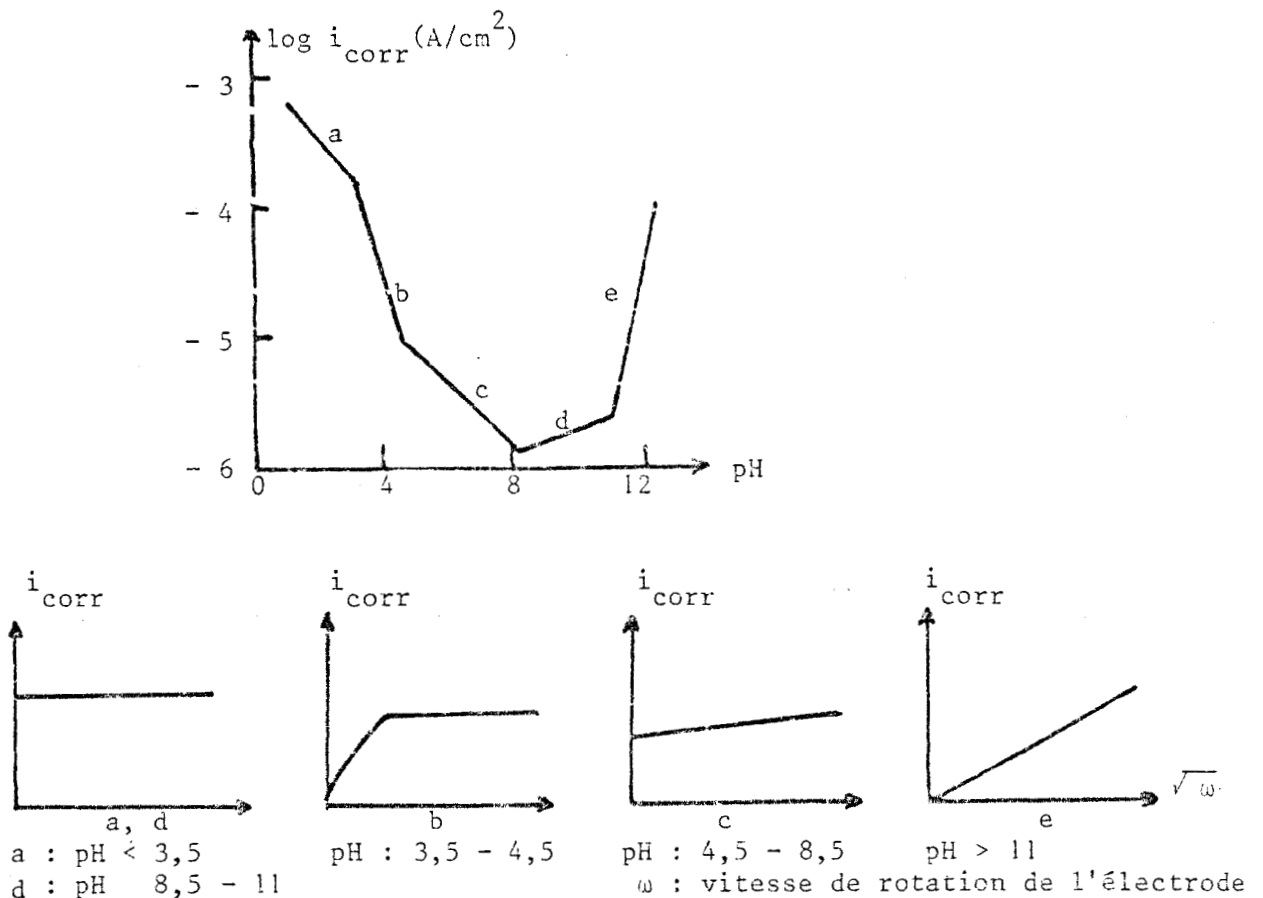


FIGURE 39 - Vitesse de corrosion du zinc en milieu désaéré NaCl 0,1 M dont le pH est ajusté par addition de HCl et NaOH (39)

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 du zinc, est sous le contrôle du processus de diffusion des protons, sauf aux vitesses élevées de rotation de l'électrode. De pH 4,5 à 8,5, le courant de corrosion varie avec la vitesse  $\omega$  de rotation de l'électrode :

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

le terme A est attribuable à la réaction directe du zinc avec l'eau (39). Dans les solutions tamponnées de pH inférieurs à 6, la corrosion du zinc est régie en l'absence d'aération, par un régime d'activation puisque le courant de corrosion ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode (fig. 40).

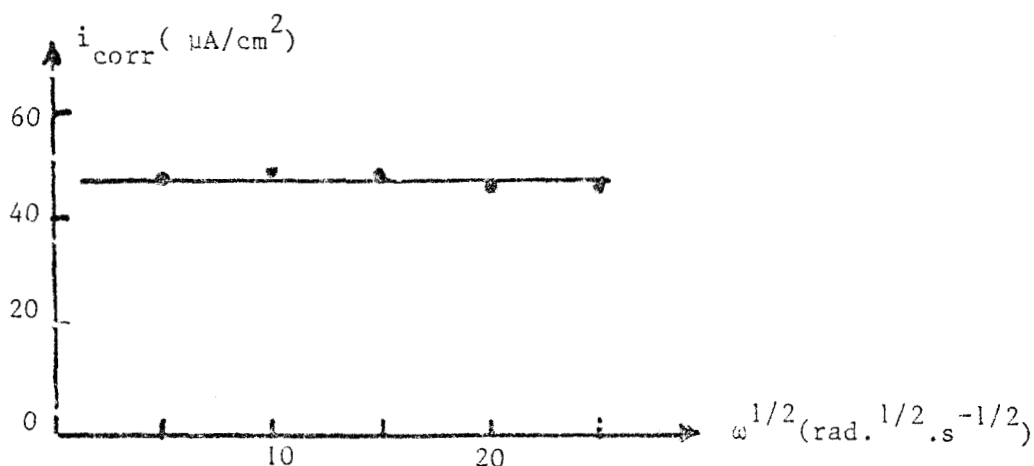


FIGURE 40 - Corrosion du zinc en fonction de la vitesse  $\omega$  de rotation de l'électrode en milieu désaéré NaCl 0,1 M - phtalate acide de potassium 0,2 M dont le pH est ajusté à 5,3 par addition de soude (40).

La vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion par suite de l'accumulation superficielle des impuretés. Ce phénomène est déjà sensible pour un zinc de grande pureté (fig. 41).

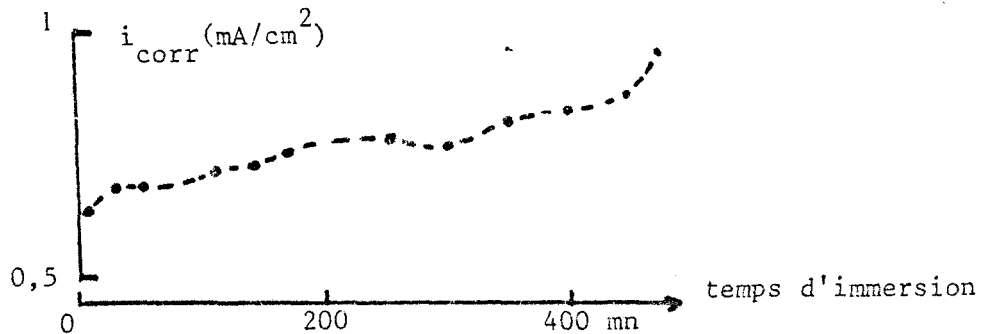


FIGURE 41 - Evolution du courant de corrosion du zinc pur (99,99 %) en milieu désaéré et tamponné de pH 5,6 (41)

En milieu aéré, la réduction de l'oxygène, contrôlée par la diffusion, est le processus cathodique prédominant. La même variation du courant de dissolution en fonction du temps d'immersion est observée. Le prétraitement de la surface conduit à des valeurs différentes du courant initial de corrosion et à une évolution plus ou moins rapide de ce courant (41).

La présence d'éléments d'alliage dans le zinc apparaît susceptible de provoquer une évolution similaire du courant de corrosion. L'enrichissement superficiel en éléments d'alliage moins solubles que le zinc accélère la corrosion en milieu légèrement acide, si la réduction des protons est plus rapide sur cet élément d'alliage (fig.42).

La répartition des micropiles peut être différente, d'un échantillon à l'autre, par suite de l'existence erratique d'enrichissements superficiels en éléments d'alliage.

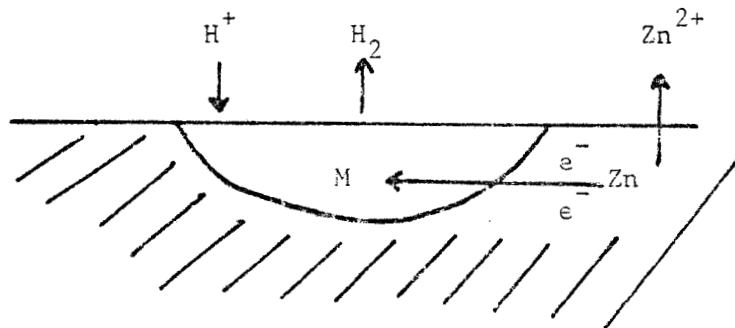
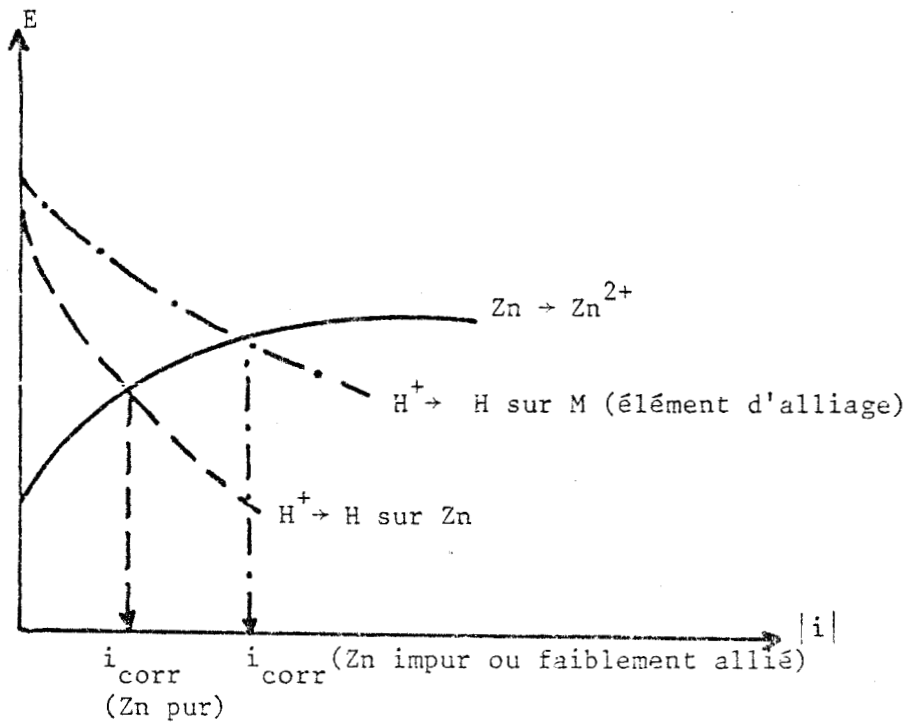


FIGURE 42 - Accélération de la corrosion par suite de l'existence de microcathodes.

Dans un milieu neutre, aéré, favorisant la précipitation des produits de corrosion, la vitesse de corrosion du zinc est aussi tributaire de l'état de surface, et en particulier de la présence de microcathodes d'aluminium oxydé. L'oxygène dissous se réduit plus facilement sur le film superficiel d'oxyde de zinc et d'aluminium (fig.43). Après polissage, le film est essentiellement constitué d'oxyde de zinc qui est plus réductible, à  $-1,3$  V, que l'oxyde d'aluminium (42).

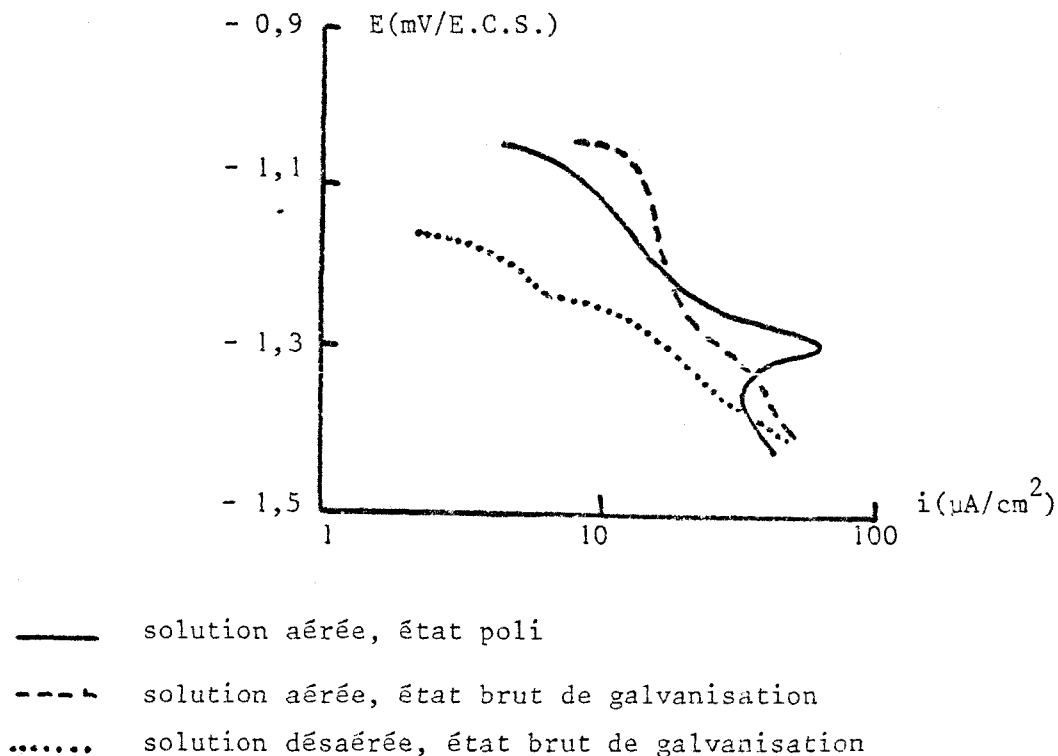


FIGURE 43 - Courbes cathodiques d'un acier galvanisé en milieu NaCl 3 % aéré (42)

Dans le revêtement Polygalva, d'éventuels enrichissements locaux en aluminium pourraient être à l'origine d'une accélération de la vitesse de corrosion. La vitesse de croissance du film d'oxyde est enfin fortement influencée par la taille des grains, l'anisotropie cristalline et la rugosité (fig. 44).

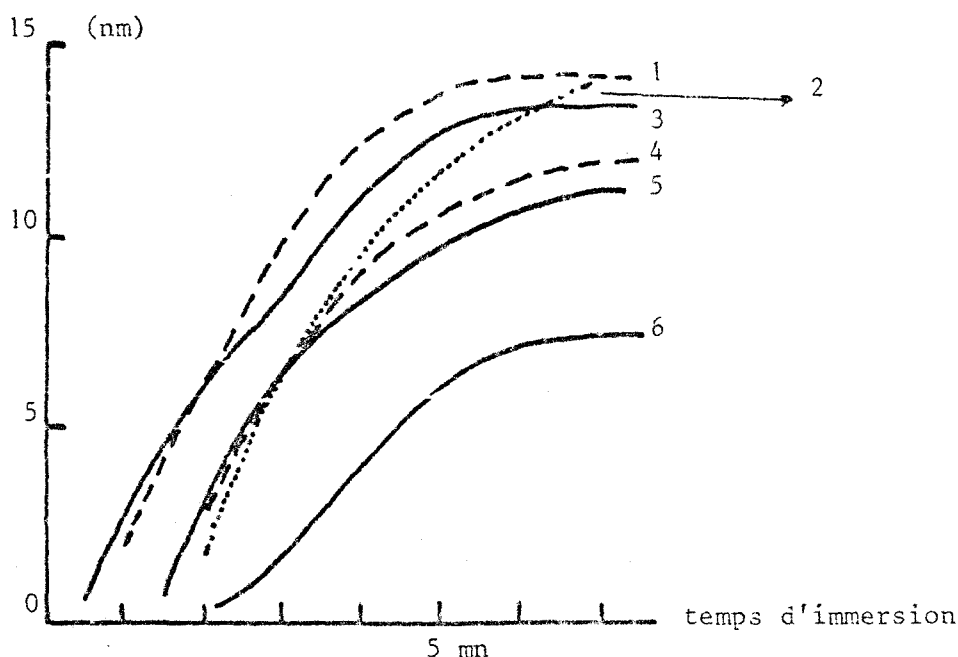


FIGURE 44 - Influence des caractéristiques du revêtement galvanisé sur la vitesse de corrosion exprimée en terme d'épaisseur de la couche des produits de corrosion (42).

Repère	% d'orientation préférentielle (0001)	Grosueur de grain (mm)	% Al	Rugosité ( $\mu\text{m}$ )
1	50	2,8	0,16	0,69
2	40	2,6	0,42	0,49
3	70	1,5	0,32	0,37
4	85	1,7	0,51	0,30
5	80	2,9	0,55	0,48
6	Monocrystal de zinc			

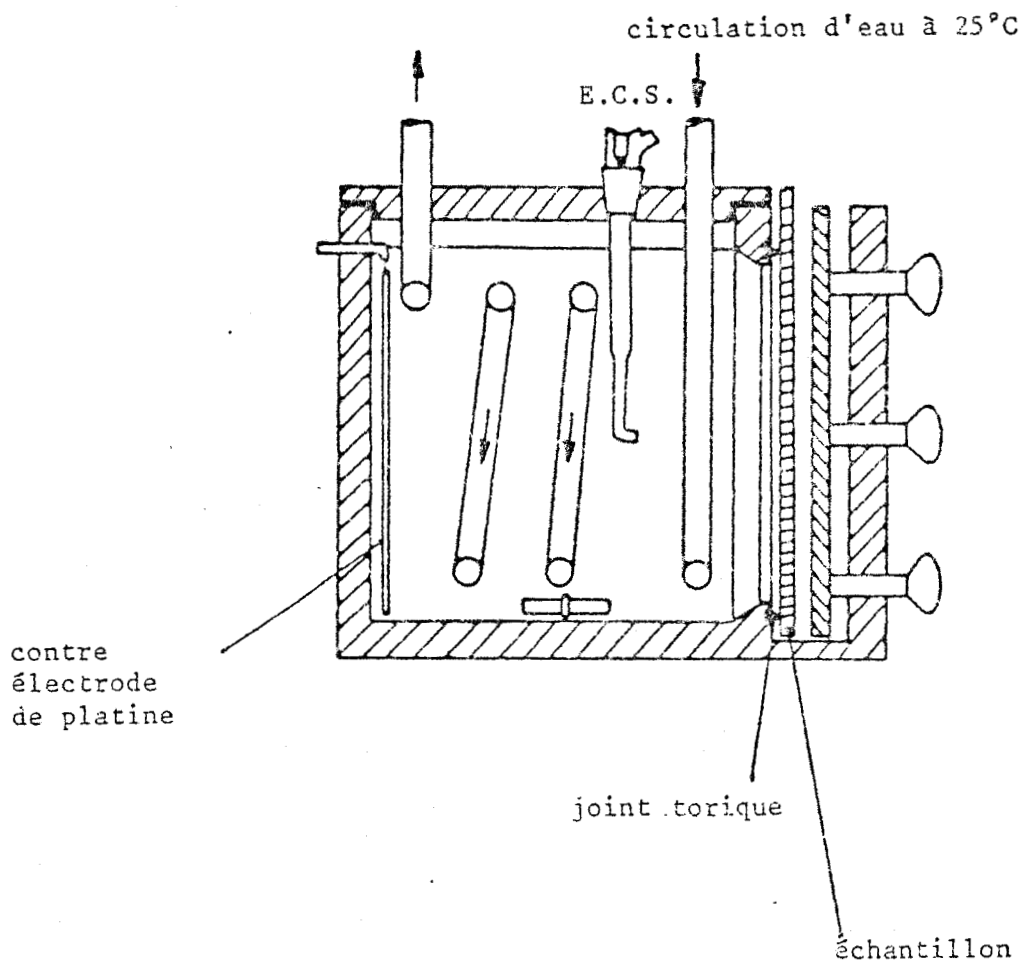


FIGURE 45 - Cellule d'électrolyse

Les mesures électrochimiques apparaissent donc fortement tributaires des particularités de l'interface métal - solution à un instant donné. L'interprétation des résultats en terme de résistance à la corrosion atmosphérique doit être faite avec la plus extrême prudence. Ce type d'essai est plutôt destiné au contrôle de fabrication ou de réception.

### III.2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE

#### III.2.1. Techniques expérimentales

##### III.2.1.1. *Cellule d'électrolyse*

La cellule électrochimique, en polyméthyl-méthacrylate, contient un litre de solution (fig. 45).

L'électrode de travail s'applique sur l'une des parois qui comporte un évidement. Des plaques supplémentaires comportant des fenêtres cylindriques plus petites permettent de modifier la surface exposée. L'étanchéité est obtenue par un joint torique. Dans le cadre de cette étude, la surface en contact avec l'électrolyte est de  $5,75 \text{ cm}^2$ .

Sur la paroi opposée à l'échantillon est placée une contre-électrode formée d'une grille de platine.

Une cellule comportant une fenêtre sur deux parois opposées a été conçue pour l'étude du couplage galvanique acier effervescent (E)/acier galvanisé.

La désaération est effectuée par barbotage préalable d'azote de haute pureté dans la solution. Une surpression de gaz inerte est maintenue au-dessus de la solution au cours de l'essai.

Une régulation thermostatique - à  $25^\circ\text{C}$  - est réalisée à l'aide d'un serpentin plongé dans la cellule.

Bien que le renouvellement régulier de la solution au voisinage de l'échantillon soit rendu possible par un barreau aimanté, tous les essais ont lieu (sauf spécification contraire) en milieu stagnant qui simule davantage les conditions naturelles de corrosion des produits galvanisés.

### III.2.1.2. Conditions de polarisation

Les valeurs du potentiel sont repérées par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.).

Les courbes de polarisation sont tracées avec une vitesse de balayage en potentiel fixée à  $450 \text{ mV.h}^{-1}$  (corroscript Tacussel).

L'étude oscilloscopique de la réponse courant/temps à une brève impulsion de potentiel a été exécutée au moyen de l'unité polarographique UAP4 (Tacussel) qui est munie d'un dispositif de compensation de la chute ohmique.

Le Z - processeur (Tacussel) a été utilisé pour tracer automatiquement les diagrammes d'impédance.

Seuls les revêtements obtenus après huit minutes d'immersion dans les bains classique (Z) et Polygalva (P) ont été testés à l'état brut de galvanisation. Deux types d'électrolyte ont été employés :

- solution tampon de phtalate acide de potassium 0,05 M dont le pH est ajusté à 5,5 par addition de pastilles de soude.

Dans ce milieu proche de la neutralité, les produits de corrosion du zinc sont encore solubles.

- solutions NaCl 3 % et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M qui favorisent la précipitation des produits de corrosion.

### III.2.2. Milieu acide favorisant la solubilité des produits de corrosion du zinc

#### III.2.2.1. Milieu tampon de pH 5,5

##### III.2.2.1.1. Courbes de polarisation

Dans une solution désaérée de pH 5,5 (tampon phtalate), le courant de corrosion ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode (40). En effet, la réaction cathodique est constituée par la réaction de dégagement de l'hydrogène, qui est contrôlée par un processus d'activation (41). Cependant, les réactions qui interviennent aux surtensions importantes, n'ont pas obligatoirement le même régime cinétique qu'au potentiel de corrosion (43). C'est ainsi qu'un courant limite de réduction des protons - assimilé au courant de corrosion - a pu être observé dans la région cathodique proche du potentiel de corrosion (44).



Par ailleurs, la réaction de redéposition des ions  $Zn^{2+}$  se superpose à la réduction des protons dès que l'on s'éloigne du potentiel de corrosion (45).

La figure 46 (a) représente - en milieu tampon désaéré de pH 5,5 - les courbes de polarisation cathodique tracées après une demi-heure d'immersion, à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs. La non superposition de ces courbes traduit vraisemblablement une différence de comportement électrochimique des divers revêtements galvanisés.

En milieu tampon aéré de pH 5,5 ; 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 (46). Dans ces conditions, les courbes de polarisation cathodique sont aussi caractérisées par des différences d'aspect notables, que le milieu soit agité ou non (fig. 46,b).

#### III.2.2.1.2. Diagrammes d'impédance

Le courant de corrosion du zinc augmente en fonction du temps d'immersion par suite de l'accumulation superficielle des impuretés ou des additions volontaires (41). De ce fait, la mesure de l'impédance complexe de l'interface, dans un large domaine de fréquences, ne permet pas d'accéder à une valeur définie de la résistance de transfert de charge (limite à fréquence intermédiaire de l'impédance).

La figure 47 montre quelques exemples de diagrammes d'impédance complexe obtenus en superposant, au potentiel de corrosion libre, une perturbation sinusoïdale de potentiel, dont la fréquence varie de  $10^{+4}$  à  $10^{-2}$  Hz. Dans le cas le moins défavorable, le diagramme d'impédance est constitué de deux boucles capacitives caractéristiques du processus de transfert de charges et du phénomène diffusionnel qui interviennent respectivement aux hautes et basses fréquences. En général, la distorsion du diagramme est la traduction :

- . d'une évolution du courant et du potentiel de corrosion stationnaires pendant le tracé du diagramme
- . d'une dispersion de la constante de temps imputable aux hétérogénéités de la surface de l'électrode.

L'interaction des divers processus se déroulant à l'interface peut conduire à un seul arc de cercle déformé.

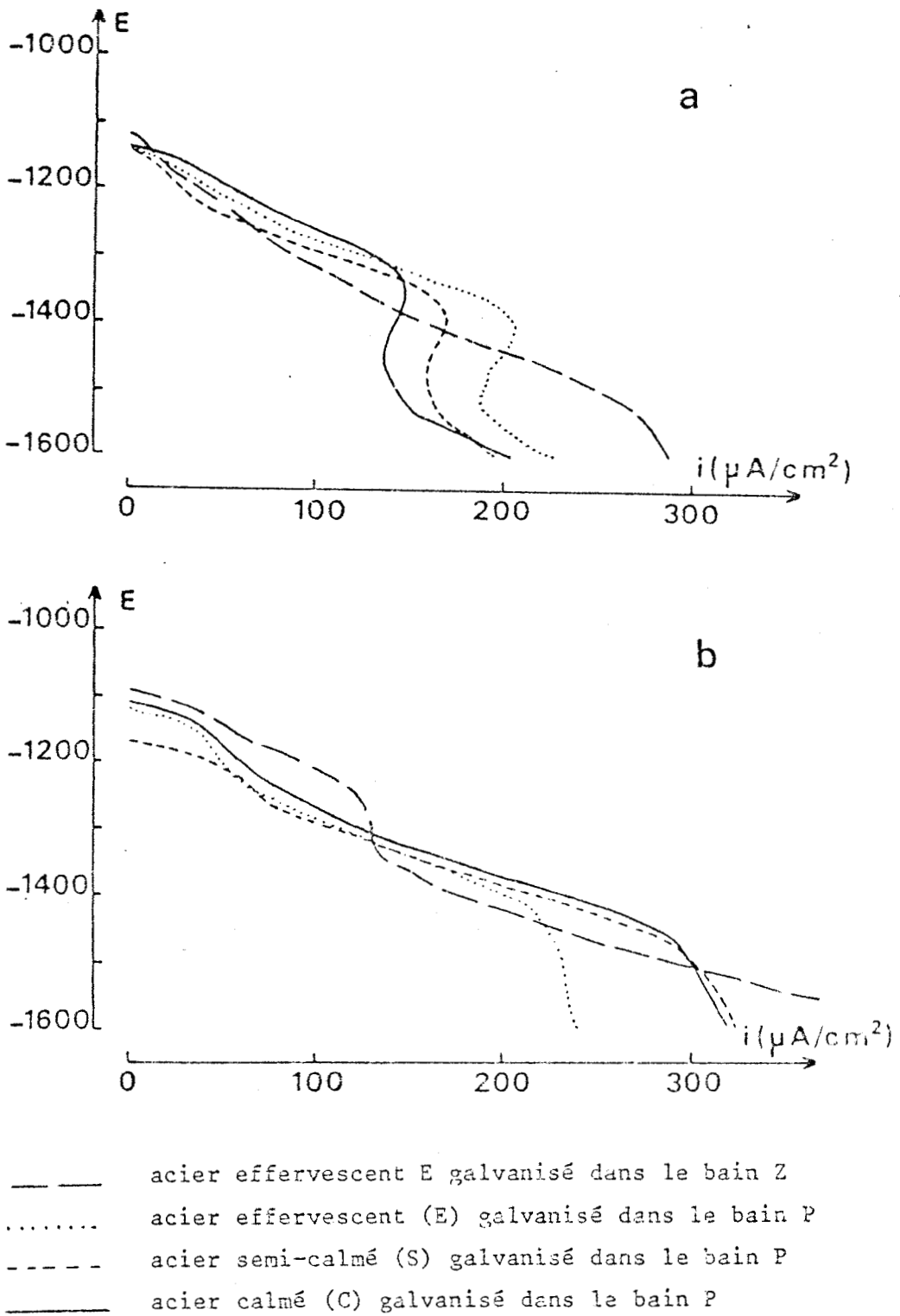
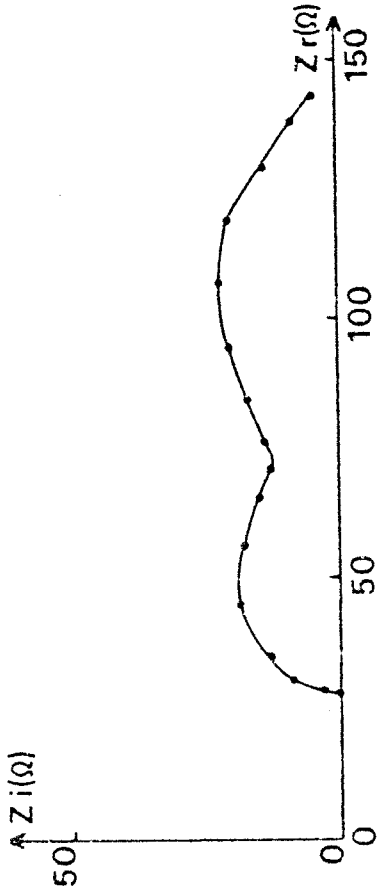


FIGURE 46 - Courbes de polarisation cathodique tracées dans le sens des potentiels décroissants après 1/2 heure d'immersion en milieu tamponné de pH 5,5

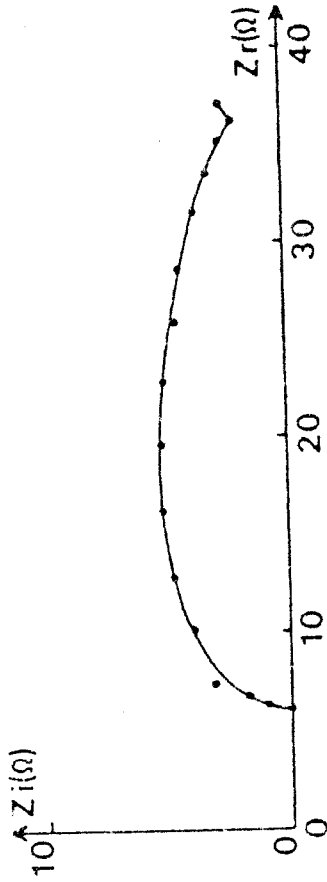
a. solution stagnante désaérée

b. Solution aérée agitée

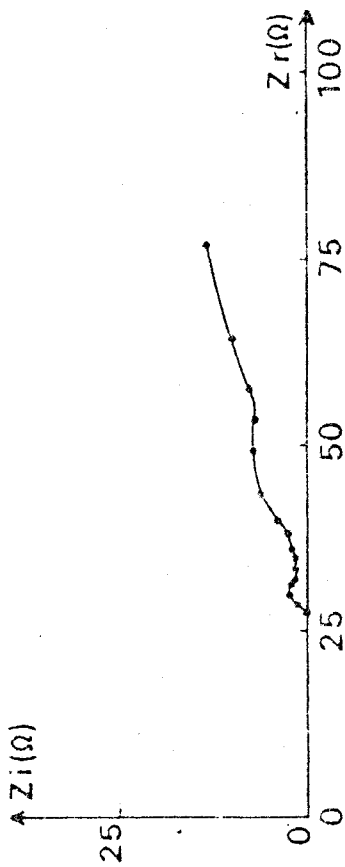




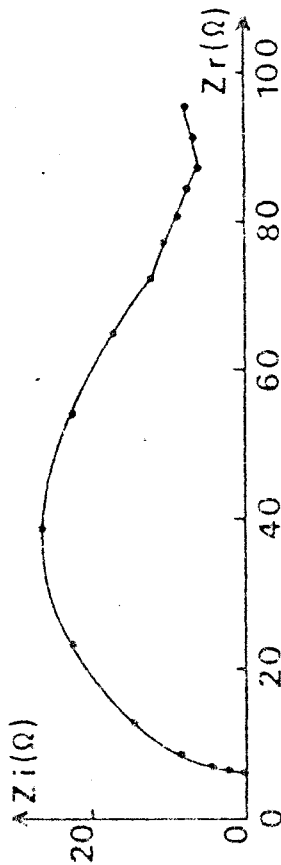
Acier E galvanisé dans le bain Z : après 22h d'immersion



Acier E galvanisé dans le bain P : après 52h d'immersion



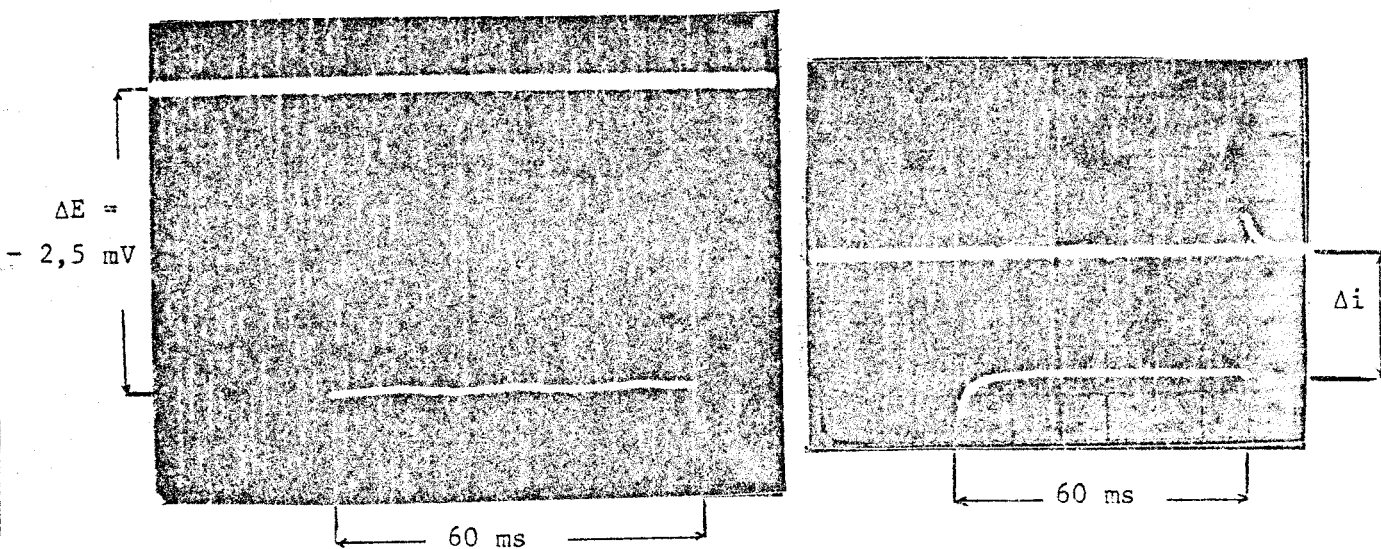
Acier E galvanisé dans le bain Z : après 10h d'immersion



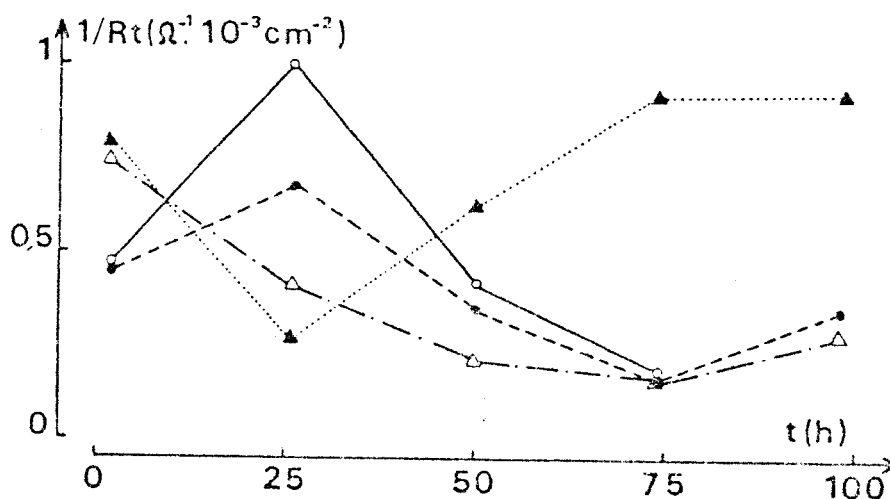
Acier E galvanisé dans le bain Z : après 52 h d'immersion

FIGURE 47 - Diagramme d'impédance en milieu stagnant et aéré de pH 5,5 (tension sinusoïdale : 10 mV crête à crête, domaine de fréquences :  $10^4 - 10^{-2}$  Hz, surface de l'échantillon :  $5,75 \text{ cm}^2$ )





a. Exemple de réponse courant - temps à une impulsion de potentiel cathodique



- Acier effervescent E galvanisé dans le bain Z
- Acier effervescent E galvanisé dans le bain P
- △ Acier semi-calmé S galvanisé dans le bain P
- ▲ Acier calmé C galvanisé dans le bain P

b. Evolution de l'inverse de la résistance de transfert de charge ( $R_t = \Delta E / \Delta i$ ) en fonction du temps d'immersion en milieu aéré stagnant de pH 5,5

FIGURE 48



Dans ces conditions, la détermination, sur le diagramme d'impédance, de la résistance de transfert de charge, et, par suite, du courant de corrosion, n'apparaît pas réalisable en milieu de pH 5,5 comme en milieu neutre.

### III.2.2.1.3. Techniques impulsionnelles

Pour ne pas perturber l'interface métal - solution et éviter l'établissement au potentiel de corrosion d'un régime mixte de transfert de charge, et de transport des ions  $Zn^{2+}$  (13), une brève impulsion de potentiel d'amplitude inférieure à 10 mV peut être imposée à l'échantillon (41). L'analyse à l'oscilloscope de la réponse courant - temps permet d'accéder à la résistance de transfert de charges  $R_t$  (fig. 48,a). L'inverse de la résistance de transfert de charge proportionnelle au courant de corrosion d'après l'équation de Stern et Geary

$$1/R_t = 2,3 i_{corr} \left( \frac{1}{\beta_a} - \frac{1}{\beta_c} \right)$$

évolue en fonction du temps d'immersion en milieu stagnant aéré de pH 5,5 (fig. 48,b). Cette évolution, qui n'est pas identique pour les divers revêtements, pose le problème de la signification à accorder, à une mesure instantanée, de la vitesse de corrosion. La validité d'une étude électrochimique comparative, basée sur le tracé des courbes de polarisation après un temps donné d'immersion, est ainsi mise en question.

### III.2.2.1.4. Dosage de la concentration en zinc dissous.

L'examen de la concentration moyenne en ions  $Zn^{2+}$ , de la solution, après des temps d'immersion variés, met par ailleurs en évidence que le même revêtement galvanisé peut subir, d'un échantillon à l'autre, une dissolution plus ou moins importante dans les mêmes conditions (tableau VII).

Temps d'immersion (heures)	Acier E		Acier S Bain P	Acier C Bain P
	Bain Z	Bain P		
16 (*)	1,02 1,30	0,97	0,88	1,15
16 (*)	1,25	1,15	1,15	1,20
72	2,20	3,15	4,25	4,00
96	4,00	4,60	4,05	5,00
96	4,20	7,40	7,80	9,60
(*) Avec agitation				

TABLEAU VII - Comparaison de la concentration en zinc dissous ( $10^{-4} \text{M.l}^{-1}$ ) après divers temps d'immersion en milieu aéré de pH 5,5 (dosage du zinc par polarographie impulsionnelle à l'aide de la méthode des ajouts dosés).

Une variation de la surface vraie peut être la cause partielle de la dispersion des résultats. En effet, l'épaisseur locale du revêtement peut évoluer de façon sensible pour les aciers au silicium galvanisés dans le bain P, notamment dans le cas de l'acier C. Un polissage superficiel, en vue d'éliminer les surépaisseurs, provoquerait des affleurements locaux d'îlots de la phase  $\zeta$ . Le couplage galvanique des phases  $\eta$  et  $\zeta$  se traduirait alors par la corrosion préférentielle de la phase  $\eta$  qui est la moins noble.

La non reproductibilité des résultats doit être aussi attribuée à une distribution erratique dans la phase  $\eta$  des ségrégations chimiques (Si, Al, Sn ...) qui se concentrent préférentiellement aux interfaces  $\eta / \zeta$ . Or, les îlots de phase  $\zeta$  dispersés dans la couche externe  $\eta$  sont progressivement mis à nu au cours de la dissolution. La propension du revêtement de l'acier C, galvanisé dans le bain P à se corroder plus rapidement, quand le temps d'immersion croît, est sans doute liée à l'existence d'excroissances caractérisées par une forte hétérogénéité structurale.

### III.2.2.1.5. Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps.

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 49 représente l'évolution en fonction du temps du potentiel de dissolution dans une solution stagnante aérée de pH 5,5. Les potentiels de corrosion des phases fer - zinc  $\zeta$  et  $\delta_1$  sont compris entre ceux du zinc et de l'acier. Le palier initial de potentiel correspond à la dissolution uniforme de la couche  $\eta$ . La chute de potentiel suivie d'un second palier traduit la mise à nu de la phase  $\zeta$ . Le second saut de potentiel correspond à l'apparition de la phase  $\delta_1$ .

Compte-tenu de l'épaisseur approximativement égale des différentes couches des revêtements obtenus dans les bains Z et P sur l'acier effervescent, il est remarquable de constater que les courbes potentiel de dissolution - temps correspondantes sont pratiquement superposables. De même, le temps de dissolution de chacune des couches du revêtement formé sur l'acier semi-calmé S galvanisé dans le bain P s'avère cohérent avec l'épaisseur respective de ces couches. Il semble donc que les éléments d'alliage Si, Al, Sn, Mg affectent peu la vitesse de dissolution moyenne des phases fer - zinc, tout au moins dans ces conditions expérimentales.

La comparaison des temps globaux de dissolution apparaît être une méthode intéressante d'évaluation en fonction de la nature du substrat et du bain de galvanisation, des propriétés électrochimiques des revêtements galvanisés.

En prenant ainsi en considération l'ensemble des influences momentanées des particularités chimiques et structurales ponctuelles, le revêtement est caractérisé par un comportement électrochimique moyen, sous réserve que les couches de galvanisation soient suffisamment homogènes.

Dans le cas de l'acier calmé C galvanisé dans le bain P, la mise à nu de l'acier n'est que progressive par suite des surépaisseurs locales. En conséquence, il n'est pas possible d'interpréter l'importance des différents domaines de la courbe potentiel de corrosion - temps.

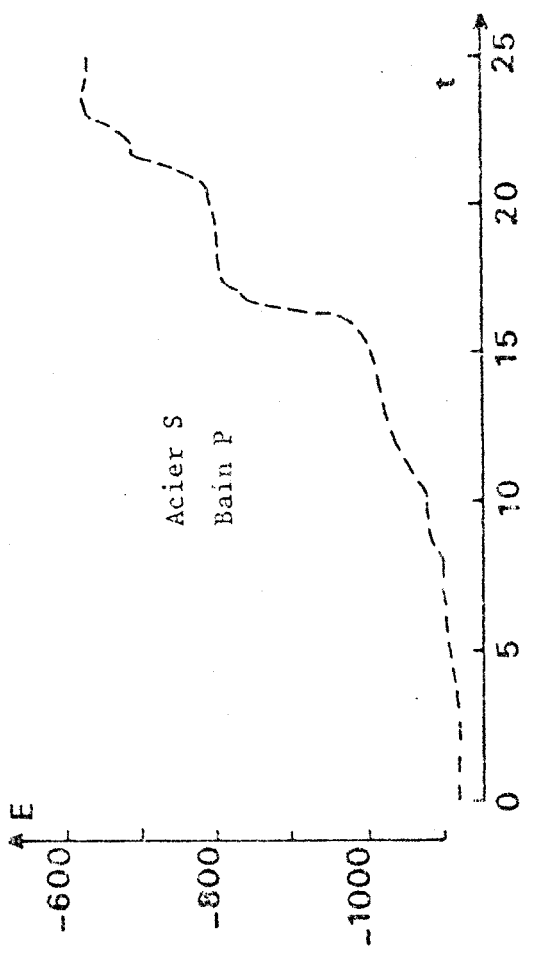
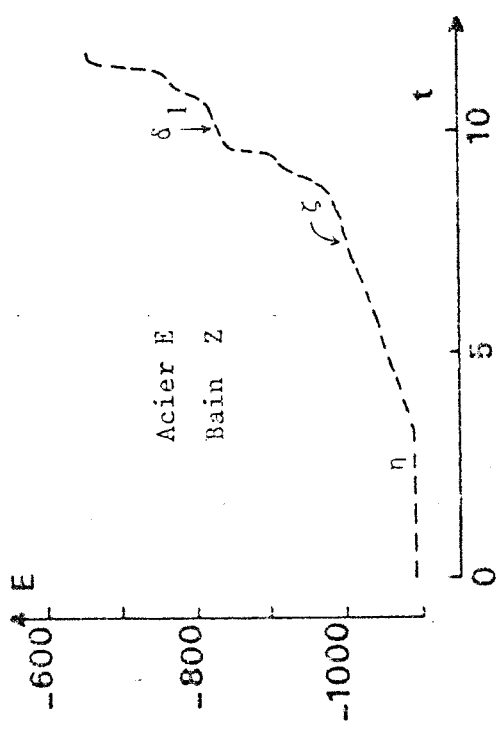
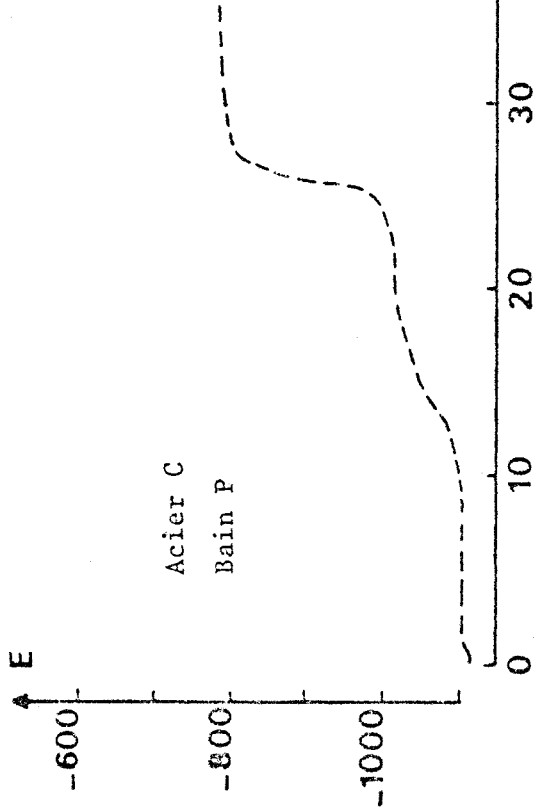
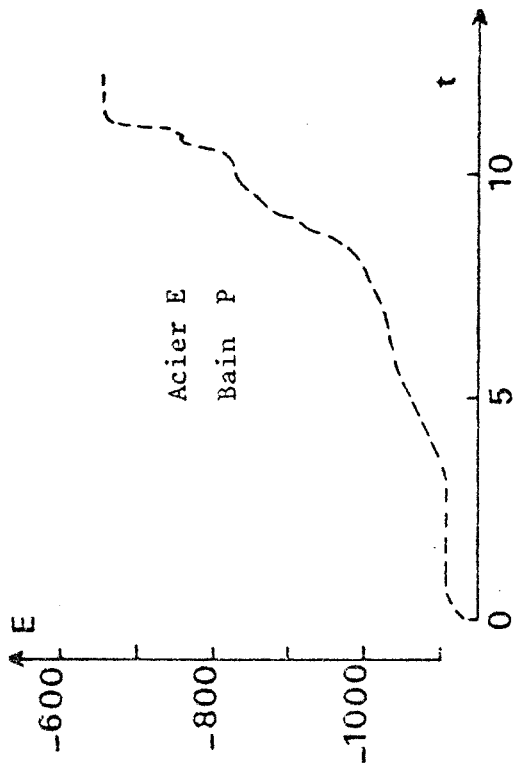


FIGURE 49 - Evolution du potentiel de dissolution E(mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré stagnant de pH 5,5



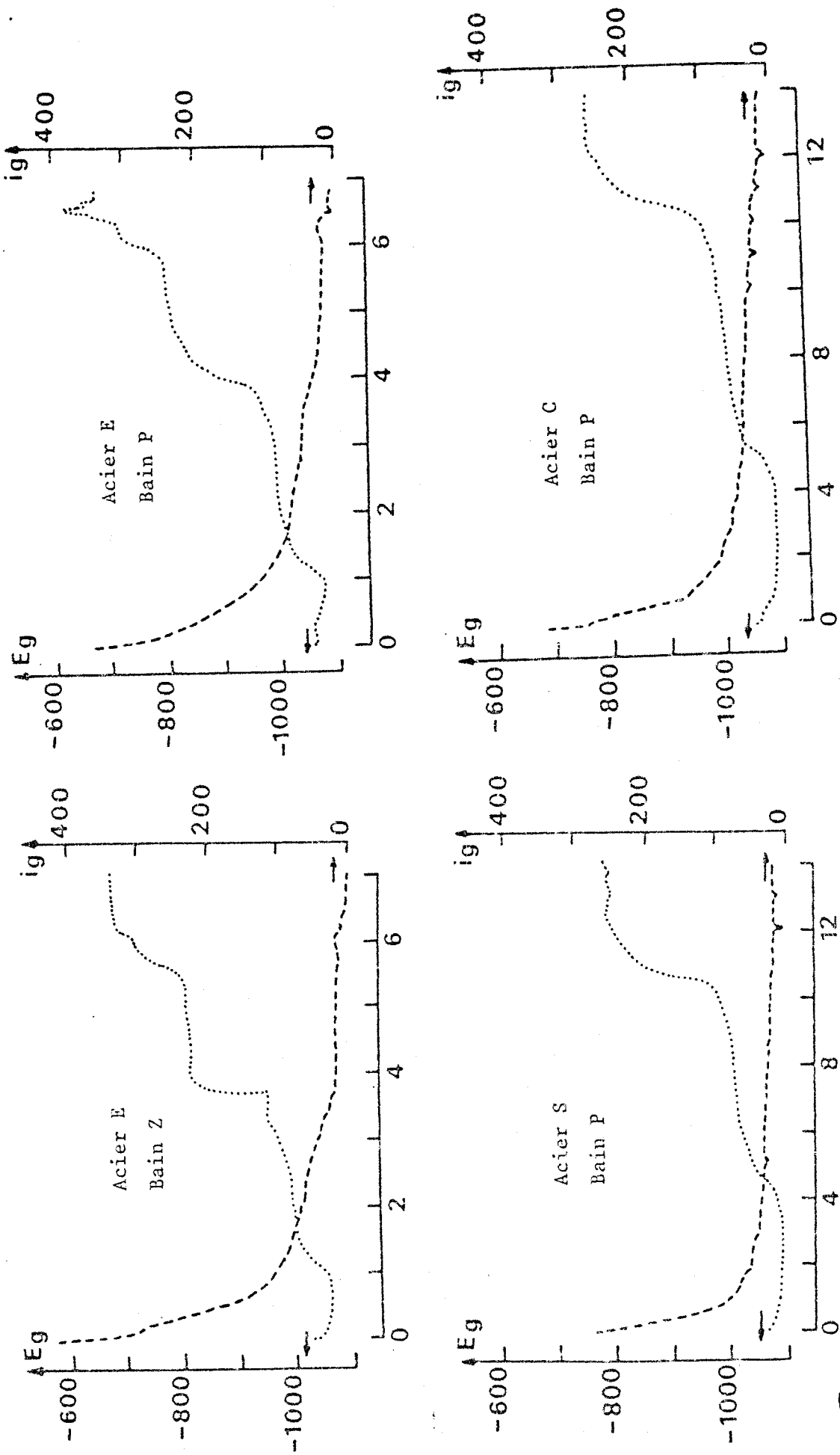


FIGURE 50 - Evolution du courant galvanique  $i_g$  ( $\mu A/cm^2$ ) et du potentiel galvanique  $E_g$  (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion (jours) en milieu aéré et stagnant de pH 5,5  
Aire cathodique (acier effervescent) = aire anodique (revêtement galvanisé) =  $5,75 \text{ cm}^2$



### III.2.1.6. Couplage galvanique

La figure 50 représente les variations du potentiel et du courant de corrosion galvanique, respectivement  $E_g$  et  $i_g$ , en fonction du temps de couplage acier/acier galvanisé dans un milieu aéré de pH 5,5.

Le courant de corrosion galvanique, qui diminue au cours du temps, est d'autant plus faible que la teneur en fer du composé fer - zinc augmente, c'est-à-dire que le potentiel du couple se rapproche de celui de l'acier.

Comme les courbes d'évolution du potentiel de dissolution libre en fonction du temps d'immersion le laissaient prévoir, les possibilités de protection cathodique ne sont pas modifiées par l'introduction d'éléments d'alliage dans le bain de galvanisation. Elles sont d'autant plus favorables que la teneur en zinc de la couche au contact du milieu électrolytique est élevée.

### III.2.2.2. Milieu tamponné de pH 4,1

Lorsque le comportement électrochimique des différentes couches de galvanisation est examiné dans un milieu plus acide, l'allure des courbes d'évolution du potentiel de dissolution en fonction du temps d'immersion est modifiée (fig. 51). En particulier, le temps global de dissolution du revêtement formé sur l'acier E galvanisé dans le bain P se révèle inférieur à celui du revêtement obtenu dans le bain Z.

La figure 52 montre que la galvanisation de l'acier effervescent dans les bains A et D se traduit par une dissolution plus rapide du revêtement. L'accélération de la vitesse de dissolution apparaît essentiellement due à la présence d'aluminium (bain A) et d'étain (bain D) dans la couche  $\eta$ .

La mise en évidence d'une plus grande vitesse de corrosion du revêtement P dans un milieu acide qui s'écarte des conditions habituelles d'utilisation des produits galvanisés montre, qu'en matière de prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique, les essais électrochimiques doivent avoir lieu dans un milieu neutre et non dans un milieu qui privilégie la réduction activée des protons par rapport à la réduction de l'oxygène dissous.

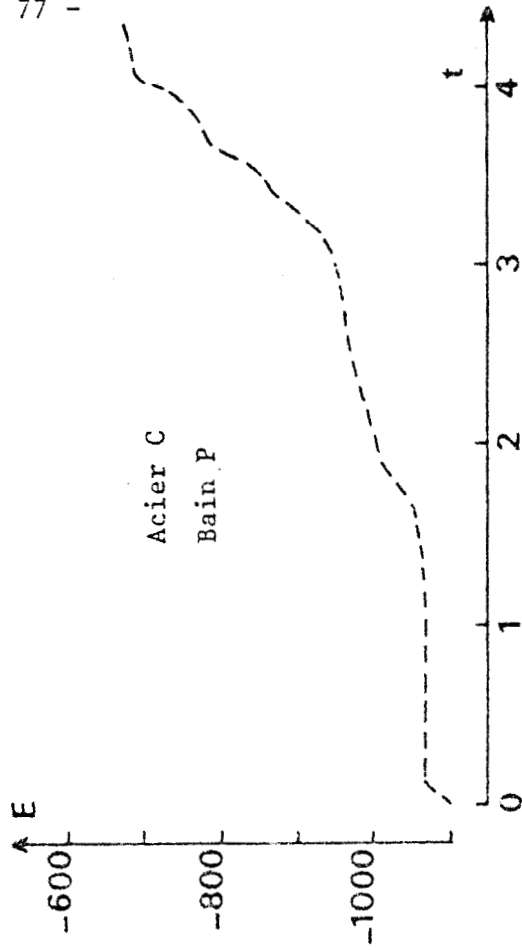
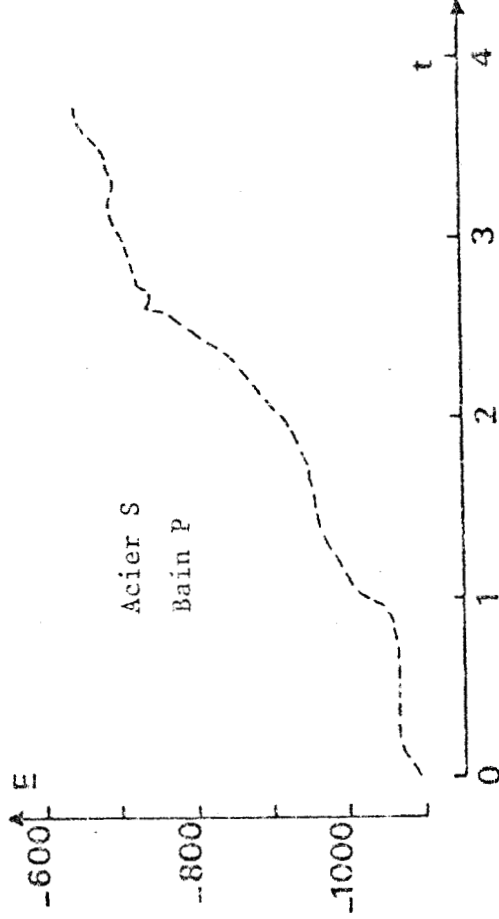
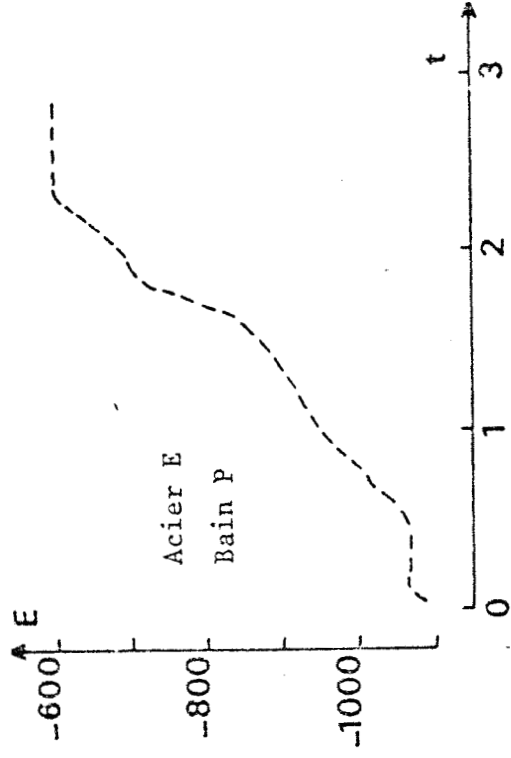
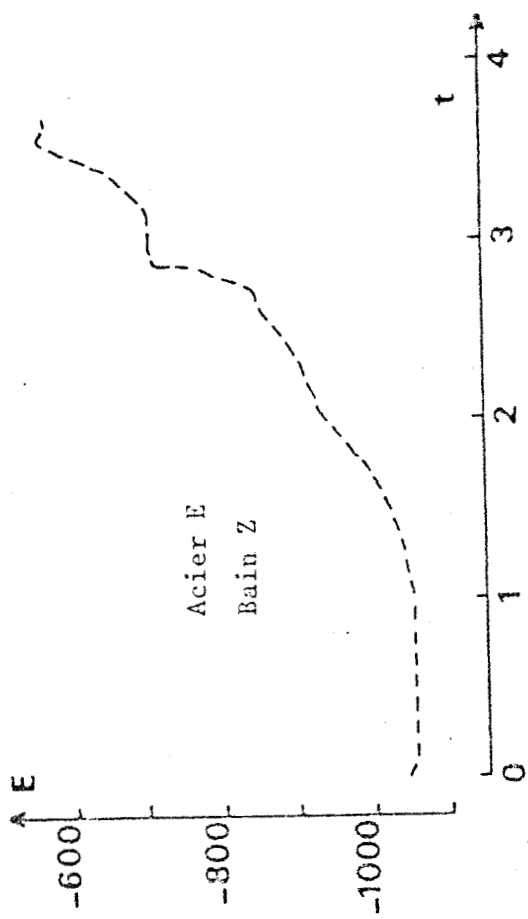
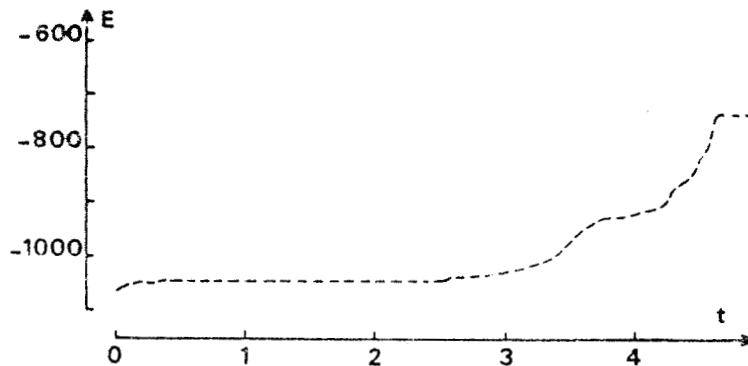
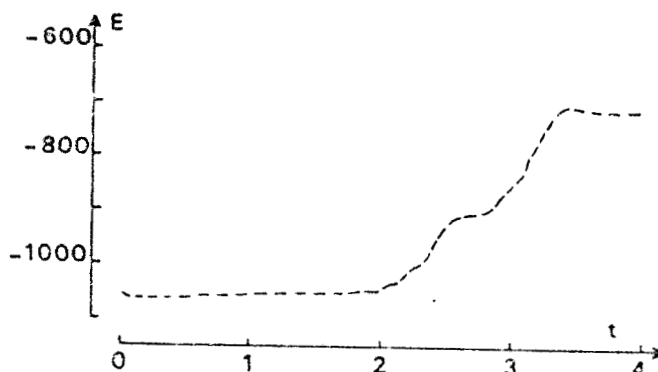


FIGURE 51 - Evolution du potentiel de dissolution E (mV/E.C.S.) en fonction, du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré et agité de pH 4,1 (tampon phthalate)

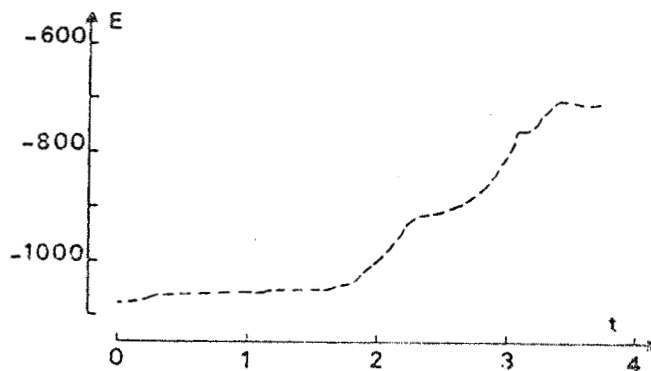
Acier E  
Bain Z



Acier E  
Bain A



Acier E  
Bain B



Acier E  
Bain D

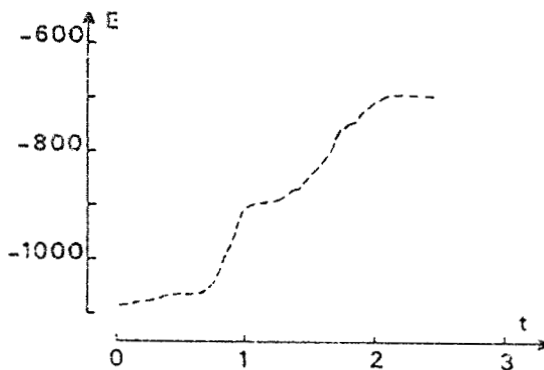
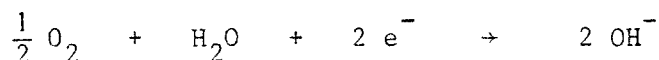


FIGURE 52 - Evolution du potentiel de dissolution E (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré et stagnant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M, de pH 4,1 (tampon phtalate)

### III.2.3. Milieux neutres favorisant la précipitation des produits de corrosion du zinc

#### III.2.3.1. Courbes de polarisation cathodique

En milieu NaCl 3 % aéré, la vitesse de corrosion de l'acier galvanisé est contrôlée par la réaction cathodique :



Au potentiel de dissolution libre, un oxyde ou un hydroxyde de zinc - ZnO - Zn(OH)<sub>2</sub> - se forme sur l'électrode.

Le processus de réduction des produits d'oxydation du zinc intervient en dessous de - 1,4 V/E.C.S. (fig. 53,a). L'existence d'un pic vers - 1,5 V montre que seule une fraction de l'oxyde superficiel est réductible (42).

Un autre pic, dont l'amplitude est moins grande, est aussi mis en évidence au voisinage immédiat du potentiel d'abandon, entre - 1 100 et - 1 200 mV (fig.53 b, c). De ce fait, la courbe de polarisation cathodique n'est pas caractérisée, à proximité du potentiel d'abandon, par un courant limite de diffusion qui pourrait être assimilé sans ambiguïté au courant de corrosion.

Les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc peuvent être modifiées par les éléments d'alliage provenant du bain de galvanisation. La présence d'aluminium dans le film d'oxyde est notamment susceptible d'augmenter son activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous (42). L'efficacité moins grande de la surface cathodique (c'est-à-dire une plus faible conductivité électronique du film d'oxyde) se traduit, aux faibles surtensions, par un déplacement vers la gauche (vers les plus basses densités de courant) de la courbe de polarisation et par l'absence d'un courant limite de diffusion (43).

Les courbes cathodiques des divers revêtements ont été tracées dans le sens des potentiels décroissants après 1 heure d'abandon dans les milieux stagnants NaCl 3 % et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ; désaérés ou aérés (fig. 54, 55). D'une manière générale, par rapport à l'acier effervescent galvanisé dans le bain Z, les courants cathodiques sont au voisinage du potentiel de corrosion (surtensions comprises entre 50 et 100 mV) plutôt inférieurs pour les aciers galvanisés dans le bain P, surtout en milieu aéré NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  désaéré constitue une exception : les courants cathodiques sont à proximité du potentiel de corrosion, plus faibles pour l'acier effervescent galvanisé dans le bain Z.

Compte-tenu des variations probables de la surface vraie d'un échantillon à l'autre il serait hasardeux de conclure qu'à de plus faibles courants cathodiques, aux potentiels légèrement négatifs par rapport au potentiel de dissolution libre, correspond une plus faible vitesse de corrosion.

Il semble cependant que les ségrégations superficielles de la couche externe n'augmentent pas l'activité catalytique du film d'oxyde superficiel vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous.

L'apparition d'un pic supplémentaire entre - 1,2 et - 1,3 V indique que le processus de réduction de l'oxyde superficiel est particulièrement complexe. Cette anomalie a été observée de manière erratique dans le cas des aciers S et C galvanisés dans les bains Z et P.

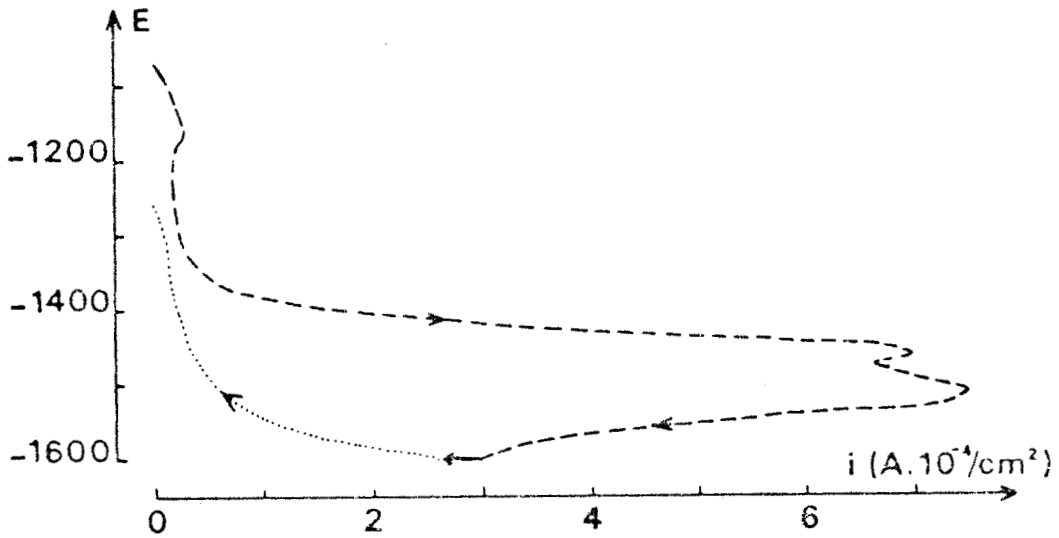
#### III.2.3.2. Courbes de polarisation anodique

Après tracé des courbes cathodiques (fig. 54 et 55), les échantillons d'acier galvanisé ont été laissés en dissolution libre pendant 1 heure en milieu stagnant désaéré  $\text{NaCl}$  3 % ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

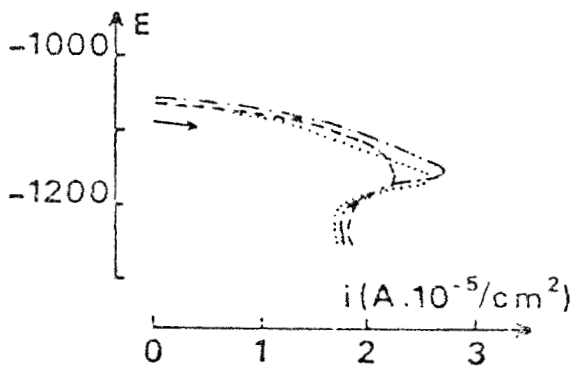
La courbe de polarisation anodique  $E - \log i$ , tracée à l'issue de cette période d'abandon, présente une région linéaire dans laquelle la dissolution est contrôlée par un régime d'activation (fig. 56).

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel libre constitue une méthode de détermination simple du courant de corrosion de l'acier galvanisé. Le tableau VIII regroupe les valeurs ainsi obtenues.

Les résultats sont très différents lorsque l'échantillon ne subit pas de polarisation cathodique préalable (tableau VIII : \*)

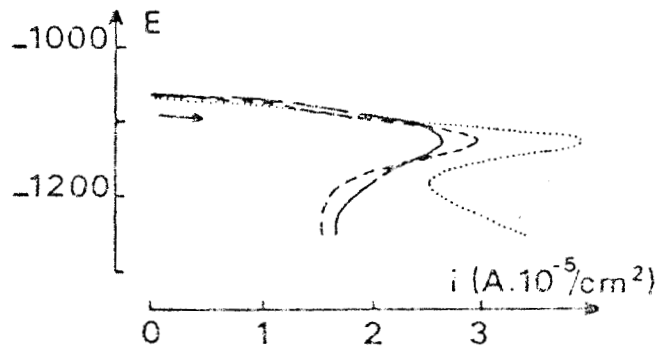


a. Acier effervescent galvanisé dans le bain Z : tracé de la courbe dans le sens des potentiels décroissants après 3 jours d'immersion



b. Acier effervescent galvanisé dans le bain Z

- · — après 4 heures d'immersion
- - - après 24 heures
- ..... après 72 heures



c. Acier caimé galvanisé dans le bain P

- après 4 heures d'immersion
- - - après 27 heures
- ..... après 139 heures

FIGURE 53 - Particularités de la courbe de polarisation cathodique en milieu NaCl 3 % aéré et stagnant

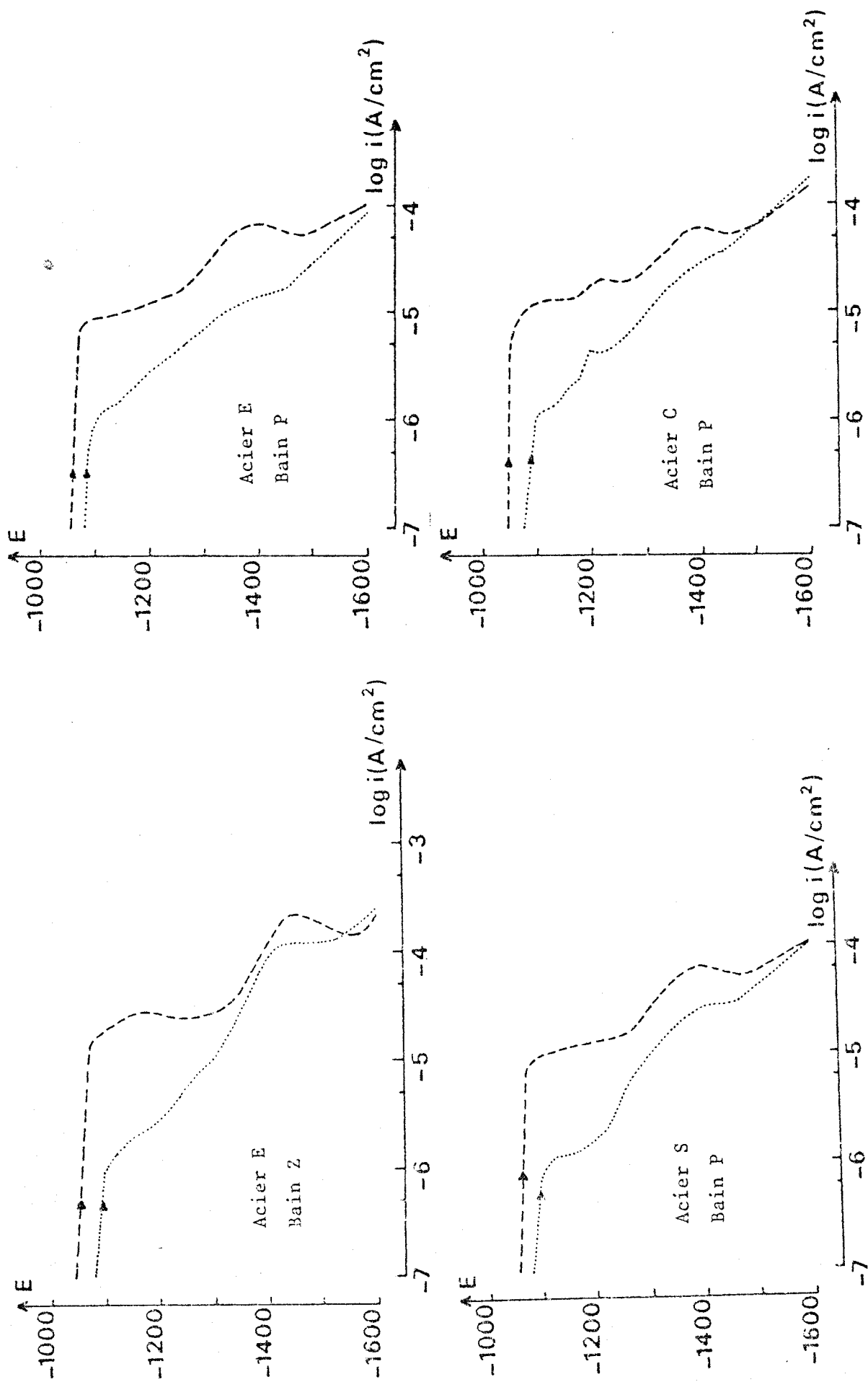


FIGURE 54 - Courbes de polarisation cathodique en milieu stagnant NaCl 3 % désaéré (...) et aéré (----) : tracé après 1 heure d'immersion à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels plus négatifs.





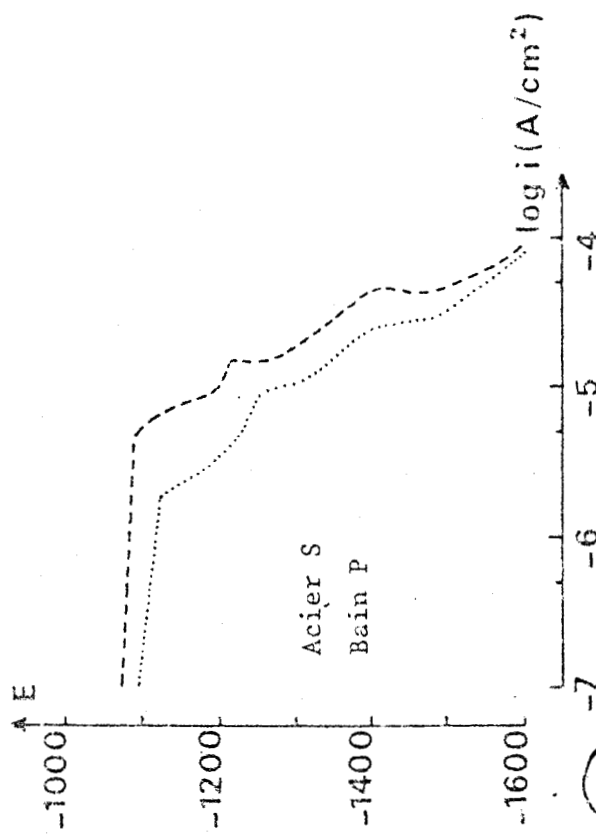
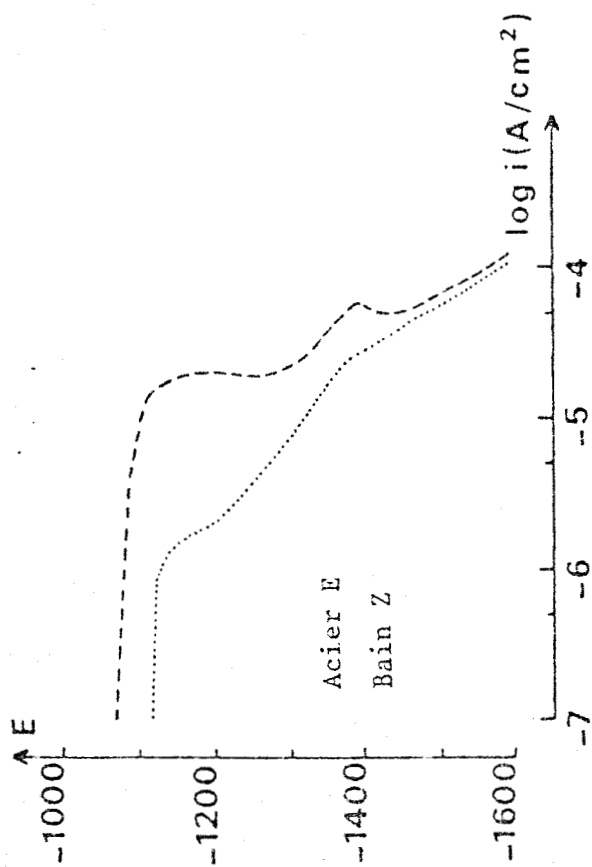
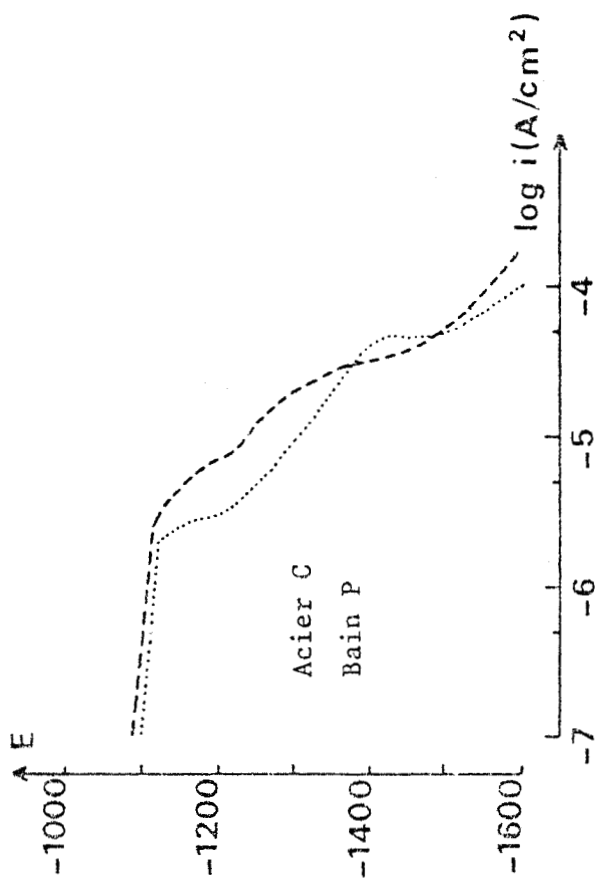
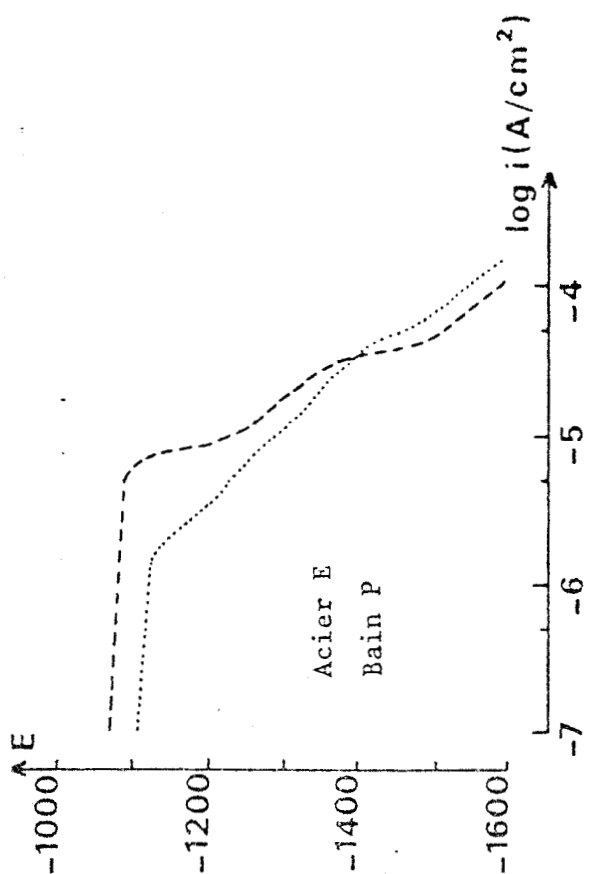


FIGURE 55- Courbes de polarisation cathodique en milieu stagnant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M désaéré (...) et aéré (---) : tracé après 1 heure d'immersion à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels plus négatifs.

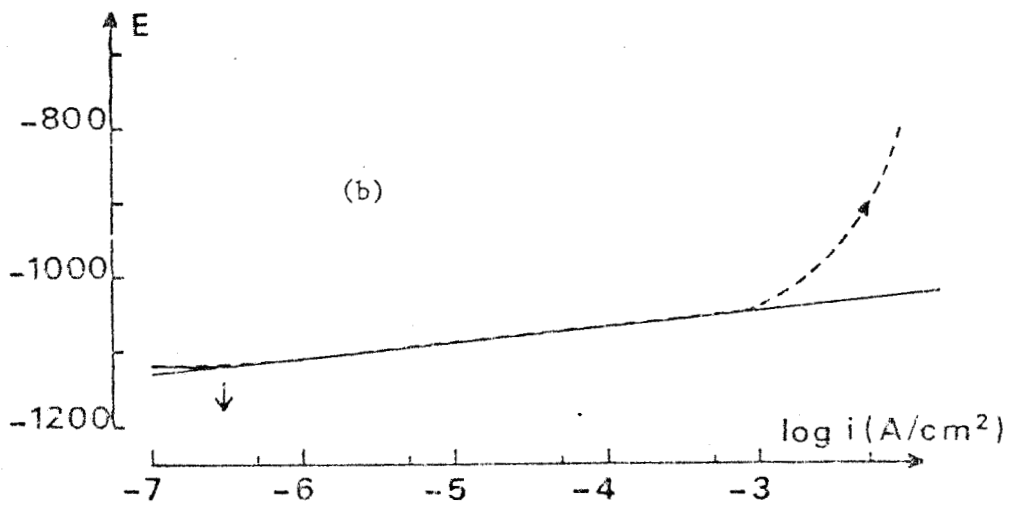
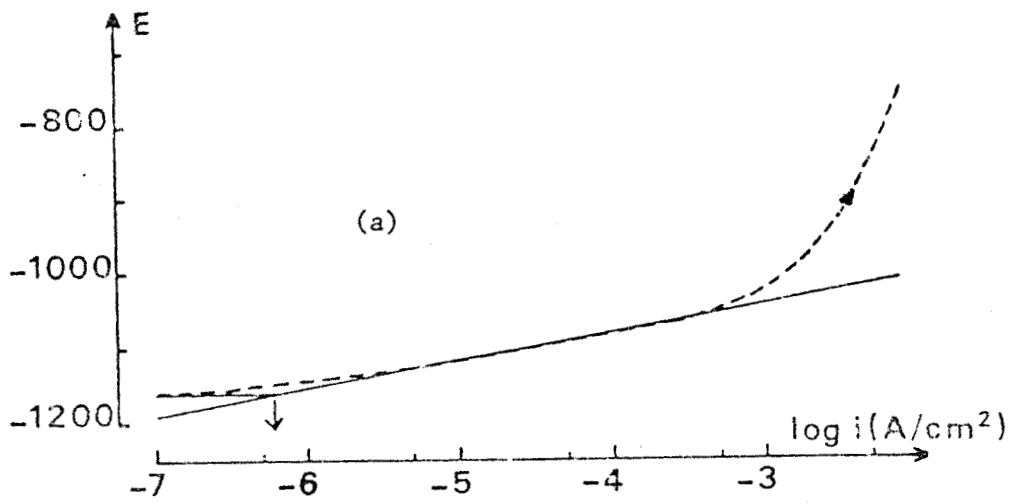


FIGURE 56 - Courbes de polarisation anodique de l'acier semi-calmé S galvanisé dans le bain P : tracé 1 heure après réduction cathodique du film d'oxyde.

a. Milieu NaCl 3 % désaéré et stagnant

b. Milieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M désaéré et stagnant



	Acier E Bain Z	Acier E Bain P	Acier S Bain P	Acier C Bain P
NaCl 3 %	5 14*	5 15*	6 20*	8 16*
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	15 25*	7 23*	3 9*	8 70*

\* 1h d'immersion : 1/4h de barbotage N<sub>2</sub> dans la solution, 3/4h au-dessus de la solution

TABLEAU VIII - Courants de corrosion ( $10^7 \text{ A.cm}^{-2}$ ) en milieu désaéré et stagnant de divers échantillons d'acier galvanisé

Le tableau IX montre que la pente de Tafel de la réaction anodique peut varier d'un revêtement à l'autre.

	Acier E Bain Z	Acier E Bain P	Acier S Bain P	Acier C Bain P
NaCl 3 %	53 17*	39 18*	37 15*	39 18*
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	45 27*	35 22*	22 20*	39 28*

\* : même signification que pour le tableau VIII

TABLEAU IX - Pentes de Tafel (mV/décade) de la réaction anodique en milieu désaéré et stagnant



La taille des grains et leur orientation par rapport à la surface, le microrelief, la composition chimique locale sont des facteurs qui agissent sur la vitesse de croissance du film d'oxyde (42). Il est dès lors délicat d'interpréter la dispersion parfois observée entre les valeurs du courant de corrosion.

#### III.2.3.3. *Techniques impulsives*

En milieu NaCl aéré, la réaction de corrosion n'est plus contrôlée par la diffusion en solution de l'oxygène, par suite de l'existence d'une couche de produits de corrosion.

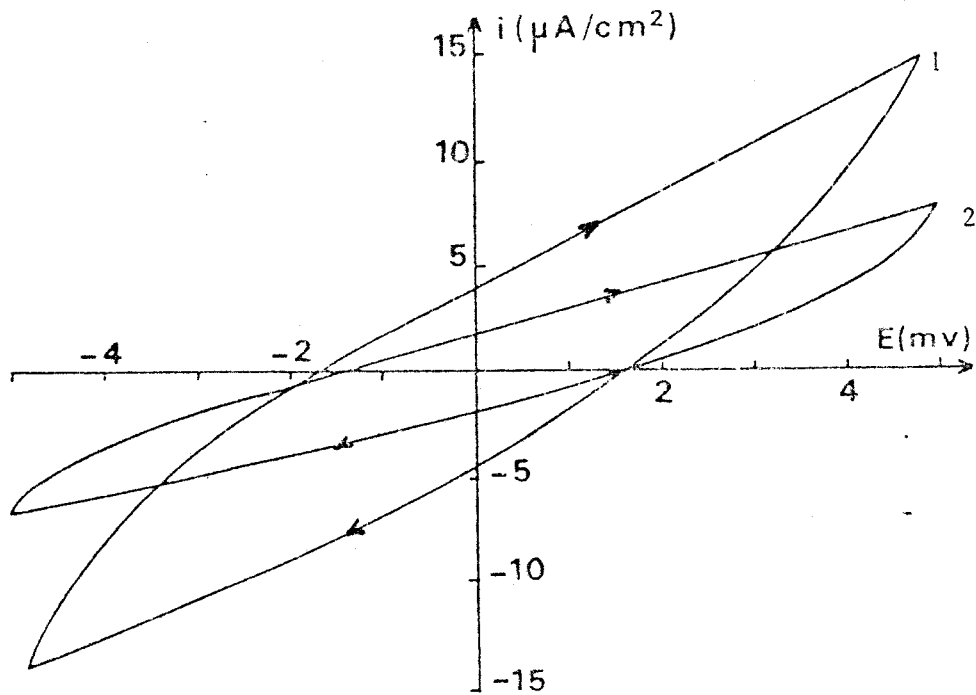
La valeur de la résistance de polarisation, pente de la tangente ( au potentiel de corrosion ) de la courbe intensité - potentiel, dépend de la fréquence des signaux triangulaires de potentiel (fig. 57). L'influence de la vitesse de balayage en potentiel croît avec le temps d'immersion.

La formation de couches protectrices sur l'acier galvanisé ne permet plus l'évaluation quantitative de la vitesse de corrosion d'après l'équation de Stern-Geary (47-49). La résistance de transfert de charges ne peut plus être définie à partir de la réponse courant - temps à une impulsion de potentiel quand le temps d'immersion croît en milieu NaCl aéré (fig.58).

#### III.2.3.4. *Couplage galvanique acier/acier galvanisé*

En milieu NaCl 3 %, le potentiel de corrosion galvanique diminue beaucoup plus lentement qu'à pH 5,5 (fig.59). L'importance des phénomènes de couplage galvanique décroît lorsque les conditions de pH favorisent la formation de produits de corrosion insolubles qui réduisent le courant de corrosion galvanique.

Comme en milieu un peu plus acide, la protection cathodique du fer par le zinc et les alliages fer - zinc n'apparaît pas altérée par les hétérogénéités chimiques du revêtement consécutives à l'emploi d'un bain faiblement allié.



1. 1 cycle en 10s :  $R_p = 439 \Omega \cdot \text{cm}^2$

2. 1 cycle en 100s :  $R_p = 821 \Omega \cdot \text{cm}^2$

FIGURE 57 - Courbe de polarisation potentiodynamique, après 27h d'immersion en milieu NaCl 3 % aéré et stagnant, de l'acier C galvanisé pendant 3 minutes dans le bain P.

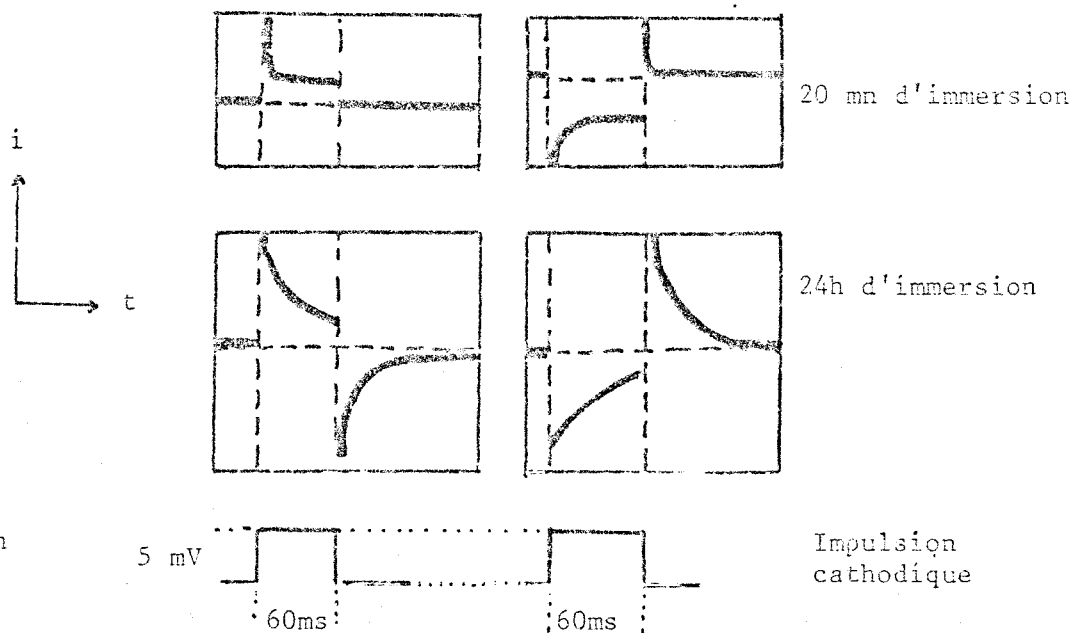


FIGURE 58 - Analyse oscilloscopique de la réponse en courant à une brève impulsion de potentiel en milieu NaCl M aéré (41)

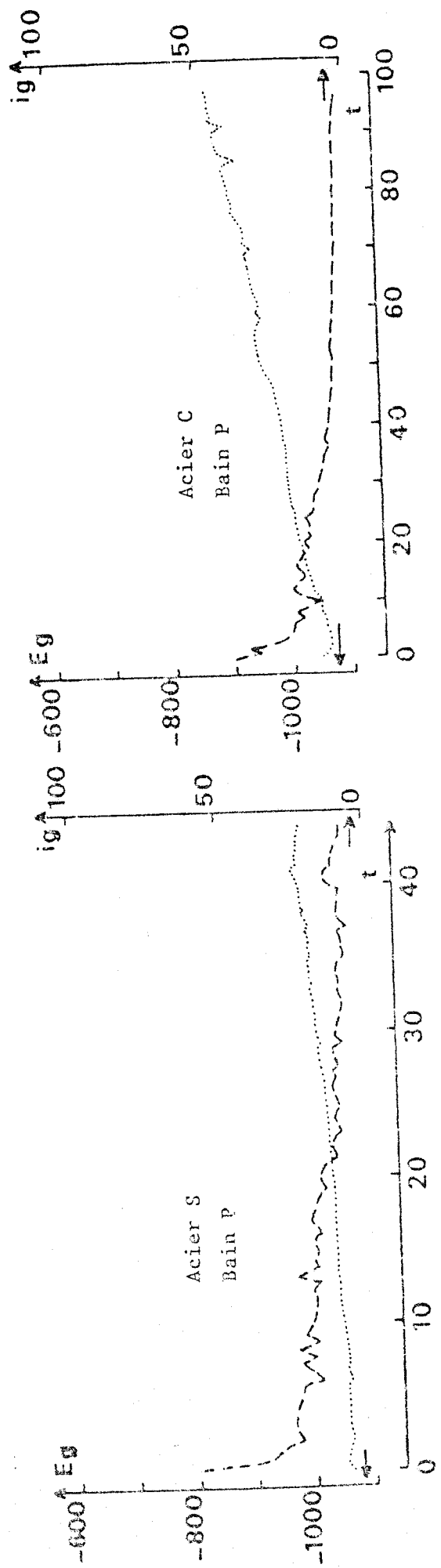
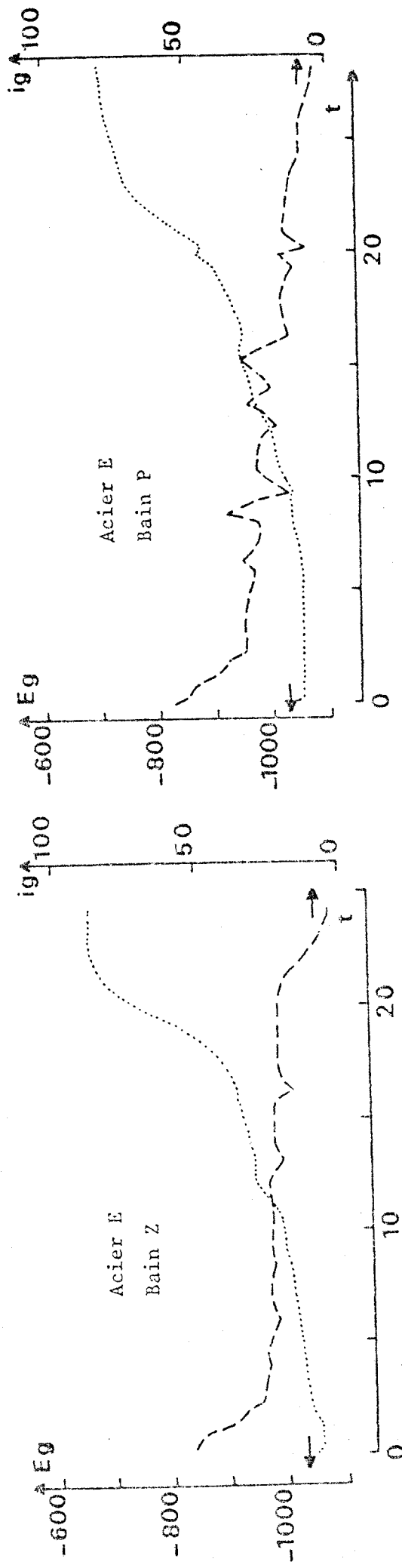


FIGURE 59 - Evolution du potentiel  $E_g$  (mV/E.C.S.) et du courant de corrosion galvanique  $i_g$  ( $\mu A/cm^2$ ) en fonction du temps  $t$  (jours) de couplage acier effervescent / acier galvanisé en milieu NaCl 3 % aéré et stagnant.



### III.3. ESSAIS ACCELERES EN ATMOSPHERE SYNTHETIQUE

#### III.3.1. Conditions expérimentales

##### III.3.1.1. *Introduction*

La durabilité de la protection de l'acier par le revêtement de zinc est attribuée à la faible vitesse de corrosion du revêtement par suite de la formation d'une couche adhérente de produits de corrosion qui contrôle l'accès des éléments agressifs du milieu ambiant, l'oxygène et le gaz sulfureux, à la couche extérieure sous-jacente  $\eta$  dont la composition est sensiblement celle du bain de galvanisation (1,c).

La présence d'anhydride carbonique joue un rôle favorable sur la résistance à la corrosion atmosphérique : la couche protectrice est constituée de carbonate basique  $2 \text{ZnCO}_3$ ,  $3 \text{Zn(OH)}_2$  plus insoluble que l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn(OH)}_2$ .

Le but de l'essai accéléré est d'obtenir une information dans un temps plus court que l'exposition sur site naturel. L'essai accéléré doit provoquer une dégradation plus rapide du revêtement galvanisé sans toutefois modifier le mécanisme de la corrosion atmosphérique. Les conditions de l'essai doivent donc prendre en considération l'ensemble des facteurs contrôlant la cinétique de la corrosion en atmosphère naturelle : température, humidité, présence d'anhydride sulfureux et de gaz carbonique.

D'une sévérité excessive, les essais à forte teneur  $\text{SO}_2$  (600 ppm : DIN 50018, 200 ppm : N 136 de l'ISO TC 107 ...) - ou au brouillard salin - ne sont pas des essais valables de simulation car les atmosphères, et, par suite, les processus de corrosion, sont trop différents des conditions atmosphériques. Les essais à basse teneur  $\text{SO}_2$  respectent mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la corrosion atmosphérique.

Un premier dispositif expérimental, prenant en compte les divers facteurs de la corrosion atmosphérique, a été mis au point (50). Le contrôle automatique des conditions opératoires a été réalisé ultérieurement (51). Cet appareillage permet d'exposer un grand nombre d'éprouvettes métalliques à une atmosphère homogène contenant des teneurs en  $\text{SO}_2$  et en  $\text{CO}_2$  constantes, dans des conditions précises de température et d'humidité.

### III.3.1.2. Définition de l'atmosphère synthétique

Les paramètres suivants sont maintenus constants :

- température :  $35 \pm 0,5$  °C
- taux d'humidité :  $95 \pm 2$  %
- teneur en  $\text{SO}_2$  :  $10 \pm 1$  p.p.m. en volume
- teneur en  $\text{CO}_2$  : 1 % en volume

Un cycle d'exposition journalier comprend :

- une exposition de 21 heures à l'atmosphère précédemment définie
  - un lavage à l'eau déminéralisée pendant une minute, l'injection de  $\text{SO}_2$  étant interrompue afin d'éviter la saturation par le  $\text{SO}_2$  de l'eau recouvrant les éprouvettes.
  - un maintien de 2h59 mn en atmosphère d'humidité relative 95 %, exempte de  $\text{SO}_2$ , pour réaliser à nouveau l'équilibre surface métallique / atmosphère humide.
- L'appareil conçu permet d'effectuer les essais en continu sept jours sur sept avec une surveillance minime.

### III.3.1.3. Description du dispositif d'essai

Les éprouvettes sont suspendues verticalement par des crochets en plastique sur un carrousel tournant à la vitesse de 2 tours / minute au centre d'une cuve cylindrique à double paroi dont le volume est voisin de  $1 \text{ m}^3$  (fig. 60). Une circulation d'eau thermostatée dans la double enveloppe maintient la température constante. L'atmosphère de l'enceinte est générée au débit de 100 l/mn, à partir d'un réseau d'air comprimé (dépoussiéré et exempt d'huile) et de bouteilles  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Le volume de chaque effluent est contrôlé par débitmètre. Un mélange primaire air -  $\text{SO}_2$  est injecté (40 l/mn) dans la cuve parallèlement à un volume d'air finement divisé qui a traversé un réservoir contenant de l'eau à 35°C. Cet air à 95 % d'humidité relative reçoit, avant son injection (60 l/mn) dans la cuve, un apport de  $\text{CO}_2$ . Dans l'enceinte, le mélange gazeux est homogénéisé en permanence par un ventilateur placé au sommet de la coupole en plexiglas. Le schéma général de l'installation et le détail des dispositifs de contrôle de la teneur en  $\text{SO}_2$



et de mesure de l'humidité relative sont représentés sur la figure 60'.

La mesure et la régulation permanente de la teneur en  $\text{SO}_2$  s'effectuent de la manière suivante :

- un prélèvement (60 l/h) de l'atmosphère est réalisé en continu, au moyen d'une pompe à membrane, en trois points situés sur une même verticale dans l'enceinte thermostatée.
- cet échantillon traverse une cellule d'électrolyse contenant une solution sulfurique de bromure de potassium.
- l'oxydation du bromure est asservi par l'intermédiaire d'un régulateur proportionnel intégral de manière à ce que le brome produit réagisse de manière quantitative par rapport au  $\text{SO}_2$
- la mesure de la différence de potentiel introduite par le courant d'électrolyse aux bornes d'une résistance étalon permet d'agir par l'intermédiaire d'un deuxième régulateur proportionnel intégral sur l'asservissement de la vanne qui commande la bouteille de  $\text{SO}_2$ .

Durant les essais, le fonctionnement correct de l'ensemble de régulation est vérifié par iodométrie (tableau X).

	1ère semaine	8e semaine
Lecture "cellule"	9,8 p.p.m.	10,1 p.p.m.
Iodométrie	8,7 p.p.m.	10,9 p.p.m.

TABLEAU X - Contrôle par voie chimique de la teneur en  $\text{SO}_2$

L'humidité relative est contrôlée ponctuellement selon la méthode classique : la différence de température entre deux thermomètres, l'un sec et l'autre humide, sert à calculer le degré hygrométrique. De plus, une mesure continue de l'humidité relative régnant dans l'enceinte est obtenue par conversion de cette différence de température en grandeur électrique. Quel que soit le courant qui la traverse, la tension d'une diode Zener reste constante. Par contre, cette tension varie en fonction de la température d'où l'utilisation pour la mesure en continu de l'humidité relative de diodes Zener non compensées en température et parcourues par un courant aussi faible que possible pour éviter un échauffement

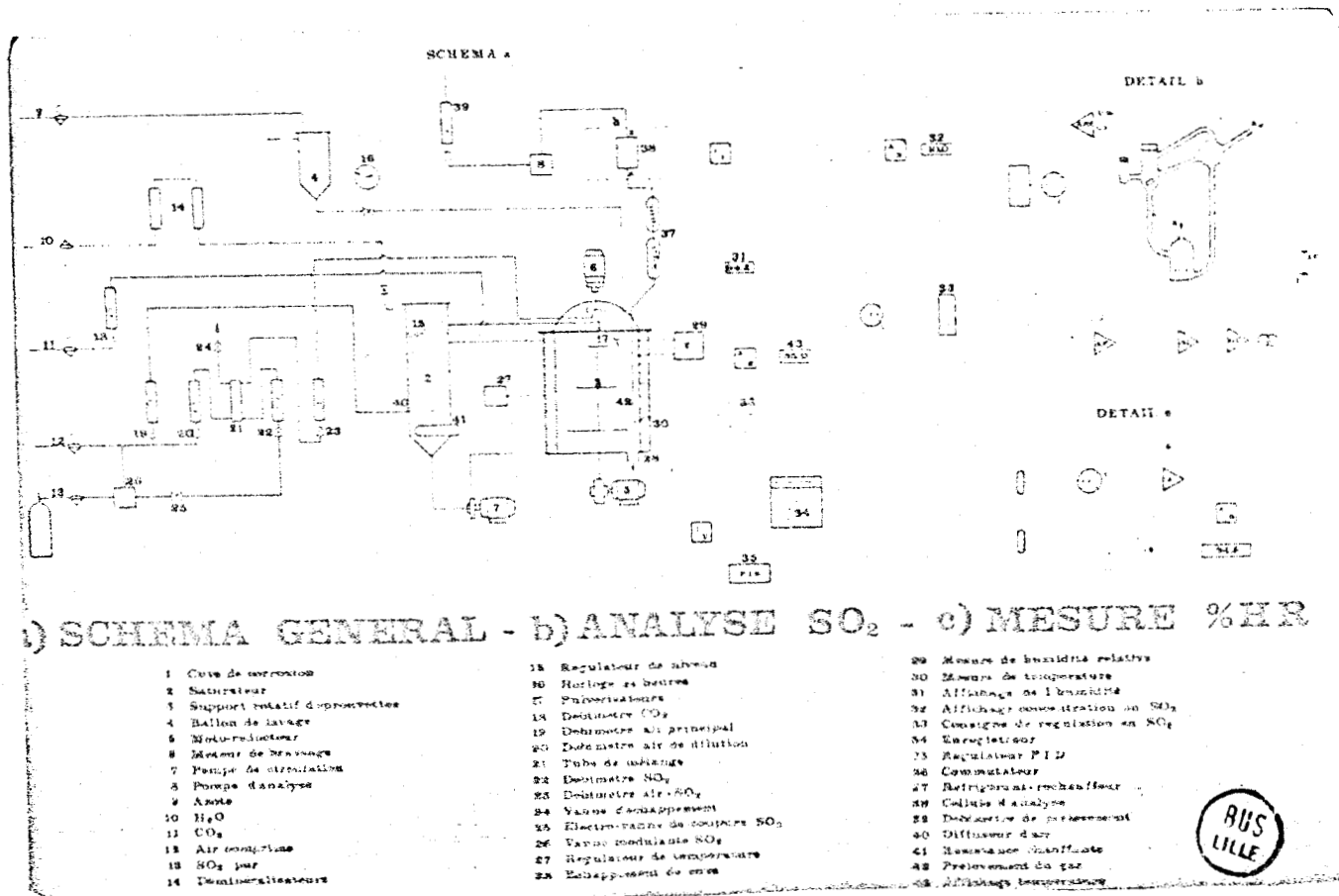
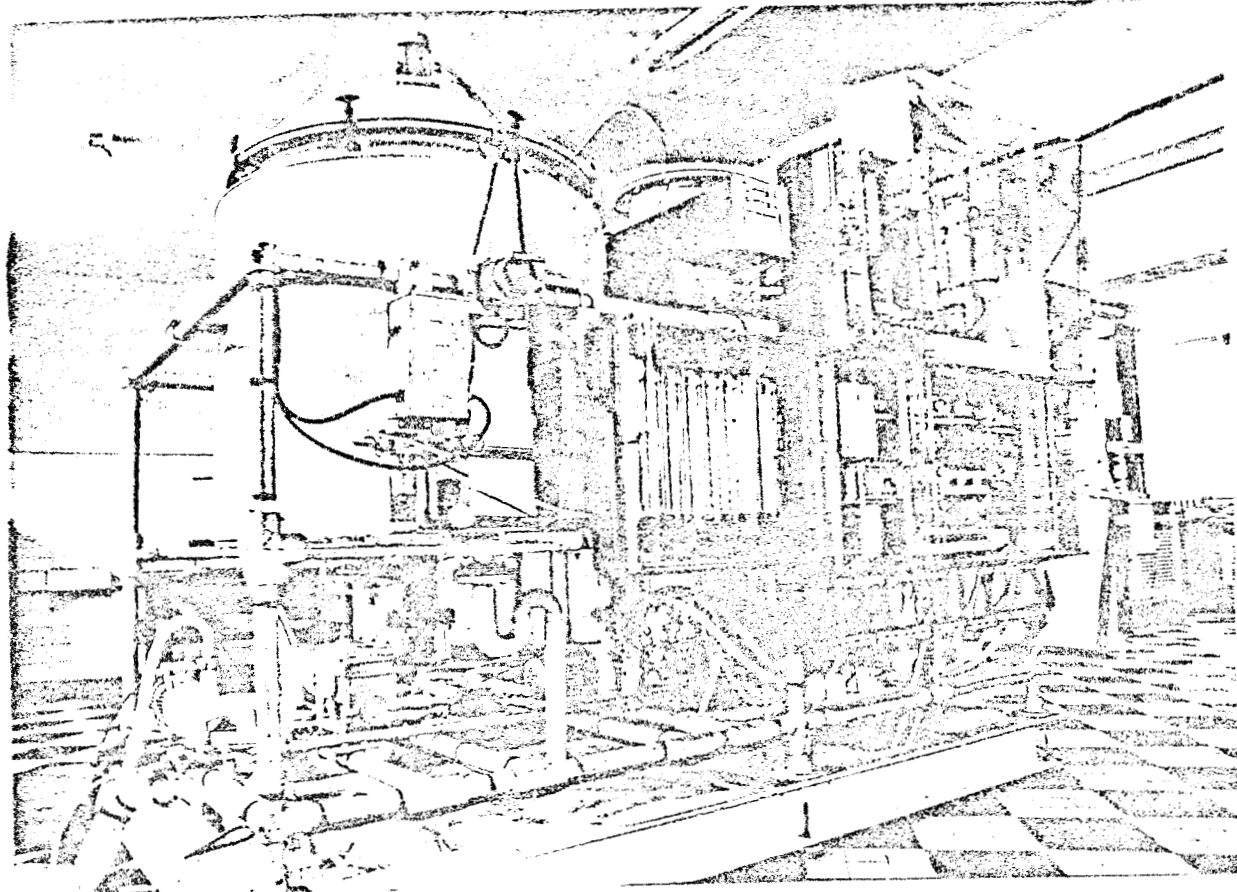


FIGURE 60 - Vue d'ensemble de l'installation, schéma général et détail des dispositifs de mesure de l'humidité relative et de la teneur en SO<sub>2</sub>

parasite par effet Joule. Les mesures régulières effectuées à partir des thermomètres sont en très bon accord avec celles fournies en continu par les diodes Zener. L'absence de régulation de l'humidité relative est justifiée par la facilité d'obtention du niveau retenu.

#### III.3.1.4. Programme d'essai

Le carrousel peut recevoir au maximum 120 éprouvettes. Le nombre total d'éprouvettes à tester est de 360 ; il se décompose comme suit : 3 aciers différents x 5 compositions du bain de galvanisation x 6 durées d'exposition (1, 2, 4, 6, 8, 10 semaines) x 4 éprouvettes identiques par essai. Des séries groupant 15 éprouvettes ont été préparées, une éprouvette de chaque qualité d'acier étant galvanisée dans l'un des 5 bains. Pour un essai de durée déterminée, 4 séries d'éprouvettes sont exposées.

Le programme d'exposition a été organisé de façon à compenser une éventuelle dérive des conditions expérimentales. Parallèlement, des éprouvettes de zinc laminé (200 x 100 mm) sont introduites chaque semaine pour une durée de 1 et 2 semaines. La vitesse de corrosion du zinc laminé en atmosphère naturelle est connue, ce qui permet d'étalonner l'agressivité de l'essai accéléré et de vérifier par ailleurs la reproductibilité des conditions expérimentales.

#### III.3.1.5. Détermination de la vitesse de corrosion

Toutes les éprouvettes sont pesées avant l'essai. Après exposition, les éprouvettes sont pesées, lavées et découpées selon la méthode d'Anderson et Reirhard : immersion pendant 1 minute dans une solution à 80°C contenant 200g/l d'eau de trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$ . Les éprouvettes sont à nouveau pesées après dissolution des produits de corrosion.

Une série de 15 éprouvettes (3 aciers x 5 bains) non exposées est utilisée comme témoin de décapage. La perte de poids observée après immersion dans la solution d'acide chromique, de l'ordre de 0,02 g pour une surface totale de  $4,3 \text{ dm}^2$ , est retranchée de la perte de poids des éprouvettes soumises à l'essai accéléré. La vitesse de corrosion est ensuite exprimée en terme de diminution moyenne d'épaisseur  $e$  ( $\mu\text{m}$ ).

### III.3.2. Résultats

#### III.3.2.1. *Examen des éprouvettes corrodées*

La figure 61 montre l'aspect visuel des éprouvettes d'aciers effervescent (E), semi-calmé (S) et calmé (C) galvanisés dans les bains Z et P après 2 semaines d'exposition en atmosphère  $SO_2$ .

Les aciers S et C galvanisés dans le bain de zinc classique présentent un enrouillement précoce par suite de l'absence de couche externe  $\eta$  homogène. L'utilisation du bain de galvanisation P retarde de manière efficace l'apparition de cet enrouillement.

L'apparition de rouille est due à la corrosion de la phase intermétallique  $\zeta$  du revêtement et non à une attaque de l'acier. Les éléments d'alliage présents dans le revêtement ne sont à l'origine d'aucun phénomène de corrosion intergranulaire (fig.62).

#### III.3.2.2. *Vitesses de corrosion*

Les pertes moyennes d'épaisseur  $e$  ( $\mu m$ ) sont regroupées dans le tableau XI.

Pour une durée d'exposition de 4 semaines, seuls les résultats de 3 séries d'éprouvettes sont disponibles, la quatrième série ayant été utilisée comme témoin de décapage.

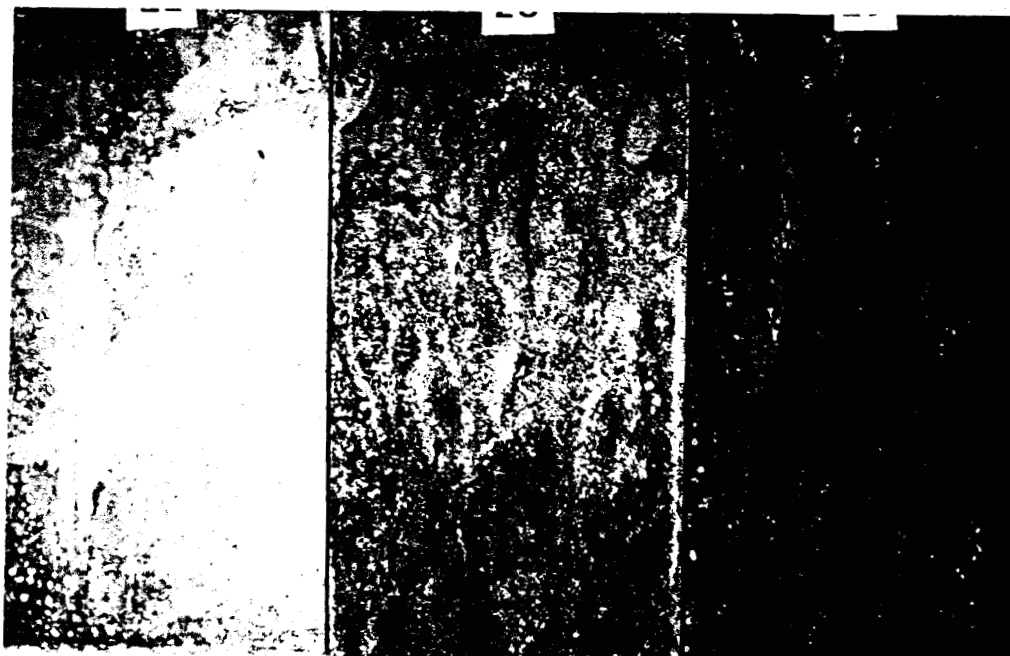
Pour deux et dix semaines d'exposition, l'une des quatre séries d'éprouvettes n'a pas été décapée après corrosion afin de soumettre les produits de corrosion à diverses analyses. La mesure de la perte de poids après corrosion a permis d'obtenir par extrapolation la perte moyenne d'épaisseur par comparaison avec les autres séries exposées dans les mêmes conditions.

La figure 63 représente, par qualité d'acier et par bain de galvanisation, les pertes moyennes d'épaisseur en fonction de la durée d'exposition. La décroissance, en fonction du temps, de la vitesse de corrosion indique que la couche de produits de corrosion qui se développe progressivement contrôle l'action des agents agressifs de l'atmosphère ( $SO_2$ ,  $O_2$ ).

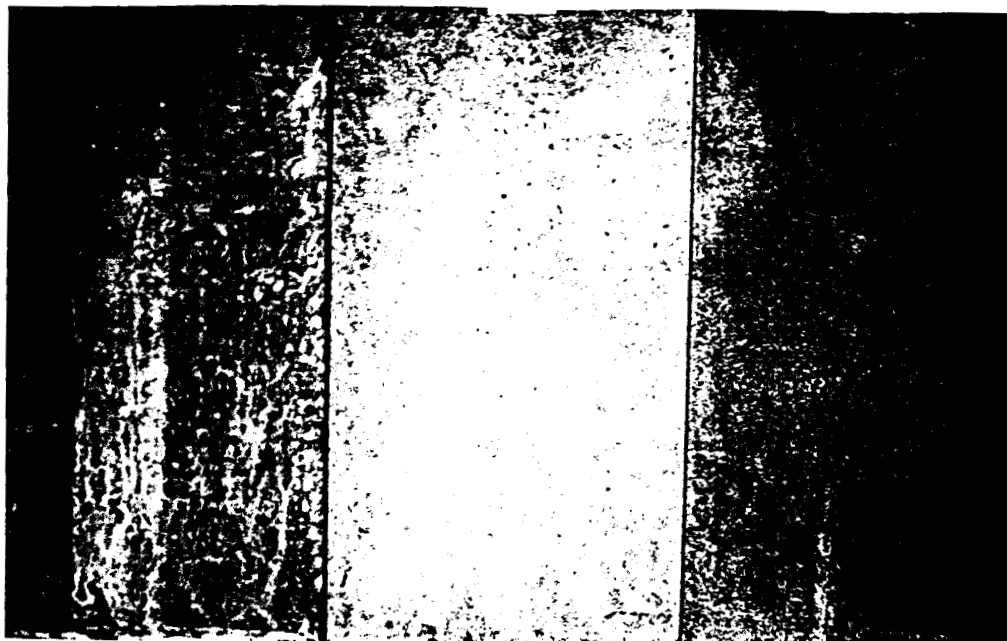
Acier effervescent  
(E)

Acier semi-calmé  
(S)

Acier calmé  
(C)



Bain Z



Bain P

FIGURE 61 - Aspect visuel des éprouvettes après 2 semaines d'exposition en atmosphère  $SO_2$ .

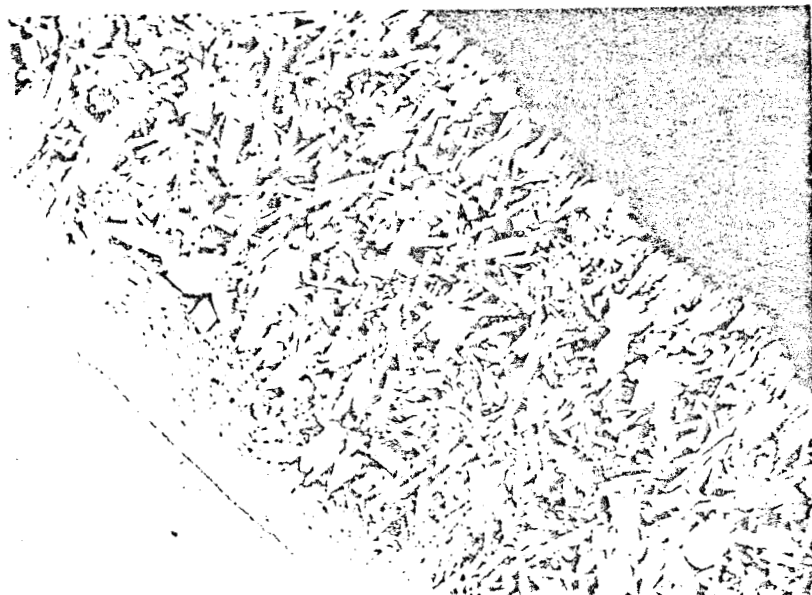


Durée Usin./Acter	1 SEMAINE		2 SEMAINES		4 SEMAINES		6 SEMAINES		8 SEMAINES		10 SEMAINES		
	M		M		M		M		M		M		
Z E	6,8	9,2-5,4-7,4-5,2	10,8	10,9-11,0-8,1-13 <sup>x</sup>	20,3	23,5-13,6-23,9	27,3	31,5-21,5-34,2-21,8	27,3	32,8-25,4-32,7-19,3	27,6	43,6-25,6-36,9 <sup>m</sup> -25,0	32,8
S	10,1	11,2-9,3-9,7-10,3	24,7	24,9-29,7-18,3-26 <sup>x</sup>	38,6	44,3-30,5-49,8	52,3	52,8-42,8-62,9-50,6	52,3	71,2-58,6-74,0-65,2	67,3	55,9-61,4-81,3 <sup>m</sup> -61,8	65,1
C	12,3	13,4-10,2-13,1-12,6	29,6	23,1-24,1-21,2-26 <sup>x</sup>	32,8	33,1-30,3-35,1	39,0	34,8-34,2-46,2-40,9	39,0	47,6-43 <sup>m</sup> -58,1-41,5	47,6	38,6-39,6-58,1 <sup>m</sup> -45,3	45,4
A E	6,10	7,0-4,7-6,8-5,7	11,8	13,4-12,4-7,3-14 <sup>x</sup>	19,9	27,3-11,9-20,4	25,2	27,7-21,4-35,4-19,3	25,2	36,1-25,9-37,5-30,3	32,5	30,7-32,6-45,3 <sup>m</sup> -32,2	37,2
S	6,30	8,0-4,6-7,8-4,9	12,6	11,4-13,4-9,5-16 <sup>x</sup>	22,0	27,5-17,2-23,7	34,1	36,3-29,7-48,6-21,6	34,1	47,3-26,10-48,2-34,5	39,0	50,0 <sup>m</sup> -37,8-58,6 <sup>m</sup> -42,4	47,2
C	9,10	10,6-5,9-11,1-8,9	21,7	22,3-22,6-14,8-27	40,8	43,4-37,8-41,3	40,8	50,1-44,7-66,0-48,3	52,3	60,5-52,4-67,4-57,7	59,5	62,9-56,1-75,6 <sup>m</sup> -60,1	63,7
B E	7,2	8,0-4,1-10,0-6,5	12,1	7,8-15,6-10,9-14 <sup>x</sup>	22,0	25,3-18,6-22,0	22,0	35,5-29,0-43,9-21,5	32,5	36,2-29,8-45,1-33,4	36,1	38,2-32,2-50,9 <sup>m</sup> -36,2	39,4
S	7,6	8,9-4,8-10,2-6,4	16,4	8,2-17,6-18,9-21 <sup>x</sup>	26,0	31,5-19,4-27,2	26,0	38,5-41,5-52,5-26,0	39,6	45,7-33,1-55,7-34,1	42,2	54,0-44,6-66,4 <sup>m</sup> -44,8	52,4
C	11,1	15,0-8,1-13,0-8,3	24,4	24,2-28,8-19,7-25 <sup>x</sup>	43,6	51,1-35,6-44,2	43,6	60,9-50,1-71,8-52,1	58,7	65,2-51,5-74,1-54,3	61,3	67,9-62,2-88 <sup>m</sup> -61,6	69,9
D E	6,8	7,7-4,6-8,7-6,3	14,0	9,7-16,0-11,4-19 <sup>x</sup>	20,0	24,2-8,7-27,0	20,0	28,6-26,7-42,2-25,4	30,7	28,1-20,7-43,9-31,3	31,0	38,0-31,8-42,8 <sup>m</sup> -33,1	36,5
S	7,7	8,8-5,4-10,4-6,1	17,8	15,5-20,0-14,7-21 <sup>x</sup>	27,4	31,1-21,4-29,8	27,4	35,1-31,7-54,6-34,6	39,0	48,1-37,3-59,0-37,7	45,5	55,7-43,8-63,6 <sup>m</sup> -41,3	51,1
C	9,5	10,7-6,6-13,2-7,5	23,8	22,5-27,6-20,2-25 <sup>x</sup>	38,6	41,3-31,3-43,1	38,6	51,3-40,9-70,4-54,5	56,3	69,2-52,7-80,2-52,2	63,6	78,0-64,0-78,5 <sup>m</sup> -56,7	69,3
P E	6,2	6,3-4,9-7,8-5,7	15,4	11,2-17,2-12,2-21 <sup>x</sup>	24,5	26,6-18,0-28,8	24,5	30,9-29,8-40,1-28,8	32,4	37,5-33,1-36,3-32,1	34,8	39,9-38,5-40,9 <sup>m</sup> -36,8	39,0
S	7,9	8,7-5,9-9,3-6,7	17,3	14,1-18,3-13,6-23 <sup>x</sup>	30,2	31,5-27,6-31,6	30,2	42,7-31,8-58,7-40,7	43,5	51,5-34,5-51,1-30,1	43,8	47,6-50,2-57,6 <sup>m</sup> -42,4	49,4
C	11,8	15,3-8,5-14,8-8,6	24,2	21,8-26,6-19,2-29,3 <sup>x</sup>	43,2	49,2-33,3-47,1	43,2	53,2-42,5-67,5-52,1	53,8	75,4-62 <sup>m</sup> -78,3-63,1	69,7	72,2-69,0-91 <sup>m</sup> -68,1	75,1

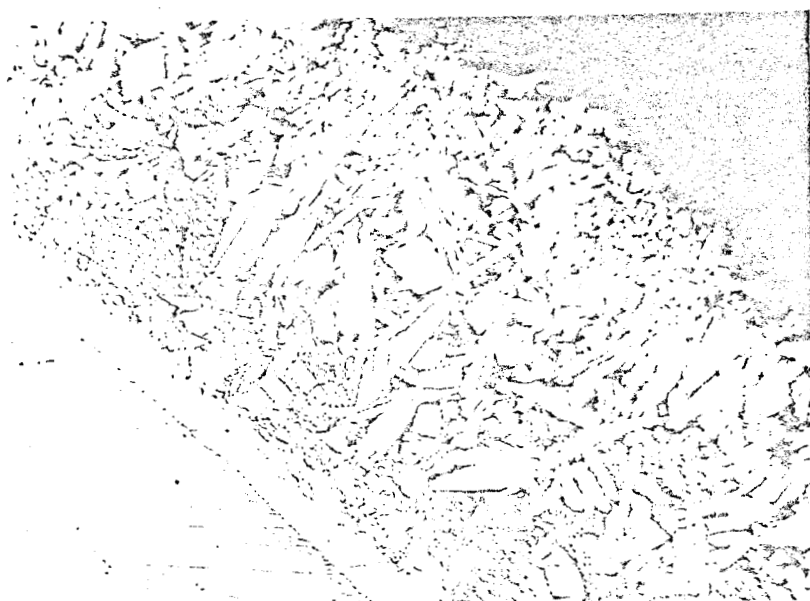
\* valeurs extrapolées

TABLEAU XI - Pertes moyennes d'épaisseur (en microns)





Acier C galvanisé dans le bain Z



Acier C galvanisé dans le bain P

BUS  
LILLE

FIGURE 62 - Coupes micrographiques après 3 semaines d'exposition en atmosphère  $SO_2$

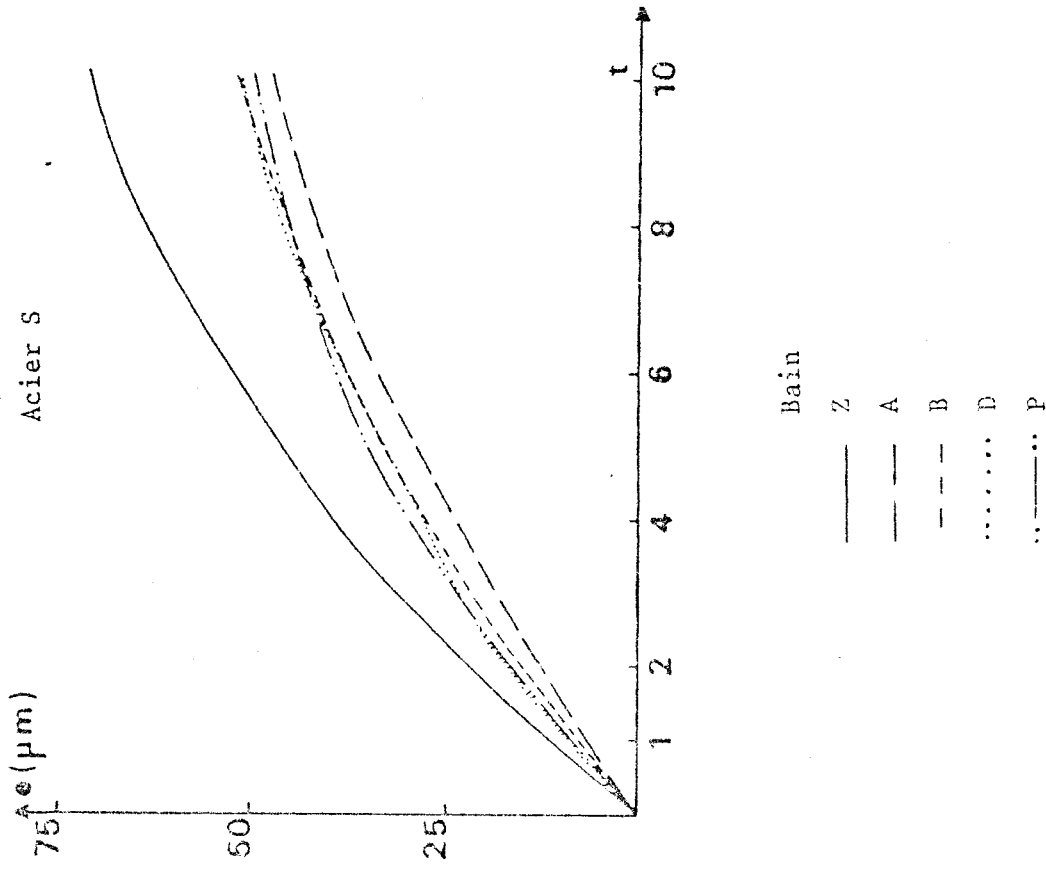
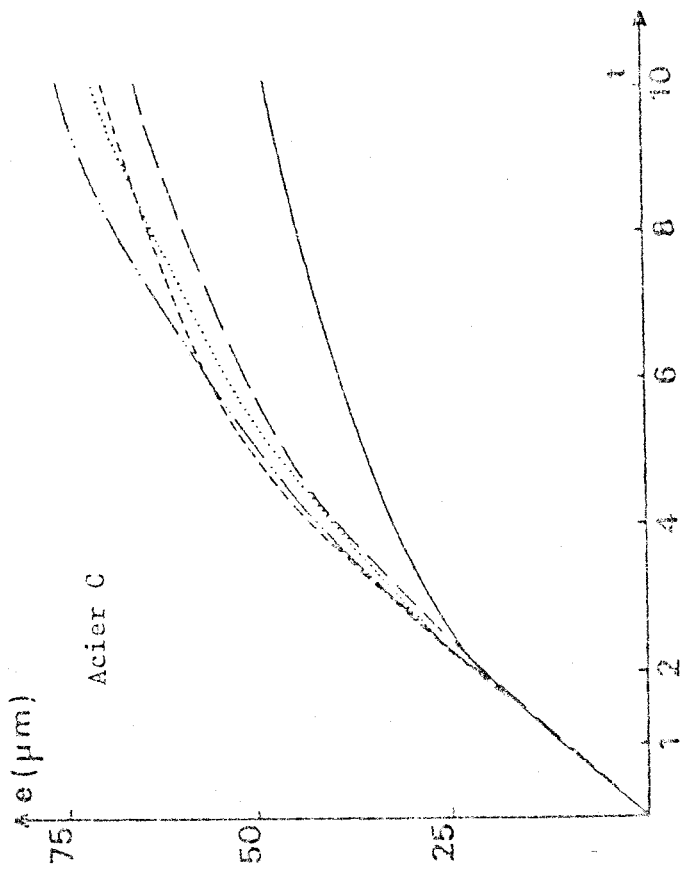
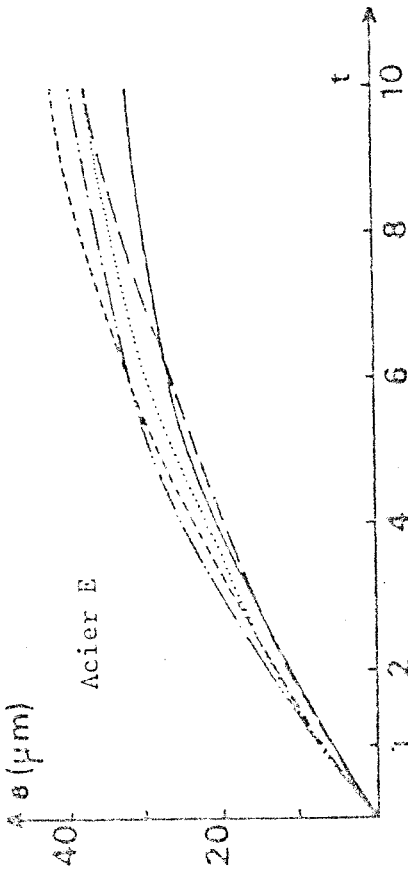


FIGURE 63 - Pertes moyennes d'épaisseur  $e$  ( $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'exposition  $t$  (semaines)



Après 10 semaines d'exposition, la vitesse moyenne de corrosion varie de 3,3 à 7,5 microns par semaine selon la qualité de l'acier de base et la composition chimique du bain de galvanisation. En atmosphère naturelle, la vitesse moyenne de corrosion de l'acier galvanisé est comprise entre 2,5 (site urbain ou maritime) et 5 microns (site industriel) par an (52).

La vitesse de corrosion (moyenne sur 10 semaines) des aciers E et C augmente avec l'apport d'éléments d'alliage au bain de galvanisation. En effet, la vitesse de corrosion est minimum quand ces aciers sont galvanisés dans le bain de zinc classique (Zn-Pb). Par contre, la vitesse moyenne de corrosion de l'acier S est réduite quand la galvanisation a lieu dans les bains A, B, D et P, et notamment dans le bain A (Zn - Pb - Al). Au vu des résultats, il apparaît que l'existence d'une structure externe dispersée  $\eta + \zeta$  se traduit par une accélération de la corrosion (cas de l'acier S galvanisé dans le bain Z).

### III.3.2.3. Caractérisation des produits de corrosion

Les spectres de diffraction X des surfaces corrodées en atmosphère  $SO_2$  ont été réalisés sur un diffractomètre équipé d'une anticathode de molybdène dont le rayonnement est filtré par le zirconium (fig.64). Le manque de définition des raies et la superposition possible des diagrammes de plusieurs phases mal cristallisées rendent difficile l'interprétation des spectres à l'aide du fichier A.S.T.M. L'absence de raies de diffraction sur les clichés de poudre (prélevée par brossage des surfaces) indique que les produits de corrosion ont un caractère essentiellement amorphe après 10 semaines d'exposition. Par diffraction des rayons X, l'hydroxy-carbonate de zinc  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  a cependant été identifié, par ailleurs, comme produit de corrosion de l'acier galvanisé quel que soit le type d'atmosphère naturelle (53). Notre examen du spectre de diffraction X d'un revêtement galvanisé classique (bain Z), exposé pendant trois ans en atmosphère urbaine (Levallois-Perret), ne permet pas de formuler une conclusion quant à la nature des produits de corrosion par suite, notamment, de l'existence, pour les angles  $2\theta$  compris entre 12 et 22°, d'une seule raie caractérisée par un élargissement particulièrement prononcé.

L'analyse par spectroscopie I.R. des produits de corrosion formés en atmosphère  $SO_2$  et en atmosphère urbaine a été effectuée dans le domaine 400 - 4000  $cm^{-1}$  avec un spectrophotomètre PERKIN - ELMER 683 (fig.65). Une station

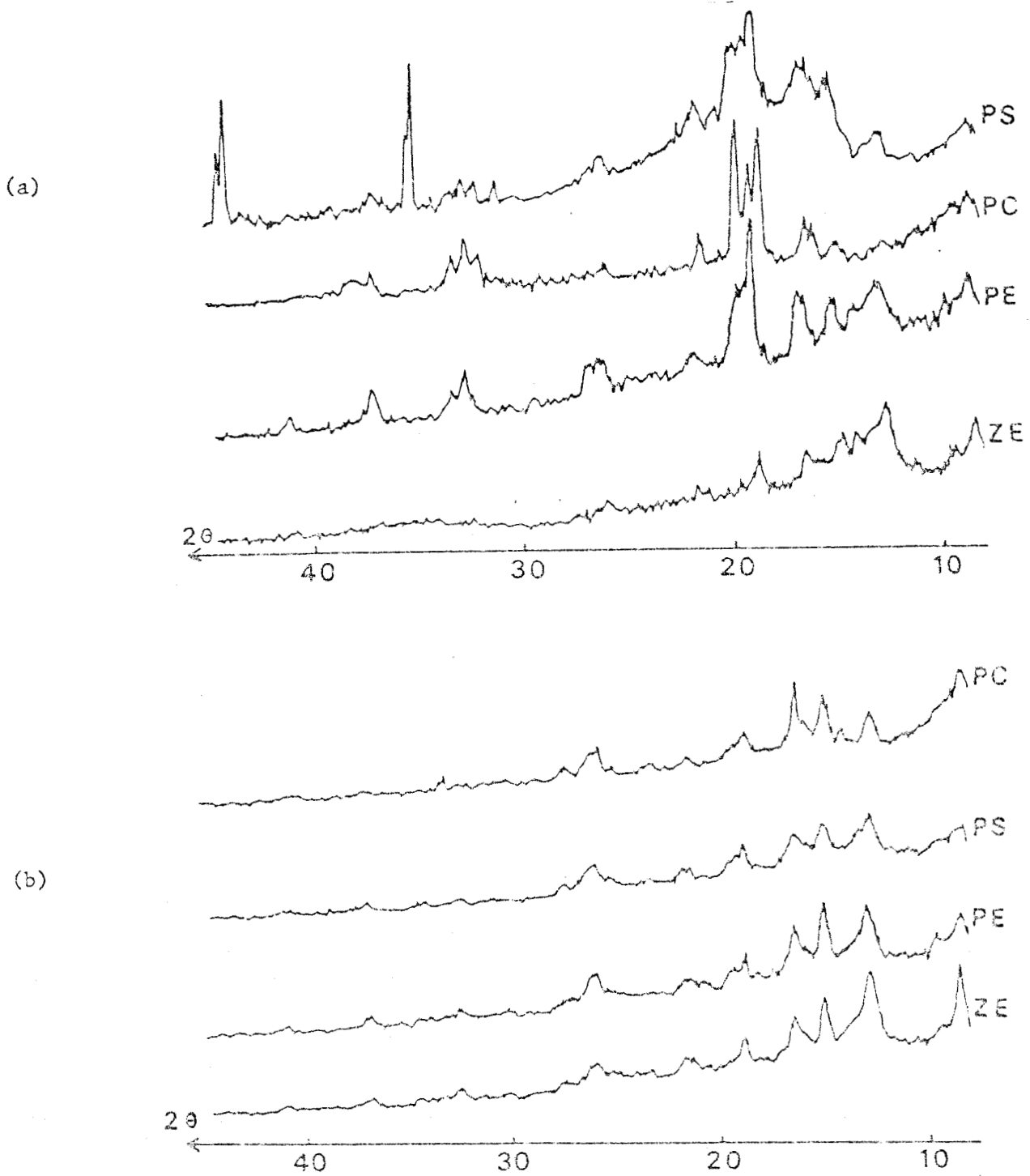
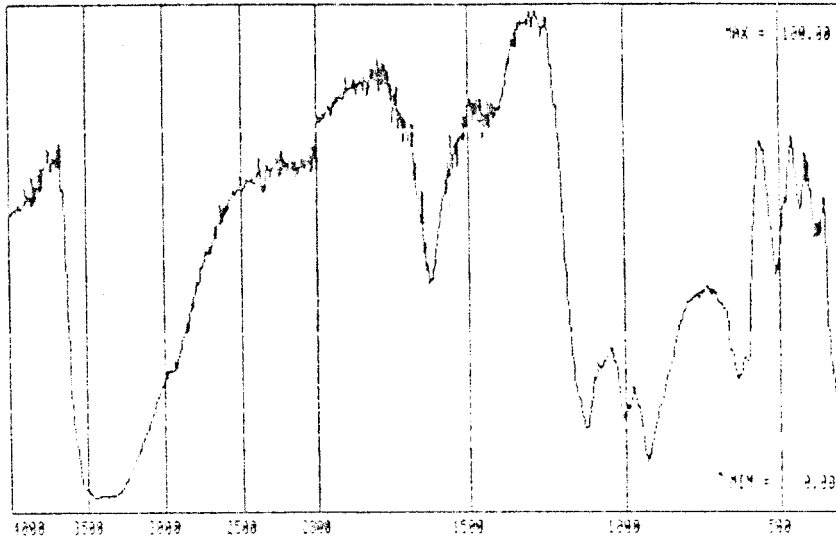


FIGURE 64 - Diagrammes de diffraction X des revêtements galvanisés recouverts de leurs produits de corrosion  
a. après 2 semaines d'exposition en atmosphère  $SO_2$   
b. après 10 semaines

(a)



(b)

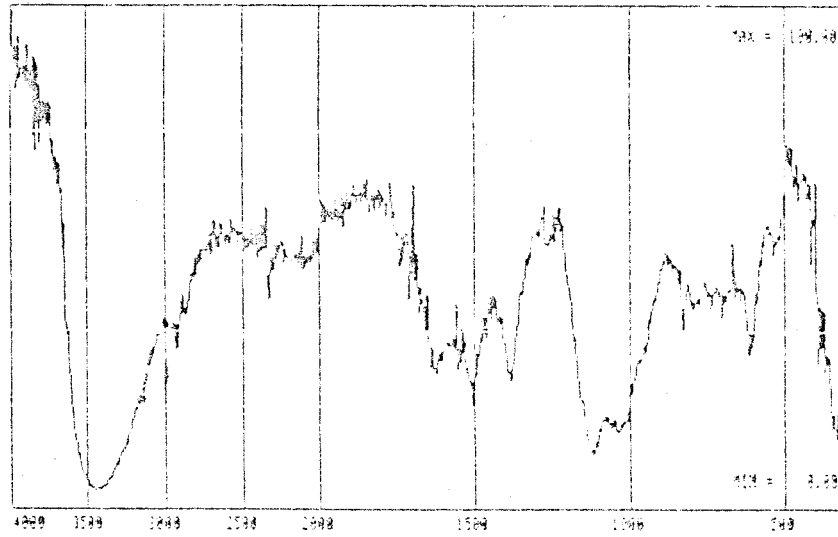


FIGURE 65 - Spectres infrarouges des produits de corrosion dispersés dans KBr  
a. Acier S galvanisé dans le bain P et exposé 2 semaines en atmosphère  $SO_2$   
b. Acier galvanisé dans un bain de qualité Z et exposé trois ans en atmosphère urbaine (Levallois - Perret)

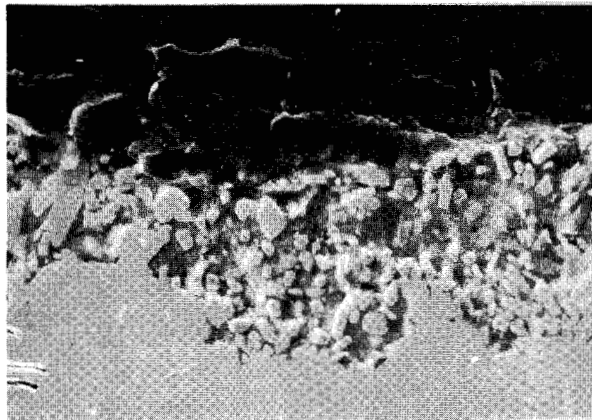
de traitement informatique des spectres permet la résolution des bandes d'absorption pour environ 1 % de transmission. L'allure des spectres I.R. relatifs aux produits de corrosion des revêtements galvanisés exposés en atmosphère  $\text{SO}_2$  ne dépend pas de la qualité de l'acier, de la composition chimique du bain de galvanisation et du temps d'exposition (2 ou 10 semaines). Par comparaison, le spectre des produits de la corrosion en atmosphère urbaine est caractérisé par :

- . un plus grand nombre de bandes d'absorption dans le domaine  $1\ 350 - 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$
- . l'absence de la bande d'absorption observée à  $935\ \text{cm}^{-1}$  sur le spectre des revêtements exposés en atmosphère synthétique.

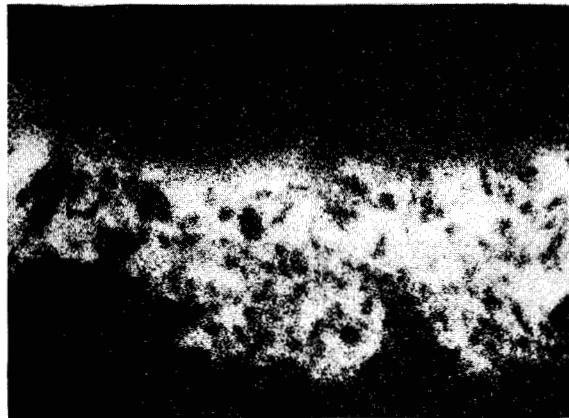
Ces différences d'aspect indiquent que la nature des produits de corrosion n'est pas la même en atmosphère naturelle et dans les conditions de l'essai accéléré de corrosion.

L'analyse à la microsonde électronique de la répartition du soufre sur une coupe micrographique d'un revêtement galvanisé, soumis à deux semaines d'exposition en atmosphère  $\text{SO}_2$ , montre que cet élément est présent dans les produits de corrosion (fig.66). Cette mise en évidence du soufre confirme la formation de produits de corrosion dont la composition chimique diffère selon les conditions d'exposition, site urbain ou enceinte à atmosphère  $\text{SO}_2$ .

(a)



(b)



**FIGURE 66** - Acier C galvanisé dans le bain P et exposé pendant 2 semaines en atmosphère  $\text{SO}_2$ . Micrographie (x 500) par balayage avec le microanalyseur à sonde électronique

a. Image en électrons secondaires

b. Image montrant la répartition du soufre

CHAPITRE IV

#### IV - ESSAIS EN ATMOSPHERE NATURELLE

Les essais de corrosion en atmosphère naturelle sont actuellement effectués sur trois lieux d'agressivité différente :

- Levallois-Perret (Hauts de Seine), site urbain (19.08.1982)
- Ostende (Belgique), site marin (16.06.1982)
- Auby-lez-Douai (Nord), atmosphère industrielle (28.09.1982)

pour lesquels on a précisé la date de début d'exposition.

Ces essais concernent uniquement les revêtements obtenus dans les bains de galvanisation Z et P pour les trois qualités d'acier.

Les prélèvements seront opérés après les durées d'exposition suivantes : (1, 2, 4, 7 et 10 ans).

Des essais antérieurs entrepris par le Centre Technique du zinc ont montré (tableau XII) :

- que l'atmosphère industrielle d'Auby est la plus agressive, en raison notamment de la proximité d'une installation de production d'acide sulfurique à partir du grillage de minerais sulfurés.
- que la première version du bain Polygalva, dont les teneurs en Sn, Al, Mg sont plus élevées et qui ne contient pas de béryllium, n'est pas à l'origine d'une accélération sensible de la vitesse de corrosion atmosphérique.

Au regard de la diminution d'épaisseur du revêtement formé dans le bain classique (Z) sur l'acier effervescent (E) - de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à trois ans d'exposition sur le site d'Auby - le revêtement Polygalva faisant l'objet de cette étude (bain P) se caractérise par une corrosion plus grande après deux semaines d'exposition du même acier en atmosphère  $\text{SO}_2$ , 15,5  $\mu\text{m}$  au lieu de 10,8 (tableau XI). Cette différence de réactivité du revêtement galvanisé selon les conditions d'essai, atmosphère naturelle ou de synthèse, laisse entrevoir la possibilité d'une sévérité excessive de l'essai accéléré, bien que la teneur en  $\text{SO}_2$  choisie soit relativement faible. Les essais d'exposition sur des sites naturels, prévus dans le cadre de cette étude, permettront de déterminer si les résultats des essais en atmosphère  $\text{SO}_2$  (10 p.p.m.) peuvent être extrapolés pour prévoir le comportement en service d'un revêtement galvanisé.

- Exposition de 1978 à 1982
- Acier ADX 0,02 % Si
- Composition des bains (%)

	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al	Mg
I	0,32	0,017	0,0008	0,0009	0,0029	0,0072	-
II	0,25	0,012	0,0009	0,0004	0,16	0,49	0,0028

• Epaisseur moyenne corrodée (microns)

Site	Bain	Durée d'exposition		3 ans	
		1 an	2 ans	3 ans	3 ans
Andy	I	5,19	7,46	9,86	10,21
	II	4,58	7,63		
Ostende	I	2,69	6,66	8,11	8,21
	II	2,79	5,94		
Levallois	I	1,90	3,08	4,54	4,73
	II	1,82	3		

TABLÉAU XII - Etude C 1107 du Centre Technique du Zinc



C O N C L U S I O N

La modification de la composition du bain de galvanisation s'est imposée comme une des voies directrices dans la recherche d'une solution pragmatique au problème posé par la galvanisation des aciers contenant du silicium. L'utilisation de l'alliage Polygalva (P) permet de remédier en partie aux difficultés rencontrées lors de la galvanisation des aciers au silicium élaborés par coulée continue.

L'aspect grisâtre des aciers semi-calmé et calmé au silicium, galvanisés dans le bain classique (Zn - 0,30 % Pb), disparaît au profit de l'aspect normal brillant, granuleux (acier calmé) ou avec fleurage (acier semi-calmé), quand la galvanisation a lieu dans le bain Zn - 0,30 % Pb - 0,04 % Al - 0,008 % Mg + 0,05 % Sn + 0,0008 % Be (bain P).

L'effet inhibiteur de l'aluminium sur la croissance excessive des revêtements est particulièrement visible pour l'acier semi-calmé (0,073 % Si). L'introduction d'étain dans le bain de galvanisation se traduit par une diminution considérable des surépaisseurs dans le cas de l'acier calmé (0,31 % Si). L'addition de magnésium prévient la formation d'alumine responsable de défauts locaux de prise de zinc.

Comme le magnésium, le béryllium n'influence pas la prise de zinc des aciers au silicium il améliore l'écoulement du zinc.

Les différents éléments d'alliage n'exercent aucune influence sur l'épaisseur globale des revêtements formés sur l'acier effervescent (% Si < 0,01).

L'ajout de 0,05 % de nickel au bain Polygalva ne réduit pas la prise de zinc des aciers au silicium.

Sur les aciers effervescent et semi-calmé, le revêtement obtenu avec le bain Polygalva possède la structure stratifiée habituelle. Le magnésium et l'étain favorisent l'obtention d'une phase  $\zeta$  compacte dans le cas de l'acier semi-calmé.

L'inhibition de la croissance des phases intermétalliques  $\beta_1$  et  $\zeta$  est la plus prononcée pour l'acier calmé à plus haute teneur en silicium. Cependant, des surépaisseurs locales, correspondant à la formation d'une phase  $\zeta$  "éclatée", subsistent.

La cinétique de la réaction Fe-Zn a été étudiée en mesurant au microscope optique l'épaisseur de chacune des couches de composés intermétalliques. Pour l'acier effervescent, l'épaisseur de la couche  $\zeta$  reste sensiblement constante quand le temps d'immersion dans le bain de zinc classique est supérieur à une minute. Par contre, la croissance de la phase  $\zeta$  se poursuit quand la galvanisation des aciers effervescent et semi-calmé est effectuée dans le bain P.

La formation d'un enrichissement en aluminium à l'interface acier/revêtement et la solubilité partielle de l'aluminium dans la phase  $\zeta$  sont vraisemblablement à l'origine de l'inhibition de la croissance des couches fer-zinc en présence de silicium. L'existence temporaire de cet enrichissement en aluminium semble coïncider avec le maintien d'une couche  $\zeta$  d'épaisseur constante au début de l'immersion des aciers effervescent et semi-calmé dans le bain Polygalva. La disparition locale de l'enrichissement en aluminium coïncide avec "l'éclatement" de la phase  $\zeta$  quand l'acier calmé est galvanisé dans le bain P. La présence d'enrichissements en étain au voisinage du substrat et aux interfaces  $\eta / \zeta$  permet en outre d'envisager une certaine action inhibitrice de l'étain sur la réaction fer - zinc, notamment dans le cas de l'acier calmé. La précipitation d'aucun composé Al-Si ou Fe-Al-Si, susceptible de retarder la déstabilisation et - par suite - la croissance exagérée de la phase  $\zeta$ , n'a été identifiée, ce qui n'exclut cependant pas leur existence.

Dans un milieu favorisant la solubilité des produits d'oxydation du zinc, la courbe de corrosion de l'acier galvanisé évolue en fonction du temps d'immersion, d'une façon qui peut être différente selon le type de l'acier et la nature du bain de galvanisation. D'autre part, les échantillons d'un même revêtement n'ont pas un comportement reproductible. Le temps global de dissolution complète d'un revêtement, qui prend en considération l'ensemble des influences momentanées des particularités chimiques et structurales de ce revêtement, permet de comparer le comportement électrochimique "moyen" des divers revêtements.

A pH 5,5, il semble que les éléments d'alliage Si, Al, Mg, Sn affectent peu la vitesse de dissolution moyenne des phases Fe-Zn. En milieu plus acide (pH 4,1), la couche  $\eta$  se dissout plus rapidement quand elle est alliée à l'aluminium et à l'étain.

Lorsque le milieu favorise la précipitation des produits de corrosion (NaCl 3 %), la conductivité électronique du film d'oxyde n'apparaît pas modifiée de façon défavorable par les éléments d'alliage : aucune accélération de la vitesse de réduction de l'oxygène dissous n'est observée. Compte-tenu des variations probables de la surface vraie d'un échantillon à l'autre, de l'influence de la taille des grains, de leur orientation par rapport à la surface et de la rugosité sur la vitesse de croissance du film d'oxyde, il est délicat d'extrapoler les caractéristiques (particulièrement complexes dans le domaine cathodique) des courbes de polarisation à la prévision de la tenue à l'atmosphère naturelle des revêtements galvanisés.

La possibilité de protection cathodique du substrat par le zinc et les alliages fer - zinc n'est pas altérée par les hétérogénéités chimiques du revêtement consécutives à l'emploi du bain Polygalva.

Les essais accélérés en atmosphère montrent que :

- . l'utilisation du bain Polygalva retarde efficacement l'apparition de l'enrouillement des aciers semi-calmé et calmé au silicium.
- . la corrosion est accélérée par l'existence du couplage galvanique  $\eta - \xi$  quand la phase  $\xi$  est "éclatée".
- . la vitesse de corrosion augmente quand le revêtement galvanisé est obtenu avec le bain faiblement allié P.

Les produits de corrosion formés en atmosphère  $SO_2$  présentent un caractère amorphe. Les analyses infrarouge et à la microsonde électronique indiquent que la nature chimique de ces produits de corrosion n'est pas identique à celle des produits de la corrosion en atmosphère urbaine.

Les résultats connus à ce jour sur la résistance à la corrosion atmosphérique de la première version du Polygalva ne mettent pas en évidence une accélération de la corrosion par rapport au revêtement de zinc traditionnel. Dans le cadre de cette étude, la teneur en éléments d'alliage du bain a été ajustée au vu de l'expérience acquise depuis le début de l'exploitation industrielle du procédé. La réactivité plus grande du revêtement Polygalva exposé à l'atmosphère  $SO_2$  pourrait être attribuée à une sévérité excessive de l'essai accéléré, bien que la teneur en  $SO_2$  soit déjà remarquablement basse. Les essais en cours sur sites naturels (1982 - 1992) permettront de préciser si les conclusions de l'essai accéléré (10 p.p.m.  $SO_2$ ) sont représentatives du comportement réel du revêtement Polygalva. Dans le cas contraire, les modalités de l'essai  $SO_2$  devront être l'objet d'une nouvelle définition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - N. DREULLE, P. DREULLE
  - a - Zinc - Cadmium et Alliages (1968), n° 41, p. 23
  - b - Galvano (1972), n° 427, p. 867
  - c - Centre Belge de Documentation des Eaux (1974), n°369 - 370, p. 334
- 2 - Protecting Carbon Steels from Corrosion. Datasheet. Metal Progress (February 1979) 51
- 3 - J. DUFLOT. Techniques de l'Ingénieur. M 1970
- 4 - P. NILLES. Twelfth International Galvanizing Conference (17-23 Mai 1979) Paris
- 5 - P. MALLE, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, 1981.
- 6 - J. PELLERIN, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, 29 Juin 1983
- 7 - Usine Nouvelle (16 Septembre 1982), n° 38 42 43-44
- 8 - POLYGALVA. Brevet n° 2366376 (28 Avril 1978). France
- 9 - N. DREULLE, M. COLLARD, J.C. VACHER, J.C. BAVAY, M. TRAISNEL. Rapport final de fin d'étude (1er Mai 1983). Action concertée : Matériaux G.P.VI. Décision d'aide 31.P.0003 - 0004.
- 10 - U. HEUGENER, F. NILMEN. Twelfth International Galvanizing Conference, 17-23 May 1979, Paris.
- 11 - M. PUECH. Galvanisation par immersion à chaud. Techniques de l'Ingénieur, M 1534.
- 12 - Norme NF A 91-121, Juin 1958
- 13 - N. DREULLE, P. DREULLE. Revue de Métallurgie (1975), n°1, P. 61.
- 14 - N. HANSEN, K. ANDERKO. Constitution of binary alloys. Mc Graw Hill. London (1958) p. 737.
- 15 - D.J. BLICKWEDDE. Trans. AIME. J. of Metals (Juin 1953) p.807
- 16 - C. ALLEN, J. MACKOWIACK. Corrosion Science (1963), n°3, P. 37.
- 17 - M. ONISHI, Y. WAKAMATSU, K. FUKUNOTO, M. SAGARA. J. Japan Inst. of Metals (1972) n°40, p. 150.
- 18 - A. FERRIER. Mémoires Scientifiques. Revue de Métallurgie (Mai 1978) p. 307

- 19 - M. ONISHI, Y. WAKAMATU, H. MIURA. Trans. J.I.M. (1974), 15, p. 331.
- 20 - D. HORSTMANN, F.K. PETERS. Stahl und Eisen, 1970, n°20, p. 1106-1970, n°21, p. 1161.
- 21 - M. ANCEY, F. BASTENAIRE, R. TIXIER. J. Microsc. Spectrosc. Electron. (1977) vol.2, p. 169.
- 22 - M. ANCEY, F. BASTENAIRE, R. TIXIER. Microanalyse et microscopie à balayage. Les Editions de Physique, Orsay (1978).
- 23 - V. LEROY, J. PELERIN, C. EMOND, L. HABRAKEN. Métallurgie (1976), n°4, p. 221.
- 24 - L.P. DEVILLERS, P. NIESSEN. Mémoires Scientifiques de la Revue Métallurgique (1974), vol. 71, n°11, p. 729.
- 25 - J.C. BAVAY, D. LE MAGUER, P. MALLE, N. DREULLE, J.C VACHER. Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie (1983), Juillet - Août, p. 391.
- 26 - J.J. SEBISTY, G.E. RUDDLE. Pretreatment of galvanizing silicon containing steels, Séminaire, Mai 1975, Liège.
- 27 - M. UREDNICEK, J.S. KIRKALDY, Z. Metallkunde (1973), Bd. 64, H.12, p. 899.
- 28 - A. FERRIER, F. GALDON. Rapport EUR. 6459 FR (1979)
- 29 - L. BURZYNSKA, H. PASIERB, H. SZYMANSKA. Archiwum Hutnictwa (1978), XXIII. p. 84.
- 30 - H. GUTTMAN, P. NIESSEN. Seminar on galvanizing of silicon containing steels. Liège (Mai 1975).
- 31 - J.S. KIRKALDY, M. UREDNICEK. Z. Metallkunde (1973), 64, P. 419.
- 32 - L. BURZYNSKA, H. PASIERB, H. SZYMANSKA. Archiwum Hutnictwa, (1977), XXII. P. 65
- 33 - A.R.P. CHUMAN, J.I. GOLDSTEIN. Metallurgical Trans. (1971), 2, p. 2903
- 34 - U. HEUBNER, F. NILMEN. Metalwissenschaft und Technik (1979), vol. 33
- 35 - J.C. BAVAY, P. MALLE, N. DREULLE, P. DREULLE. Métaux-Corrosion-Industrie (1981), p. 376.
- 36 - Publication CEFRACOR. Matériaux et Techniques (Mars-Avril 1983) p. 71.
- 37 - J.L. PAGNIEZ, J.C. CHARBONNIER. Revue de Métallurgie (Juin 1977), p. 359.
- 38 - L'actualité chimique (Avril 1983), p. 39.
- 39 - Z. ZENBURA, L. BURZYNSKA. Corrosion Science (1977), vol.17, P. 871.

- 40 - L.F. G. WILLIAMS. Corrosion Science (1979), vol.-19, p. 767.
- 41 - K.G. BOTO, L.F.G. WILLIAMS. J. Electrochem. Soc. (1977), vol. 124, n°5, p. 656
- 42 - H. LEIDHEISER, I. SUZUKI. Corrosion - Nace (1980), vol. 36, n°12, p. 701.
- 43 - W.J. LORENZ, F. MANSFELD. Corrosion Science (1981), vol.21, p. 647.
- 44 - J.C. CHARBONNIER, P. NOUAL. Mémoires Scientifiques. Revue de Métallurgie (Avril 1978), p. 257.
- 45 - G.W. WALTER. Corrosion Science (1976), vol. 16, p. 573.
- 46 - K.G. BOTO, L.F.G. WILLIAMS. J. Electroanal. Chem. (1977), 77, p. 1.
- 47 - W. SCHWENZ. La tribune du Centre belge de Documentation des Eaux (1976), n° 396, p. 382.
- 48 - J.N. ANDRE, J.R. CLIFTON. Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (1978), n°187, p. 37.
- 49 - J. RUCKERT. La tribune du CEBEDEAU (1979), n° 427-428, p. 221.
- 50 - Laboratoire Central de la Vieille Montagne
- 51 - Laboratoire central de la C.R.A.M.
- 52 - Etude Centre Technique du Zinc, CTZ PX 329 (1974-1979).
- 53 - H.E. TOWNSEND, J.C. ZOCCOLA. Materials Performance (Oct. 1979), p. 13.

#### RESUME

L'étude montre que l'utilisation d'un bain de zinc allié à : 0,30 % Pb - 0,04 % Al - 0,008 % Mg - 0,05 % Sn - 0,0008 % Be, constitue une solution pragmatique au problème posé par la galvanisation des aciers au silicium élaborés par coulée continue. L'influence spécifique des éléments d'addition sur les caractéristiques microstructurales et électrochimiques des revêtements formés sur trois aciers, respectivement à 0,01 - 0,073 et 0,31 % de silicium, a été examinée. L'aluminium diminue efficacement la réactivité excessive de l'acier à 0,073 % Si. L'étain exerce un effet synergique remarquable sur l'inhibition de la croissance exagérée des composés Fe-Zn dans le cas de l'acier à 0,31 % Si. La galvanisation dans le bain de zinc faiblement allié fournit des revêtements stratifiés, à l'exception de l'acier à 0,31 % Si pour lequel subsistent localement des zones à structure dispersée. L'addition supplémentaire de nickel ne réduit pas la prise de zinc pour les teneurs étudiées (0,05 % max.)

Le travail met en évidence la difficulté d'extrapoler, à la prévision de la corrosion atmosphérique, les mesures électrochimiques de la vitesse instantanée de corrosion dans des milieux favorisant la solubilité ou la précipitation des produits de corrosion du zinc. Les essais accélérés en atmosphère SO<sub>2</sub> (10 p.p.m. en volume) mettent en évidence une corrosion plus rapide du revêtement faiblement allié. Cependant, les produits de corrosion formés en atmosphère SO<sub>2</sub> ne semblent pas, d'après l'étude I.R., de nature identique à ceux existant en atmosphère urbaine.

Seuls les résultats des tests en atmosphère naturelle permettront de préciser la validité des essais électrochimiques et en atmosphère SO<sub>2</sub> comme procédés de simulation de la corrosion atmosphérique.

Mots clefs " zingage immersion, acier coulée continue , corrosion"