

Avant-Propos

Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au sein de la Fabrique de Fer de Maubeuge, dans le cadre d'une Allocation de Recherche, cofinancée par le Conseil Régional du Nord - Pas de Calais et la FFM. Que tous ceux, qui à divers titres ont contribué à la réalisation de ce travail ou à ma formation, trouvent en cette occasion l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement :

- Le Conseil Régional Nord / Pas de Calais, d'avoir accepté le financement de cette étude,*
- L'ADRINORD, pour la prise en charge de la gestion du dossier financier,*
- M. Pierre Hardouin BINET TARBE DE VAUXCLAIRS, General Manager à FFM-Hoogovens, de m'avoir permis d'intégrer la société,*
- Messieurs J. P. NAYLOR, Directeur du DISI, et M. BRETEZ, Responsable de la Recherche à la FFM, pour leur accueil dans l'équipe. Ils m'ont fait l'honneur de me confier cette étude,*

Ma profonde gratitude à M. MESMACQUE, Professeur à l'USTL, pour avoir accepté de diriger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame et Messieurs les Membres de la Commission d'Examen pour l'intérêt qu'ils portent à ce mémoire et l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury. Je remercie Messieurs J. P. BRICOUT, Professeur à l'UVHC, et A. IOST, Professeur à l'ENSAM, de me faire l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail.

Que Messieurs J. C. TISSIER et J. Y. DAUPHIN, Maîtres de Conférence à l'Ecole Centrale de Lille soient remerciés pour les échanges scientifiques fructueux que nous avons eu lors de ce travail.

Je ne saurais oublier toute l'équipe de la Recherche FFM. Qu'elle trouve également l'expression de toute ma gratitude pour la disponibilité, les services rendus et les conseils judicieux que chacun a pu m'apporter.

Enfin, un merci tout particulier à Chris, pour m'avoir supporté tout au long de cette étude. Le sacrifice de certains week-ends et de nos loisirs trouve, par l'aboutissement de ce travail, toute sa dimension.

A tous, un grand MERCI !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p. 7
------------------------------	------

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

I.1. <u>INTRODUCTION</u>	p. 12
I.2. <u>LES METHODES DE GALVANISATION</u>	p. 12
I.3. <u>SOURCE D'APPROVISIONNEMENT EN MATIERE PREMIERE POUR LA GALVANISATION</u>	p. 13
I.3.1. SITUATION ECONOMIQUE	p. 13
I.3.2. LES METHODES D'EXTRACTION DU ZINC	p. 16
I.3.3. RECYCLAGE DES DECHETS DE ZINC	p. 19
I.3.4. QUALITE DES ZINC PRODUITS	p. 20
I.3.5. MONOPOLE DU ZINC ELECTROLYTIQUE	p. 21
I.3.6. ZINC ELECTROLYTIQUE : NECESSITE ECONOMIQUE OU TECHNIQUE ?	p. 22
I.4. <u>INFLUENCE DES ELEMENTS CONSTITUANT LES BAINS DE GALVANISATION</u>	p. 23
I.4.1. STRUCTURES OBTENUES EN GALVANISATION	p. 23
I.4.2. CHOIX DE LA COMPOSITION DU BAIN DE GALVANISATION ?	p. 24
I.4.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS RESIDUELS CONTENUS DANS LE ZINC AFFINE	p. 26
I.4.3.1. <u>Rôle de l'aluminium (Al)</u>	p. 26
I.4.3.2. <u>Rôle du plomb (Pb)</u>	p. 27
I.4.3.3. <u>Rôle de l'étain (Sn)</u>	p. 29
I.4.3.4. <u>Rôle du cadmium (Cd)</u>	p. 29
I.4.3.5. <u>Rôle du cuivre (Cu)</u>	p. 30
I.4.3.6. <u>Rôle du fer (Fe)</u>	p. 31
I.5. <u>OBJET DE L'ETUDE</u>	p. 31
Références Bibliographiques du Chapitre I	p. 33

CHAPITRE II

CARACTERISATION DU ZINC AFFINE ET GALVANISATION EN CONTINU

II.1. <u>INTRODUCTION</u>	p. 36
II.2. <u>CHOIX DU ZINC AFFINE - CAHIER DES CHARGES</u>	p. 36
II.3. <u>OBSERVATIONS EXPERIMENTALES DU COMPORTEMENT DU ZINC MASSIF AU REFROIDISSEMENT : ESSAIS STATIQUES</u>	p. 39
II.3.1. ESSAIS STATIQUES DE REFROIDISSEMENT A L'AIR AMBIANT	p. 39
II.3.1.1. <u>Méthode expérimentale de refroidissement à l'air ambiant</u>	p. 39
II.3.1.2. <u>Résultats expérimentaux des essais à l'air ambiant</u>	p. 40
II-3-1-2-a. Zinc électrolytique à l'air ambiant	p. 40
A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR	p. 40
B] REFROIDISSEMENT NORMAL DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR	p. 41
C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR	p. 42
II.3.1.2.b. Zinc affiné à l'air ambiant	p. 44
A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC AFFINE, A L'AIR	p. 44
B] REFROIDISSEMENT NORMAL, AVEC DU ZINC AFFINE, A L'AIR	p. 45
C] REFROIDISSEMENT RAPIDE, AVEC DU ZINC AFFINE, A L'AIR	p. 46
II.3.1.3. <u>Conclusions sur les essais de refroidissement à l'air ambiant de zinc massif</u>	p. 47
II.3.2. ESSAIS STATIQUES PAR ENCAPSULAGE SOUS VIDE	p. 47
II.3.2.1. <u>Principe de la manipulation d'encapsulation sous vide</u>	p. 47
II.3.2.2. <u>Résultats expérimentaux des essais d'encapsulation sous vide</u>	p. 48
II.3.2.2.a. Zinc électrolytique sous vide	p. 48
A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC ELCTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE	p. 48
B] REFROIDISSEMENT NORMAL U ZINC ELECTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE	p. 49
C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC ELECTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE	p. 50
II-3-2-2-b. Zinc affiné sous vide	p. 51
A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE	p. 51
B] REFROIDISSEMENT NORMAL DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE	p. 53
C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE	p. 54
II.3.2.3. <u>Conclusions des essais de refroidissement avec encapsulage sous vide</u>	p. 55

II.3.3. CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS DE REFROIDISSEMENT	p. 55
II.3.4. INTERPRETATION DES RESULTATS PAR LE DIAGRAMME	
TERNAIRE Pb-Sn-Zn	p. 58
II.3.4.1. <u>Propriétés des éléments constitutifs Zn, Pb et Sn.</u>	p. 58
A) LE ZINC	p. 58
B) LE PLOMB	p. 58
C) L'ETAIN	p. 58
II.3.4.2. <u>Descriptif des agrammes binaires</u>	p. 58
A) DIAGRAMME BINAIRE Pb-Zn [II.3.4.2.A]	p. 59
B) DIAGRAMME BINAIRE Pb-Sn [II.3.4.2.B]	p. 59
C) DIAGRAMME BINAIRE Sn-Zn [II.3.4.2.C]	p. 60
II.3.4.3. <u>Diagrammes ternaire Pb-Sn-Zn</u>	p. 60
II.3.4.4. <u>Reconstruction du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn à partir des trois diagrammes binaires.</u>	p. 62
II.3.4.5. <u>Refroidissement du zinc affiné</u>	p. 67
A) REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P1.	p. 67
B) REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P2.	p. 69
C) REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P3.	p. 72
II.3.4.6. <u>Conclusions sur les diagrammes</u>	p. 72
II.3.5. ANALYSE E.D.S. DES NODULES BLANCS OBSERVES	p. 73
II.3.6. CONCLUSIONS SUR LES NODULES TERNAIRES	p. 77
II.4. <u>ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GALVANISATION</u>	
<u>EN CONTINU : ESSAIS DYNAMIQUES</u>	p. 78
II.4.1. OUTIL DE LA FFM : LA MINILIGNE	p. 78
II.4.2. CYCLE DE LA MINILIGNE ET VITESSE DE BANDE	p. 79
II.4.3. BAINS DE GALVANISATION	p. 82
II.4.3.1. <u>Eléments résiduels dans du zinc électrolytique</u>	p. 82
II.4.3.2. <u>Zinc électrolytique de la FFM - La référence</u>	p. 83
II.4.3.3. <u>Zinc affiné</u>	p. 83
II.4.3.4. <u>Méthode de caractérisation des échantillons et résultats</u>	p. 85
II.4.3.4.a. Choix des tests de caractérisation - Limites des essais	p. 85
II.4.3.4.b. Résultats expérimentaux	p. 87

<i>II.4.3.4.b.a. Mesure d'épaisseur</i>	p. 87
<i>II.4.3.4.b.b. Décollement du revêtement après essai de traction</i>	p. 89
<i>II.4.3.4.b.c. Résultats de la résistance à la corrosion au BS.</i>	p. 91
<i>II.4.3.4.b.d. Mesure et définition qualitative de la taille des fleurs</i>	p. 97
AJ GALVANISATION AVEC ELEMENTS RESIDUELS DANS DU ZINC ELECTROLYTIQUE	p. 97
BJ GALVANISATION AVEC DU ZINC AFFINE	p. 99
II.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	p. 102
Références Bibliographiques du Chapitre II	p. 104

CHAPITRE III

FLEURAGE DE GALVANISATION ET MINIMISATION DE LA TAILLE DES FLEURS

III.1. <u>INTRODUCTION</u>	p. 106
III.2. <u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU FLEURAGE</u>	p. 106
III.2.1. ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE	p. 106
III.2.2. OBSERVATION CONCRETE DE L'ASPECT DU FLEURAGE AVEC DU ZINC ELECTROLYTIQUE DE LA LIGNE 2 DE LA FFM	p. 107
III.2.3.1. <u>Résultats des observations sur ligne de production</u>	p. 108
III.2.3.2. <u>Résultats des observations sur miniligne</u>	p. 109
AJ CONDITIONS OPERATOIRES	p. 109
BJ RESULTATS DES OBSERVATIONS	p. 110
III.3. <u>LE MINIFLEURAGE</u>	p. 112
III.3.1. LES TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE MINIFLEURAGE	p. 112
III.3.1.1. <u>La minimisation à la poudre de zinc</u>	p. 113
III.3.1.2. <u>La minimisation au phosphate d'ammonium</u>	p. 113
III.3.1.3. <u>La minimisation à l'eau</u>	p. 113
III.3.2. PROBLEMES ENGENDRES PAR CES METHODES	p. 114
III.3.2.1. <u>Pollution de l'atmosphère</u>	p. 114
III.3.2.2. <u>Pollution de la bande</u>	p. 114
III.4. <u>METHODE EXPERIMENTALE</u>	p. 115
III.4.1. ESSAIS DE MINIMISATION A L'EAU SUR LA MINILIGNE	p. 115

III.4.1.1. <u>Principe des essais de minimisation à l'eau sur la miniligne</u>	p. 115
III.4.1.2. <u>Résultats expérimentaux</u>	p. 117
III.4.1.3. <u>Cycle thermique de la minimisation à l'eau sur la miniligne</u>	p. 120
III.4.2. ESSAIS DE MINIMISATION A L'EAU SUR LA LIGNE PILOTE DE DEVELOPPEMENT DE LA FFM	p. 122
III.4.2.1. <u>Ligne pilote de développement - Montage expérimental</u>	p. 122
III.4.2.2. <u>Résultats expérimentaux</u>	p. 124
III.4.2.3. <u>Cycle thermique de la ligne pilote de développement.</u>	p. 125
III.5. <u>MINIMISATION A L'EAU DE ZINC 100 % AFFINE</u>	p. 126
III.5.1. OBJECTIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	p. 126
III.5.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	p. 128
III.5.2.1. <u>Observations de l'aspect</u>	p. 128
III.5.2.2. <u>Résistance au brouillard salin (BS)</u>	p. 129
III.6. <u>CONCLUSIONS DU CHAPITRE III</u>	p. 130
Références Bibliographiques du Chapitre III	p. 132
<hr/>	
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	p. 133

INTRODUCTION

GENERALE

La corrosion est la dégradation, voir la destruction, de certains métaux sous l'effet d'un environnement agressif. D'après le Centre Français de l'Anticorrosion [LAU93], 170 milliards de francs seraient perdus par an, en France, uniquement à cause de la corrosion métallique. Ce chiffre représente environ 4% du PIB de la France !

La lutte contre la corrosion est devenue le fer de lance des industriels, qu'ils soient du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager ou encore de la marine. L'une des méthodes parmi les plus courantes, employée pour lutter contre la corrosion, et certainement l'une des plus économiques, est la galvanisation en bain de zinc fondu, qu'elle soit "*au trempé*" ou "*en continu*".

Cependant, la galvanisation tend à se banaliser et les marges sur le prix de revient des produits s'ammenuisent davantage chaque jour. Les économies d'échelle sont devenues la préoccupation des industriels. En particulier, on essaie actuellement de réduire les coûts des matières premières : acier, zinc, peinture, azote, etc.

Une nouvelle obligation est également apparue depuis peu dans le paysage industriel : la *protection de l'environnement* et par conséquent les problèmes de *recyclage des déchets*. Pour n'en citer qu'un, le domaine de l'automobile représente 140 millions de véhicules en Europe, dont 9 millions sont, chaque année, classés hors d'usage [GAL95]. L'acier reste non seulement le principal constituant d'une automobile mais également le plus simple à recycler (à 100%) et à réutiliser.

L'industrie du zinc est sensibilisée au problème de la *récupération des déchets de zinc*. Ce zinc recyclé peut constituer, à l'avenir, une *source importante de matière première à moindre coût*. Dans ce contexte économique, la *Fabrique de Fer de Maubeuge (FFM)* a décidé de mener à bien une étude sur l'emploi de zinc de récupération, appelé aussi *zinc affiné*, dans le domaine de la galvanisation en continu. L'objectif de cette recherche appliquée est de *valider l'utilisation ou non de ce zinc dit affiné* et de *mieux comprendre les phénomènes liés à la présence d'éléments résiduels, contenus dans ce type de zinc affiné*. En particulier, nous allons nous intéresser *aux répercussions sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de surface, ainsi que sur la qualité des produits galvanisés*.

Ce mémoire s'articule autour de *trois grands chapitres*.

- L'exposé du *Chapitre I* concerne la définition du *champ d'action de l'étude*. Nous rappellerons succinctement les deux méthodes de galvanisation existantes : la galvanisation *au trempé* (ou à façon) et la galvanisation *en continu*. Puis nous verrons quelles sont les *sources d'approvisionnement en matière première* (le zinc) et les *méthodes de son élaboration*. Nous verrons comment se positionne le *marché actuel* et pourquoi le *zinc électrolytique supplante les autres sources d'approvisionnement*. Nous en viendrons alors à une synthèse bibliographique concernant *l'influence des éléments résiduels sur l'aspect* des produits galvanisés. Pour terminer ce chapitre, nous introduirons le sujet proprement dit, à savoir, le *zinc affiné ne peut-il pas devenir une source importante de matière première* pour l'industrie de la galvanisation en continu.
- Dans le *Chapitre II*, nous ferons le *choix d'un type de zinc affiné* et de sa *composition* pour nos essais. Ce chapitre comporte ensuite deux sous parties:
 - ▶ **Une partie essais statiques** : Avant d'envisager des essais de galvanisation en continu, nous avons voulu *caractériser le comportement de ce zinc*. En particulier, nous avons observé le *positionnement des éléments résiduels dans le zinc massif, en fonction de différentes vitesses de refroidissement*. Ce zinc est également comparé à son homologue électrolytique. Les phénomènes de solidification passent par la compréhension de *certaines diagrammes : trois binaires et un ternaire*.
 - ▶ **Une partie essais dynamiques** : Nous verrons la *méthodologie* appliquée pour la réalisation des essais de galvanisation en continu, le *matériel à disposition* (ligne prototype de la FFM : la *miniligne*) et, bien sûr, les *moyens de caractérisation* retenus. Les résultats de ces caractérisations seront alors interprétés.
- Lors de l'exposé du *Chapitre III*, nous nous intéresserons aux problèmes de surface des tôles galvanisées, en particulier le *"fleurage"*. Une étude bibliographique succincte précédera une présentation des techniques industrielles de réduction de la taille des fleurs: *le "minifleurage" ou la "minimisation"*. Puis, nous testerons une méthode de minimisation à l'eau, sur deux types de lignes : la miniligne et une ligne pilote de développement appartenant également à la FFM. Cette méthode est encore

peu exploitée en France mais prometteuse. Nous tenterons également de minimiser des tôles galvanisées avec du zinc affiné et montrerons l'apport de cette technique sur les propriétés des produits.

Pour clore cette étude, nous tirerons les *conclusions générales* de tous ces essais et ouvrirons des *perspectives de développement industriel* éventuel.

<p style="text-align: center;">REFERENCES DE L'INTRODUCTION GENERALE</p>

[GAL95] / "Le recyclage de l'acier et l'industrie automobile", Galvano-Organotraitement de Surface, N° 660, Novembre 1995, P.895 à 897.

[LAU93] / O. LAUVIGE : "Comment lutter contre les ravages de la corrosion", citant le Centre Français de la Corrosion, Usine Nouvelle N° 2413, 3 juin 1993, p.54.

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

I.1. INTRODUCTION	p. 2
I.2. LES METHODES DE GALVANISATION	p. 2
I.3. SOURCE D'APPROVISIONNEMENT EN MATIERE PREMIERE POUR LA GALVANISATION	p. 3
I.4. INFLUENCE DES ELEMENTS CONSTITUANT LES BAINS DE GALVANISATION	p. 13
I.5. OBJET DE L'ETUDE	p. 21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	p. 23

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les deux principaux types de galvanisation existants.

Nous reviendrons sur le marché du zinc, les principales sociétés françaises productrices, et les méthodes d'extraction du zinc métallique. Ce qui nous permettra de comparer les qualités des zinc produits. Nous verrons comment et pourquoi le marché mondial se positionne ainsi vis à vis du zinc de qualité électrolytique.

Puis, nous insisterons sur la présence des éléments résiduels dans le zinc, sur leurs rôles et leurs influences sur la galvanisation et l'aspect de surface.

Enfin, nous verrons les particularités de l'emploi du zinc de seconde fusion en galvanisation continue.

I.2. LES METHODES DE GALVANISATION

La galvanisation à chaud est le procédé qui consiste à recouvrir l'acier de zinc par immersion des pièces dans un bain de zinc en fusion. Il existe deux principaux types de galvanisation :

- **La galvanisation au trempé, appelée également galvanisation à façon :**

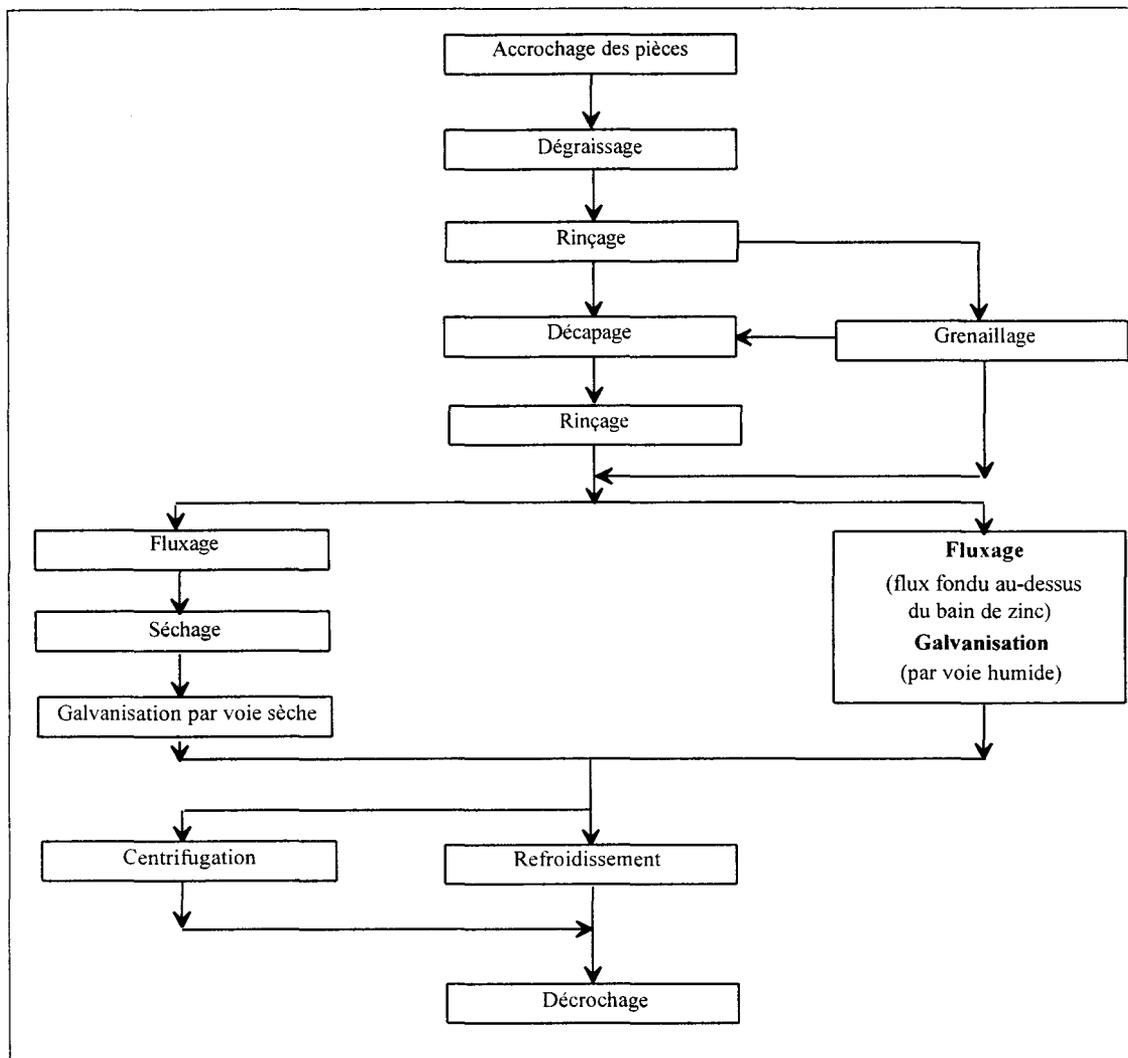
C'est la plus ancienne. Elle consiste à plonger une *pièce aux formes géométriques définitives* (produits finis ou éléments de construction prêts au montage définitif) dans une cuve de zinc en fusion à environ 450 °C pendant 3 à 15 min. Le revêtement, de l'ordre de **50 à 150 µm**, est constitué de quatre phases intermétalliques Fe/Zn. Nous reviendrons sur les structures obtenues plus loin dans ce mémoire.

Le synoptique [I.2.A] indique les étapes du procédé de galvanisation au trempé.

- **La galvanisation en continu :**

Cette technique plus récente (1938) consiste à immerger durant un temps très court (de 2 à 10 sec) des *objets longs (tôles, fils, tubes, etc.)* par un procédé automatisé. L'épaisseur déposée est réglée par de puissants jets d'air ou d'azote : c'est *l'essorage*. On distingue pour un bain de galvanisation en continu (Zn + [0,1 à 0,2 %] Al) seulement deux phases : Fe₂Al₃ et η (Zn) en général [QUA]. En effet, on a formation préférentielle d'une couche

discontinue intermétallique entre le fer et l'aluminium, Fe_2Al_5 , servant de barrière, *non continue*, de diffusion entre le fer et le zinc. Les épaisseurs classiquement obtenues sont de l'ordre de **5 à 60 μm** .



SYNOPTIQUE [I.2.A] : Etapes de la galvanisation au trempé [QUA]

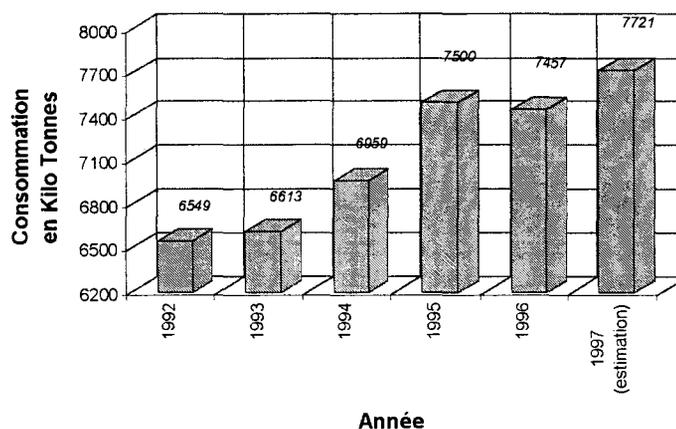
I.3. SOURCE D'APPROVISIONNEMENT EN MATIERE PREMIERE POUR LA GALVANISATION

I.3.1. SITUATION ECONOMIQUE

Depuis plus de trente ans, la consommation de zinc situe ce métal au troisième rang des métaux non ferreux, derrière l'aluminium et le cuivre. La consommation est passée de 2

millions de tonnes en 1960 à 6 millions de tonnes en 1974. Soit un taux de croissance annuelle de près de 5 %. En revanche, entre 1974 et 1984, ce taux est resté inférieur à 0,5 %. Ceci peut s'expliquer par une politique mondiale d'économie d'énergie et de matières premières. En 1985, les besoins mondiaux se maintenaient donc aux environs de 6 millions de tonnes.

L'histogramme [I.3.1.A] nous donne l'évolution de la consommation mondiale de zinc depuis 1992.

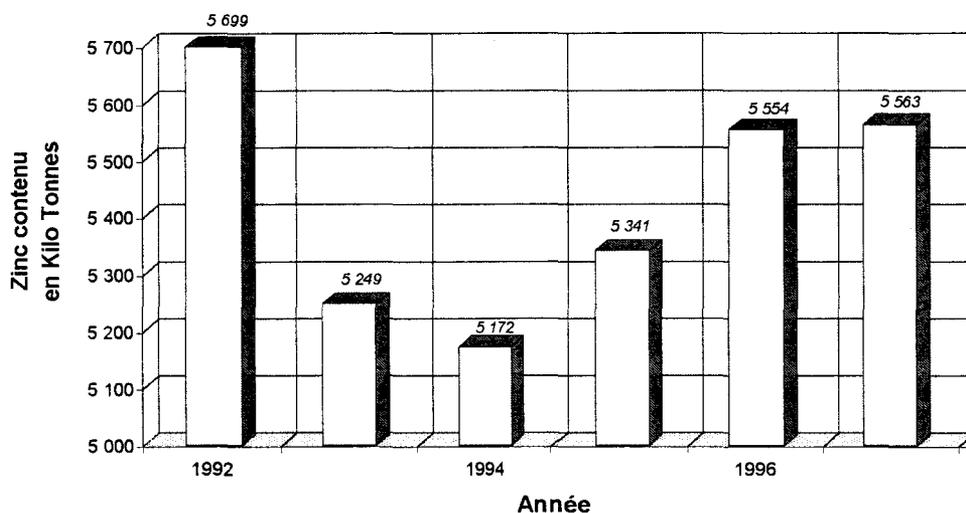


GRAPHE [I.3.1.A] : Consommation mondiale de zinc [CHA]

En 1996, la production minière de zinc, du monde occidental, était assurée principalement par les grandes zones économiques et industrielles suivantes:

- l'Amérique, avec 47 % de la production : Canada (n°2) et USA (n°4)
- l'Asie, avec 24 % : Chine (n°1) et Japon (n°3)
- l'Océanie, avec 14 %,
- l'Europe, avec 12 % : Espagne (n°5)
- et l'Afrique, avec 3 %.

L'histogramme [I.3.1.B] nous montre l'évolution de la production minière du *monde occidental* depuis 1992.

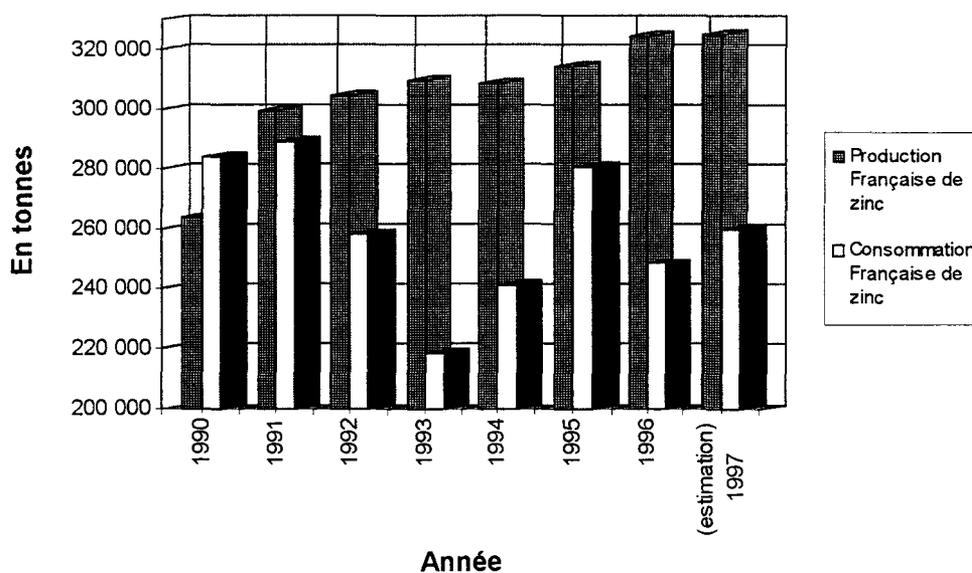


HISTOGRAMME [I.3.1.B] : Production minière de zinc dans le monde occidental [CHA]

En France, il existe deux principaux producteurs *de zinc de première fusion* :

- **Union minière**, à Auby, dans le Nord, ex-société Vieille-Montagne.
- et **Metaleurop**, à Noyelles Godault, dans le Pas de Calais, fusion des sociétés Penarroya et Preussag.

L'histogramme [I.3.1.C] représente l'ensemble de la production (de ces deux sociétés) et de la consommation de zinc de première fusion en France depuis 1990.



HISTOGRAMME [I.3.1.C] : Production et consommation Françaises de zinc de première fusion [CHA].

I.3.2. LES METHODES D'EXTRACTION DU ZINC

Le zinc est le 24^e élément le plus abondant de la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous différentes formes dont les principales sont les suivantes ([ENC97], [DAR88]):

- la *blende*, sulfure de zinc : ZnS
- la *smithsonite*, carbonate de zinc : ZnCO₃
- la *zincite*, oxyde de zinc : ZnO
- l'*hémimorphite*, silicate de zinc : 2ZnO.SiO₂.H₂O
- la *franklinite*, oxyde mixte de zinc et de fer : Zn(FeO₂)O₂

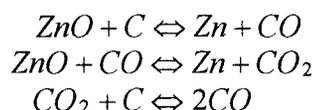
Les minerais les plus couramment utilisés pour obtenir le zinc métallique sont la *blende* et la *smithsonite*.

On distingue deux méthodes principales d'extraction du zinc :

- La métallurgie thermique [DAR88], [SOU63]:

Les réactions de production du zinc métallique se font par réduction de l'oxyde par le carbone. C'est la plus ancienne des méthodes.

Les réactions fondamentales du procédé thermique sont les suivantes :



Les premières traces de production industrielle remonte au début du XIX^e siècle, par un procédé thermique discontinu à creuset horizontal. Le zinc obtenu était alors de pureté 98,5 %. Les impuretés étant le fer, le cadmium et le plomb.

C'est en 1930 que le procédé devient continu et que le creuset se positionne verticalement. Le procédé le plus récent et le plus répandu actuellement est l'*Imperial Smelting (I.S.)*. Démarré en 1951 en Angleterre, ce procédé continu a la particularité d'employer une charge de Zn/Pb (rapport de 0,3 à 0,9) ou un mélange de ces deux concentrés. Toutes les entreprises occidentales utilisant ce procédé démarrèrent entre 1961 et 1972.

En France, *Metaleurop* utilise ce principe d'extraction du zinc.

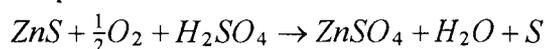
La caractéristique principale de la métallurgie thermique du zinc résulte du fait que *la température de réduction de l'oxyde par le carbone ou l'oxyde de carbone, 1300 °C, est supérieure à la température d'ébullition du métal*. Le zinc sous forme de vapeur est donc facilement séparable de son minerai, mais la condensation de celle-ci doit se faire très rapidement pour éviter tout risque de réoxydation.

- *L'électrolyse (ou hydrométallurgie)* [DAR88], [SOU63]

Bien que les dernières installations construites soient du type *hydrométallurgique*, ce procédé n'en est pas moins ancien, puisque breveté en 1881. La première utilisation industrielle remonte à 1916 aux Etats-Unis.

En France, la société *Union Minière* utilise cette méthode pour produire son zinc.

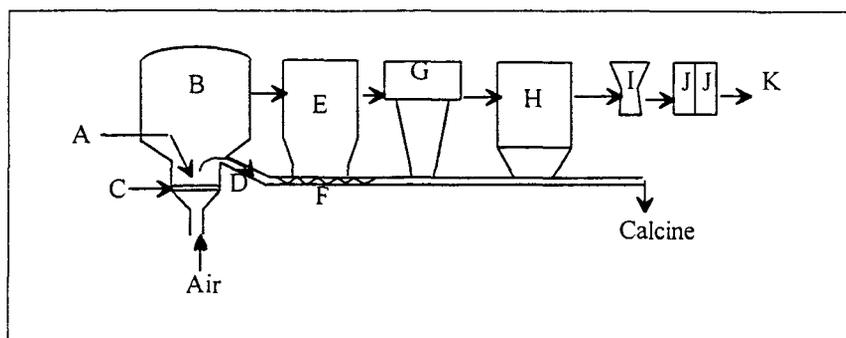
L'hydrométallurgie permet l'élaboration du zinc, à partir de la *blende*. Celle-ci est *grillée* pour obtenir de *l'oxyde de zinc (la calcine)*. On dissout ensuite ce dernier dans l'acide sulfurique, à température supérieure à 90 °. La réaction de base est alors la suivante :



► *GRILLAGE DE LA BLENDE*

On procède par pyrométallurgie, comme pour la technique précédente (métallurgie thermique), pour l'obtention de *l'oxyde de zinc (calcine)*. On récupère également, lors de la réaction, des sous-produits comme *l'acide sulfurique* et de l'énergie thermique (*vapeur*). La calcine doit être le plus finement divisée possible pour faciliter la mise en suspension et la réactivité dans le milieu sulfate. La température de grillage se situe, de manière pratique, entre 910 et 980 °C. Actuellement, le grillage s'opère le plus souvent avec la technique du *lit fluidisé* ou à *suspension concentrée*.

Le synoptique [I.3.2.A] nous montre le principe de fonctionnement d'une installation de grillage par lit fluidisé. L'air nécessaire au grillage est soufflé à travers des ouvertures pratiquées dans la sole du four, de manière à ce que la vitesse soit suffisante pour maintenir les particules solides en suspension.

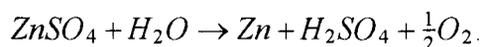


- | | |
|---|---|
| A : Concentré cru | G : Cyclone |
| B : Four de grillage par fluidisation (four fluo) | H : Filtres électrostatiques secs |
| C : Grille de soufflage | I : Venturi de lavage |
| D : Trop plein | J : Filtres électrostatiques humides |
| E : Chaudière de récupération | K : Sortie de gaz sulfureux vers l'atelier de fabrication de H ₂ SO ₄ |
| F : Transporteur à vis | |

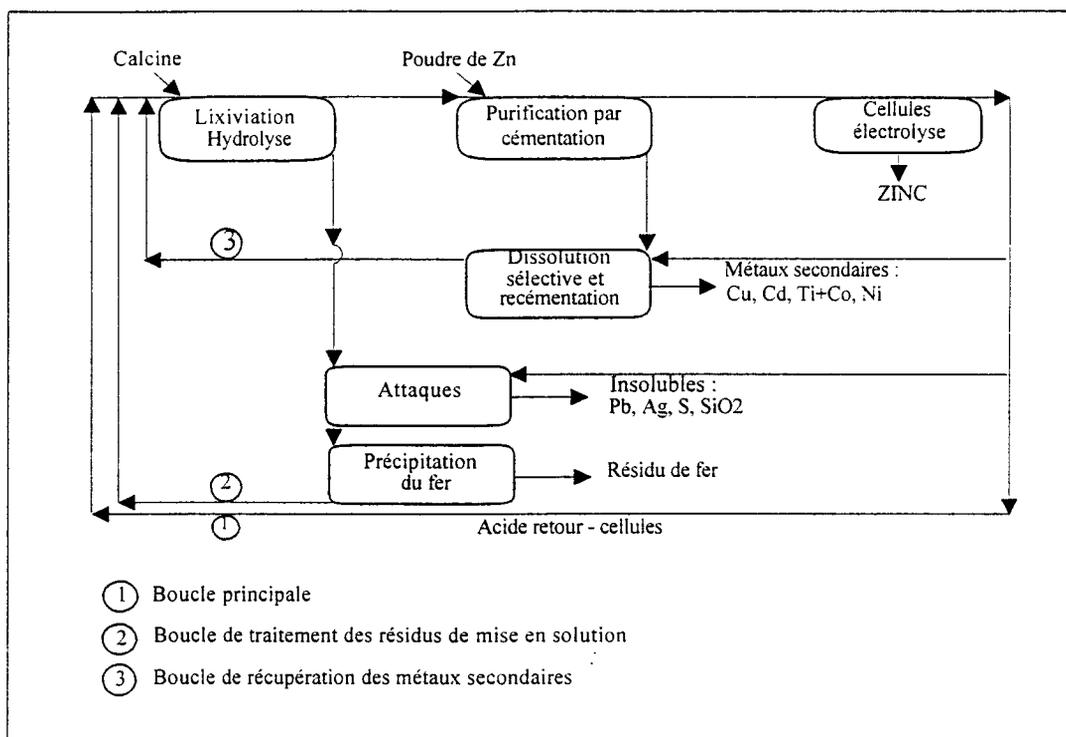
SYNOPTIQUE [I.3.2.A] : Principe d'une installation de grillage par fluidisation [DAR88]

► ELECTROLYSE PROPREMENT DITE

L'hydrométallurgie en elle même **commence à la calcine**. Le coeur du procédé est une boucle fermée de sulfate qui, après mise en solution et purification, arrive "neutre" (pH=4,5) dans les bacs d'électrolyse. Les deux tiers du zinc y sont alors déposés sur les cathodes, tandis que la quantité d'acide sulfurique correspondante est régénérée. La boucle continue est constituée par le retour de l'acide de fin de circuit en tête pour dissolution d'une nouvelle quantité de minerai. L'électrolyse est constituée généralement de cathodes d'aluminium et d'anodes de plomb. L'équation de la réaction est la suivante :



Le schéma [I.3.2.B] nous montre le fonctionnement d'une unité hydrométallurgique au complet.



SCHEMA [I.3.2.B] : Schéma de principe d'une unité Hydrométallurgique.

I.3.3. RECYCLAGE DES DECHETS DE ZINC

La réglementation en matière *de protection de l'environnement* devient de plus en plus contraignante et oblige les industriels à anticiper leurs actions concernant les problèmes de rejets (solvants, eaux usagées, fumées toxiques, etc.) mais aussi du point de vue du recyclage de leurs déchets (plastique, carton, papier, verre, métaux {acier, cuivre, ... et *zinc*}).

Le zinc se retrouve sous diverses formes dans la vie courante (toitures, gouttières, etc.). L'architecture a beaucoup utilisé le zinc et l'on estime la réserve ainsi constituée à plus d'un million de tonnes de zinc. Ce *vieux* zinc est récupérable à 80 % par refusion et fournit un métal titrant 98 %. A l'échelon mondial, le taux de récupération du zinc était de 30 % dans le début des années 80 [DUB83]. Le recyclage de ces déchets de zinc, et leur réutilisation, peut permettre d'entrevoir de nouvelles possibilités d'approvisionnement en matière première pour les industries [GAL95], [KOR].

Depuis quelques temps, on voit fleurir de nouvelles sociétés spécialisées dans le traitement des déchets. Parfois, on découvre même des procédés de recyclage innovants.

C'est le cas de la *C.E.D. (Compagnie Européenne de Dézingage)*, née de l'association entre *C.F.F. / Norsider (la Compagnie Française de Ferraille) et Hoogovens* qui ont inauguré le 24 janvier 1996 le premier site au monde de dézingage. Le procédé est mis au point à partir d'un brevet européen de désétamage, déposé par Hoogovens [HOO84]. Il consiste à traiter les déchets de tôles neuves, électrozinguées ou galvanisées, de l'industrie automobile par un décapage à la soude caustique (NaOH) afin de récupérer :

- d'une part, l'acier nu, qui est rincé, séché et renvoyé vers les fonderies,
- et d'autre part, une solution soude caustique / zinc qui est *électrolysée*. Ce qui permet d'en extraire le zinc, de le rincer et de le mettre sous forme de galettes compactées qui sont réexpédiées vers les fondeurs de zinc.

Ce procédé très récent et très innovant est opérationnel industriellement, sous forme pilote, depuis 1996 à Saint Saulve, dans le Nord [USI96], [REV96], [ANV96].

De même, on peut citer le procédé *EZINEX* mis au point par la *société Engitec Impianti S.p.A.* Ce dernier traite les poussières d'aciéries électriques pour en extraire et revaloriser le zinc métallique par électrolyse en milieu chlorure [GAL97].

Plus traditionnellement, le zinc est recyclé par *refusion*. Par exemple, les feuilles de zinc et les gouttières sont refondues, lingotées et remises dans le circuit commercial sous le nom de *zinc de seconde fusion*. Ce zinc offre des qualités très diverses en fonction du soin apporté au traitement des déchets. La plupart du temps, on retrouve de fortes proportions de plomb et d'étain, provenant des soudures, et même d'antimoine (impureté du plomb lui-même) [SOU63]. La séparation du zinc et des autres éléments se fait par distillation dans des cornues de graphite, ou par le jeu des différences de températures de fusion et des différences de densités entre les éléments.

I.3.4. QUALITE DES ZINC PRODUITS [DAR88]

Pour l'électrolyse, les diverses contraintes de purification nécessaires pour parvenir à un résultat économiquement valable conduisent à un *zinc très pur*, contenant *moins de 50 ppm d'impuretés*. La principale est le plomb. Il n'y a donc pas d'étape de purification ultérieure.

En métallurgie thermique, en revanche, le zinc produit par les condenseurs ne titre que 98,5 %. Cette qualité ne permet guère qu'une utilisation en galvanisation au trempé. Les principales impuretés sont le plomb (environ 1%), le fer et le cadmium (< 0,1 %), l'arsenic, l'antimoine, l'étain et le cuivre de 10 à 100 ppm. Une purification ultérieure est donc nécessaire pour une adaptation au marché. Juste pour mémoire, citons les deux techniques permettant de plus hauts degrés de qualité :

- **le four à liquation**. Il permet d'atteindre un zinc titrant **0,9 % de Pb** et **0,03 % de Fe**. Deux autres produits sont formés lors de la purification : du **plomb zincifère** (5 à 6 % de zinc) et des **mattes** (5 à 6 % de fer).
- **la colonne à distiller**. Ce second procédé est basé sur la distillation fractionnée. On obtient alors un **zinc à 99,995 %** après plusieurs étapes de distillation.

Le zinc de seconde fusion ou zinc affiné présente pour sa part des qualités très diverses en fonction de son mode de récupération et de la provenance des déchets. La qualité maximale que l'on peut obtenir d'un tel zinc est **un zinc titrant 98,5 %**. La difficulté réside dans la séparation du zinc des autres éléments résiduels comme le plomb ou l'étain. Ce qui limite, à priori, son utilisation au marché de la galvanisation au trempé.

I.3.5. MONOPOLE DU ZINC ELECTROLYTIQUE

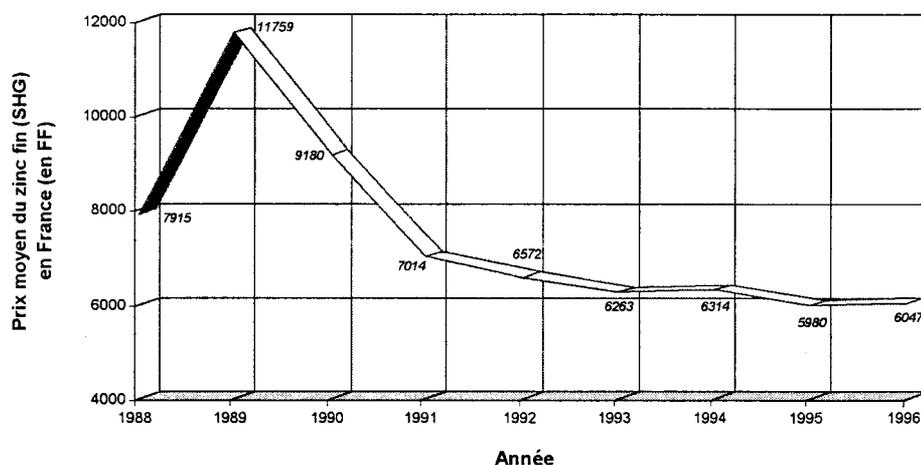
Actuellement, la qualité de zinc la plus couramment trouvée sur le marché est la qualité dite électrolytique, issue de la filière hydrométallurgique. Elle présente l'avantage d'une très haute pureté pour un coût de production inférieur à la méthode thermique. En effet, que ce soit du point de vue du coût énergétique, du coût de la main d'oeuvre ou encore de la souplesse d'utilisation, la méthode d'extraction par électrolyse prend l'avantage sur la méthode thermique [DAR88]. Les sociétés productrices de zinc électrolytique ont, depuis quelques années, instauré une politique de prix bas pour imposer au monde cette qualité de zinc, même si l'emploi de celle-ci ne s'avère pas absolument nécessaire à l'élaboration des produits. Les entreprises utilisatrices (en particulier pour la galvanisation en continu) ont vu leur intérêt dans cette démarche : meilleure qualité pour un prix plus faible, et **surtout**, moins de problèmes pour l'élaboration de leurs produits et le contrôle de la qualité des bains. Il existe donc actuellement, dans le milieu de la galvanisation continu, **un monopole d'emploi du zinc de qualité électrolytique**.

I.3.6. ZINC ELECTROLYTIQUE : NECESSITE ECONOMIQUE OU TECHNIQUE ?

On peut se demander, dès lors, si l'emploi de zinc électrolytique répond à une nécessité technique pour l'élaboration de produits très spécifiques ou si, tout simplement, il entre dans une politique économique mondiale de trust. Si l'on se réfère au passé, on se rend compte que la galvanisation en continu employait alors un zinc de qualité inférieure, bien souvent proche de la qualité utilisée pour la galvanisation au trempé (Zn 98,5%). Les techniques ont évolué, se sont perfectionnées. Les produits sont de plus en plus spécifiques et nécessitent une maîtrise parfaite des réactions interfaciales. Petit à petit, la qualité des bains de galvanisation en continu s'est améliorée pour en arriver au zinc électrolytique, qui permet de s'affranchir des contraintes de maîtrise du processus de fabrication en ce qui concerne le bain de zinc et ses réactions avec l'acier.

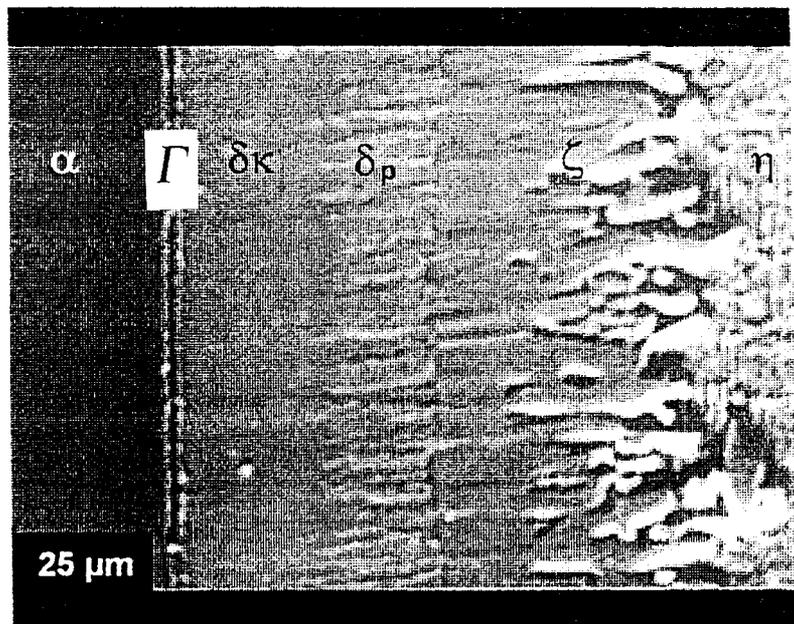
D'autre part, l'enjeu économique est important. En effet, nous avons vu que la France a consommé, en 1996 quelques 248 475 tonnes de zinc, et produit 324 341 tonnes.

Le graphe [I.3.6.A] reprend l'évolution, depuis 1988, du cours moyen du zinc de première fusion en France.



GRAPHE [I.3.6.A] : Cours du zinc fin (SHG) en France, en FF courants, depuis 1988.

Si les prix ont chuté depuis 1989, ils semblent se stabiliser aux alentours des 6 000 FF la tonne de zinc fin, en France, depuis 1993. D'après l'Usine Nouvelle, pour 1997, le cours LME du zinc de qualité SHG (99,995 %), par tonne métrique, s'élève à 1300 \$, soit



PHOTOGRAPHIE [I.4.1.B] : Structure d'un revêtement galvanisé au trempé, à 460 °C - 5 min.

approximativement 7 800 FF / tonne métrique. Le cours LME correspond à la cotation en bourse à Londres des métaux et sert de référence pour l'Europe.

Nous avons vu que *l'emploi d'un zinc affiné en substitution (tout ou partie) de ce zinc de haute qualité (99,995 %)*, est une solution envisageable, économiquement parlant. En effet, le zinc affiné coûte bien souvent moins cher que le zinc 99,995 %. Toujours en nous basant sur les chiffres de l'Usine Nouvelle, les vieux métaux, en particulier le zinc, s'échangent aux alentours de 1400 FF/ tonne, sur Paris. Soit une différence de 6400 FF / tonne ! En d'autres termes, l'emploi d'une faible quantité de zinc affiné, ne serait-ce que 25 %, à la place de zinc électrolytique, entraînerait une économie de 1600 FF par tonne de zinc utilisé. Cela équivaut à une économie de près de 20 % sur le prix initial d'un zinc électrolytique !

Ce ne sont là que les considérations purement économiques qui ne tiennent pas compte des problèmes liés à l'utilisation de zinc affiné et des répercussions en ce qui concerne la qualité des produits. Voyons maintenant un peu ce qu'il en est.

I.4. INFLUENCE DES ELEMENTS CONSTITUANT LES BAINS DE GALVANISATION

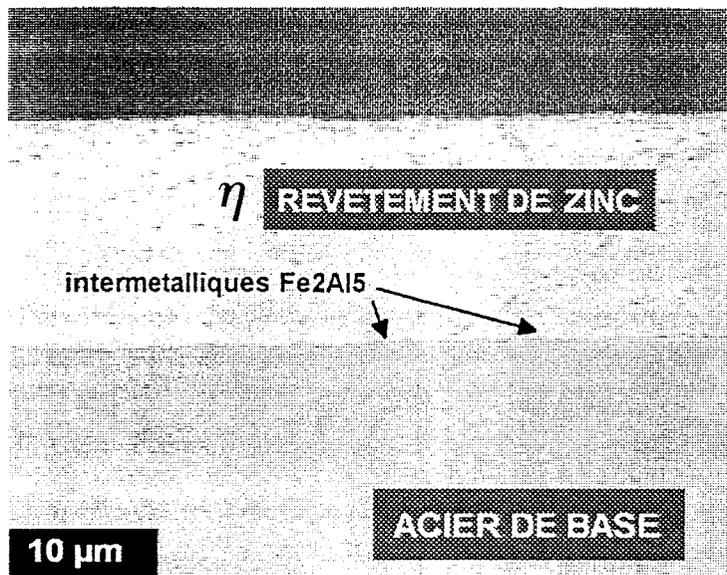
I.4.1. STRUCTURES OBTENUES EN GALVANISATION

Nous avons vu précédemment qu'il existe deux sortes de galvanisation qui donnent deux types de réactions interfaciales différentes :

- La *galvanisation au trempé* qui permet d'obtenir une structure complexe de quatre phases intermétalliques entre le zinc et le fer de l'acier. Le revêtement peut alors atteindre 50 à 150 μm . On obtient la structure multicouche suivante en partant de l'acier : acier, Γ , δ (δ_k et δ_p), ζ , η (Zn) .

Le tableau [I.4.1.A] nous donne les caractéristiques des phases Fe-Zn ainsi formées.

La photographie [I.4.1.B] représente la structure obtenue en galvanisation au trempé, à 460 °C pendant 5 minutes.



PHOTOGRAPHIE [I.4.1.C] : Structure d'un revêtement galvanisé en continu

Phase	Composé	Fer % massique	Système cristallin	Densité	Dureté Vickers HV
Ëta (η)	Zn	< 0,03	Hexagonal	7,14	37
Dzéta (ζ)	FeZn ₁₃	5 à 6	Monoclinique	7,18	270
Delta (δ)	FeZn ₇	7 à 12	Hexagonal	7,25	450 à 470
Gamma (Γ)	FeZn ₃	21 à 28	Cubique	7,36	510 à 550
	FeZn ₁₀				
	Fe ₃ Zn ₂₁				
	Acier	100	Cubique à faces centrées	7,85	150

TABLEAU [I.4.1.A] : Caractéristiques des phases Fe-Zn [QUA]

- La **galvanisation en continu** donne une structure tout à fait différente de la précédente du fait de la présence **d'aluminium** dans le bain de zinc (0,1 à 0,2 % massique). Seule la couche η subsiste et une nouvelle couche Fe₂Al₅ apparaît (Photographie [I.4.1.C]). Cette dernière sert de barrière discontinue de diffusion entre le zinc et le fer, empêchant ainsi la formation des autres phases intermétalliques Fe-Zn. L'aluminium réagit préférentiellement avec le fer au détriment de la réaction fer-zinc. C'est le caractère linéaire et ponctuel de la couche η qui permet d'obtenir une ductilité certaine de la bande. Ce qui permet d'effectuer des traitements postérieurs comme le profilage ou l'emboutissage, sans détérioration du revêtement de zinc (pas de fissuration, pas d'écaillage). L'épaisseur du revêtement est également beaucoup plus faible dans le cas continu (5 à 60 μm contre 50 à 150 μm au trempé). Cela est principalement dû au faible temps de passage, donc de réaction, dans le bain (2 à 10 sec.).

I.4.2. CHOIX DE LA COMPOSITION DU BAIN DE GALVANISATION ?

Comme nous venons de le voir, le choix de la composition du bain de galvanisation est primordial. Sa détermination dépend du type de galvanisation et de produits à élaborer.

Le tableau [I.4.2.A] nous donne la norme NF EN 1179 (11/95) concernant le zinc primaire [AFN].

- Pour la **galvanisation au trempé**, la composition du bain est moins importante du fait des temps importants d'immersion (3 à 15 min.). Bien souvent, un **zinc de qualité Z5 (98,5 %)**, **au moins**, est employé. Celui-ci présente un taux de plomb

élevé (1,4 % massique) ; ce qui entraîne un "*fleurage*" important. Les *fleurs* peuvent alors atteindre plusieurs millimètres et même parfois plusieurs centimètres. Nous reviendrons amplement sur la *définition du fleurage* et sur ce point important de l'aspect de surface des tôles galvanisées lors des Chapitres suivants. Les pièces fabriquées étant des produits finis ou semi-finis non laqués, un zinc 98,5 % ne pose pas de problème et le côté esthétique du fleurage est conservé pour la clientèle. La seule limite normalisée est de ne pas descendre sous une qualité de zinc titrant 98,5 % sous peine d'avoir des problèmes de corrosion rapide et excessive.

Composition en % massique

Classification de la nuance	Teneur nominale en zinc	1	2	3	4	5	6	Total des éléments des colonnes 1 à 6
		<i>Pb max.</i>	<i>Cd max.</i>	<i>Fe max.</i>	<i>Sn max.</i>	<i>Cu max.</i>	<i>Al max.</i>	
Z1	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,005
Z2	99,99	0,005	0,005	0,003	0,001	0,002	-	0,01
Z3	99,95	0,03	0,01	0,02	0,001	0,002	-	0,05
Z4	99,5	0,45	0,01	0,05	-	-	-	0,5
Z5	98,5	1,4	0,01	0,05	-	-	-	1,5

TABLEAU [I.4.2.A] : Norme NF EN 1179 (11/95) - Zinc primaire - Composition chimique et nuances

- Par contre, pour la *galvanisation en continu*, la composition du bain a une importance beaucoup plus grande. Le temps de réaction dans la cuve étant très court (2 à 10 sec) et les produits de plus en plus complexes, la composition du bain est soigneusement déterminée.
- ✓ Pour des *produits uniquement galvanisés*, un *taux de plomb est nécessaire* pour obtenir des fleurs de galvanisation. Ce taux ne doit pas être excessif : typiquement 0,025 à 0,035 % en masse. En effet, les produits réalisés peuvent subir des transformations ultérieures (profilage, emboutissage, etc.) et les fleurs de taille trop importante risquent de créer des zones préférentielles de fissuration ou de décollement du revêtement. La taille typique des fleurs est donc de 1 à 5 mm.
- ✓ Pour les *produits laqués*, en particulier les tôles, deux solutions sont possibles :

- ▶ soit on utilise un *bain sans plomb*, ce qui permet de s'affranchir du problème de fleurage. Le bain est souvent constitué d'une *qualité de zinc électrolytique Z1*, préallié à 0,1- 0,2 % en masse d'aluminium, pour éviter la formation *des mattes de fond au profit des mattes de surface*. Nous reviendrons sur la définition des mattes lors de la présentation de l'influence des éléments résiduels contenus dans le zinc. Le rôle de l'aluminium est par ailleurs de former la couche inhibitrice Fe_2Al_5 .
- ▶ soit on travaille avec un *bain contenant du plomb* et on procède alors à la "*minimisation*" de la taille des fleurs : "*le minifleurage*". Plusieurs techniques existent pour cela : projection de poussières de zinc, projection de phosphate d'ammonium, projection d'eau (voir Chapitre III). Cette solution présente l'avantage de pouvoir élaborer deux catégories de produits : les galvanisés et les galvanisés/laqués, sur la même ligne de production. *Le bain est alors un Z1 (99,995 % massique) allié avec 0,025 à 0,035 % en masse de Pb et 0,1 à 0,2 % en masse d'Al.*

I.4.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS RESIDUELS CONTENUS DANS LE ZINC AFFINE

Nous allons simplement reprendre ici la liste des éléments référencés dans le tableau de la norme NF EN 1179 (11/95), concernant le zinc de première fusion, et voir leur influence sur l'aspect du revêtement final. Nous nous intéresserons par la suite aux principaux, c'est à dire ceux dont les proportions risquent de changer fortement entre un zinc électrolytique et un zinc affiné et qui risquent de bouleverser le comportement du revêtement.

I.4.3.1. Rôle de l'aluminium (Al)

L'aluminium (Al) a une influence certaine sur le produit final de galvanisation. Son rôle est connu et l'on maîtrise bien l'impact de cet élément sur la nature des réactions interfaciales. Les teneurs couramment utilisées dans la pratique de la galvanisation s'échelonnent de 0,01 à 0,2 %. Les effets connus de l'addition d'aluminium sont les suivants :

- Tout d'abord, *son influence sur l'adhérence* du revêtement [SOU63].
L'aluminium est ajouté pour supprimer ou ralentir la croissance des phases

intermétallique Zn-Fe. Ainsi, l'aluminium permet d'obtenir une couche Fe_2Al_5 inhibitrice et la seule couche η de zinc dans le cas de la galvanisation continue [KRE80]. Ce qui conduit à une meilleure adhérence.

- il augmente la **brillance du revêtement**. La surface est plus lisse et plus brillante [SOU63]. Ceci peut s'expliquer par la formation en surface d'une couche fine d' Al_2O_3 , par combinaison de Al et O. Cette couche d'alumine empêche alors une oxydation plus grande du revêtement [KRE80].
- Il augmente également **la résistance à la corrosion**, mais ceci reste valable pour les taux d'aluminium très élevés : 5 % Al (GALFAN) et 55 % Al (GALVALUME). Ce dernier produit présenterait une résistance à la corrosion en brouillard salin dix fois supérieure à celle d'un alliage classique d'épaisseur comparable [BOR64].
- **diminution du poids de zinc déposé**, par rapport au poids déposé sans addition d'aluminium. Cela se vérifie surtout entre 0,02 et 0,1 % d'aluminium additionné. La pureté du zinc initial joue alors un rôle primordial vis à vis du poids de zinc déposé. SOUSKE a vérifié cette constatation principalement dans le cas de la galvanisation au trempé [SOU63].

I.4.3.2. Rôle du plomb (Pb)

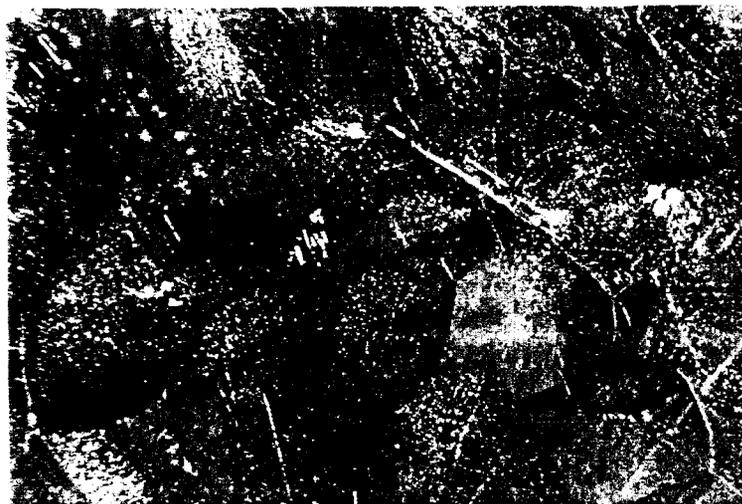
Un autre élément constitutif des **bains de galvanisation** joue un rôle primordial : il s'agit du **plomb (Pb)**.

Son rôle théorique est d'améliorer la mouillabilité de la bande, mais surtout de donner une **crystallisation à fleurs apparentes**. RADEKER a obtenu des surfaces brillantes pour environ 0,6 % de Pb [RAD67]. Sebisty a observé une surface lisse et réfléchissante quand on ajoute 0,5 % et 1 % de Pb à un bain contenant 0,1 % d'Al [SEB59]. CAMERON a noté que le plomb seul ne donne pas un fleurage normal, mais une surface à grains macroscopiquement discernables [CAM65].

En galvanisation continue, une forte concentration en Pb conduit à de sérieux problèmes de **diminution du nombre de fleurs**. L'augmentation du taux de plomb entraîne alors une croissance démesurée des fleurs de galvanisation. De même, on note une **diminution de la résistance à la corrosion** avec l'augmentation du taux de plomb. La corrosion est

alors préférentiellement intergranulaire [KRE80]. En effet, la limite de solubilité du plomb dans le zinc faiblement allié est de 0,018 % massique. Au-dessus de cette valeur, le plomb se solidifie sous forme de petits nodules sphériques inférieurs au micromètre, se répartissant en peau du revêtement et en forte densité aux joints de grains [QUA].

La photographie [I.4.3.A] représente *les fleurs de galvanisation ainsi obtenues*.



X 15

PHOTOGRAPHIE [I-4-3-A] : Fleurs typiques de la galvanisation continue

Ces fleurs de galvanisation présentent un côté esthétique qu'une certaine clientèle recherche. Ce fleurage ne peut exister, en galvanisation en continu, que sur tôles uniquement galvanisées. En effet, pour les tôles galvanisées et laquées, le fleurage réapparaît sous la peinture. Ceci ne peut convenir à des utilisations comme l'automobile ou l'électroménager. Dans ce cas, on procède à la *minimisation de la taille des fleurs*, de façon à les rendre invisibles à l'oeil nu. Les phénomènes liés à la germination / croissance des fleurs sont complexes. La vitesse de refroidissement, le temps de passage dans la cuve à zinc et sans doute l'atmosphère de refroidissement ont un rôle sur le fleurage. Nous reviendrons, au Chapitre III, sur le fleurage, sur la minimisation et les techniques employées industriellement.

I.4.3.3. Rôle de l'étain (Sn)

La présence de plomb dans le zinc est bien souvent associée à de celle de *l'étain (Sn)*. Cet autre élément résiduel du zinc a une influence notable sur l'aspect superficiel du revêtement. Le fleurage est embelli et la diminution du nombre de grains est moins sensible, surtout en présence de plomb. La brillance et l'éclat du revêtement augmentent considérablement. CAMERON et al. ont montré que la présence de Pb et de Sn entraînent des surfaces très fleurées, avec des régions alternées brillantes et mates [CAM69]. La solubilité de l'étain dans le zinc est inférieure à 0,1 %. Ainsi, le Sn rejeté vers la phase liquide accompagnera la croissance des dendrites de solution solide de Zn. A l'équilibre, ce liquide riche en Sn ne se solidifiera pas temps que la température de l'eutectique ternaire Zn-Pb-Sn ne sera pas atteinte (198 °C) [KRE80].

Du point de vue propriétés mécaniques, les avis sont partagés. HUGHES et BABLIK ont observé une certaine amélioration de l'adhérence des revêtements grâce à l'étain [HUG51], [BAB50]. Or, l'étain tend à neutraliser le rôle inhibiteur de Al vis à vis de la croissance des phases intermétalliques Fe/Zn. Pour SEBISTY et al., ce phénomène serait plutôt à associer à une diminution de l'adhérence [SEB61].

De plus, la résistance à la corrosion diminue avec la présence d'étain [BAB50], [MET64]

I.4.3.4. Rôle du cadmium (Cd)

Tout comme le plomb, le cadmium est une impureté naturelle du zinc. Les principales recherches ont été réalisées sur l'influence de *fortes concentrations en Cd* sur les propriétés de surface du revêtement. Des additions de Cd améliorent l'aspect de surface mais uniquement en présence d'éléments favorisant la formation du fleurage (Pb, Sn, Sb) [KRE80]. IMHOFF a observé que le Cd donnait de grandes fleurs perlées, d'aspect "fougère" et d'éclat argenté, surtout en présence d'étain [IMH52].

SEBISTY et al. ont montré que, jusqu'à 1,25 % de Cd, l'addition de cet élément n'a aucune influence sur le fleurage, en l'absence de plomb [SEB61]. Pour 0,5 % de Pb et 0,1 % d'Al, l'addition de Cd diminue le contraste du fleurage. Pour 1 % de Pb et 0,1 % d'Al, 0,15 % de Cd conduit à la diminution du nombre de fleurs. En augmentant jusqu'à 0,6 % le taux de Cd, la planéité de surface est restaurée, mais les fleurs diminuent en taille.

Toujours est-il que pour de faibles taux de Cd (0,15 %), son influence est négligeable.

HALL ET FAGG [HAL51] ont remarqué que 0,5 % de Cd neutralisait le rôle inhibiteur de 0,05 % d'Al sur la croissance des couches intermétalliques.

Mécaniquement, pour des taux inférieurs à 1 % de Cd, rien ne semble se passer : la ductilité du revêtement reste sensiblement identique [HAL51]. Avec l'augmentation de Cd, la croissance accélérée des phases intermétalliques entraîne une diminution de la ductilité.

La résistance à la corrosion semble également s'améliorer avec l'augmentation du taux de cadmium. Mais le phénomène a peu d'importance pour des valeurs inférieures à 1 %. Une coloration jaunâtre peut apparaître avec la présence de Cd dans le revêtement lors de l'oxydation de celui-ci.

C'est surtout le nouvel aspect "protection de l'environnement" qui freine l'utilisation du cadmium. La législation, en particulier en Allemagne, tend à réduire, voir interdire l'emploi de cadmium dans les revêtements galvanisés. Le Cd serait responsable d'une certaine pollution. Ceci reste avant tout une volonté économique et politique de ce pays. En effet, à ce jour, aucune étude scientifique n'a confirmé cet état de faits.

I.4.3.5. Rôle du cuivre (Cu)

Le cuivre (Cu) est peu abondant dans le zinc (0,02 %). La littérature rapporte de nombreux rapports où la résistance à la corrosion est améliorée par la présence de Cu. Ainsi, GILBERT a trouvé, pour un alliage Zn-2 % Cu, une perte de masse inférieure de 20 % à son homologue en Zn pur, pour une exposition en atmosphère industrielle et urbaine [GIL53]. De même, RADECKER et PETERS ont observé le même type de résultats jusqu'à 0,82 % de Cu (la plus forte teneur étudiée) [RAD61]. La perte de masse était alors de 50 % moindre. ROBERTS a expliqué la meilleure résistance à la corrosion par le fait que le cuivre rend les joints de grains, mais aussi l'intérieur des grains, plus cathodiques que le zinc pur [ROB61]. Ce qui réduit la force de pénétration de la corrosion.

L'augmentation du taux de Cu influe sur la formation des couches intermétalliques. Cependant, pour des taux inférieurs à 1 % (cas des zinc de première et seconde fusion)

et des temps rapides d'immersion (galvanisation continue), l'influence est négligeable. PONIKVAR annonce qu'une addition de 0,5 % de Cu à un alliage Zn -5 % Al procure une brillance excessive et une mauvaise formabilité [PON80].

I.4.3.6. Rôle du fer (Fe)

La solubilité du fer dans le zinc liquide est de l'ordre de 0,03 % à 450 °C et augmente avec l'accroissement de la température. Le bain de zinc liquide se sature donc très vite en Fe au contact du substrat (bande, pièce fini, fil, etc.), d'une cuve en acier ou encore de sels de fer provenant d'un décapant. On a alors formation de *mattes intermétalliques*.

En l'absence d'aluminium dans le bain de zinc, ces mattes sont plus denses que le zinc et migrent vers le fond de la cuve. BABLIK note que l'excès de *mattes de fond* conduit à des revêtements épais [BAB50]. Pour KONECNY, cela abouti à la formation d'une surface rugueuse et pustuleuse. Le mauvais écoulement de la couche de zinc libre, lors du retrait des pièces, serait dû à l'emprisonnement de certaines particules de mattes [KON72]. Les mattes de fond sont très difficiles à éliminer et provoquent de nombreux défauts d'aspect de surface, dans le cas d'un procédé continu. Leur élimination nécessite l'arrêt de la production et le laborieux nettoyage de la cuve et des outils de fond.

En présence de 0,1 à 0,2 % d'Al, en galvanisation continue, les mattes de fond laissent place à des *mattes dites de surface*, constituées d'un intermétallique Fe_2Al_5 . L'aluminium empêche ainsi la formation des phases Fe / Zn. L'aluminium permet à ces mattes de flotter à la surface du bain (densité plus faible que le zinc) et de les éliminer par écrémage. Ce qui évite de nombreux problèmes d'aspect de bande et autorise l'emploi d'un bain de zinc sur une plus grande période.

I.5. OBJET DE L'ETUDE

Nous venons de voir l'influence des principaux éléments constitutifs du zinc qui sont repris dans les tableaux des normes AFNOR. Certains éléments, comme le magnésium (Mg), le silicium (Si) ou encore l'antimoine (Sb) ne sont pas étudiés ici. Ils apparaissent, en effet, de façon négligeable dans le zinc destiné à la galvanisation en continu ou au trempé. De même, l'influence du nickel (Ni) a très souvent été étudié, en particulier pour la galvanisation au trempé. Nous n'en parlons pas ici tout simplement parce qu'il se retrouve en très faible proportion dans le zinc de galvanisation en continu et dans le zinc

affiné que nous testerons par la suite. Il apparaît donc que les éléments les plus significatifs et les plus influents sont l'aluminium (Al), le plomb (Pb) et l'étain (Sn). Le cadmium (Cd) et le cuivre (Cu), en proportions très faibles, n'ont que très peu d'influence sur la qualité et les propriétés du revêtement final galvanisé. Dans la suite de cette étude, notre intérêt se portera principalement sur l'étude des trois premiers éléments cités : *Al, Pb, Sn*.

Comme il a déjà été précisé, le *zinc affiné ou recyclé* s'avère être aujourd'hui une *source potentielle importante de matière première*. Les économies budgétaires envisagées par l'emploi de tout ou partie de zinc affiné peuvent s'élever à plusieurs millions de francs par an. L'enjeu est donc très important pour les entreprises, à l'heure des économies d'échelle et budgétaires (matière première).

Toutefois, il faut pouvoir *déterminer avec précisions l'influence des éléments résiduels, contenus dans le zinc affiné, sur les propriétés de surface et sur la qualité des produits galvanisés*, avant d'envisager de l'employer sur des lignes de production. L'objet de cette étude est donc :

- de déterminer les *conditions* et les *compositions* qui donnent les structures et les caractéristiques souhaitées des produits,
- d'évaluer la *pureté nécessaire*, et par conséquent, les *impuretés admissibles* dans le cas de l'utilisation d'un zinc affiné (recyclé) en galvanisation en continu,
- d'élaborer des produits en *galvanisation continue* à partir de diverses compositions de *bain contenant des proportions différentes de zinc affiné*,
- de mettre au point une *technique de minimisation à l'eau* de la taille des fleurs en galvanisation continue.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [AFN] / "Zinc de première fusion", Norme AFNOR NF EN 1179, 11/95.
- [ANV96] / "La tôle, le zinc et Eurêka", Courrier Anvar, avril 1996, p.12.
- [BAB50] / BABLIK H. : "Galvanizing (Hot Dip)", 3ème édition, E. and F. Spon Ltd., Londres 1950.
- [BOR64] / BORZILLO A. et HORTON J., Brevet américain, 1964, pp.3, 343, 930.
- [CAM65] / CAMERON D. I., HARVEY G. J. et ORMAY M. K. (cité par R. P. KREPSKI) : "Aust. Inst. Met.", octobre 1965, p.255.
- [CAM69] / CAMERON D. I. et HARVEY G. J. : "Proceedings 8th Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Zinc Development Association, Industrial Newspapers Ltd., Londres 1969, p.86.
- [CHA] / "Le marché du zinc et du cadmium en France et dans le monde en 1996 et estimation 1997", Chambre Syndicale du Zinc et du Cadmium, Paris, 1997.
- [DAR88] / DARCY M. : "Métallurgie du zinc", Technique de l'Ingénieur M 2270 / 10-1988, pp.1-23.
- [DUB83] / DUBOIS B. : "Récupération, recyclage et valorisation des déchets de métaux autres que le fer : zinc, cadmium, mercure", Technique de l'Ingénieur M 2 456 / 1-1983, pp.1-3.
- [ENC97] / "Zinc", Encyclopédie Microsoft Encarta 97, 1993-1996, Logiciel Microsoft Corporation.
- [GAL95] / "Le recyclage de l'acier et l'industrie automobile", Galvano-Organos-Traitements de surface, N° 660, novembre 1995, pp.895-897.
- [GAL97] / "L'extraction du zinc des poussières de four à arcs électrique par le procédé EZINEX", Galvano-Organos-Traitements de surface, N° 672, janvier 1997, p.71.
- [GIL53] / GILBERT P. T., "Journal application chemistry.", 3, 1953, p.174.
- [HAL51] / HALL W. L. et FAGG D. N. : "Proceedings 1st Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Copenhague 1950, Zinc Development Association, Alden Press, Oxford 1951, p.14.
- [HOO84] / "Method for the detinning of painted tinplate waste", European Patent Application, Société HOOGOVENS, N° Publication 0 105 551 A1, 18.04.1984, pp.1-14.

- [HUG51] / HUGHES M. L. : "Proceedings 1th Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Copenhagen 1950, Zinc Development Association, Alden Press, 1951, p.31.
- [IMH52] / IMHOFF W. G. : "Wire and wire products", juin 1952.
- [KON72] / KONECNY R. G. : "Wire journal", mars 1972.
- [KOR] / KOROS P. J., DUDEK F. J. et HELICKSON D. A. : "Recycling zinc-coated scrap", Steel Technology International, pp.127-133.
- [KRE80] / KREPSKI R. P. : "The influence of bath alloy additions in hot-dip galvanizing - A review", St. Joe Minerals Corporation, Monaca - Pennsylvania 15061, 1980.
- [MET64] / Metal Handbook Vol. 2, 8ème édition, Edition T. Lyman, American Society for Metals, 1964, p.498.
- [PON80] / PONIKVAR A. L., International Lead Zinc Research Organization, Communication privée à St. Joe Minerals Corp., octobre 1980.
- [QUA] / QUANTIN D. : "Traitements de surface par immersion en bain métallique fondu - Galvanisation à chaud", Techniques de l'Ingénieur, Traité Métallurgie, M 1 534, pp. 1-28.
- [RAD61] / RADEKER W., PETERS F. K. et FRIEHE W. : "Die Wirkung von Liegierungszusätzen auf die Eigenschaften von feuerverzinkten Überzügen", 28 septembre 1961, 81, n°20, pp. 1313-1321.
- [RAD67] / RADEKER W. et FRIEHE W. : "Proceedings 7th Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Zinc Development Association, Pergamon Press, Paris 1967, p.167.
- [REV96] / "CFF et HOOGOEVENS inaugurent le premier site au monde de dézingage", La Revue de Métallurgie - CIT, mars 1996, p.316.
- [ROB61] / ROBERTS C. W. (cité par R. P. KREPSKI) : "Metallurgia", août 1961, p.57.
- [SEB59] / SEBISTY J. J. et EDWARDS J. O. : "Proceedings 5th Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Zinc Development Association, Sidney Press, 1959, p.213.
- [SEB61] / SEBISTY J. J. et PALMER R. H. : "Proceedings 6th Int'l Conference Hot Dip Galvanizing", Interlaken, Zinc Development Association, Sidney Press, 1959, p.213.
- [SOU63] / SOUSKE R. : "La galvanisation à chaud", Dunod (Paris), 1963 ; pp. 38, 85, 86 et 125.
- [USI96] / "Unité de dézingage pour Norsider", L'Usine Nouvelle, N° 2528, Décembre 1996, p.36.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DU ZINC AFFINE ET GALVANISATION EN CONTINU

II.1. INTRODUCTION	p. 2
II.2. CHOIX DU ZINC AFFINE - CAHIER DES CHARGES	p. 2
II.3. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES DU COMPORTEMENT DU ZINC MASSIF AU REFROIDISSEMENT : ESSAIS STATIQUES	p. 5
II.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GALVANISATION EN CONTINU : ESSAIS DYNAMIQUES	p. 44
II.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	p. 68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	p. 70

II.1. INTRODUCTION

Le choix du zinc affiné que nous souhaitons étudier a fait l'objet d'un cahier des charges précis que nous détaillons .

Avant d'envisager des *essais de galvanisation en continu avec du zinc affiné*, encore faut-il *caractériser* ce zinc. Nous allons effectuer, pour cela, une série d'essais de *caractérisation du zinc massif*. Nous nous intéresserons à la taille des grains et à la position des éléments résiduels en fonction de facteurs tels que le temps, la température ou l'atmosphère. Nous interpréterons ensuite les résultats de nos observations grâce à l'étude du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn.

Une grande partie de l'étude concerne l'élaboration expérimentale de bains de galvanisation alliés. Ces derniers sont réalisés à partir de *mélanges de zinc pur*, de qualité électrolytique, *et de zinc moins pur* (dit *affiné*), issu du recyclage de déchets par refusion. Pour nos essais de galvanisation en continu, l'un des outils dont nous disposons est une ligne prototype de la FFM, dite "*miniligne*", que nous présenterons plus loin.

Les *conditions expérimentales* sont très importantes lorsque l'on cherche à reproduire le plus fidèlement possible la galvanisation en continu. Pour cela, les paramètres de réglage de la miniligne (temps, température, vitesse), sont déterminés avec précision.

Enfin, pour terminer ce chapitre, nous verrons les résultats obtenus, en termes de *propriétés physico-chimiques et mécaniques*, sur des tôles galvanisées en continu avec les différents bains alliés en zinc affiné.

II.2. CHOIX DU ZINC AFFINE - CAHIER DES CHARGES

Le respect de l'environnement, comme nous l'avons déjà précisé, tend à créer de nouvelles sources de matières premières par le recyclage des déchets. C'est le cas pour le zinc. La qualité obtenue est bien entendu inférieure au zinc électrolytique, mais s'avère meilleur marché. Quelles seraient alors les conséquences sur la qualité des produits finis si l'on galvanisait en continu avec du zinc affiné ? Ne peut-on pas

également envisager de réduire les coûts de matière première en employant du **zinc affiné en dilution dans du zinc électrolytique** ? Etant bien entendu que les propriétés physico-chimiques et mécaniques des produits obtenus ne doivent pas s'en trouver affectées.

A partir de ces idées, est né **un cahier des charges** pour le choix du zinc affiné à tester. D'après le tableau [I.4.2.A] du chapitre I, concernant la norme **NF EN 1179 (11/95) sur le zinc primaire**, nous avons vu que la qualité actuellement employée en galvanisation au trempé est la qualité Z5, au moins, et que la galvanisation en continu se contente exclusivement d'une qualité électrolytique Z1.

Le tableau [II.2.A] reprend la norme **NF A 55-111 sur le zinc de deuxième fusion** [AFN95]. On constate d'emblée que la meilleure qualité (Z6 / 98,5%) en zinc affiné (ou de deuxième fusion) correspond à la qualité la plus mauvaise en zinc de première fusion (nommée alors Z5 / 98,5 %). Seul le taux de cadmium varie. On est en droit de se demander raisonnablement si cette qualité Z6 / 98,5 % ne pourrait pas convenir pour la galvanisation au trempé, sans difficulté apparente puisque les compositions sont assez similaires ?

Par contre, le doute subsiste quant à son emploi éventuel en galvanisation en continu, du fait des différences de proportions entre les éléments résiduels des deux compositions (surtout le plomb et l'étain).

Le choix du zinc affiné Z6 (98,5%) s'est donc imposé naturellement au regard de ces constatations pour nos essais. L'objectif de ces essais de galvanisation en continu avec le zinc affiné Z6 est de **déterminer les limites en impuretés résiduelles admissibles sans détérioration des propriétés des produits**. Le choix d'un zinc de qualité plus faible est écarté pour éviter de trop grosses différences de compositions de bain qui pourraient être à l'origine d'une baisse importante des propriétés des produits.

Composition en % massique

Désignation de la nuance	Teneur nominale en zinc	Teneurs maximales d'impuretés						Total des éléments des colonnes 1 à 6 max
		1	2	3	4	5	6	
		Pb max	Cd max	Fe max	Sn max	Cu max	Al max	
Z6	98,5	1,4	0,06	0,05	(1)	0,03	0,02	15
Z7	98	1,6	0,08	0,12	(1)	(2)	(2)	2
Z8	97,75	1,7	0,1	0,17	(2)	(2)	(2)	2,25
(1) 0,3% pour la qualité destinée à la fabrication de laiton, 0,70 % pour la qualité destinée à la galvanisation								
(2) Non spécifié - Les teneurs maximales peuvent être fixées par un accord client/fournisseur.								

TABLEAU [II.2.A] : Composition chimique du zinc de deuxième fusion

Nous partons donc sur la base d'un **zinc affiné Z6 (98,5 %)** pour nos essais. Le zinc utilisé a la composition massique suivante :

- Al : 0,40 %
- Pb : 1,30 %
- Sn : 0,365 %
- Fe : 0,30 %
- Cd : 0,07 %
- Cu : 0,09 %

Comme on peut le constater, le taux d'aluminium est volontairement élevé (préalliage) pour éviter les problèmes de formation "*de mattes de fond*" lors de la galvanisation. Ces mattes de fond sont des composés intermétalliques Fe/Zn qui se forment au contact de l'acier de la bande et du zinc de la cuve. Ces mattes se déposent au fond de la cuve de galvanisation et sont entraînées par la bande lors de la galvanisation, ce qui provoque l'apparition de défauts de surface (voir § I-4-3-6). Pour pallier à ce problème, l'ajout d'aluminium permet de favoriser la formation d'un intermétallique, de base Fe_2Al_3 avec 15 à 25 % massique de zinc en substitution dans la maille qui, lui, flotte en surface du bain et peut être "écrémé" périodiquement [GAS94].

On peut également noter que l'étain est présent en forte proportion. Son rôle se combine à celui du plomb pour donner le fleurage comme nous le confirmerons par la suite.

II.3. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES DU COMPORTEMENT DU ZINC MASSIF AU REFROIDISSEMENT : ESSAIS STATIQUES

Nous avons vu au Chapitre I le rôle et les influences des principaux éléments résiduels contenus dans le zinc sur les propriétés des produits revêtus par galvanisation.

Avant d'envisager des essais de galvanisation en continu à partir de différentes qualités de bain de zinc, il serait judicieux d'observer le comportement d'un zinc dit *affiné* et de le comparer à son homologue *électrolytique*. Cette comparaison se fait sur deux quantités de zinc massif que l'on refroidit à différentes vitesses, sous air et sous vide. Nous observons au MEB (Microscope Electronique à Balayage), sur des coupes en tranche des échantillons obtenus, la taille des grains en fonction de la vitesse de solidification et la position des éléments résiduels détectables dans les structures massives. Cette démarche a pour but de vérifier s'il existe des similitudes de comportement entre les deux zinc ou si la présence d'éléments résiduels vient perturber la taille des grains et/ou la structure interne du "*zinc massif*". Des éléments de réponse ont par ailleurs déjà été apportés dans la description de l'influence des éléments résiduels au Chapitre I (§ I.4.3.).

II.3.1. ESSAIS STATIQUES DE REFROIDISSEMENT A L'AIR AMBIANT

II.3.1.1. Méthode expérimentale de refroidissement à l'air ambiant

A l'aide d'un four statique, on fait fondre de petites quantités de zinc électrolytique et affiné identiques (70g.) dans un creuset en graphite. La température du four est réglée à 460°C. L'essai est réalisé à *l'air libre*. Puis, on refroidit de manières différentes chacun des échantillons:

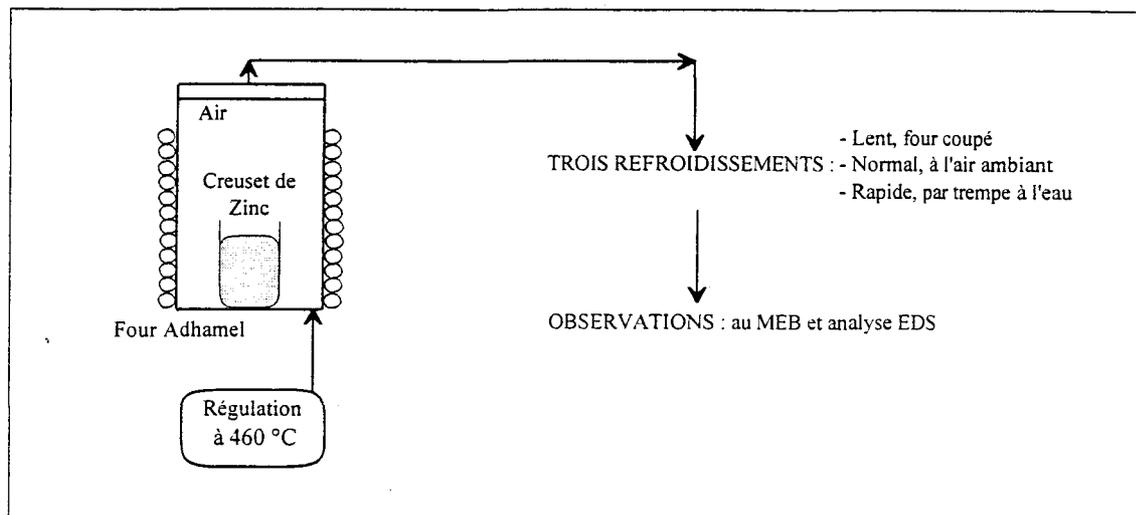
- *lentement*, en coupant le four et en laissant le premier échantillon se refroidir à l'intérieur du four,
- *normalement*, à l'air ambiant, en sortant le second échantillon du four,
- *rapidement*, par trempe du troisième échantillon dans un récipient d'eau.

Les échantillons sont ensuite découpés en tranche et observés au Microscope Electronique à Balayage (MEB), en électrons rétrodiffusés. L'observation au MEB est

complétée d'une analyse EDS (à dispersion d'énergie) des éléments présents et de leur position. Deux zones sont observées par échantillon :

- proche du bord en contact avec l'air libre,
- et à coeur de l'échantillon.

Le schéma [II.3.1.1.A] représente le principe de fonctionnement de cet essai de refroidissement différentiel de zinc massif.



SCHEMA [II.3.1.1.A] : Principe de l'essai statique de refroidissement du zinc massif

II.3.1.2. Résultats expérimentaux des essais à l'air ambiant

II-3-1-2-a. Zinc électrolytique à l'air ambiant

Les résultats obtenus avec ce zinc électrolytique vont nous permettre d'avoir une base de référence pour comparer avec une autre qualité de zinc dite affinée. Cette comparaison porte principalement sur deux points :

- la taille des grains en fonction de la vitesse de refroidissement et l'influence de la présence d'éléments résiduels,
- mais **surtout**, la position de ces éléments résiduels dans la structure du zinc massif.

A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR

La photographie [II.3.1.2.a.A] montre la présence de nodules blancs en faible quantité dans la structure du zinc massif. Ces nodules sont assez gros. Leur taille varie de 2 à

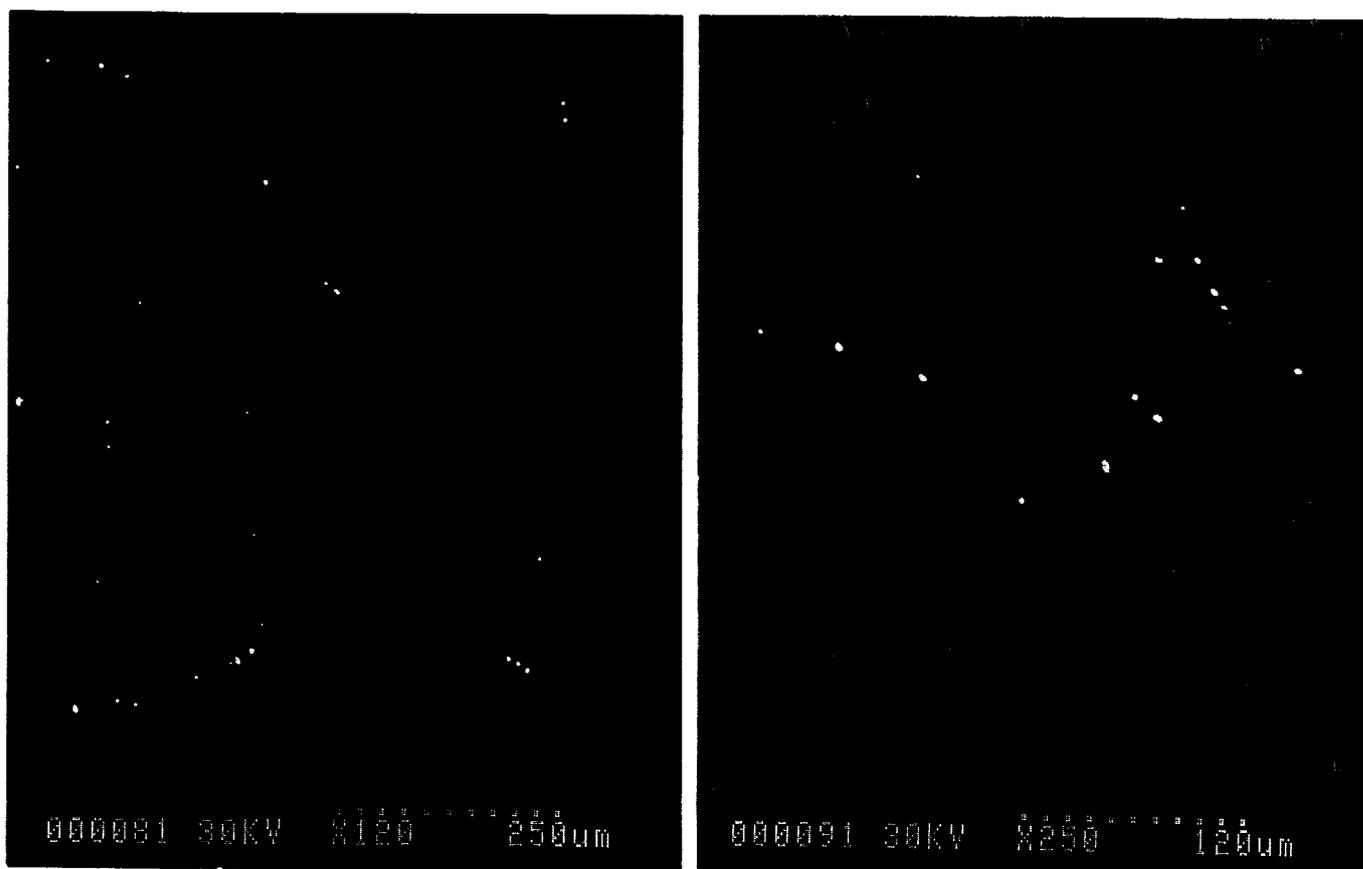


/ 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.A] : Taille des grains de zinc électrolytique massif refroidit lentement, à l'air. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

10 μ m de diamètre. On peut faire l'approximation d'une solidification du matériau dans des conditions proches d'un état d'équilibre, du fait de la vitesse très lente de refroidissement (3°C *par minute*). On pourra donc se baser sur les diagrammes d'équilibres binaires et ternaire pour tenter d'expliquer les phénomènes rencontrés. On n'observe pas d'emblée de différence particulière entre le coeur et le bord du matériau, sauf peut-être une plus forte concentration en nodules sur le bord. Mais cela est difficile à affirmer du fait des faibles quantités présentes dans le zinc électrolytique.

Après attaque chimique au Nital 1%, les grains se sont révélés de grosse taille omogènes sur l'ensemble de la surface : 3 à 7 mm (Photographie [II.3.1.2.a.A*]).



PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.A] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif refroidi lentement, four coupé.

B] REFROIDISSEMENT NORMAL DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR

La cinétique de refroidissement est ici de 36 °C / *min*. La photographie [II.3.1.2.a.B] ne révèle pas de grosses différences par rapport au cas précédent. On commence cependant



X 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.B] : Taille des grains de zinc électrolytique massif refroidit normalement, à l'air. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

à avoir des nodules blancs de plus petite taille. La taille s'échelonne de **2 à 4 μm** . On n'observe également aucune différence entre le bord et le coeur du matériau.

Les grains sont un peu plus petits que les précédents et surtout un peu moins homogènes, environ **2 μm** . On retrouve ici l'effet d'un gradient thermique de refroidissement plus élevé (Photographie [II.3.1.2.a.B*]).



PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.B] :
Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif refroidi normalement à l'air

C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC ELECTROLYTIQUE A L'AIR

(Photographie [II.3.1.2.a.C])

On constate que les nodules sont maintenant à peine visibles, au grossissement choisi. Leur taille n'excède pas, en général, **1 μm** de diamètre. Les nodules blancs sont répartis de manière aléatoire dans la masse, à coeur et en bordure.

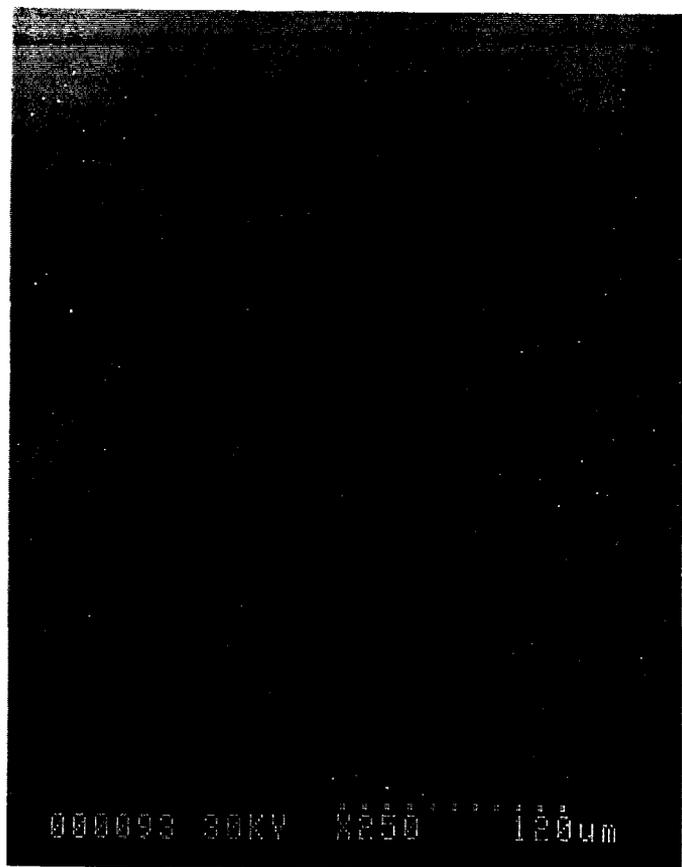


X 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.C] : Taille des grains de zinc électrolytique massif refroidit rapidement, à l'air. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

La taille des grains, par ailleurs, est faible : de l'ordre de *1 mm*. Les grains sont assez hétérogènes et ont pris une orientation préférentielle en fonction du gradient thermique de refroidissement imposé par la trempe à l'eau (Photographie [II.3.1.2.a.C*]).

Remarque : Une analyse avec le système EDS de la nature de ces nodules blancs n'a pu être réalisée. On atteint, en effet, la limite basse de détection des éléments par ce type d'appareillage. En particulier, le plomb qui est en faible proportion, n'est pas détectable ponctuellement mais globalement sur une surface donnée. D'après la littérature, on sait que l'on retrouve ce dernier rejeté dans les zones de dernière solidification, du fait de sa basse température de solidification et de sa très faible solubilité dans le zinc (voir Chapitre I, §I.4.3.2.). On peut donc supposer que les nodules blancs observés précédemment sont constitués, en partie, de plomb. Nous rappelons que le taux de plomb, dans le cas du zinc électrolytique employé, est de 0,006 % massique.



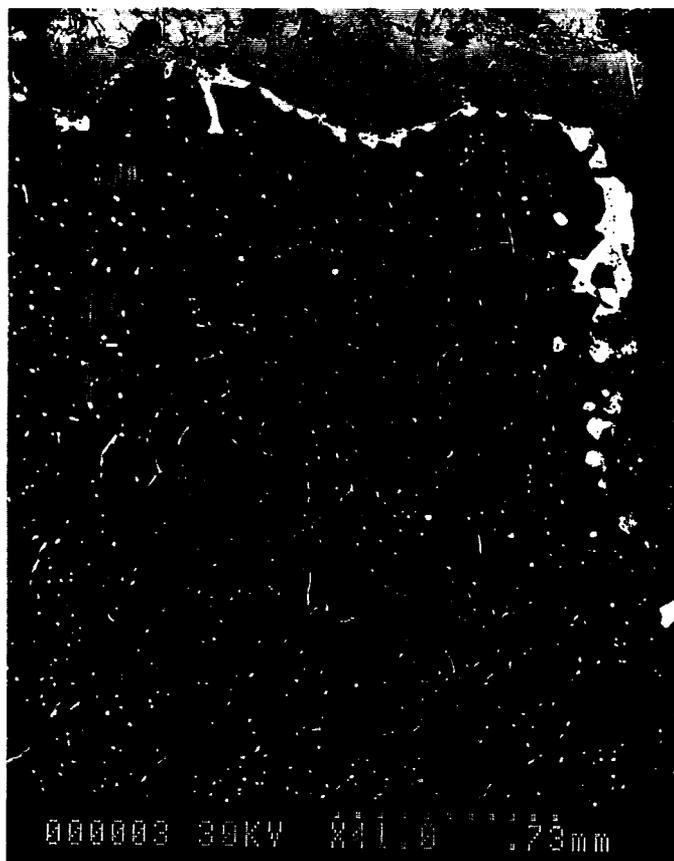
(A) A coeur



(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.a.C] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif refroidi rapidement par tempe à l'eau.



A grossissement plus faible, on observe nettement les filets continus de nodules blancs sur les bords du zinc affiné massif, en contact avec l'air, lors du refroidissement lent.

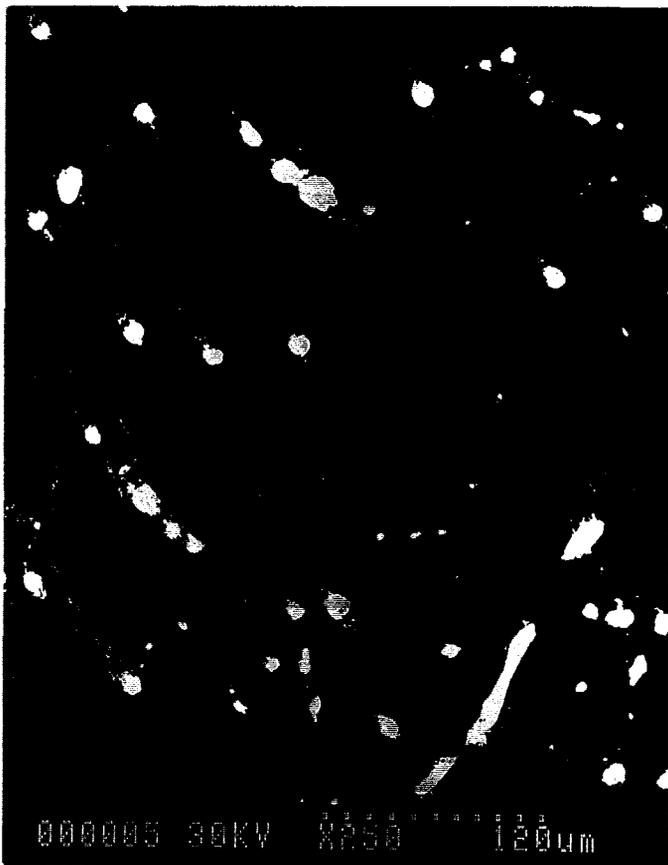
II.3.1.2.b. Zinc affiné à l'air ambiant

Les photographies référencées [II.3.1.2.b.A] à [II.3.1.2.b.C] nous montrent les images prises au MEB, en électrons rétrodiffusés, pour les trois types de refroidissements, du zinc affiné.

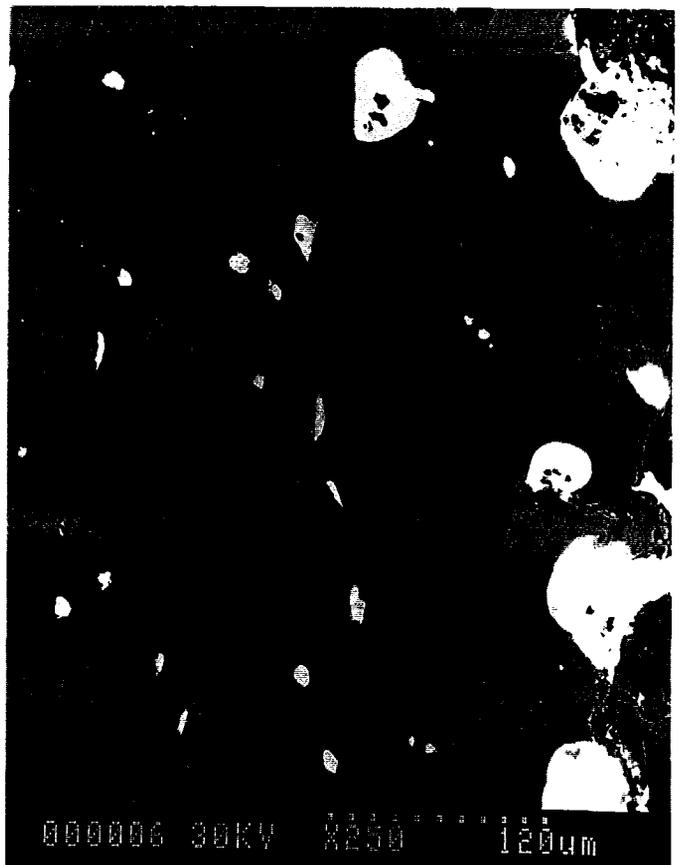
A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC AFFINE, A L'AIR

(Photographie [II.3.1.2.b.A])

Four coupé, le refroidissement est très lent (3 °C par minute). La structure prend le temps de se stabiliser et les éléments constitutifs non solubles (Pb et Sn) apparaissent alors dans les zones de dernière solidification. On peut observer de très gros nodules blancs sur le bord : *2 à 80 µm, presque couche continue localement*. A coeur, la taille varie de *2 à 25 µm*. Il semble donc que le plomb et l'étain aient tendance à se solidifier, en dernier lieu, proche du bord extérieur en contact avec l'air.



(A) A coeur



(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.b.A] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc affiné massif refroidi lentement (four coupé)



X 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.b.A] : Taille des grains de zinc affiné massif refroidit lentement, à l'air.
Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

Quant aux grains, leur taille est importante : **3 à 7 mm**, comme pour le zinc électrolytique. Ils ont eu le temps de croître de façon homogène (Photographie [II.3.1.2.b.A*]).

B] REFROIDISSEMENT NORMAL, AVEC DU ZINC AFFINE, A L'AIR

(Photographie [II.3.1.2.b.B])

En laissant refroidir la structure à l'air ambiant (36 °C / min.), le plomb et l'étain se solidifient sous forme de nodules ou de filets discontinus au niveau des joints de grains. La taille de ces nodules varie de **4 à 12 µm**. Les filets atteignent parfois **40 µm de long**. On n'observe pas, par ailleurs, de différences notables entre le coeur et le bord du matériau.



(A) A coeur

(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.b.B] :

Observation au MEB de l'échantillon de zinc affiné massif refroidi normalement à l'air ambiant

L'observation des grains révèle une hétérogénéité de taille liée au gradient thermique du refroidissement à l'air. Les tailles s'échelonnent de **1 à 4 mm**. Au centre de l'échantillon,



× 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.b.B] : Taille des grains de zinc affiné massif refroidit normalement, à l'air.
Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*



× 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.b.C] : Taille des grains de zinc affiné massif refroidit rapidement, à l'air.
Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

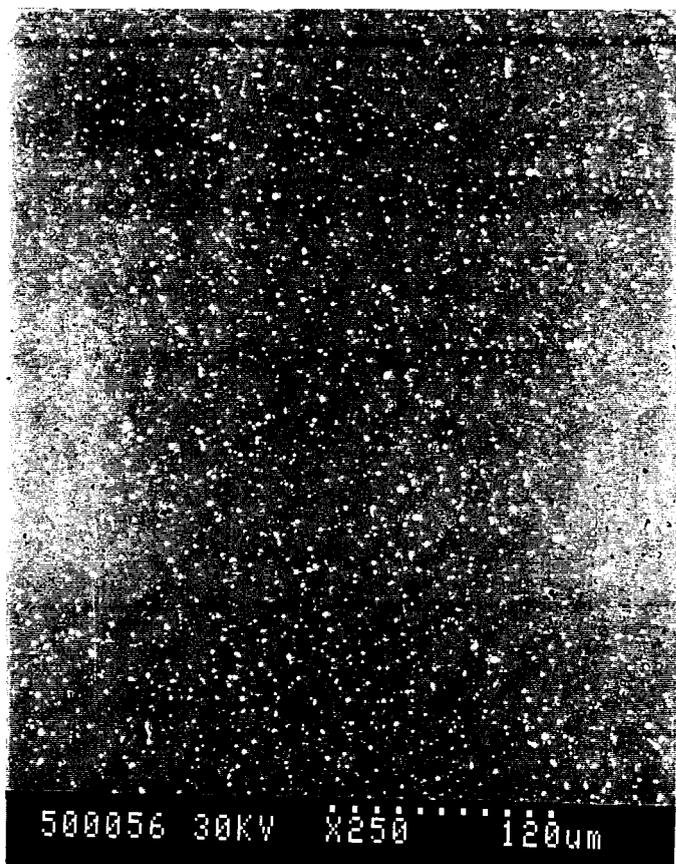
les grains sont très petits et, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du coeur, ils grandissent (Photographie [II.3.1.2.b.B*]).

C] REFROIDISSEMENT RAPIDE, AVEC DU ZINC AFFINE, A L'AIR

(Photographie [II.3.1.2.b.C])

La trempe à l'eau a pour effet de figer la structure immédiatement après la fusion du zinc. La cinétique de refroidissement est de 300 °C / seconde. On observe au MEB, en mode électrons rétrodiffusés, un nuage des nodules blancs encore plus petits : **0,5 à 2 μm** , réparti dans toute la masse. Parfois, on distingue quelques alignements de nodules et même quelques filets continus d'une vingtaine de microns de long. Il n'y a pas de différence entre le coeur du matériau et le bord.

L'observation en microscopie optique révèle des grains de petite taille : **0,5 à 1 mm**, fortement orientés à cause du gradient thermique (Photographie [II.3.1.2.b.C*]).



(A) A coeur



(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.1.2.C] :
Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc affiné massif refroidi rapidement par tempe à l'eau.

II.3.1.3. Conclusions sur les essais de refroidissement à l'air ambiant de zinc massif

Les résultats obtenus ont montré l'importance de la vitesse de refroidissement sur la taille des grains mais aussi, *et surtout*, sur la localisation des éléments résiduels non solubilisés dans le zinc tels que le plomb et l'étain. On les retrouve aux joints de grains quand la solidification a pu se faire dans des conditions se rapprochant d'un état quasiment stable (grâce à un refroidissement plus lent).

On a également observé une tendance des nodules blancs à se solidifier, en dernier lieu, sur les bords extérieurs du matériau, en contact avec l'air. Il y a peut-être là une influence de l'oxygène de l'air sur la position des éléments résiduels dans la structure ? Cette influence est une hypothèse à confirmer.

II.3.2. ESSAIS STATIQUES PAR ENCAPSULAGE SOUS VIDE

Pour vérifier les observations précédentes, nous allons procéder aux mêmes types d'essais de refroidissement (lent, normal et rapide) mais cette fois avec des échantillons de zinc massif, électrolytique et affiné, encapsulés sous vide dans des cellules en silice (tube de verre). Le fait de travailler sous vide va nous aider à mettre en évidence le rôle que joue, peut-être, l'oxygène de l'air sur l'aspect de la structure en massif, en ce qui concerne la position des éléments résiduels.

II.3.2.1. Principe de la manipulation d'encapsulation sous vide

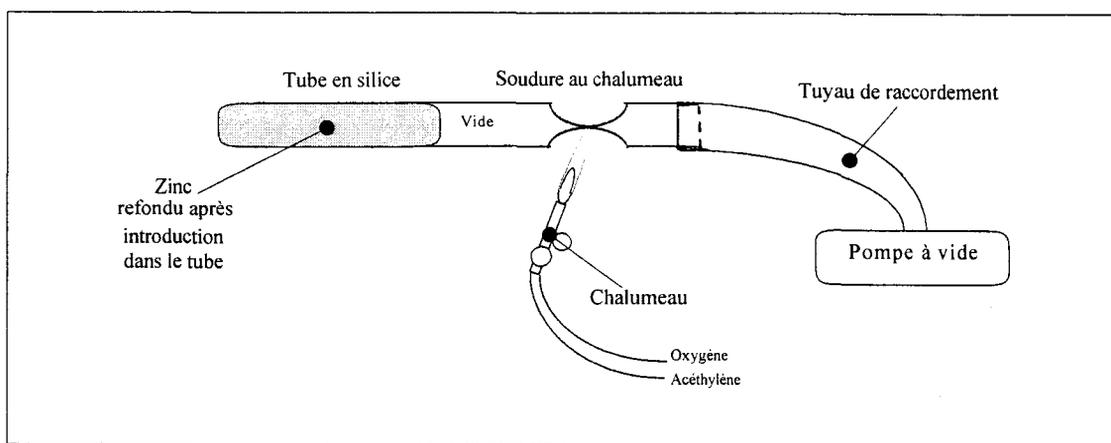
Le principe de base de l'encapsulation sous vide est simple. Il s'agit d'introduire une petite quantité de zinc dans un tube en silice dont l'extrémité est fermée par soudure à chaud. Après avoir fait fondre une première fois le zinc pour éliminer les gaz occlus dans la matière, le vide est réalisé à l'aide d'une pompe, à 10^{-4} mBar (soit 10^{-2} hPa ou $0,75 \cdot 10^{-4}$ Torr). On referme alors le tube en silice par fonte à l'aide d'un chalumeau, en maintenant le vide pendant cette opération.

Le schéma [II.3.2.1.A] représente la manipulation d'encapsulation sous vide.



× 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.A] : Taille des grains de zinc électrolytique massif, encapsulé sous vide, refroidit lentement. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*



SCHEMA [II.3.2.1.A] : Manipulation d'encapsulation sous vide

II.3.2.2. Résultats expérimentaux des essais d'encapsulation sous vide

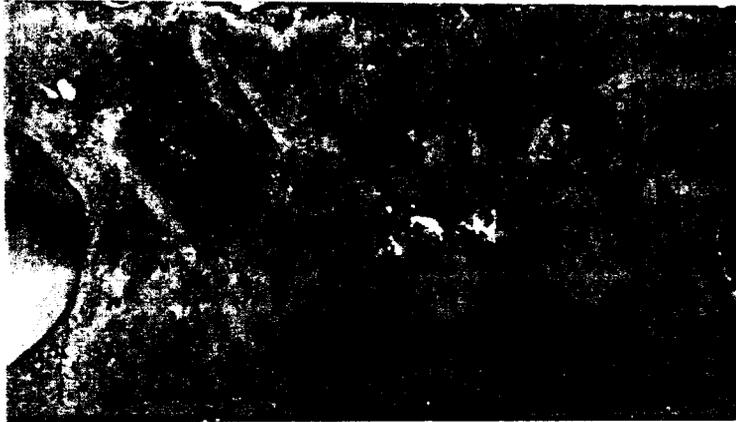
II.3.2.2.a. Zinc électrolytique sous vide

A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC ELECTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE

(Photographie [II.3.2.2.a.A])

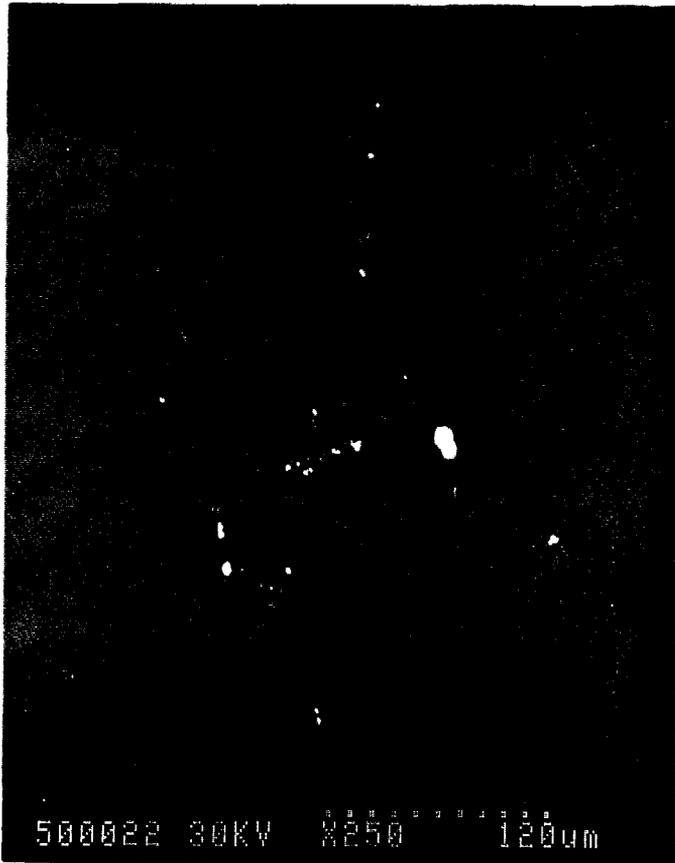
Comme pour le cas à l'air ambiant, on retrouve assez peu de nodules blancs. Leur taille est faible : **de 1 à 12 μm** . On les retrouve principalement dans certaines zones, en filets discontinus aux joints de grains. Il ne semble pas y avoir de différence entre le bord et le coeur du matériau. Le nombre de ces nodules étant faible, il est difficile de juger actuellement d'une influence de l'atmosphère sur le positionnement de ces éléments.

La taille des grains, à la surface d'une coupe attaquée au Nital 1 %, donne une valeur semblable au cas à l'air, c'est à dire **2 à 7 mm**. Leur forme est homogène et équiaxe (Photographie [II.3.2.2.a.A*]).

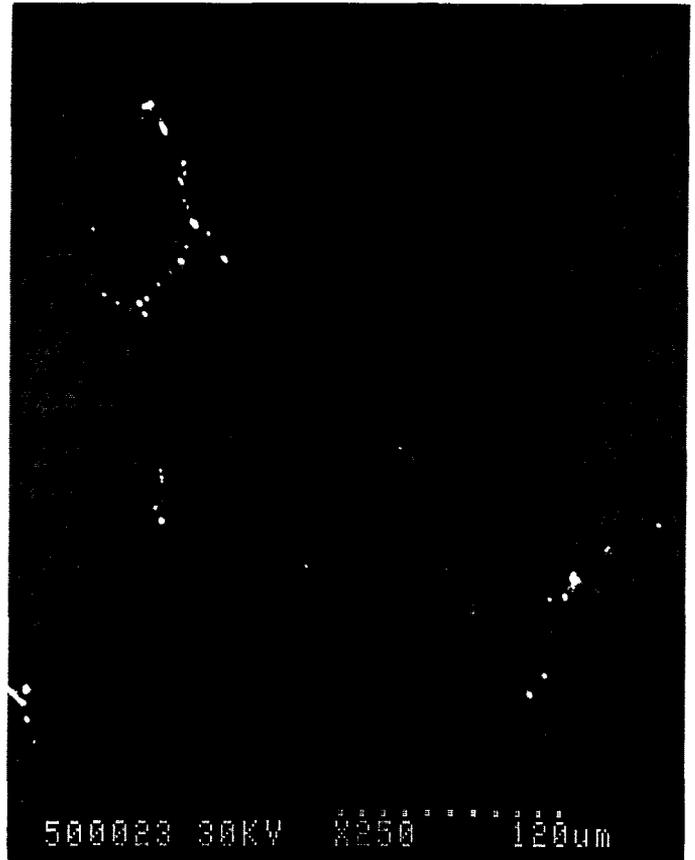


× 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.B] : Taille des grains de zinc électrolytique massif, encapsulé sous vide, refroidit normalement. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*



A coeur et Au bord (x 120)



(x 2000)

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.A] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif, encapsulé sous vide et refroidi lentement à l'air

B] REFROIDISSEMENT NORMAL DU ZINC ELECTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE

(Photographie [II.3.2.2.a.B])

Les nodules blancs sont plus petits. Leur taille atteint **0,5 à 4 μm** . Les nodules semblent être alignés et former des filets discontinus aux joints de grains. Par ailleurs, on n'observe pas de différences notables entre le coeur et le bord.

La taille des grains est ici de **1 à 2 mm**. La forme des grains est homogène et équiaxe (Photographie [II.3.2.2.a.B*]).



X 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.C] : Taille des grains de zinc électrolytique massif, encapsulé sous vide, refroidit rapidement. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*



(A) A coeur

(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.B] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif, encapsulé sous vide et refroidi normalement à l'air ambiant

C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC ELECTROLYTIQUE, ENCAPSULE SOUS VIDE

(Photographie [II.3.2.2.a.C])

Le bord extérieur et le coeur de l'échantillon sont similaires en aspect. On distingue de tout petits nodules blancs. Leur taille n'excède pas **2 μm** . La quantité de Pb étant très faible dans ce genre de zinc, on le retrouve de manière aléatoire dans l'ensemble de la masse.

La taille des grains est également très petite. En effet, leur dimension n'excède pas **0,5 à 1 mm**. Leur forme est homogène et équiaxe (Photographie [II.3.2.2.a.C*]).



*PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.a.C] :
Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc électrolytique massif,
encapsulé sous vide et refroidi rapidement par trempe à l'eau*

II-3-2-2-b. Zinc affiné sous vide

Les vitesses de refroidissement ont une influence sur la forme et la taille des grains, sur la position des nodules présents dans le zinc affiné, tout comme précédemment. Toutefois, le fait de travailler sous vide, donc en l'absence d'air (ou d'oxygène), fait apparaître quelques différences par rapport aux résultats de refroidissement à l'air libre.
Commentaires :

A] REFROIDISSEMENT LENT DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE

(Photographie [II.3.2.2.b.A])

Le Pb et le Sn solidifient en dernier lieu lors du refroidissement, du fait de leur température de solidification plus basse. Les nodules de Pb/Sn ont le temps de se former et de croître à loisir. En effet, la matrice de zinc alentour se refroidissant très lentement, le plomb et l'étain ont le temps de se solidifier au niveau des joints de grains sous forme

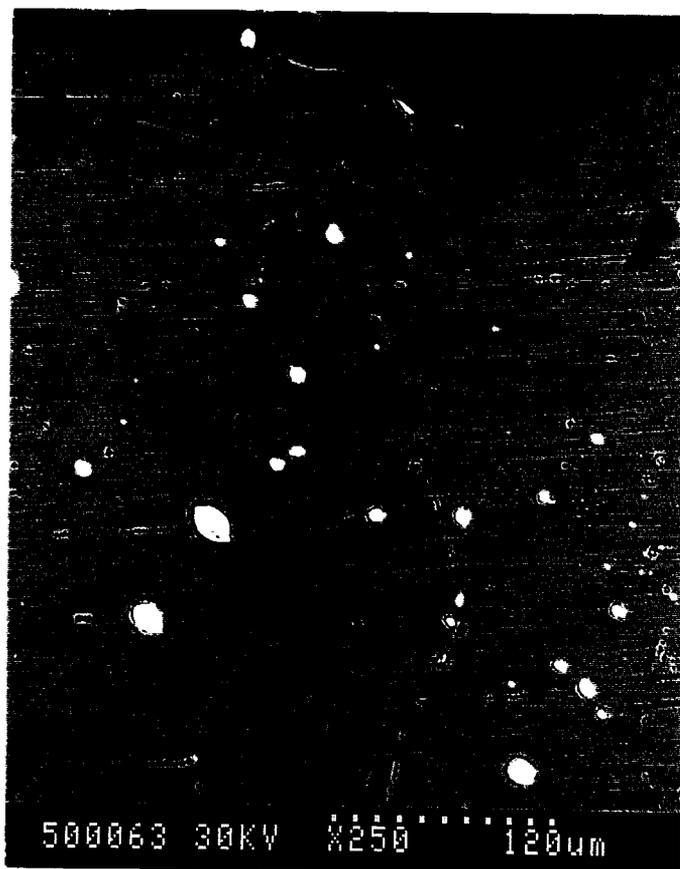


× 14,74

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.b.A] : Taille des grains de zinc affiné massif, encapsulé sous vide, refroidit lentement. Attaque chimique au Nital 1.% de la surface.*

de gros nodules *de 20 à 30 μm* . Tout autour de ces gros nodules blancs, on peut distinguer des filets noirâtres. Ces derniers correspondent à des phénomènes de micro-retassures. Le Pb et le Sn se solidifiant en dernier lieu dans une matrice de zinc déjà solide, le retrait lié à la différence de volume entre le liquide et le solide provoque une décohésion localisée entre la matrice et les nodules de Pb/Sn qui se solidifient. Il s'agit alors de *vide* entre la matrice et les nodules.

La taille des grains, après attaque au Nital 1%, varie de *3 à 7 mm*. Leur forme est homogène et équiaxe (Photographie [II.3.2.2.b.A*]).

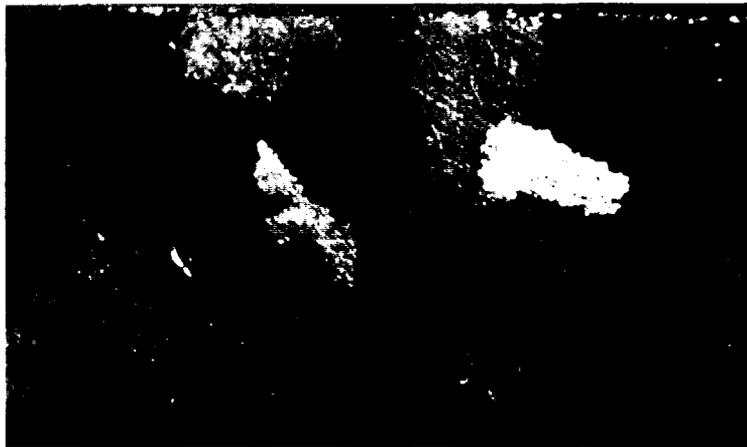


(A) *A coeur*

(B) *Au bord*

PHOTOGRAPHIE [II-3-2-2-b-A] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc affiné massif, encapsulé sous vide, refroidi lentement



X 14,74

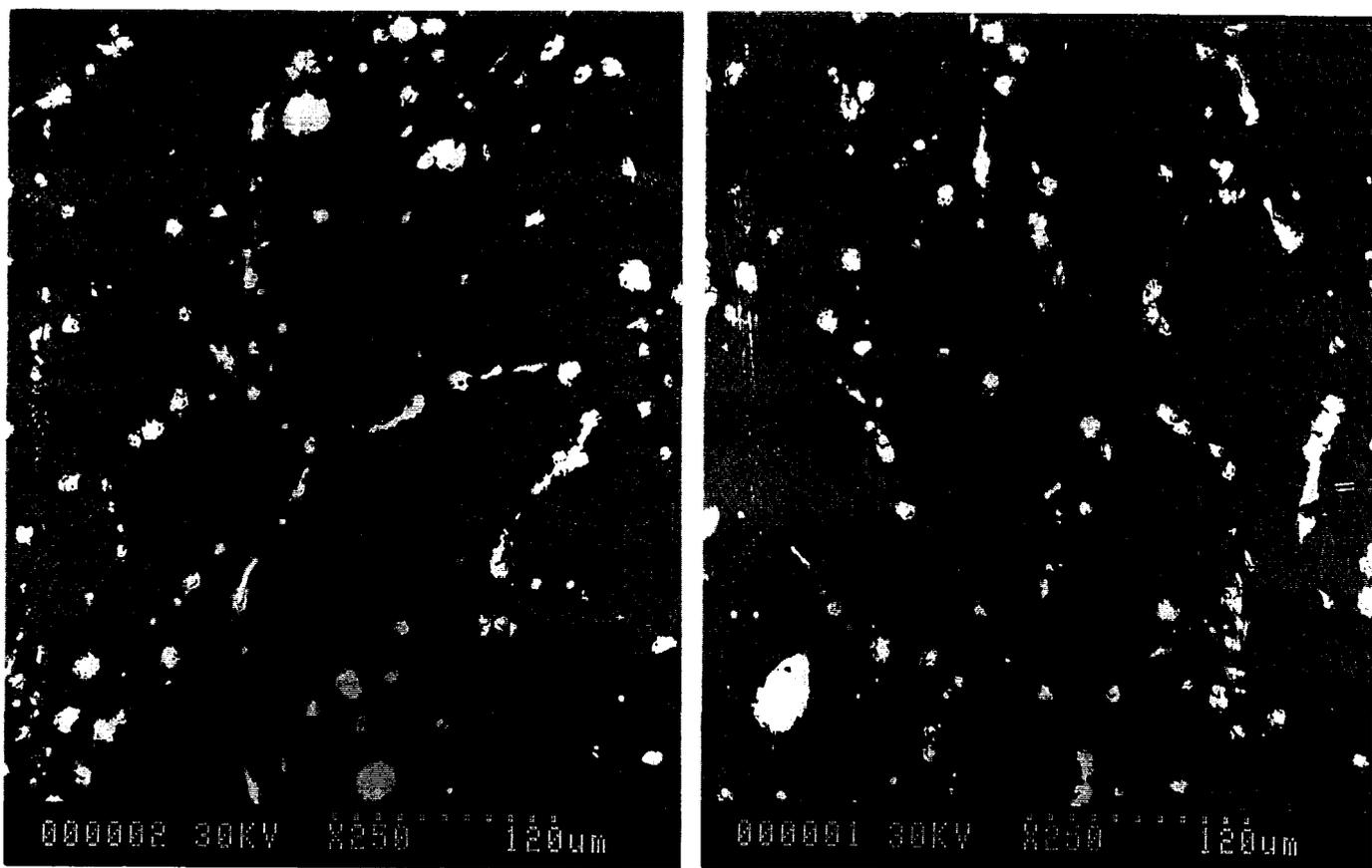
PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.b.B] : Taille des grains de zinc affiné massif, encapsulé sous vide, refroidit normalement. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

B] REFROIDISSEMENT NORMAL DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE

(Photographie [II.3.2.2.b.B])

Le phénomène de micro-retassures est toujours présent. Les nodules ont commencé à se former en filets continus au niveau des joints de grains. On l'observe très nettement à coeur. Le fait de travailler sous vide a favorisé l'élimination des gaz occlus dans le zinc, par la dépression créée à l'extérieure du matériau. C'est pourquoi, le rassemblement aux joints de grains est déjà plus prononcé que dans le cas d'un refroidissement normal à l'air libre. Il n'y a pas de différence entre le coeur du matériau et le bord. La taille des nodules est de **4 à 12 μm** .

La forme des grains est homogène. Ils sont équiaxes et leur taille varie de **2 à 4 mm** (Photographie [II.3.2.2.b.B*]).



(A) A coeur

(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.B] :
Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc affiné massif,
encapsulé sous vide, refroidi normalement (à l'air ambiant)



X 14,74

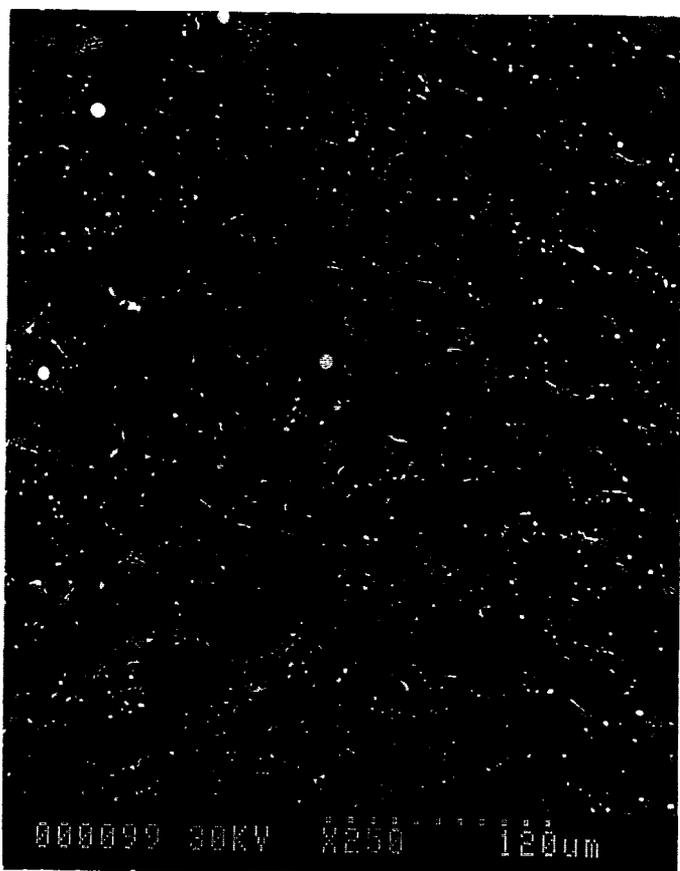
PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.b.C] : Taille des grains de zinc affiné massif, encapsulé sous vide, refroidit rapidement. Attaque chimique au Nital 1 % de la surface.*

C] REFROIDISSEMENT RAPIDE DU ZINC AFFINE, SOUS VIDE.

(Photographie [II.3.2.2.b.C])

Les nodules sont encore un peu plus petits (*0,5 à 5 μm en moyenne*) et plus nombreux. Quelques regroupements ont eu lieu sous forme de petits filets continus. Les rejets aux joints de grains sont très visibles et l'on distingue parfaitement le contour des grains. On retrouve également le phénomène de micro-retassures autour des nodules. A coeur, on observe quelques nodules de plus grosse taille (*8 μm*). Sinon, pas de différence entre le coeur et le bord du matériau : la disposition des nodules et des filets est assez homogène.

La taille des grains de la structure est faible : *de l'ordre de 1 à 2 μm* . Les grains n'ont pas eu le temps de grossir sous l'effet du refroidissement rapide. Leur forme est cependant homogène et équiaxe (Photographie [II.3.2.2.b.C*]).



(A) A coeur



(B) Au bord

PHOTOGRAPHIE [II.3.2.2.b.C] :

Observation au MEB, en électrons rétrodiffusés, de l'échantillon de zinc affiné massif, encapsulé sous vide, refroidi par trempé à l'eau

II.3.2.3. Conclusions des essais de refroidissement avec encapsulage sous vide

Ces essais avaient pour but de mettre en évidence la possible influence de l'oxygène de l'air sur la position des éléments résiduels, lors du refroidissement, dans le zinc massif. Les résultats sont concluants. On n'observe plus, dans aucun cas, de différence de comportement entre le coeur et le bord du matériau. Les nodules blancs, surtout observables dans le cas du zinc affiné refroidi lentement, ont une taille similaire dans les deux cas. Ceci semble donc nous conforter dans notre idée d'un *rôle de l'oxygène*.

Il s'agit là de l'influence sur un matériau massif. On peut se demander si, dans le cas d'une fine couche de zinc, comme en galvanisation continue, on n'a pas le même type de comportement ? Sachant que les éléments résiduels dans le zinc affiné, comme le plomb et l'étain sont principalement à l'origine des fleurs de galvanisation (voir bibliographie du Chapitre I), on peut également se demander quelle influence aurait l'absence d'air ou d'oxygène sur l'aspect du fleurage, en galvanisation continue ? Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce Chapitre II.

II.3.3. CONCLUSIONS SUR LES ESSAIS DE REFROIDISSEMENT

Le but de ces essais de refroidissement était d'observer le comportement des échantillons de zinc massif, électrolytique et affiné, et de les comparer en ce qui concerne le positionnement des éléments résiduels dans la masse et la taille des grains.

Le tableau [II.3.3.A] suivant reprend l'ensemble des résultats obtenus dans chacun des essais, avec la taille des nodules blancs, la différence entre coeur et bord et la taille des grains sur la surface de la coupe observée.

Pour le zinc électrolytique, les choses sont simples. Les nodules sont présents en faible quantité. Ils se répartissent de façon assez homogène dans la masse, quelque soit la vitesse de refroidissement appliquée et le type d'atmosphère (vide ou air). Pas de différence entre coeur et bord du matériau. On peut noter cependant qu'à vitesse de refroidissement lente, à l'air et sous vide, on retrouve tout de même les nodules en des zones préférentielles, sous forme de filets discontinus (joints de grains).

Que ce soit *à l'air ou sous vide*, on retrouve, à peu de chose près, la même taille de nodules par type de refroidissement. La vitesse de solidification empêche simplement le regroupement des nodules. Plus cette vitesse est élevée, plus les nodules sont petits et dispersés finement dans la masse.

Atmosphère	Type de zinc	Refroidissement	Taille des nodules		Longueur des filets continus	Taille des grains
			Coeur	Bord		
AIR	Electrolytique	Lent	< 10 µm		---	< 7 mm
		Normal	< 4 µm		---	< 2 mm
		Rapide	< 1 µm		---	< 1 mm
	Affiné	Lent	< 25 µm	< 80 µm	---	< 7 mm
		Normal	< 12 µm		< 40 µm	< 4 mm
		Rapide	< 2 µm		< 20 µm	< 1 mm
VIDE	Electrolytique	Lent	< 12 µm		---	< 7 mm
		Normal	< 4 µm		< 160 µm	< 2 mm
		Rapide	< 2 µm		< 20 µm	< 1 mm
	Affiné	Lent	< 30 µm		< 20 µm	< 7 mm
		Normal	< 12 µm		< 30 µm	< 4 mm
		Rapide	< 5 µm		---	< 2 mm

TABLEAU [II.3.3.A] : Récapitulatif des résultats des essais de refroidissement d'échantillons de zinc massif, électrolytique et affiné, sous air et encapsulés sous vide .

Pour le zinc affiné, les taux d'éléments résiduels sont élevés, en particulier le plomb et l'étain. Ils sont, de plus, très peu solubles dans le zinc. Ce sont eux qui se solidifient en dernier lors d'un refroidissement, du fait de leurs températures de solidification plus basses. On les retrouve donc dans les zones de dernière solidification, c'est à dire les joints de grains.

- *A l'air*, le refroidissement lent, assimilable à un état de quasi équilibre, a mis en évidence un phénomène de regroupement important de nodules (supposés de Pb/Sn) sur le bord du matériau en contact avec l'air. Cette observation n'a pas été faite aussi nettement dans les deux autres cas de refroidissement (normal et rapide).
- En revanche, *sous vide*, les choses sont apparues différemment. **Le coeur et le bord** du matériau se sont **comportés de façon identique** : pas de nodules regroupés préférentiellement sur le bord. Quelque soit le type de refroidissement, aucune différence d'aspect entre bord et coeur.

- Si l'on compare maintenant les résultats entre eux, on se rend compte d'un plus grand nombre de filets continus ou discontinus de nodules blancs, dans les cas sous vide, aux joints de grains. De même, on observe davantage de micro retassures sous vide. Ces deux points sont beaucoup moins observables dans les cas à l'air.

Suite à toutes ces observations, nous avons voulu en savoir davantage sur la nature exacte de ces fameux nodules blancs. Nous nous sommes d'abord appuyé, du point de vue théorique, sur les diagrammes binaires Pb-Sn, Pb-Zn et Zn-Sn, et sur le diagramme ternaire Pb-Sn-Zn pour comprendre le ou les chemins de solidification suivis par le zinc affiné, en particulier. Puis, nous avons réalisé des analyses EDS sur les plus gros nodules observés afin de recouper la théorie avec nos résultats expérimentaux.

II.3.4. INTERPRETATION DES RESULTATS PAR LE DIAGRAMME TERNAIRE Pb-Sn-Zn

II.3.4.1. Propriétés des éléments constitutifs Zn, Pb et Sn.

Nous nous efforçons ici de décrire brièvement les éléments Zn, Pb et Sn qui vont nous intéresser pour la compréhension des phénomènes précédemment observés.

A] LE ZINC

Numéro atomique	
30	Symbole de l'élément Nom de l'élément Masse atomique
Zn	
Zinc 65,39	
2-8-18-2	
Configuration électronique	

Le zinc est l'élément principal constitutif des bains de galvanisation. Sa température de fusion est de 419,5°C. Sa densité est de 7,133 g/cm³. Sa structure cristalline est hexagonale.

B] LE PLOMB

Le plomb présente la densité la plus élevée des trois éléments : 11,34 g/cm³. Sa température de fusion est de 327,43 °C. Sa structure est cubique à faces centrées.

Numéro atomique	
82	Symbole de l'élément Nom de l'élément Masse atomique
Pb	
Plomb 207,2	
2-8-18-32-18-4	
Configuration électronique	

C] L'ETAIN

Numéro atomique	
50	Symbole de l'élément Nom de l'élément Masse atomique
Sn	
Étain 118,710	
2-8-18-18-4	
Configuration électronique	

L'étain est l'élément présentant la plus basse température de fusion : 231,9 °C. Sa densité est assez proche de celle du zinc, avec une valeur de 7,29 g/cm³. Sa structure est tétraédrique.

II.3.4.2. Descriptif des diagrammes binaires

Nous vous présentons les trois diagrammes binaires, Zn-Pb, Zn-Sn et Pb-Sn, à l'origine de la construction du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn. Nous allons les décrire brièvement en ce qui concerne leur spécificité et leurs points caractéristiques.

A) DIAGRAMME BINAIRE Pb-Zn [II.3.4.2.A]

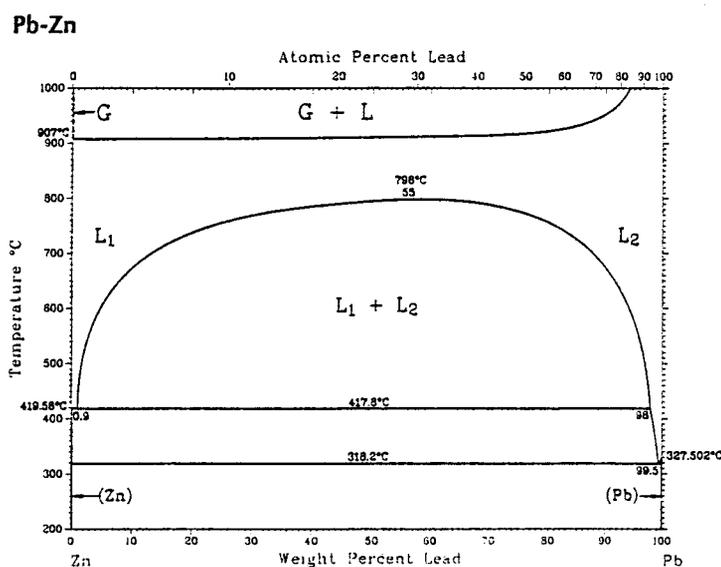


DIAGRAMME BINAIRE [II.3.4.2.A] : Pb-Zn, selon HANSEN [ASM]

Le Zn est pratiquement non soluble dans le Pb. De même, le Pb est non soluble dans le Zn pur et, par ailleurs, très peu dans le zinc faiblement allié (0,018 % en masse). Le diagramme binaire présente la particularité d'une démixtion entre les deux liquides à 798°C. Il existe également deux points eutectiques binaires :

- un point noté **E1 à 0,9 % massique de Pb**, à la température de **417,8 °C**.
- un point noté **E2 à 99,5 % massique de Pb**, à la température de **318, 2 °C**.

B) DIAGRAMME BINAIRE Pb-Sn [II.3.4.2.B]

On a une certaine miscibilité du plomb et de l'étain : Pb accepte jusqu'à 18,3 % massique de Sn et β Sn accepte jusqu'à 2,2 % massique de Pb. On a présence d'un point eutectique binaire noté **E3 à 61,9 % massique de Sn, à 183 °C**.

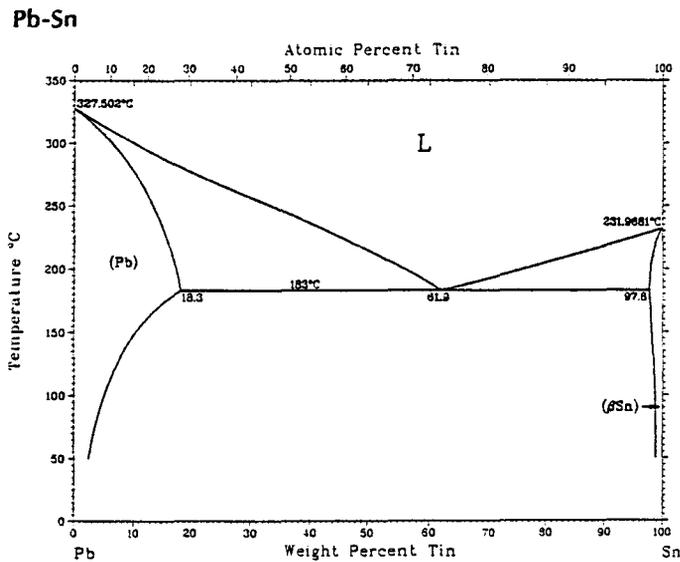


DIAGRAMME BINAIRE [II.3.4.2.B] : Pb-Sn, selon KARAKAYA et THOMPSON (1988) [ASM]

C] DIAGRAMME BINAIRE Sn-Zn [II.3.4.2.C]

Tout comme pour Pb-Zn, les miscibilités de Sn dans Zn et de Zn dans βSn, sont pratiquement nulles. Il existe un point eutectique binaire que nous noterons **E4** à 91,2% massique de Sn, à la température de 198,5 °C.

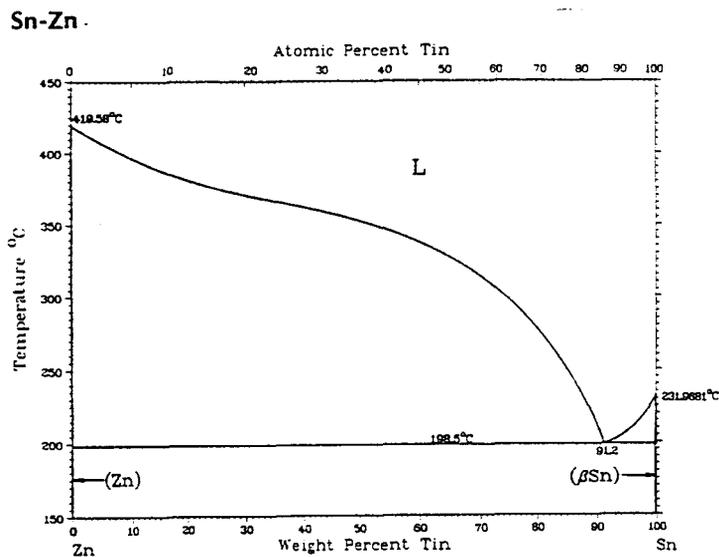


DIAGRAMME BINAIRE [II.3.4.2.C] : Sn-Zn, selon MOSER, DUTKIEWICZ, GASIOR et SALAWA (1985) [ASM]

II.3.4.3. Diagrammes ternaire Pb-Sn-Zn [ASM]

Ce diagramme n'existe que sous deux formes :

- une projection du liquidus d'après LINDER (1951) : Diagramme [II.3.4.3.A],
- et une coupe isotherme à 532 °C selon PTAK et MOSER (1967) : Diagramme [II.3.4.3.B].

Ces deux diagrammes sont incomplets quant à la définition des phases en équilibre au centre du diagramme, si elles existent. Par ailleurs, les points eutectiques binaires et le point eutectique ternaire ne figurent pas sur ces diagrammes.

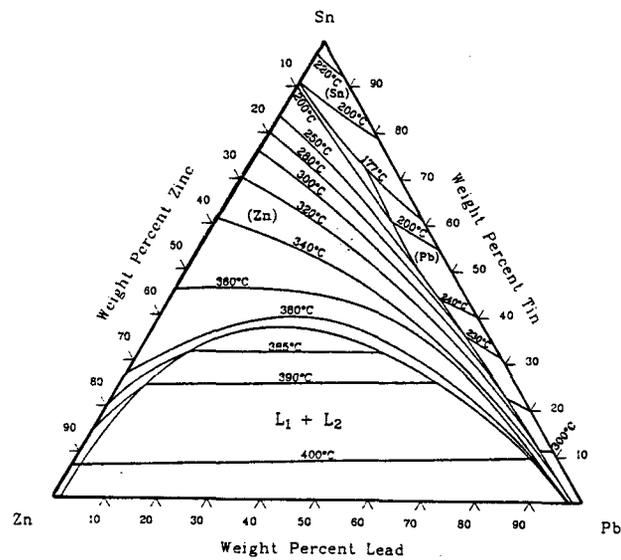


DIAGRAMME [II.3.4.3.A] : TERNAIRE Pb-Sn-Zn, Projection du liquidus, selon LINDER (1951) [ASM]

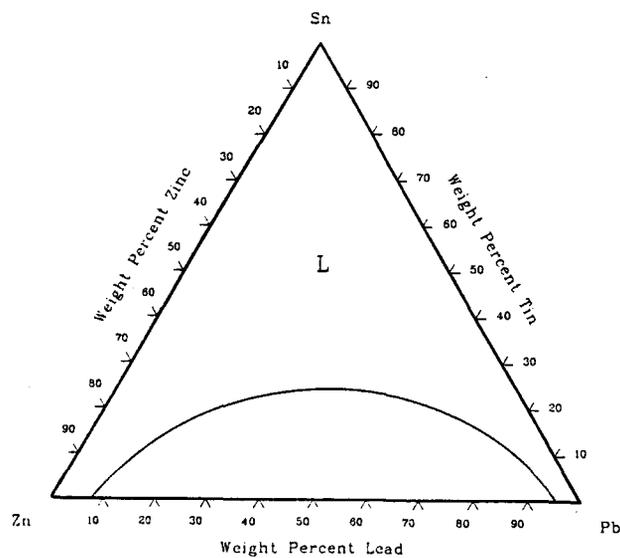


DIAGRAMME [II.3.4.3.B] : TERNAIRE Pb-Sn-Zn, coupe isotherme à 532 °C, selon PTAK et MOSER (1967) [ASM]

II.3.4.4. Reconstruction du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn à partir des trois diagrammes binaires.

En nous appuyant sur les travaux actuels des Professeurs J.C. TISSIER et J.Y. DAUPHIN de l'Ecole Centrale de Lille, nous avons reconstitué le diagramme ternaire Pb-Sn-Zn, à partir des trois diagrammes binaires précédents. Ceci nous a conduit à positionner les *quatre points eutectiques binaires E1, E2, E3 et E4* précédents et le point de dernière solidification des trois constituants, *le point eutectique ternaire T*.

Nous avons tout d'abord tracé les trois diagrammes binaires de manière particulière. Chacun d'entre eux est représenté de façon à constituer un *pan vertical* placé sur la base d'un triangle équilatéral. Le schéma se présente donc en perspective trois dimensions. Pour bien clarifier les choses, nous avons éclaté la représentation complète du diagramme ternaire en 3D sous forme de trois perspectives planes. Ainsi, a-t-on :

- la courbe [II.3.4.4.A] qui représente le diagramme Zn-Pb,
- la courbe [II.3.4.4.B] qui reprend le diagramme Pb-Sn,
- la courbe [II.3.4.4.C] qui restitue le diagramme Zn-Sn.

Si l'on rassemble sur une même courbe [II.3.4.4.D] les trois précédentes, on obtient le diagramme ternaire Pb-Sn-Zn en trois dimensions.

A haute température, nous avons trois nappes caractéristiques du liquidus :

- la nappe (A), correspondant à l'équilibre :
Liquide + Dendrites de solution solide Zn,
- la nappe (B), relative à l'équilibre :
Liquide + Dendrites de solution solide α riche en Pb,
- la nappe (C), correspondant à l'équilibre :
Liquide + Dendrites de solution solide β riche en Sn,

Les intersections de ces nappes, prises deux à deux, donnent naissance à ce que l'on appelle "*les vallées eutectiques*". On obtient donc trois vallées eutectiques. *Elles convergent vers le point eutectique ternaire T*, lors de la solidification d'un liquide.

Pour faire apparaître sur cette courbe 3D les nappes liquidus, nous avons retracé, en nous inspirant du diagramme de LINDER (projection du liquidus) [II.3.4.3.A], les courbes de niveaux isothermes. Ceci nous a permis de mettre en évidence les courbures réelles des nappes, les zones d'intersection des ces nappes (vallées eutectiques), et de bien observer la convergence vers le point eutectique ternaire T.

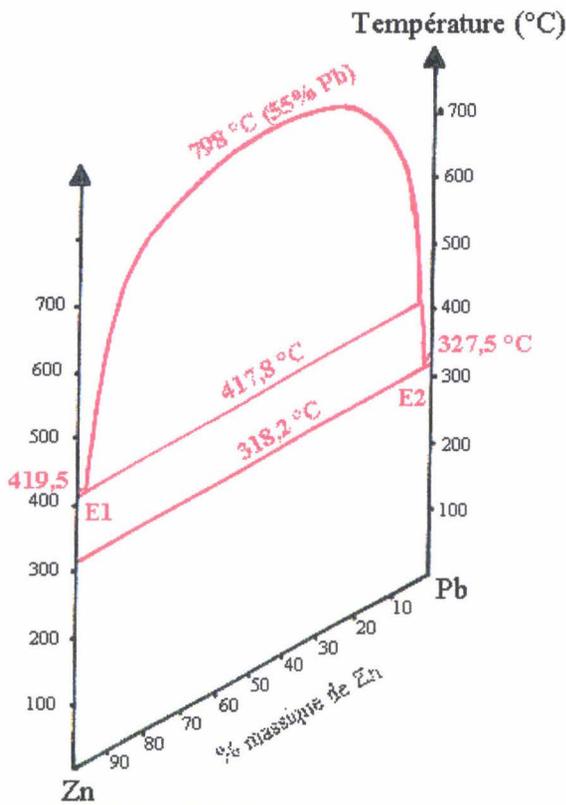
A partir de cette représentation en trois dimensions, il a alors été possible de tracer, par projection sur une coupe isotherme à 460 °C, les points manquants des diagrammes précédents, à savoir :

- les **points eutectiques binaires** : E1, E2, E3, E4
- et, bien sûr, le **point eutectique ternaire** : T.

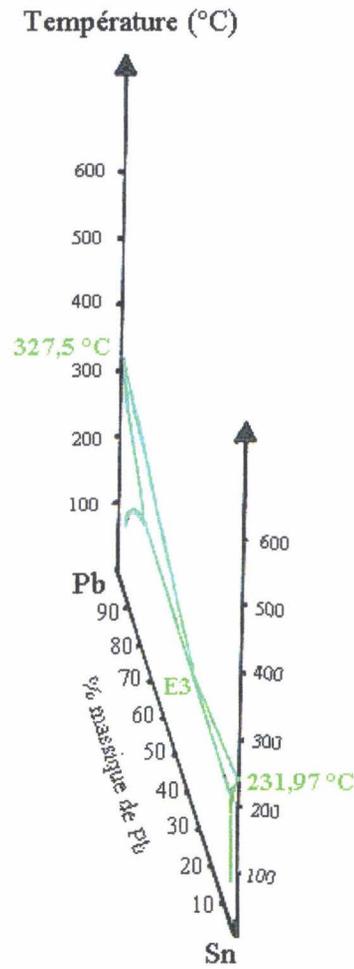
Le diagramme [II.3.5.4.E] représente cette projection. Le choix d'une coupe isotherme à 460 °C se justifie par le fait qu'il s'agit de la température d'un bain de zinc employée habituellement pour la galvanisation en continu.

A partir de ce nouveau diagramme ternaire, plus complet, nous pouvons maintenant expliquer les phénomènes de refroidissement observés lors de nos essais.

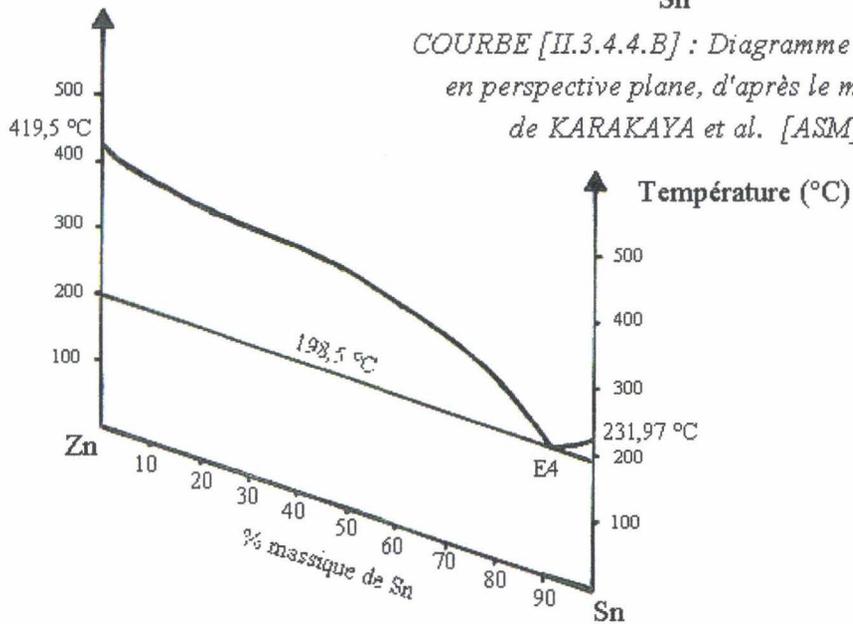
Si l'on considère que le **refroidissement lent**, employé lors de nos essais, se rapproche des **conditions d'équilibre du diagramme ternaire**, il nous est plus facile de caractériser le refroidissement d'un liquide, de composition précise, et d'en déduire la nature des phases présentes.



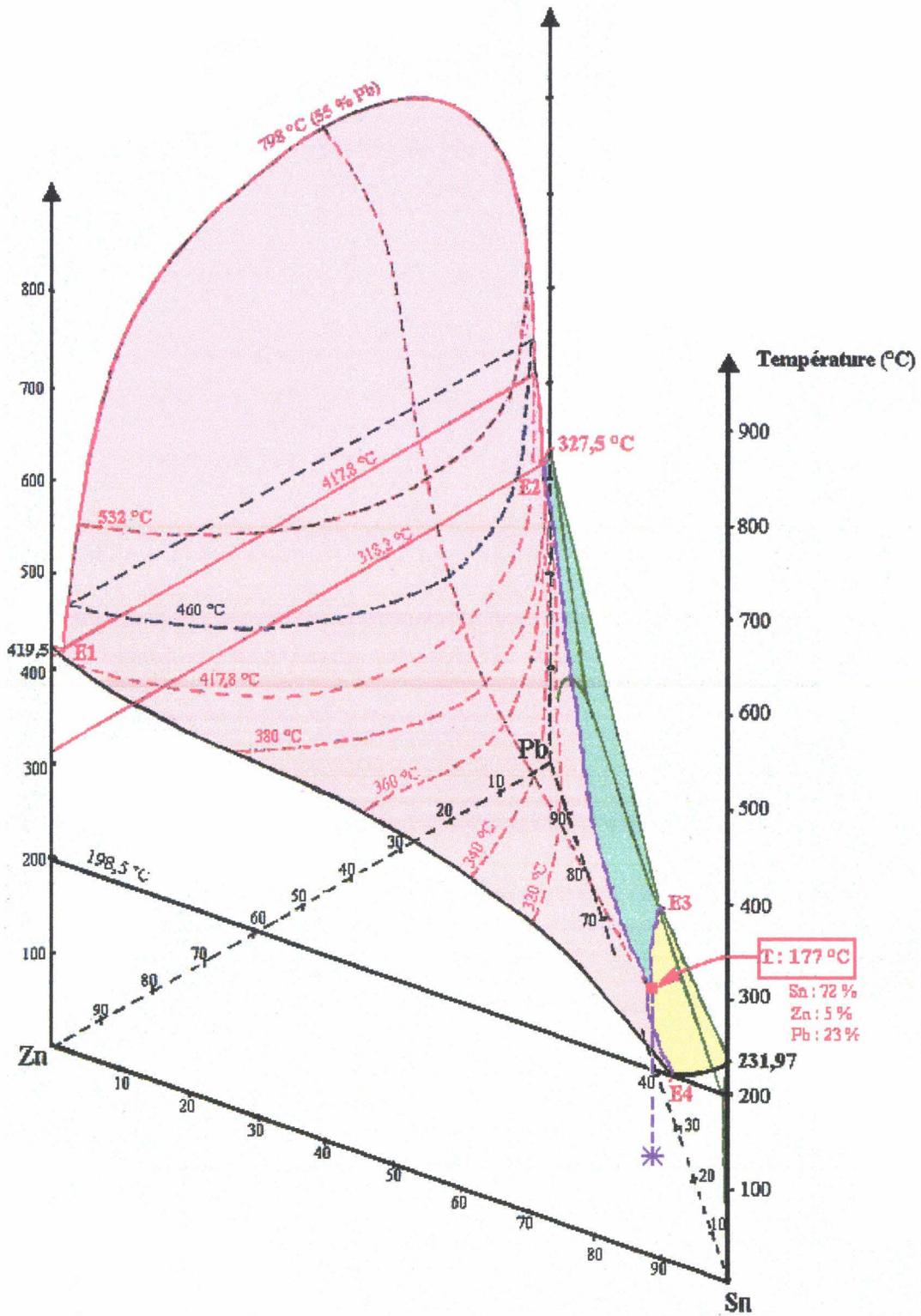
COURBE [II.3.4.4.A] : Diagramme Zn-Pb en perspective plane, d'après le modèle de HANSEN [ASM]



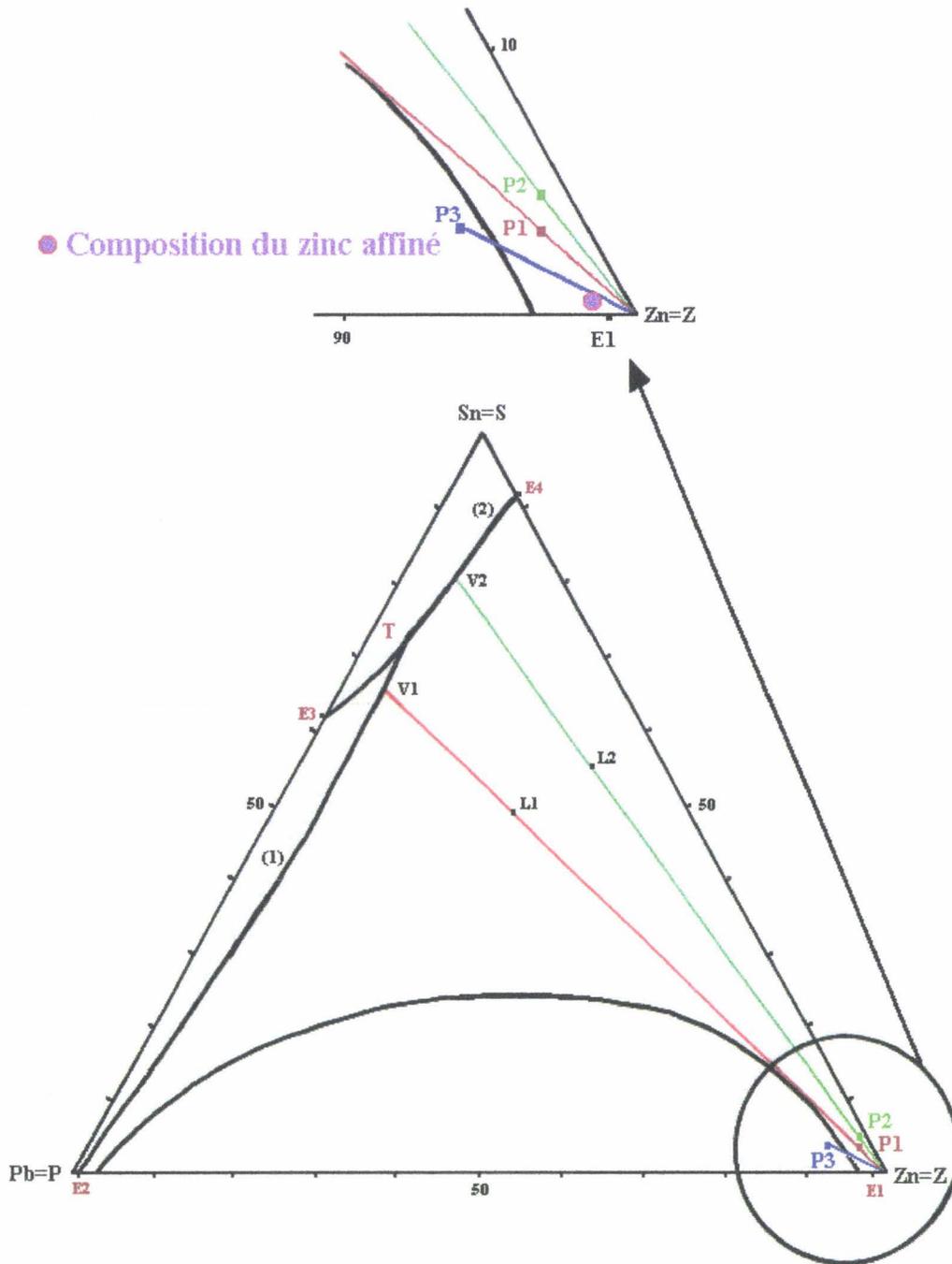
COURBE [II.3.4.4.B] : Diagramme Pb-Sn en perspective plane, d'après le modèle de KARAKAYA et al. [ASM]



COURBE [II.3.4.4.C] : Diagramme Zn-Sn en perspective plane, d'après le modèle



COURBE [II.3.4.4.D] : Diagramme ternaire Pb-Sn-Zn reconstitué en perspective 3D



COURBE [II.3.4.4.E] : Projection du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn sur une coupe isotherme à 460 °C (projection à partir de la reconstitution en perspective 3D)

II.3.4.5. Refroidissement du zinc affiné

Nous rappelons que la composition massique du zinc affiné utilisé pour nos essais est la suivante :

$$\text{Pb} = 1,3 \quad \text{Sn} = 0,45 \quad \text{Zn} = 98,25 \quad \%$$

Nous pouvons placer ce point caractéristique sur la projection du diagramme ternaire [II.3.4.4.E]. Comme on peut le constater, ce point se situe dans la zone très riche en zinc. Il est également très proche de la zone de démixtion entre Zn et Pb. Dès lors, on peut remarquer que la moindre fluctuation de composition, liée à une mauvaise maîtrise de l'élaboration, peut entraîner trois types de comportements bien distincts au refroidissement. Nous allons maintenant détailler ces trois refroidissements caractéristiques.

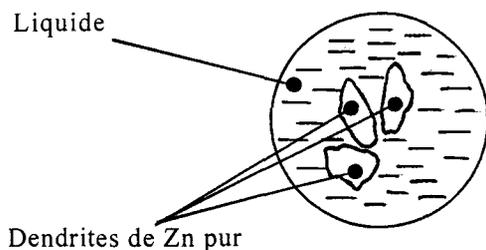
A] REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P1

Le liquide de composition P1 est en équilibre avec le zinc pur, représenté par le point Z sur le coin du diagramme. La solidification du liquide s'effectue donc le long de cette droite (ZP1). Elle vient "*percer*" le liquidus en un point noté L1.

A cet endroit précis du diagramme, on a :

- la quantité de zinc pur donnée par le rapport $\frac{P1L1}{ZL1}$,
- la quantité de liquide donnée par le rapport $\frac{ZP1}{ZL1}$.

Le liquide continu de se solidifier en formant des cristaux de zinc pur, en suivant cette droite. La proportion de zinc évolue donc en sens inverse de celle du liquide (règle des segments inverses précédente). C'est à dire que la phase liquide, en se solidifiant, donne du zinc pur.



La structure est donc constituée de zinc pur et de liquide, que l'on peut schématiser ainsi.

On atteint ensuite la vallée eutectique (1) au point V1. A partir de ce point, on a apparition d'une seconde phase : **la phase α** . La courbe de refroidissement change alors de courbure. La solidification du liquide se fait par apparition de dendrites de solution solide α . Tout comme précédemment, les proportions de solution solide α et de liquide restant sont données par la règle des segments inverses, à savoir :

- quantité de $\alpha = \frac{V1T}{E2T}$,
- quantité de liquide = $\frac{E2V1}{E2T}$,
- et la quantité précédemment formée de Zn pur = $\frac{P1V1}{AV1}$.

Remarque :

L'intersection des nappes (A) et (B) donne naissance à la vallée eutectique notée (1). La solidification d'un liquide dont la composition est située sur cette vallée donne lieu à l'apparition des deux phases solides : **Zn pur et α riche en Pb**.

La variance, dans ce cas, est donnée par :

$$V = n + 1 - \varphi = 3 + 1 - 3 = 1$$

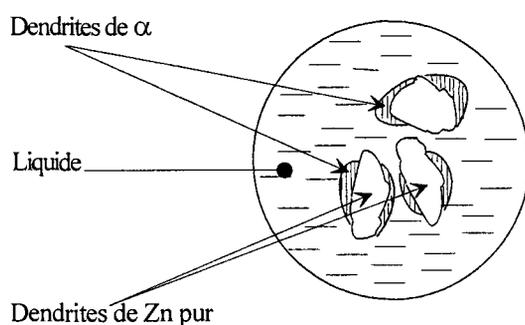
avec : V : la variance,

n : le nombre d'éléments = 3 : Zn, Pb, Sn

φ : le nombre de phases = 3 : Liquide, Zn pur et α .

$V=1 \Rightarrow$ Le système est monovariant

Conséquence : une diminution de température entraîne une variation de composition. Lors du refroidissement, en cours de solidification, le liquide a une composition qui évolue le long de la vallée eutectique (1).



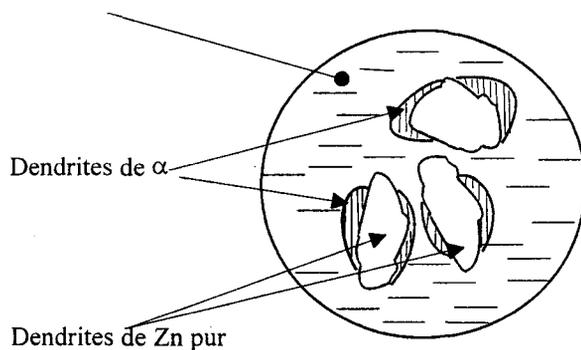
L'alliage pourrait être représenté, à un instant donné du processus de solidification le long de cette droite (E2T), de la façon suivante.

Le liquide continue alors de se solidifier en donnant du α , jusqu'au point eutectique ternaire T. En ce point précis, nous avons l'intersection des trois vallées eutectiques. La quantité de **liquide eutectique ternaire restante va se solidifier en donnant trois phases eutectiques** :

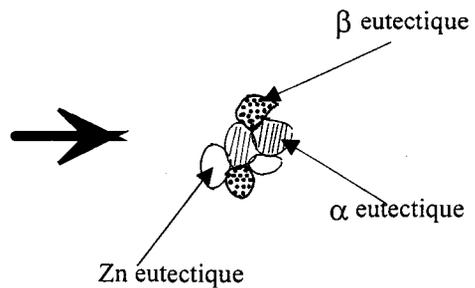
- du Zn eutectique,
- du α eutectique,
- et du β eutectique.

A nouveau, on peut représenter la structure obtenue juste avant et juste après le point T.

Liquide eutectique ternaire juste avant le point T



Solidification du liquide eutectique ternaire en trois phases eutectiques, juste après T:



La solidification du liquide, de composition représentée par le point P1, se termine donc à 177 °C, sous le point T. Les phases présentes sont alors :

- de dendrites de Zn pur,
- de dendrites de α riche en Pb,
- reliées entre elles par :
 - des dendrites de Zn eutectique,
 - des dendrites de α eutectique,
 - et des dendrites de β eutectique.

B] REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P2

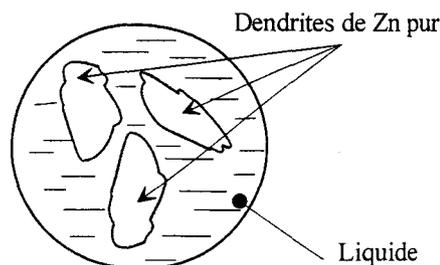
Le point P2 est caractérisé, par rapport au point P1, par une quantité de plomb inférieure. Ce qui fait que le point P2 se trouve plus proche de la ligne caractéristique du

binaire Zn-Sn sur le diagramme ternaire. Dans ces conditions, le refroidissement du liquide *ne va pas suivre le même chemin* que pour la composition P1.

La solidification commence en traversant la nappe liquidus (C), en un point noté L2. Le liquide de composition P2 se met alors en équilibre avec le Zn pur. Les proportions des différentes phases sont données par :

- proportion de liquide = $\frac{AP2}{AL2}$,
- proportion de Zn pur = $\frac{P2L2}{AL2}$.

Au point L2, on a donc des cristaux de zinc pur qui se solidifient et du liquide (schéma ci-contre).



On évolue alors vers le point V2, intersection entre la droite (AP2) et la vallée eutectique notée (2). Juste avant le point V2, on a un équilibre Zn pur-Liquide. Au point V2, le liquide se met en équilibre avec la phase β riche en Sn. Les proportions des phases sont alors les suivantes :

- Zn pur : proportion = $\frac{P2V2}{AV2}$,
- β : proportion = $\frac{V2T}{E4T}$,
- liquide restant : proportion = $\frac{E4V2}{E4T}$.

Le système en V2 devient monovariant :

$$V = n + 1 - \varphi = 3 + 1 - 3 = 1$$

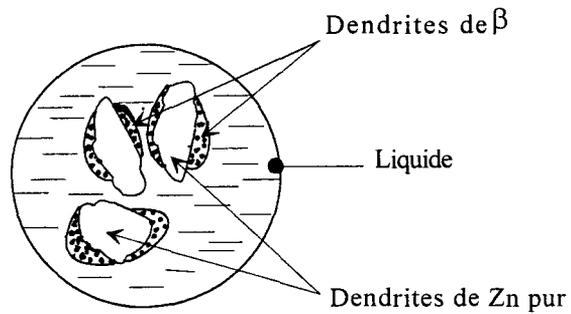
avec : V : la variance,

n : le nombre d'éléments = 3 : Zn, Pb, Sn

φ : le nombre de phases = 3 : Zn, liquide, β .

Comme précédemment, l'abaissement de température provoque une variation de composition. On suit alors la vallée eutectique (2) jusqu'au point T de dernière solidification.

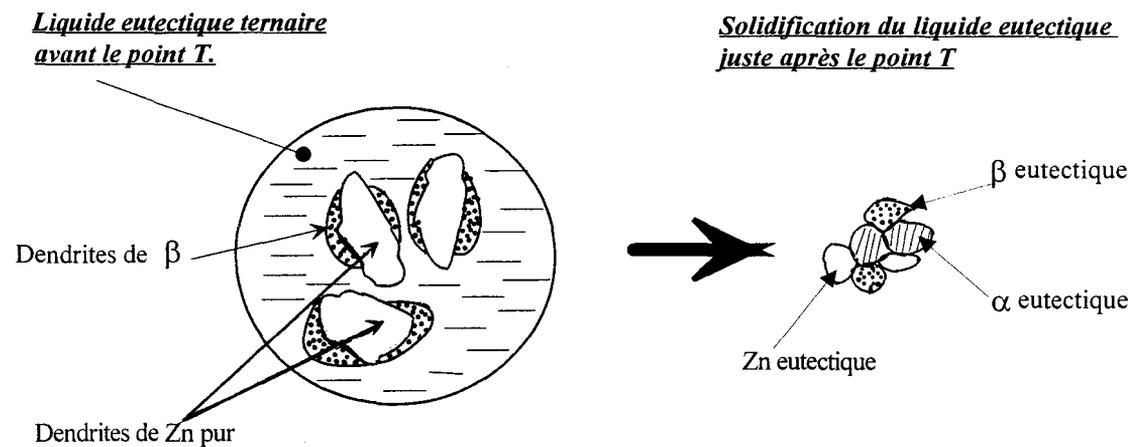
La représentation des phases en présence devient celle-ci, entre les points V2 et T.



Au point T, le liquide eutectique restant se solidifie en trois phases eutectiques :

- du Zn eutectique,
- du α eutectique,
- et du β eutectique.

Le schéma suivant reprend à nouveau la transformation du liquide eutectique en trois phases eutectiques, lors de la solidification finale.



Après solidification totale du liquide repéré par le point P2, sous les 177 °C du point eutectique ternaire T, nous avons donc une structure constituée de :

- dendrites de Zn pur,
- dendrites de β riche en Sn,
- reliées entre elles par :
 - des dendrites de Zn eutectique,
 - des dendrites de α eutectique,
 - et des dendrites de β eutectique.

C] REFROIDISSEMENT A PARTIR D'UNE COMPOSITION REPRESENTEE PAR LE POINT P3

Le point P3 représente une composition plus riche en Pb que les précédentes. Ce qui fait que cette composition se retrouve dans la zone de démixtion entre Zn et Pb. Ainsi, lors d'un refroidissement à partir de cette composition P3, on perce la nappe du liquidus dans cette fameuse zone de démixtion. On a alors deux liquides, non miscibles, qui se séparent et cohabitent.

- le premier liquide est riche en phase α Pb. Il est dense et sédimente donc dans le fond de la cuve à zinc,
- le second, est riche en Zn. Moins dense que le premier, il surnage.

On a deux solidifications différentes qui s'opèrent en même temps, sur deux liquides de nature distincte. La structure de solidification qui va en découler sera alors très hétérogène. En effet, on a coexistence entre deux "sous-types de structures" qui provoquent bien souvent des pertes de performance des propriétés du matériau, en particulier les propriétés mécaniques.

Les deux liquides ainsi séparés se solidifient suivant deux refroidissement indépendants et mènent donc à deux structures différentes qui cohabiteront par "*liaison*" après la solidification finale, au point eutectique ternaire T, du liquide restant.

II.3.4.6 Conclusions sur les diagrammes

Nous venons de voir la manière d'interpréter le refroidissement d'un zinc massif. Cette étude "*théorique*" du diagramme ternaire Pb-Sn-Zn nous montre à quel point l'emploi d'un zinc de qualité affiné est délicat. La moindre fluctuation de composition ou le manque de maîtrise de la production lors de l'élaboration de ce zinc affiné peut entraîner un *comportement critique lors de sa solidification*. On tombe très rapidement dans la *zone de démixtion* si gênante. Les propriétés, surtout mécaniques, sont alors amoindries du fait de la présence de deux structures à solidification distinctes dans le même matériau.

Lorsque l'on ne se retrouve pas dans cette zone critique de démixtion, la maîtrise de la structure n'est pas pour autant aisée. On peut également avoir deux types de solidifications différentes pour des points de composition très proche. Cependant, dans ce cas, la structure et les propriétés sont homogènes.

Il est donc très difficile de prévoir, pour une application donnée, la nature de la structure que l'on obtiendra en fonction de la composition du zinc affiné employé. La dérive de composition peut rapidement intervenir et fausser les propriétés escomptées.

II.3.5. ANALYSE E.D.S. DES NODULES BLANCS OBSERVES

Les nodules blancs, qui apparaissent sur chacune des photographies prises au MEB, ont été analysés par système EDS, pour les plus gros d'entre eux (en particulier dans le cas du zinc affiné en refroidissement lent à l'air libre).

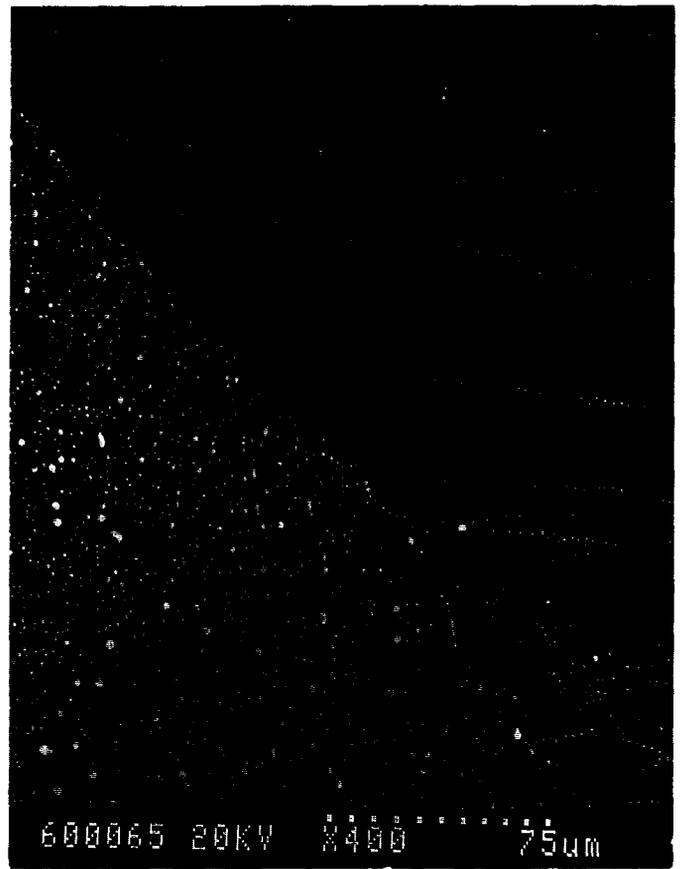
La photographie [II.3.5.A] montre l'observation faite, à fort grossissement, en électrons rétrodiffusés, sur ces nodules blancs.

Les deux graphes [II.3.5.B] et [II.3.5.C] sont les courbes d'analyse EDS réalisées par pointés dans les zones 1 et 2 de la photographie précédente [II.3.5.A].

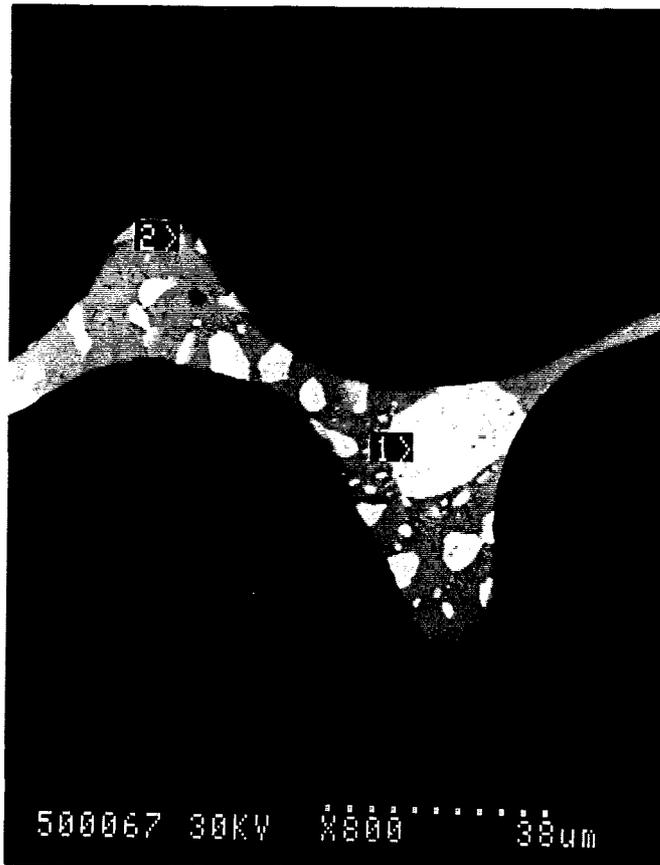
L'analyse nous confirme la présence de l'étain, du plomb et bien sûr du zinc, dans les nodules observés, comme nous l'avions supposé précédemment grâce au diagramme ternaire.

L'imbrication de l'étain et du plomb est assez complexe. Le taux de plomb dans ce type de zinc affiné est de 1,30 % massique contre 0,365 % massique pour l'étain. L'étain étant en plus faible proportion dans le zinc affiné, il existe peu de ces nodules triphasés. La plupart du temps, on n'observe que le plomb seul en présence de zinc.

Par ailleurs, la photographie [II.3.5.E] nous montre le positionnement des nodules de Pb/Sn entre et sur les fleurs de galvanisation (vue de dessus).



*PHOTOGRAPHIE [II.3.5.E] : Fleurs de galvanisation vues de dessus,
(d'après un échantillon galvanisé avec du zinc 100 % affiné)*



1> Les zones blanches sont constituées de plomb.

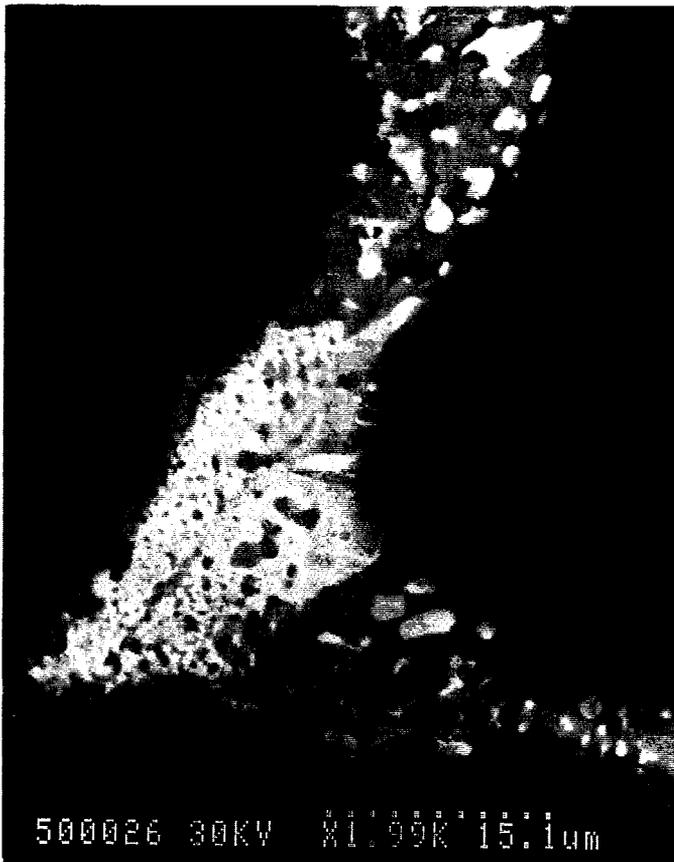
2> Les zones grisâtres sont de l'étain.

PHOTOGRAPHIE [II.3.5.A] : Analyse EDS d'un nodule blanc

En observant de près les nodules, on distingue nettement les différentes phases de solidification, précédemment définies. A très fort grossissement au MEB, sur les photographies [II.3.5.D], on retrouve ainsi :

- des zones **blanches**, qui correspondent à la solidification de dendrites de α Pb autour de Zn pur,
- et des zones **mixtes (mouchetées)**, qui représentent la structure de dernière solidification au point eutectique ternaire T :

Liquide restant \Rightarrow Zn eutectique, β Sn eutectique et α Pb eutectique.



PHOTOGRAPHIES [II.3.5.D] : Observation au MEB des nodules ternaire de Pb-Sn-Zn

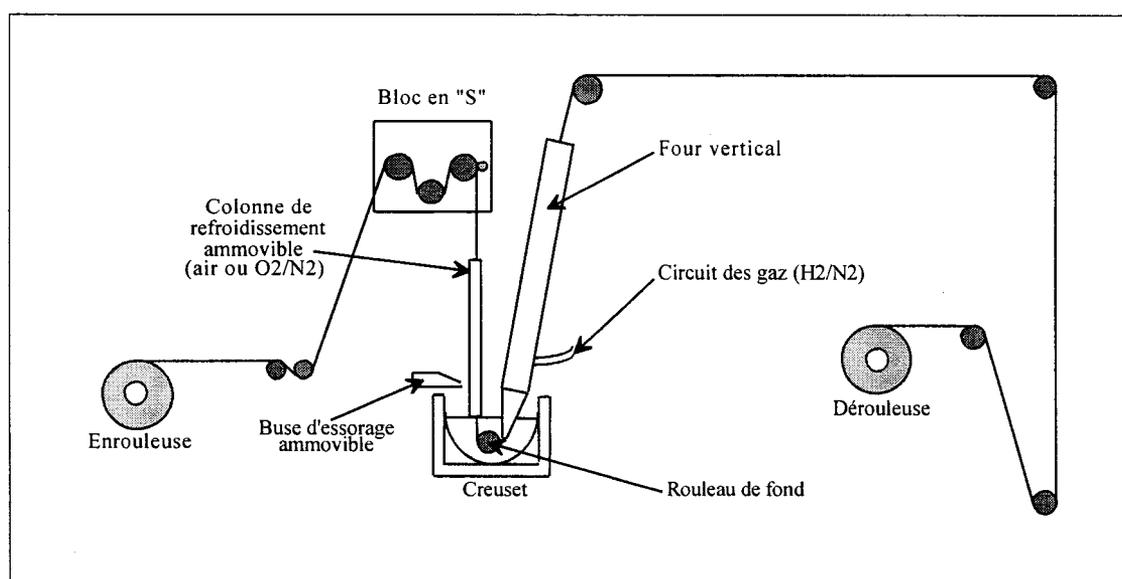
II.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA GALVANISATION EN CONTINUU : ESSAIS DYNAMIQUES

Les conditions expérimentales pour des essais de la galvanisation en continu sont primordiales. Elles sont la base même de la réussite du produit. Il est donc important d'en préciser les données.

II.4.1. OUTIL DE LA FFM : LA MINILIGNE

La FFM dispose d'un outil particulièrement utile et pratique pour la réalisation d'essais dynamiques de galvanisation en continu. Il s'agit d'une ligne prototype : "*la miniligne*". Cette ligne miniature permet de reproduire, à échelle réduite, des produits traditionnellement obtenus sur les lignes industrielles de la FFM. De par sa conception très modulable, ce prototype permet de réaliser diverses opérations telles que :

- le dégraissage et le recuit d'une bande d'acier écrouie par un four vertical à résistances,
- le refroidissement contrôlé de la température de la bande avant galvanisation
- la galvanisation en continu,
- l'essorage par une buse d'azote de l'une des faces de la bande,
- et/ou le refroidissement sous atmosphère contrôlée de la bande galvanisée, en sortie de cuve.



SYNOPTIQUE [II.4.1.A] : Représentation de la miniligne de la FFM

Le synoptique [II.4.1.A] précédent représente la miniligne. La vitesse de bande peut atteindre, en fonction des applications, 10 m/min. La largeur de la bande utilisée est de 22 mm et son épaisseur est de 0,40 mm. Elle est en acier GC écroui dont la composition typique est reprise dans le tableau [II.4.1.B].

Composition en ppm

<i>Acier GC</i>	C	Mn	S	P	Si	Cu	Al	Ni	Cr	N ₂	Sn	Ti	B
Mini.	35	180					10						
Maxi.	80	400	30	30	30	120	80	80	80	100	10	10	10

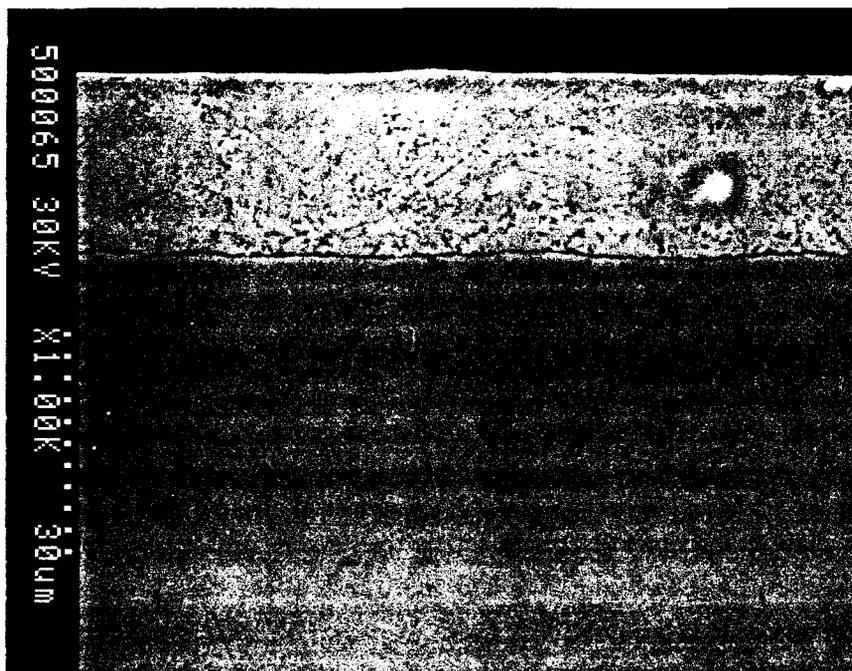
TABLEAU [II.4.1.B] : Composition d'un acier GC.

II.4.2. CYCLE THERMIQUE DE LA MINILIGNE ET VITESSE DE BANDE

Le choix du cycle thermique est dicté par plusieurs compromis :

- tout d'abord, les limites imposées par les *contraintes géométriques de disposition* de la miniligne,
- puis, la réalisation correcte du *dégraissage et du recuit de la bande écrouie en acier GC* ,
- ensuite, le *refroidissement suffisant de la bande* avant sa plongée dans le bain de zinc,
- et pour finir, le *temps de passage dans la cuve* limité à 5 secondes maximum.

Pour ce faire, à l'aide d'un thermocouple de type K (nickel/chrome) soudé à la bande, nous relevons le cycle thermique subi par cette bande durant les essais de galvanisation en continu. Notre objectif est d'atteindre la température de recuit (de recristallisation) de la bande et d'amener cette dernière à une température proche de 460 °C à l'entrée de la cuve à zinc. Ces conditions sont nécessaires à l'obtention d'une bonne galvanisation du produit. Pour parvenir à un tel résultat, nous devons faire des concessions du point de vue de la vitesse de ligne. En effet, la miniligne ne tournera qu'à 3,5 m/min, ce qui permet à la bande d'atteindre sa température de recuit (650-700 °C), avec une indexation du four de chauffe vertical à 825 °C. De même, cette vitesse permet un refroidissement suffisant de la bande d'acier (460-480 °C) avant sa plongée dans la cuve à zinc. Le temps de passage dans la cuve atteint également la limite fixée : 4 à 5 secondes. Ce qui



Revêtement de zinc

Intermétallique Fe_2Al_5

Substrat en acier GC

PHOTOGRAPHIE [II.4.2.C] : Coupe réalisée sur un échantillon galvanisé sur la miniligne avec du zinc électrolytique.

nous rapproche des conditions courantes des lignes de la FFM (mis à part la vitesse de défilement de la bande).

La courbe [II.4.2.A] représente le cycle thermique subi par la bande d'acier sur la miniligne avec du zinc de la ligne 2 de la FFM.

Les conditions optimales de réglage de la miniligne pour nos essais de galvanisation en continu sont donc les suivantes :

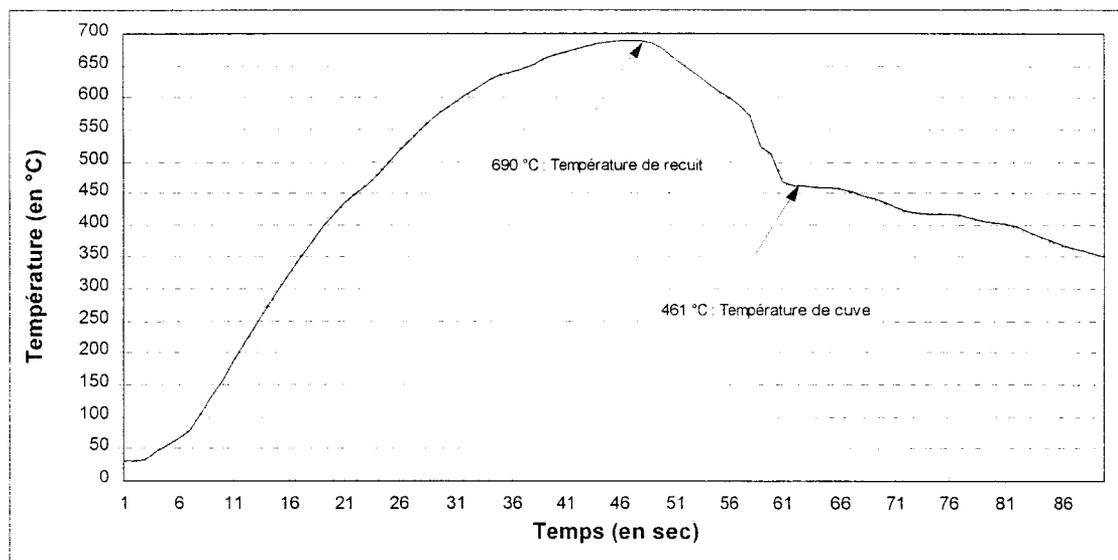
- indexation du four vertical à résistances à 825 °C,
- atmosphère contrôlée du four azote/hydrogène (15 %),
- indexation de la cuve à zinc à 460 °C,
- vitesse de défilement de la bande à 3,5 m/min.

Ces conditions opératoires sont validées par galvanisation d'une bande écrouie en acier GC, avec un zinc électrolytique provenant de la ligne 2 de la FFM. Ce zinc a la composition massique suivante (principaux éléments) :

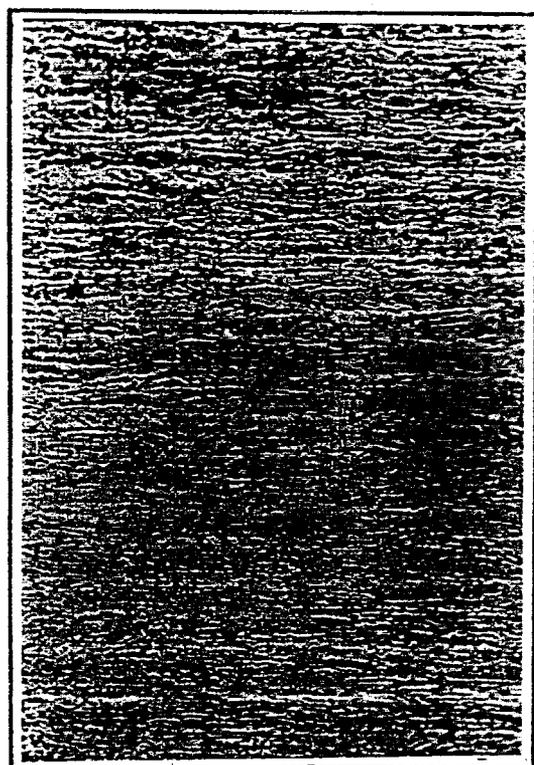
Al = 0,145 % Pb = 0,062 % Fe = 0,029 %

Nous obtenons :

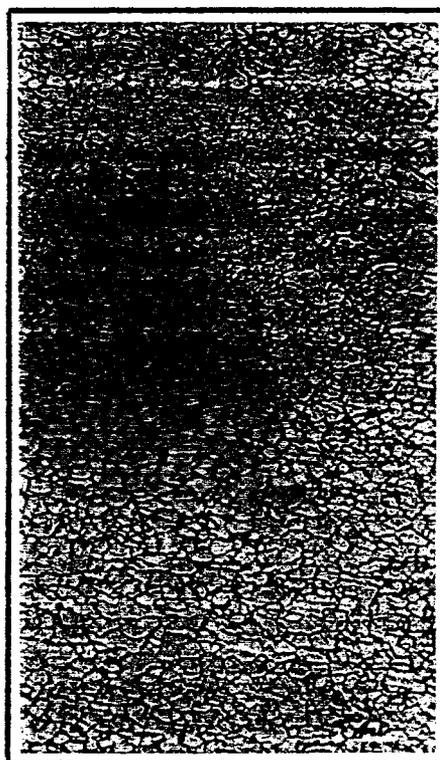
- un bon recuit de bande - recristallisation homogène (photographie [II.4.2.B]),
- un bon état de surface initial de la bande - pas de trace d'oxydes ou de graisse résiduelle,
- une bonne adhérence du revêtement après galvanisation (photographie [II.4.2.C]),
- un bel aspect de surface final.



COURBE [II.4.2.A] : Cycle thermique de la miniligne avec du zinc électrolytique



Bande écrouie



Bande recuite

PHOTOGRAPHIE [II.4.2.B] : Recuit de recristallisation sur l'acier GC

A partir de ces conditions de réglages machines, nous avons effectué une série d'essais de galvanisation en continu avec des bains ayant des compositions différentes, soit en

éléments résiduels dans du zinc électrolytique, soit en zinc affiné. Nous faisons ici la différence entre ces deux cas car il ne s'agit pas de la même démarche.

- La première série d'essais concerne, en effet, l'étude de l'influence d'éléments tels que Pb et Al, additionnés à du zinc électrolytique, sur la taille des fleurs. Les quantités alors employées sont déjà tolérées sur les lignes de production. Il s'agit de mieux comprendre le rôle de chacun des éléments résiduels et d'en déterminer les teneurs limites pour l'aspect des produits désirés.
- La seconde série d'essais s'intéresse à des quantités d'éléments résiduels beaucoup plus élevées puisqu'il s'agit de bains à base de zinc affiné. Ces bains n'ont d'ailleurs jamais été testés pour une telle application de galvanisation en continu. L'objectif est d'abord de montrer la faisabilité de produits galvanisés en continu, puis de caractériser les produits obtenus et de déterminer les pertes de propriétés qui découlent de l'emploi d'un tel zinc affiné.

II.4.3. BAINS DE GALVANISATION

II.4.3.1. Éléments résiduels dans du zinc électrolytique

Cette partie de l'étude consiste à vérifier, en partie, les résultats annoncés dans la littérature. Ainsi, nous procédons à la réalisation de divers bains de galvanisation, à base de zinc *électrolytique pur*, dans lesquels nous avons ajouté des quantités précises d'éléments secondaires : Al et Pb. Ces éléments semblent en effet avoir un rôle primordial sur la forme et la taille des fleurs de galvanisation, d'après cette littérature.

	<i>Taux d'aluminium Al (% massique)</i>		
	0,18	0,52	0,69
<i>Taux de plomb Pb (% massique)</i>	de 0 à 0,14	de 0 à 0,14	de 0 à 0,14

TABLEAU [II.4.3.1] : Bains testés avec des additions de plomb variant de 0 à 0,14 % massique

Le tableau [II.4.3.1] précédent reprend les trois bains testés avec des additions de *plomb* variant de *0 à 0,14 % massique*. Nous nous limitons à ces valeurs car, industriellement, le plomb dans les bains de galvanisation n'excède jamais 0,1% massique (valeur

pratique courante 0,07 %) et l'aluminium est rarement supérieur à 0,7% massique. A partir de ces divers bains, nous avons réalisé sur la miniligne des essais de galvanisation continue, dans les conditions expérimentales précisées précédemment.

II.4.3.2. Zinc électrolytique de la FFM - La référence

Les produits que nous avons réalisés avec du *zinc dit affiné* sont à comparer avec ceux obtenus sur les lignes de production. Hors, il est bien évident que la comparaison *directe* n'est pas possible pour des questions de conditions expérimentales et de reproductibilité. Afin de permettre une comparaison plus facile, nous allons donc réaliser sur la miniligne des essais de galvanisation en continu avec du *zinc provenant de la ligne 2* de la FFM. Les échantillons ainsi obtenus serviront de *référentiel de comparaison*. Nous rappelons la composition *massique* de ce zinc :

Al : 0,145 % Pb : 0,06 % Fe : 0,029 %

Ce ne sont ici que les éléments les plus influents sur le comportement à la galvanisation. La présence du plomb dans le zinc de la Ligne 2 s'explique par le fait que cette ligne produit encore des tôles galvanisées nues (sans revêtement organique) qui nécessitent donc un "*fleurage*" de surface (voir Chapitre III). Les autres éléments n'apparaissent dans la composition qu'en quantités infimes.

II.4.3.3. Zinc affiné

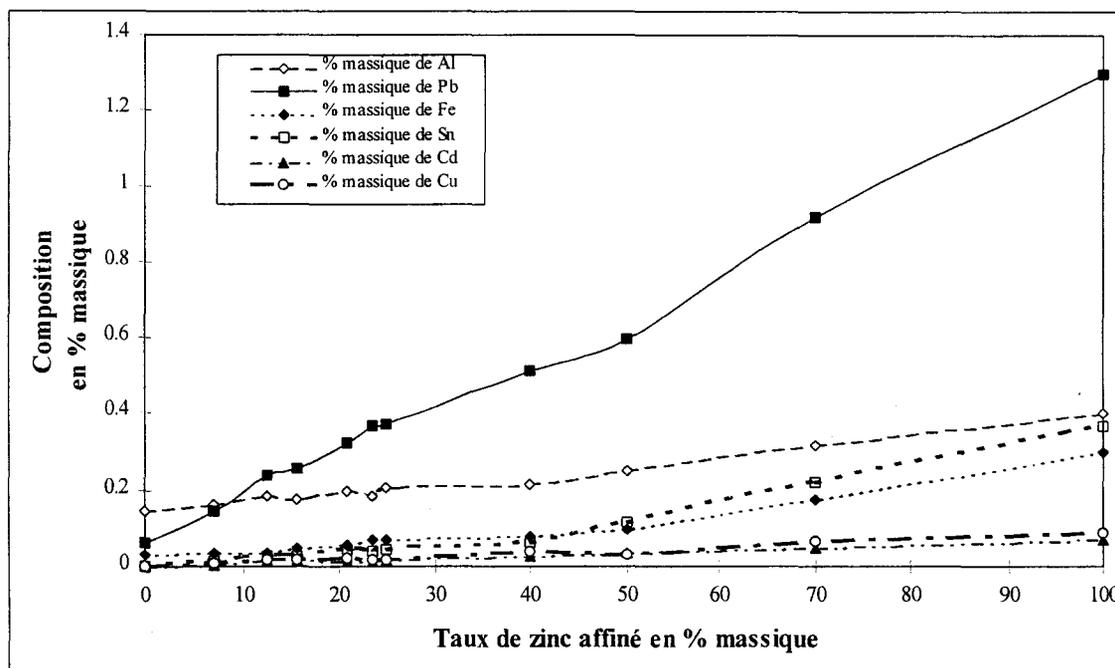
Nous avons testé différentes compositions de bains de zinc, allant *de 0 % à 100 % massique de zinc affiné*. Pour cela , on procède à des mélanges de zinc affiné, en pourcentage massique, dans du zinc électrolytique de la Ligne 2 de la FFM. La capacité de la cuve de la miniligne est approximativement de 120 kg. Chaque mélange sera donc calculé sur cette masse de base.

Le tableau [II.4.3.3.A] collige la liste de l'ensemble des essais avec zinc affiné réalisés sur la miniligne. Les compositions des bains sont analysées par un spectromètre à absorption atomique.

Les courbes [II.4.3.3.B] nous donnent une représentation graphique des compositions en éléments des divers bains de zinc affiné testés sur la miniligne.

MELANGES (% zinc affiné)	COMPOSITION (% massique)					
	Al	Pb	Fe	Sn	Cd	Cu
0	0,145	0,062	0,029	0,001	0,001	0,001
7	0,164	0,144	0,035	0,015	0,005	0,01
12,5	0,185	0,237	0,035	0,027	0,019	0,019
15,6	0,178	0,257	0,048	0,027	0,018	0,19
21	0,2	0,322	0,056	0,042	0,015	0,02
23,5	0,186	0,365	0,069	0,04	0,015	0,017
25	0,206	0,369	0,072	0,046	..018	0,018
40	0,217	0,511	0,08	0,06	0,025	0,04
50	0,252	0,598	0,095	0,116	0,034	0,032
70	0,317	0,917	0,178	0,219	0,05	0,065
100	0,4	1,3	0,3	0,365	0,07	0,09

TABLEAU [II.4.3.3.A] : Compositions des bains de zinc affiné testés sur la miniligne



COURBES [II.4.3.3.B] : Représentation des compositions des bains de zinc affiné testés sur la miniligne

II.4.3.4. Méthode de caractérisation des échantillons et résultats

II.4.3.4.a. Choix des tests de caractérisation - Limites des essais

La détermination des tests de caractérisation pour nos essais est dictée par plusieurs points essentiels. Elle est liée :

- d'une part, à l'emploi d'une bande de faible largeur (22 mm) et de faible épaisseur (0,4 mm). Ce qui nous *empêche d'utiliser des tests normalisés* employés habituellement dans l'industrie de la galvanisation : traction, emboutissage, pli à bloc, etc. En effet, les dimensions requises pour les éprouvettes ne sont pas respectées. *Nous ne pouvons donc pas comparer directement les résultats de nos essais avec des standards industriels de la galvanisation en continu. Les résultats obtenus ne seront pas à prendre en valeurs "absolues" mais en valeurs "relatives" à une référence initiale donnée.* La référence sera constituée par les échantillons élaborés sur la miniligne à partir de zinc électrolytique de la ligne 2 de la FFM.
- d'autre part, à une *démarche de compréhension et de maîtrise des phénomènes*. Pour cela, certaines caractérisations emploient des moyens détournés pour parvenir au résultat. C'est le cas, par exemple, de l'utilisation d'un test de traction pour caractériser *"le décollement"* du revêtement de zinc de l'acier (voir explication du test plus loin).

Les tests retenus sont donc les suivants :

- **Mesure de l'épaisseur du revêtement,**

Cette mesure est réalisée sur des micrographies optiques de coupes en tranche des échantillons. On mesure ainsi, en plusieurs emplacements de la tôle, l'épaisseur et on effectue une moyenne des valeurs relevées.

Lors des essais, nous avons réalisé deux types de produits :

- des produits galvanisés et non essorés,
- et des produits galvanisés avec essorage sur une face.

Pour simplifier les choses, nous ne relèverons l'épaisseur que sur la face extérieure (celle subissant l'essorage) lors de l'enroulement sur le rouleau de fond. Cette face sera mesurée avant et après essorage.

- **Résistance à la corrosion au brouillard salin (BS),**

Ce test comparatif de la résistance à la corrosion en atmosphère artificielle intensifie les phénomènes de corrosion liés à certains facteurs tels que chaleur, humidité relative ou salinité. *Il n'est en aucun cas représentatif des durées de vie des échantillons en atmosphère réelle* (courante, industrielle, marine ou autre). Dans notre cas, les échantillons sont constitués de bandes de 200 mm de long pour la largeur maximale de 22 mm. Chaque essai compte trois bandes dont les extrémités sont scotchées sur une plaque. Cette dernière est exposée au brouillard salin dans une enceinte, avec une inclinaison de 15 à 30° par rapport à la verticale. La température intérieure de l'enceinte est régulée à $35_{-1,7}^{+1,1}$ °C. L'air comprimé est préchauffé entre 46 et 49 °C et saturé avant d'être détendu dans des buses de pulvérisation. La solution de NaCl est concentrée à 5 %. Après condensation, son pH est compris entre 6,5 et 7,2.

On relève ensuite le temps passé dans l'enceinte avant apparition des premières traces de rouille blanche (oxyde de zinc) et *surtout* avant les premières traces de rouille rouge (corrosion de l'acier).

- **Caractérisation du décollement du revêtement après test de traction,**

Sur des éprouvettes non normalisées (220 mm x 22 mm), sans tête d'amarrage, on effectue un test de traction. Pour cela, les zones extrêmes (têtes) des éprouvettes sont découpées à l'acide chlorhydrique. Ces zones serviront de point d'encrage sur la machine de traction. La vitesse de montée de la traverse est de 15 mm / min. Après rupture, une pesée est réalisée. Puis, on effectue un arrachement au scotch sur les quatre faces ainsi obtenues. Les éprouvettes sont à nouveau pesées. La différence de masse obtenue correspond à la matière perdue par décollement du revêtement suite à la traction.

Remarque : Les notions "*d'adhérence*" et de "*décollement*" de la matière sont deux choses distinctes. Ainsi, un revêtement peut très bien avoir une faible adhérence mais ne

22 mm



PHOTOGRAPHIE [II.4.3.4.a.A] : Méthode de mesure de la taille des fleurs de galvanisation .

Des segments de 1 cm sont tracés à la surface des échantillons et l'on compte le nombre de fleurs coupant ces segments. Le comptage s'effectue le plus souvent sous microscope optique. On considère une fleur comme étant un domaine dont la géométrie est visiblement délimitée et/ou dont la brillance reste constante.

présenter, en contrepartie, que très peu de décollement de matière. Il faut donc être tout à fait prudent dans l'interprétation de ce test de traction quand à la qualité d'adhérence du revêtement. Nous préférons parler de *quantité de matière décollée que de bonne ou mauvaise adhérence*.

- **Mesure et définition qualitative de la taille des fleurs de galvanisation,**

Par observation visuelle ou microscopique, on détermine le nombre de fleurs coupant un segment de 1 cm de long tracé en plusieurs endroits de la surface des tôles revêtues (Photographie [II.4.3.4.a.A]). La moyenne de ces relevés nous permet ensuite de calculer une valeur moyenne de la taille des fleurs (en mm) en fonction du taux d'éléments résiduels ou du taux de zinc affiné constituant les bains de galvanisation.

Des observations sur la forme des fleurs, leur brillance ou leur matité, leur allongement et leur orientation, ainsi que sur leur homogénéité de taille sont aussi réalisées pour les essais avec zinc affiné. Ces résultats d'observation sont présentés sous forme d'un tableau en fonction des différents taux de zinc affiné des bains.

Remarque : Les observations réalisées sont très subjectives et difficiles à appréhender dans leur interprétation. Nous avons choisi arbitrairement certains critères esthétiques de comparaison. Ce ne sont sans doute pas les seuls, mais cette technique présente cependant l'avantage de pouvoir estimer la qualité des produits obtenus.

II.4.3.4.b. Résultats expérimentaux

II.4.3.4.b.a. Mesure d'épaisseur

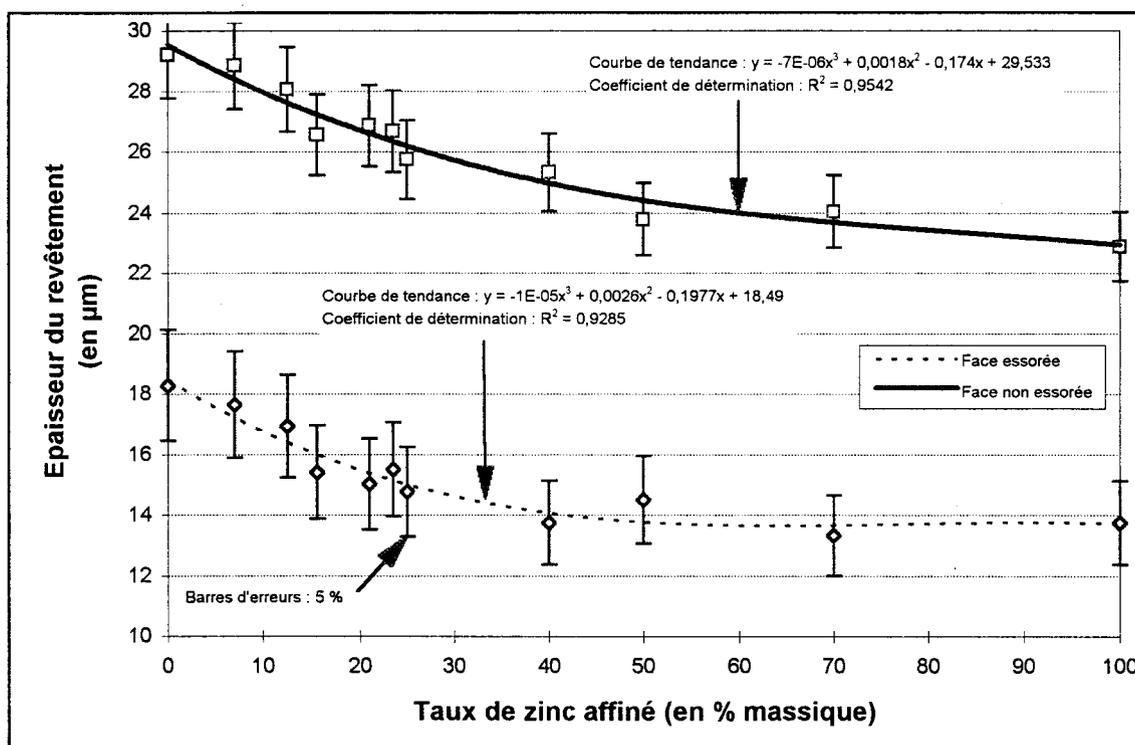
Le tableau [II.4.3.4.b.a.A] collige l'ensemble des valeurs moyennes relevées lors de nos essais.

Les courbes [II.4.3.4.b.a.B] mettent en relief la décroissance de l'épaisseur du revêtement avec l'augmentation du taux de zinc affiné dans la composition du bain, avec et sans essorage. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de fluidité du bain de zinc, donc une diminution de sa viscosité. L'origine est liée probablement à la présence d'un

taux croissant d'éléments résiduels qui favorise l'augmentation de fluidité du bain en baissant son point de fusion : l'aluminium, le plomb et l'étain principalement. On tend cependant vers une valeur limite de l'épaisseur minimale (asymptotes horizontales).

Mélanges (en % massique de zinc affiné)	Épaisseur de la face extérieure (en μm)	
	Essorée	Non essorée
0	18,28	29,21
7	17,64	28,84
12,5	16,93	28,05
15,6	15,41	26,55
21	15,02	26,86
23,5	15,5	26,67
25	14,77	25,74
40	13,75	25,32
50	14,5	23,78
70	13,32	24,03
100	13,75	22,88

TABLEAU [II.4.3.4.b.a.A] : Mesures d'épaisseur des échantillons élaborés avec du zinc affiné



COURBES [II.4.3.4.b.a.B] : Evolution de l'épaisseur du revêtement en fonction du taux de zinc affiné

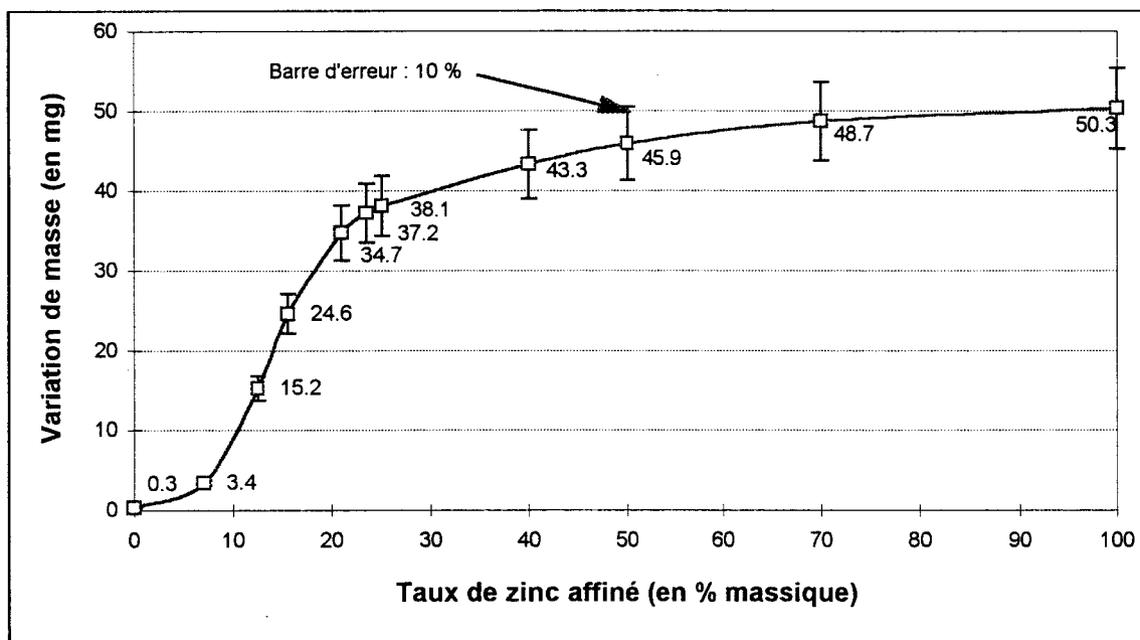
Remarques :

- *Les deux faces de la bande ne présentent pas la même épaisseur* pour les mêmes conditions d'élaboration. En effet, la face dite intérieure (face d'enroulement sur le rouleau de fond) est moins épaisse que la face extérieure mesurée précédemment. La différence est d'approximativement 10 μm . Ceci est dû au fait que lors du contact de cette face avec le rouleau de fond, la formation des composés intermétalliques est gênée. La réaction durant moins longtemps que pour l'autre face, l'épaisseur s'en trouve diminuée.
- *L'essorage employé sur la miniligne est loin d'être optimisé.* Nous avons observé de grandes fluctuations dans les relevés des épaisseurs pour une même face. Bien que la buse employée soit un modèle réduit de celles utilisées en production industrielle, la cause principale est sans doute la présence de vibrations et d'à-coups importants de la bande lors des essais. A l'origine, il s'agit d'un problème de tension et de traction de la bande. La vitesse de bande étant assez faible (3,5 m/min) et la miniligne ne possédant pas de système de régulation en traction, l'enrouleuse a tendance à tirer excessivement sur la bande (surdimensionnement du moteur d'enrouleuse).

II.4.3.4.b.b. Décollement du revêtement après essai de traction

L'intérêt de cet essai de traction n'est pas de relever la valeur du pourcentage d'allongement à la rupture ou encore de la force maximum mais bien plus de provoquer des micro-fissurations ou des décollements du revêtement. Avant l'essai de traction, les échantillons sont pesés. Puis après traction et après arrachement au scotch du revêtement décollé, on effectue une nouvelle pesée. Cette dernière est comparée à la première. Le résultat de l'essai est proportionnel au taux de matière (zinc) décollée en fonction du taux de zinc affiné dans le bain.

La courbe [II.4.3.4.b.b.B] représente les variations de pertes de masse en fonction du taux de zinc affiné dans le bain.



COURBE [II.4.3.4.b.b.B] : Variations de masse des échantillons après tests de traction et d'arrachement au scotch en fonction du taux de zinc affiné.

On constate, à priori, un décollement prépondérant du revêtement de zinc avec l'augmentation du taux de zinc affiné.

Cependant, nous resterons très prudents sur cette affirmation car, en effet, après observation au MEB des échantillons rompus, il s'avère que l'on a pu constater une couche continue de Fe_2Al_5 à l'interface acier / Zinc. Or, cette couche ne doit pas être continue pour procurer la souplesse nécessaire à la bande ainsi galvanisée (profilage, emboutissage, etc.). Donc, cette couche Fe_2Al_5 est bien à l'origine de la fragilité du revêtement à la traction. On observe aussi du décollement dans le cas du zinc électrolytique, mais, la taille des fleurs étant nettement plus petite, il subsiste une certaine cohésion en surface qui empêche l'arrachement au scotch du revêtement.

L'une des causes possibles de l'obtention de cette couche continue de Fe_2Al_5 est peut-être la température d'entrée de la bande dans la cuve. Sur la miniligne, il est nécessaire, pour avoir un bon recuit de chauffer correctement la bande. Or, la géométrie de la miniligne nous impose un temps de refroidissement avant l'entrée dans la cuve un peu trop court. Ce qui fait que la bande peut arriver parfois un peu trop chaude dans le zinc. La réaction est alors plus violente entre Fe et Zn. Par ailleurs, le temps de passage dans la cuve est

de l'ordre de 5 secondes. Cela peut aussi expliquer une réaction un peu plus longue, donc une couche plus épaisse et continue. Sur les lignes de production, ce temps excède rarement les 3 secondes.

II.4.3.4.b.c. Résultats de la résistance à la corrosion au BS.

Il s'agit en fait de relever le nombre d'heures d'exposition au brouillard salin avant apparition des premières traces de rouille blanche (très rapide), mais *surtout* de rouille rouge. Ce test est difficile à interpréter dans le sens où il ne s'agit pas de relever des valeurs numériques, mis à par le temps de séjour au BS, mais plutôt de définir par observations comparatives des échantillons entre eux.

Nous avons établi pour cela une classification par comparaison des états de surface des tôles exposées au BS. L'ensemble des résultats est colligé dans le tableau [II.4.3.4.b.c.A].

Comme nous pouvons le constater, la corrosion est beaucoup plus rapide en présence de zinc affiné. Plus la quantité de zinc affiné augmente, plus la dégradation liée à la corrosion est précoce. La rouille blanche apparaît dès 100 h d'exposition quelques soient les échantillons et sa quantité augmente proportionnellement avec celle du taux de zinc affiné. Les premières traces de corrosion de l'acier (rouille rouge) apparaissent sous forme de petites piqûres dès 7 % de zinc affiné et 250 h d'exposition. Ces piqûres se localisent au niveau des joints de grains, sur des défauts de surfaces et dans les zones les plus faibles en épaisseur. La présence du plomb en grande quantité aux joints de grains favorise la corrosion. En effet, on a diminution de l'épaisseur des joints de grains sous l'effet de forte teneur en Pb. Ceci réduit l'efficacité du revêtement à constituer un obstacle à la corrosion [KRE80]. ELLIS et al. recommandent de limiter les teneurs à 0,12 - 0,30 % de Pb dans le bain de galvanisation en continu afin d'éviter ce problème de corrosion préférentielle aux joints de grains [ELL55].

Mélanges (% massique de Zn affiné)	Résistance à la corrosion au brouillard salin (en heures)			
	Nombres d'heures d'exposition	Rouille blanche	Rouille rouge	Observation sur la formation de la rouille rouge
0	200	1	---	RAS
	250	1	---	RAS
7	200	1	---	RAS
	250	2	*	Formation de petites piqûres
12,5	200	2	*	Formation de petites piqûres
	250	2	*	Formation de petites piqûres
21	200	3	*	Formation de petites piqûres
	250	3	**	Formation de petites plaques
23,5	200	3	**	Formation de petites plaques
	250	3	***	Formation de plaques
25	200	3	**	Formation de petites plaques
	250	3	***	Formation de plaques
40	200	3	***	Formation de plaques
	250	3	****	Formation de surfaces plus grandes
50	200	3	****	Formation de surfaces plus grandes
	250	3	****	Formation de surfaces plus grandes
70	200	3	****	Formation de surfaces plus grandes
	250	3	****	Formation de surfaces plus grandes
100	200	3	****	Formation de surfaces plus grandes
	250	3	****	Formation de surfaces plus grandes

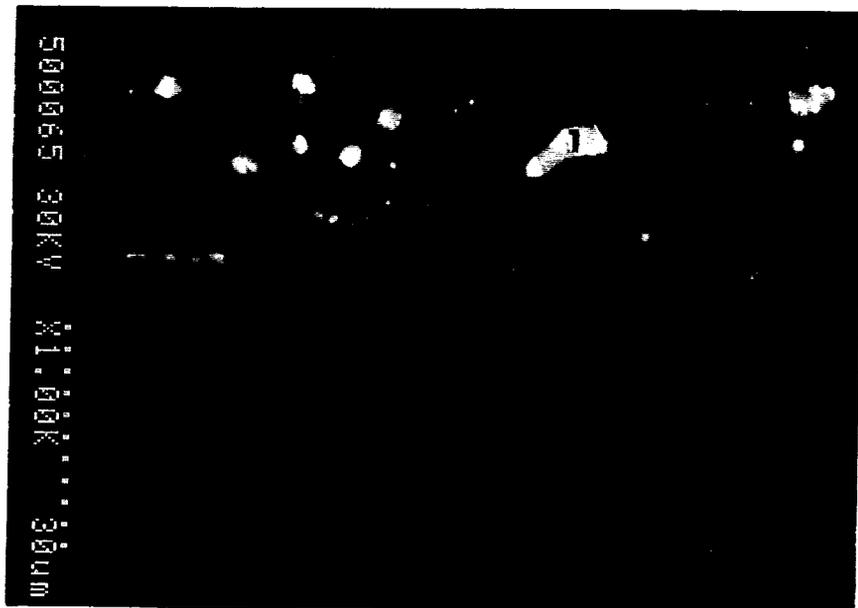
1 : Film de rouille blanche
 2 : Couche fine de rouille blanche
 3 : Couche épaisse de rouille blanche

--- : Rien - Pas de rouille rouge
 * : Rouille rouge par piqûres
 ** : Rouille rouge par petites plaques
 *** : Rouille rouge par plaques
 **** : Rouille rouge par surfaces plus grandes

TABLEAU [II.4.3.4.b.c.A] : Observation des échantillons après le test du brouillard salin



*PHOTOGRAPHIE [II.4.3.4.b.c.C] : Coupe d'un échantillon galvanisé avec 100 % de zinc affiné -
Position des nodules de Pb/Sn : aux joints de grains, en surface et au niveau de la zone intermétallique*

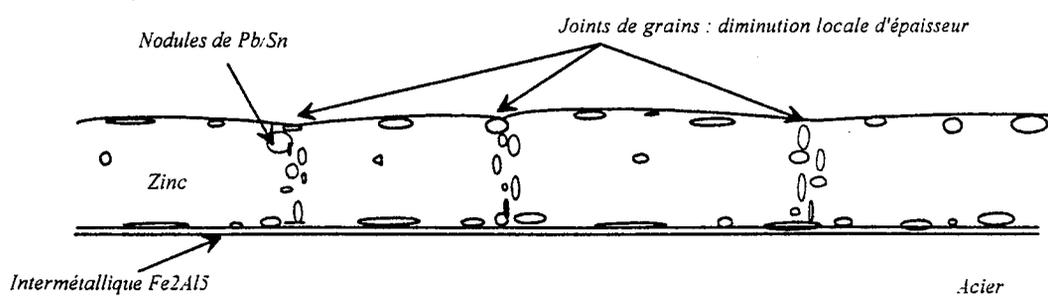


- 1 => Nodules de Pb/Sn
- 2 => Revêtement de zinc
- 3 => Attaque corrosive
autour des nodules
de Pb/Sn, aux
joints de grains

PHOTOGRAPHIE [II.4.3.4.b.c.B] : Observation au MEB de l'attaque corrosive aux joints de grains des échantillons à 100 % de zinc affiné

Une observation au MEB des zones de joints de grains en début d'attaque corrosive nous montre l'évolution de la propagation de la rouille, facilitée par la présence de plomb (voir photographie [II.4.3.4.b.c.B] précédente).

On constate que les nodules de Pb/Sn sont regroupés autour des joints de grains et que l'épaisseur est localement plus faible. L'attaque corrosive se fait préférentiellement à cet endroit du fait de conditions électrochimiques favorables (pile électrochimique entre Pb et Zn). On peut noter également que le plomb ne se solidifie pas nécessairement en surface. Il se localise également à l'interface Fe/Zn. Nous avons pu observer, en fait, trois localisations préférentielles des eutectiques ternaires Pb-Sn-Zn : à la surface, à l'interface Fe/Zn et dans les joints de grains. Le schéma suivant représente le positionnement observé, ainsi que la photographie en coupe [II.4.3.4.b.c.C].



Nous avons voulu compléter cette analyse de la résistance à la corrosion au BS par des mesures électrochimiques sur des morceaux de tôles galvanisées de 1 cm². Ainsi, nous avons mesuré le potentiel de dissolution, en plongeant les plaques galvanisées avec du zinc électrolytique et avec du zinc affiné à 100 % dans une solution d'eau salée (30 g de NaCl / litre). Les valeurs du potentiel de dissolution ainsi relevées sont regroupées dans le tableau [II.4.3.4.b.c.D].

		Temps de séjour dans l'eau salée	
		Après 300 secondes	Après 20 h
Potentiel de dissolution (mV)	Galvanisation avec du zinc électrolytique	1 019	1 035
	Galvanisation avec du zinc 100 % affiné	1 023	1 040

TABLEAU [II.4.3.4.b.c.D] : Mesures du potentiel de dissolution sur des échantillons galvanisés avec du zinc électrolytique ou 100 % de zinc affiné.

On obtient des résultats très proches. Pas plus de 5 mV d'écart entre les deux types de produits et après 20 h dans l'eau salée. La différence n'est donc pas remarquable entre une galvanisation avec zinc électrolytique et zinc 100 % affiné, du point de vue du potentiel électrochimique.

Nous avons ensuite tracé les courbes de Tafel : Intensité en fonction du Potentiel. Sur ces courbes, nous avons pu déduire les valeurs des vitesses de corrosion pour chaque échantillon. Le tableau [II.4.3.4.b.c.E] collige l'ensemble des valeurs trouvées.

		Temps de séjour dans l'eau salée		
		Initiale	Après 1 h	Après 20 h
Corrosion (en mm / an)	Galvanisation avec du zinc électrolytique	0,095	0,109	0,123
	Galvanisation avec du zinc 100 % affiné	0,038	0,073	0,088

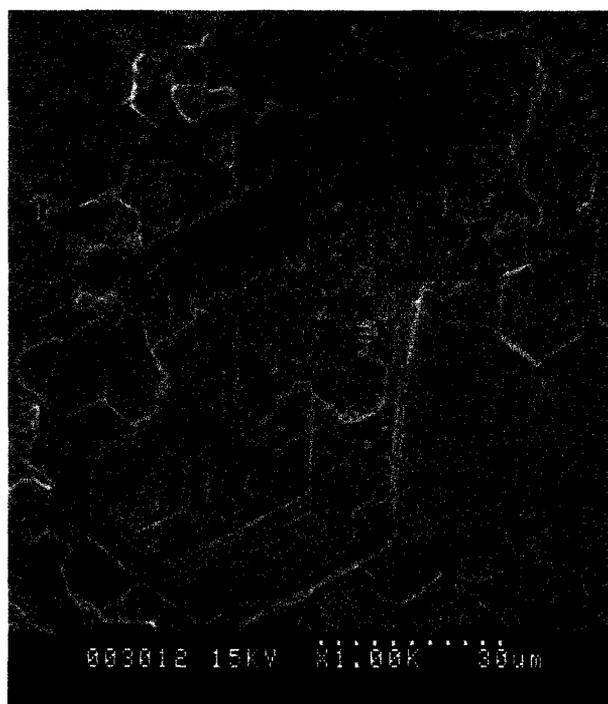
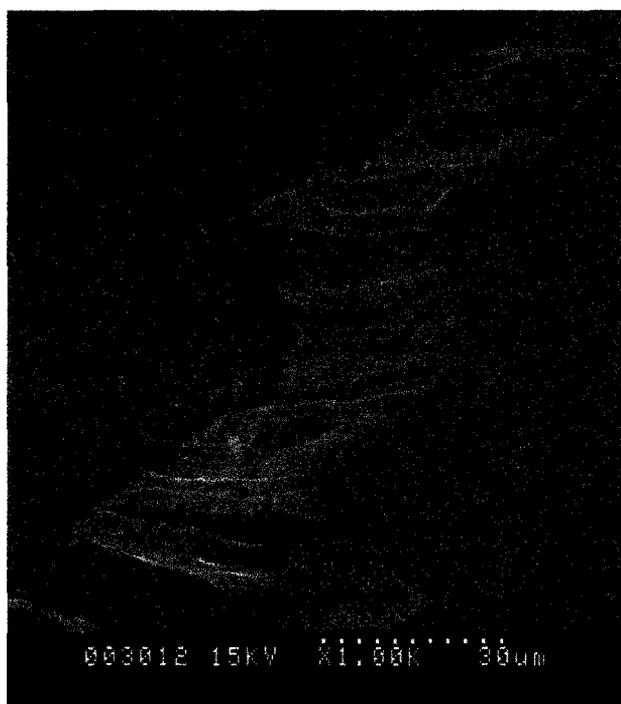
TABLEAU [II.4.3.4.b.c.E] : Mesure de la vitesse de corrosion des échantillons galvanisés avec du zinc électrolytique et du zinc 100 % affiné, après un temps de séjour dans l'eau salée

Les résultats de ces mesures de vitesse de corrosion sont tout à fait surprenants et vont à l'encontre de ceux obtenus en brouillard salin. En effet, si l'on se réfère aux valeurs annoncées des vitesses de corrosion des échantillons, on voit que le ***zinc affiné se comporte mieux que le zinc électrolytique***. Tout se passe comme si la couche de zinc affiné était plus protectrice que la couche de zinc électrolytique. Elle est moins vite corrodée que son homologue très pur : pratiquement 1,4 fois moins vite après 20 h dans l'eau salée ! Ceci peut s'expliquer par le fait que cette mesure est établie par moyenne des valeurs relevées en surface des échantillons (sur 1 cm²). Donc, la moyenne obtenue ne rend pas compte des piqûres localisées qui sont apparues sur l'échantillon élaborés avec zinc affiné. Cette mesure est ***globale*** et, dans l'ensemble, ***le comportement du zinc affiné semble meilleur que celui du zinc électrolytique***. Mais ***pratiquement***, une ***corrosion très localisée aux joints de grains*** est perceptible et conduit à la rouille rouge par attaque du substrat. La mesure des vitesses de corrosion ne détecte donc pas les corrosions très agressives et très localisées qu'engendre la présence de Pb et Sn aux joints de grains.

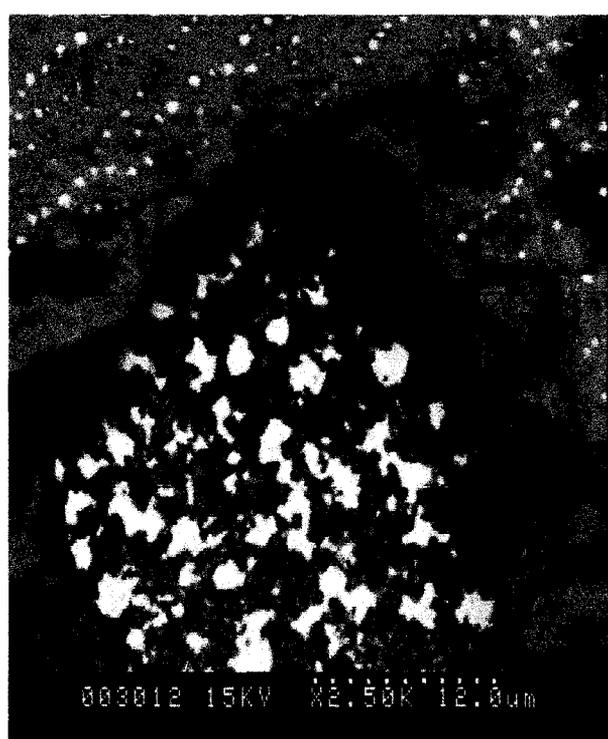
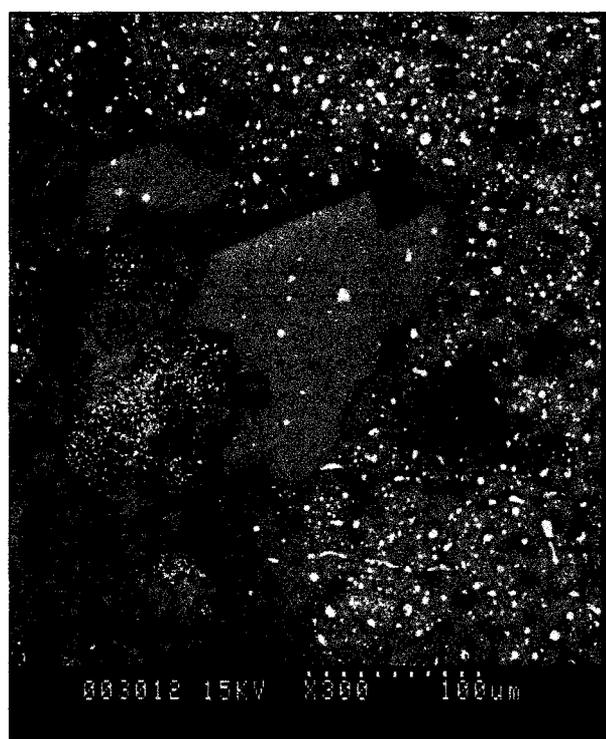
Les photographies [II.4.3.4.b.c.F] représentent les observations faites au MEB des échantillons galvanisés avec zinc électrolytique et zinc 100 % affiné, après corrosion.

On peut observer, dans le cas du zinc affiné, la ***corrosion très localisée*** dans des zones riches en plomb et en étain. Ce qui confirme à nouveau les chemins de corrosion préférentiels le long des joints de grains où se solidifient ces éléments. A côté de ces attaques ciblées, on retrouve des zones pratiquement intactes, qui présentent très peu d'éléments résiduels (Pb et Sn).

Le cas du zinc électrolytique est marqué par des zones d'attaque du zinc très géométriques, ayant la forme d'hexagones. On retrouve ici la structure hexagonale du zinc pur. On constate également des zones beaucoup plus "anarchiques" où le revêtement a complètement disparu, après attaque corrosive. La surface de la tôle apparaît alors simplement couverte de l'intermétallique Fe₂Al₅.



ZINC ELECTROLYTIQUE - Corrosion provoquant des zones d'arrachement aux formes hexagonales



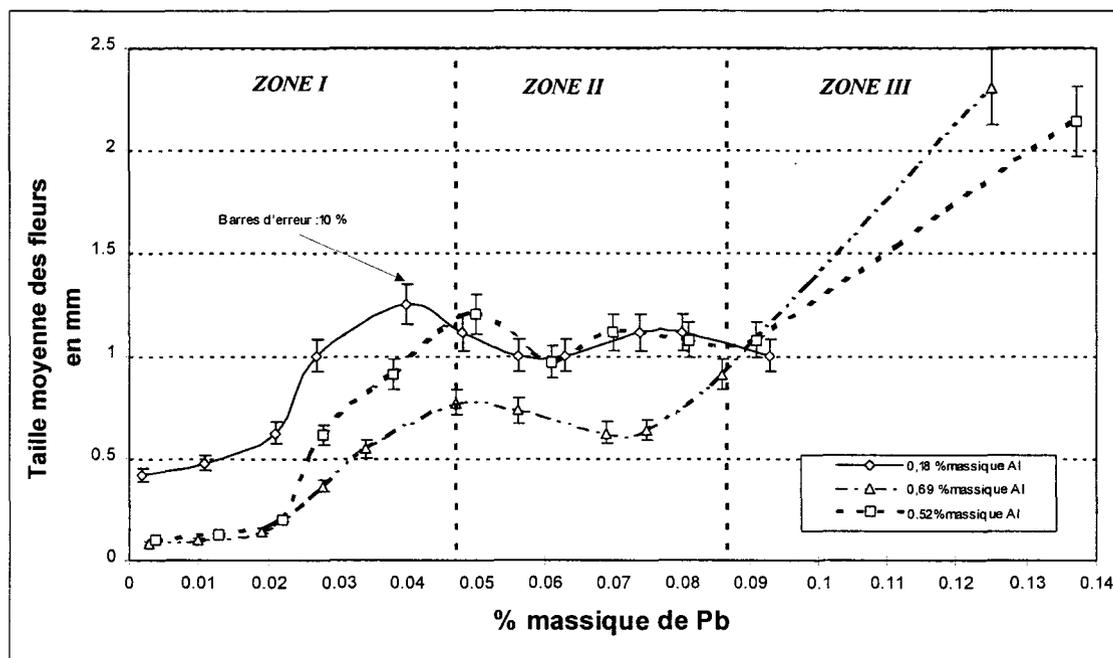
ZINC AFFINE - Corrosion très localisée aux joints de grains et dans les zones riches Pb et Sn

PHOTOGRAPHIES [II.4.3.4.b.c.F] : Observations au MEB de la corrosion des échantillons élaborés avec du zinc électrolytique et avec du zinc 100 % affiné

II.4.3.4.b.d. Mesure et définition qualitative de la taille des fleurs

A] GALVANISATION AVEC ELEMENTS RESIDUELS DANS DU ZINC ELECTROLYTIQUE

La courbe [II.4.3.4.b.d.A] représente la variation de la taille moyenne des fleurs de galvanisation en fonction du taux massique de plomb ajouté aux trois bains élaborés (0,18 - 0,52 et 0,69 % massique d'Al).



COURBE [II.4.3.4.b.d.A] : Taille moyenne des fleurs de galvanisation en fonction du taux massique de plomb ajouté

On observe que trois zones différentes de comportement semblent se dégager des courbes :

- la zone I où l'on a, pour les trois courbes, une augmentation de la taille des fleurs assez importante,
- puis, une zone II où la taille de fleurs reste relativement constante ou diminue parfois très légèrement,
- enfin, une zone III où la taille des fleurs augmente à nouveau très rapidement.

On peut noter que, sur chacune des courbes, les limites des trois zones sont différentes si l'on veut être précis. En effet, ces zones varient en fonction de la courbe d'aluminium sur laquelle on se place.

- Ainsi, à **0,18 % massique d'Al**, la fin de zone I se situe à 0,04 % massique de Pb et le début de zone III n'apparaît pas encore à 0,095 % massique de Pb (dernier mélange réalisé).
- Pour **0,52 % massique d'Al**, la fin de zone I commence à 0,05 % massique de Pb et le début de la zone III vers 0,09 % massique de Pb.
- Enfin, pour **0,69 % massique d'Al**, la zone II débute vers 0,05 % massique de Pb et la zone III vers 0,075 % massique de Pb.

Initialement, les courbes à 0,52 et 0,69 % massique d'Al commencent très bas en taille de fleurs et se confondent jusqu'à environ 0,02 % de Pb (taille de 0,1 à 0,2 mm). Puis, les courbes se séparent. Pour 0,52 % massique d'Al, on a une augmentation très importante de la taille des fleurs en fin de zone I : on passe ainsi de 0,2 à plus de 1,2 mm entre 0,02 % et 0,05 % massique de Pb. La courbe va ensuite rejoindre celle à 0,18 % de d'Al en début de zone II. Dans la zone II, les tailles des fleurs restent assez similaires dans les deux cas et se positionnent sensiblement autour de 1,1 mm. Dans la zone III, où seule la courbe à 0,52 % massique d'Al subsiste, la taille de fleurs augmente rapidement jusqu'à 2 mm (pente de 30° environ).

Pendant ce temps là, la courbe à 0,69 % massique d'Al continue sa montée jusqu'à 0,7 mm en fin de zone I. La taille des fleurs, dans la zone II, se maintient ensuite entre 0,5 et 0,7 mm. La montée de taille de fleurs dans la zone III est, dans ce cas ci, plus rapide comparativement aux deux autres cas (pente proche de 45°). On atteint 2,3 mm vers 0,125 % massique de Pb.

Pour la courbe à 0,18 % massique d'Al, la taille initiale des fleurs s'échelonne de 0,4 à 0,6 mm, entre 0 et 0,02 % massique de Pb. Puis, la taille des fleurs augmente ensuite jusqu'à 1,3 mm. La zone II commence vers 0,04 % massique de Pb et nous avons vu que la taille des fleurs oscillait autour de 1,1 mm.

On peut remarquer la similitude de comportement entre les deux courbes à 0,18 % et 0,69 % massique d'Al. Ces deux courbes sont en effet pratiquement parallèles sur les zones I et II. Il suffit de faire translater verticalement l'une par rapport à l'autre pour retrouver la seconde.

B] GALVANISATION AVEC DU ZINC AFFINE

Le tableau [II.4.3.4.b.d.B] reprend le résultat de nos mesures sur les différents bains de zinc affiné testés en galvanisation continue.

Composition du bain (% massique de Zn affiné)	Nombre moyen de fleurs (par cm linéaire)	Taille moyenne approximative (en mm)
0	9,25	1,08
7	6,5	1,54
12,5	6	1,67
15,6	5,75	1,74
21	5	2
23,5	4,25	2,35
25	3,75	2,67
40	2,5	4
50	2	5
70	1,5	6,67
100	1,25	8

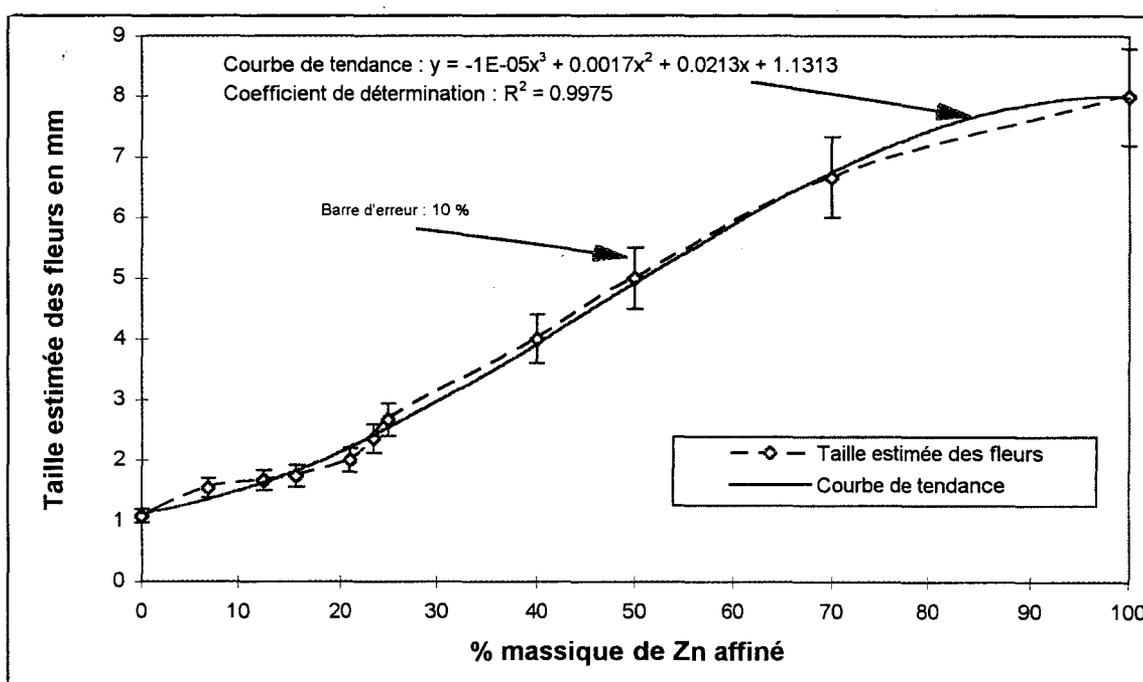
TABLEAU [II.4.3.4.b.d.B] : Mesure du nombre de fleurs par centimètre linéaire
et estimation de la taille moyenne des fleurs

La courbe [II.4.3.4.b.d.C] représente la variation de la taille moyenne des fleurs ainsi obtenues en fonction du taux de zinc affiné présent dans les bains de galvanisation.

Comme on peut le constater, la taille des fleurs varie dans un rapport de 1 à 8 entre 0 % et 100 % de zinc affiné. Les barres d'erreur en Y sont indiquées sur la courbe et représentent une incertitude sur la lecture du nombre de fleurs de 10 %. Cette estimation de l'erreur tient compte de la difficulté de mesure des fleurs sur les échantillons. Ainsi,

on peut remarquer que plus la taille des fleurs augmente, plus la marge d'erreur est importante sur la courbe.

Le tableau [II.4.3.4.b.d.D] nous renseigne qualitativement sur l'évolution de la forme des fleurs. Les critères d'observation choisis sont subjectifs et l'interprétation parfois difficile à appréhender. Néanmoins, cela nous renseigne sur la qualité et l'aspect visuel des échantillons observés. A la vue de ces observations, on constate que l'aspect de surface change très rapidement en présence de zinc affiné.



COURBE [II.4.3.4.b.d.C] : Taille moyenne des fleurs de galvanisation en fonction du taux de zinc affiné dans le bain.

Ainsi, dès 7 % *massique de zinc affiné*, la matité augmente fortement et rend pratiquement invisible les fleurs malgré l'augmentation de leur taille. Très progressivement, la brillance augmente. Les phénomènes d'orientation des fleurs dans le sens transversal de la bande sont principalement dus au refroidissement plus rapide des rives de la bande. Le relief reste plat jusqu'aux alentours de 23 % de zinc affiné et les dendrites (de forme fougères) sont présentes en faible quantité.

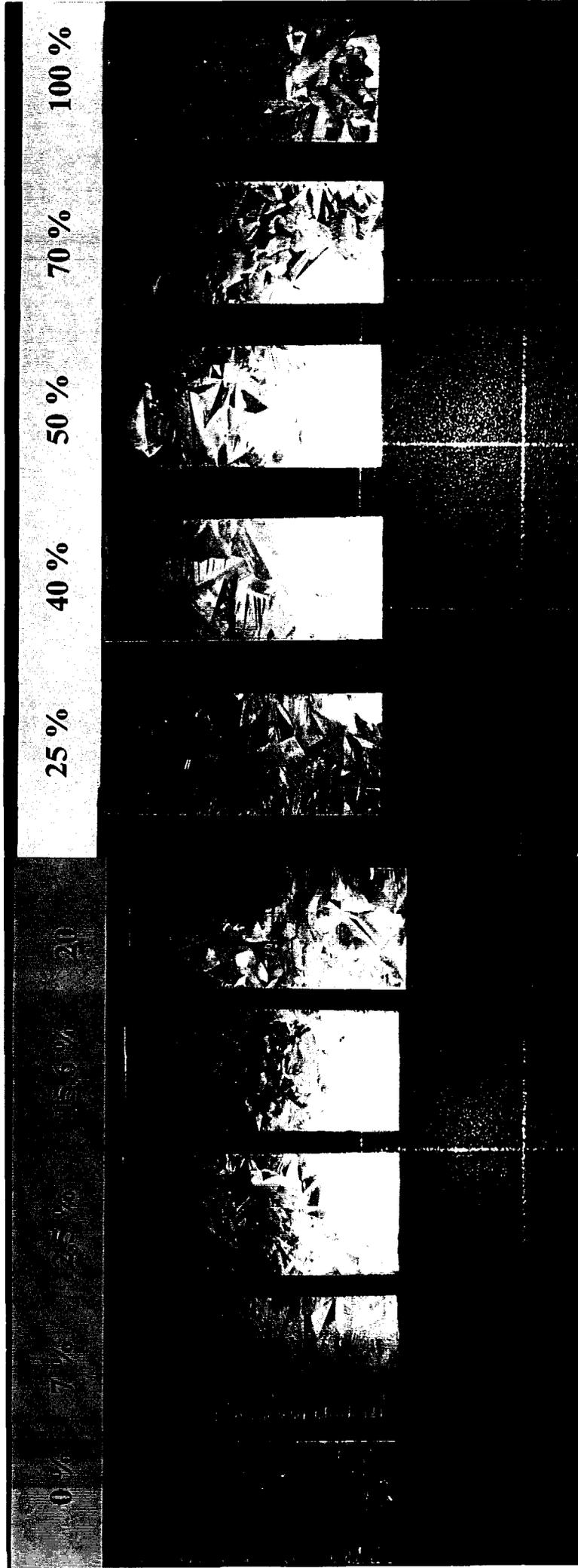
De 23,5 % à environ 50 % de zinc affiné, la brillance augmente encore, les fleurs deviennent de plus en plus grosses et visibles, les joints de grains se creusent et provoquent un relief de surface. L'homogénéité de taille des fleurs va en augmentant avec le taux de zinc affiné. Les fleurs sont de type dendritique (fougère).

CARACTERISATION DES FLEURS DE GALVANISATION

Bains (% wt zinc affiné)	Observations et commentaires sur les fleurs		
	Relief	Visibilité de la fleur	Orientation des fleurs
0	Peu marqué	Oui	Equiaxe
7	Plat	Non	Allongement transversal
12,5	Plat	Peu	Allongement transversal
15,6	Plat	Peu	Allongement transversal
21	Plat	Oui	Orientation transverse
23,5	Plat	Oui	Orientation transverse
25	Faible	Oui	Orientation transverse
40	Faible	Oui	Faible orientation transverse
50	Peu marqué	Oui	Faible orientation transverse
70	Marqué	Oui	Faible orientation transverse
100	Fortement marqué	Oui	Equiaxe

Bains (% wt zinc affiné)	Observations et commentaires sur les fleurs			
	Dendrites ("fougères")	Matité	Brillance	Taille
0	Non	2/3	1/3	Homogène
7	Non	1	0	Très hétérogène
12,5	Très peu	3/4	1/4	Hétérogène
15,6	Très peu	3/4	1/4	Hétérogène
21	Très peu	3/4	1/4	Hétérogène
23,5	Très peu	3/4	1/4	Hétérogène
25	Début de dendrites	2/3	1/3	Peu homogène
40	Dendrites	2/3	1/3	Peu homogène
50	Dendrites marquées	2/3	1/3	Assez homogène
70	Peu de dendrites	1/2	1/2	Assez homogène
100	Peu de dendrites	1/2	1/2	Homogène

TABLEAU [II.4.3.4.b.d.D] : Caractérisation des fleurs de galvanisation en fonction du taux de zinc affiné



PHOTOGRAPHIES [II.4.3.4.b.d.E] : Evolution de la taille des fleurs de galvanisation en fonction du taux de zinc affiné.

Au delà de **50 % massique de zinc affiné**, les fleurs changent peu en taille (augmentation plus lente), deviennent homogènes en forme et équiaxes. Les joints continuent à se creuser et à accentuer le relief de surface. La brillance est en forte progression également.

Les photographies [II.4.3.4.b.d.E] nous montrent l'évolution des tailles de fleurs en fonction du taux de zinc affiné.

II.5. CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Ce chapitre avait trois objectifs principaux :

- établir une caractérisation du zinc massif et une comparaison entre zinc électrolytique et zinc affiné du point de vue de la taille de grains et de la position des éléments de constitution du zinc lors de diverses vitesses de refroidissement,
- comprendre les phénomènes mis en jeu lors des refroidissements par l'intermédiaire du diagramme d'équilibre ternaire Pb-Sn-Zn. Ce diagramme étant peu détaillé dans la littérature, nous nous sommes proposés d'en établir une version plus détaillée afin de pouvoir comprendre les phénomènes de refroidissement,
- réaliser l'étude expérimentale de la galvanisation en continu avec différents bains de compositions variables en zinc affiné.

Toute cette partie de l'étude s'est articulée autour de la présence du plomb et de l'étain dans les bains de galvanisation. Elle a permis de mettre en relief l'importance de la présence de ces deux éléments. Ils sont à l'origine des nombreuses constatations faites sur le zinc massif, mais aussi sur la taille des fleurs de galvanisation et la détérioration des propriétés de résistance à la corrosion, en particulier.

Pb et Sn se solidifient donc, en dernier lieu, principalement dans les joints de grains, que se soit dans le zinc massif ou dans un revêtement de zinc. On les retrouve également soit en surface, en contact avec l'air, soit à l'interface Fe / Zn dans le cas du revêtement.

Pb et Sn sont également la cause principale de la corrosion préférentielle des échantillons galvanisés avec du zinc affiné. En effet, ils servent de chemin préférentiel à

la corrosion. L'attaque corrosive est alors observable par des piqûres très localisées atteignant l'acier (rouille rouge).

L'aspect de surface est fortement lié à la quantité de Pb et de Sn. Ces derniers, en se positionnant aux joints de grains, provoquent une diminution locale d'épaisseur et le revêtement se creuse. Les fleurs de galvanisation présentent alors un relief assez marqué. Ce relief est l'un des points clés qui peut empêcher l'emploi de ce type de zinc pour de la galvanisation en continu avec laquage. Les formes creusées réapparaissent alors très nettement sous la peinture.

Ce que l'on peut dire de cette partie de l'étude, c'est que la galvanisation en continu avec du zinc affiné est possible, du point de vue du dépôt d'un film de zinc sur une tôle d'acier. Mais il est vrai que l'aspect de surface obtenu est bien particulier et peut entraîner des modifications importantes des propriétés des produits. Ainsi, la résistance à la corrosion est-elle inversement proportionnelle à la quantité de zinc affiné présente dans le bain. De même, la taille des fleurs de galvanisation suit une courbe croissante avec le taux de zinc affiné. L'augmentation du décollement du revêtement n'a pu être reliée directement à la proportion de zinc affiné présente. Un complément sur ce point serait nécessaire.

On peut se demander maintenant s'il n'existe pas un moyen de valider l'emploi d'un tel zinc, en galvanisation continue et laquage, en annihilant les défauts qui caractérisent les produits obtenus avec ce type de zinc ? Ne peut-on pas réduire la taille des fleurs à une valeur acceptable par les clients (pour le galvanisé seul) et invisible sous la peinture (pour le laquage) ? Ne peut-on pas trouver un moyen de réduire la corrosion préférentielle aux joints de grains (autre point important pour des tôles de protection) ?

C'est en nous tournant vers l'industrie actuelle de la galvanisation en continu que l'idée nous est venue de tester les méthodes de *"minifleurage"* ou de *"minimisation de la taille des fleurs de galvanisation"*.

L'étude des fleurs de galvanisation et du minifleurage va faire maintenant l'objet du Chapitre III.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [AFN95] / "Le zinc primaire", Norme AFNOR NF EN 1179 (11/95), novembre 1995.
- [ASM] / "Alloy Phase Diagrams", ASM Handbook, Vol. 3, pp. 2.335, 2.337, 2.372, 3.58.
- [GAS94] / GAST-BRAY A. : "Relation entre les mattes flottantes et la qualité du revêtement en galvanisation continue", Doctorat de Mécanique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, septembre 1994, p.10-12
- [KRE80] / KREPSKI R. P. : "The influence of bath alloy additions in hot-dip galvanizing - A review", St. Joe Minerals Corporation, Monaca - Pennsylvania 15061, 1980.
- [ELL55] / ELLIS O. B. et OGANOWSKI K. (cité par R. P. KREPSKI), brevet américain, 1955, pp.2, 703, 766.

CHAPITRE III

FLEURAGE DE GALVANISATION ET MINIMISATION DE LA TAILLE DES FLEURS

III.1. INTRODUCTION	p. 2
III.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU FLEURAGE	p. 2
III.3. LE MINIFLEURAGE	p. 8
III.4. METHODE EXPERIMENTALE	p. 11
III.5. MINIMISATION A L'EAU DE ZINC 100 % AFFINE	p. 22
III.6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III	p. 26
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	P. 28

III.1. INTRODUCTION

Nous avons vu précédemment que la taille des fleurs de galvanisation joue un rôle important sur l'aspect des produits uniquement galvanisés, donc sur "*l'impact clients*". Nous savons que la fleur de galvanisation plaît beaucoup. Malgré les connaissances acquises en ce qui concerne la production de tôles galvanisées sans fleurs, il est difficile d'envisager de les supprimer sans répercussion sur les ventes. Certains clients veulent ces fleurs de galvanisation sur leurs tôles.

Dans ce Chapitre III, nous ferons avant toute chose le point sur les connaissances actuelles concernant la compréhension des phénomènes de *germination / croissance des fleurs* de galvanisation.

Pour les produits laqués, les fleurs de galvanisation ne doivent pas réapparaître au travers de la peinture, sous peine d'obtenir un produit inacceptable par cette autre clientèle tout aussi exigeante que la précédente. On rend donc visuellement *invisible* ces fleurs de galvanisation. Pour cela, à partir d'un bain de galvanisation en continu contenant *du plomb*, il existe *plusieurs méthodes de minimisation de la taille des fleurs (le minifleurage)* que nous vous présentons.

Nous avons vu, au Chapitre II, que l'un des problèmes engendrés par la galvanisation en continu avec du zinc affiné est justement la *taille excessive des fleurs*. Ne peut-on pas, dans ces conditions, entrevoir une possibilité d'acceptation des produits réalisés avec du zinc affiné avec une *minimisation de la taille des fleurs* ? Cette question fait l'objet d'une expérience de *minimisation à l'eau* sur la miniligne et sur une ligne pilote de développement de la FFM.

III.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU FLEURAGE

III.2.1. ANALYSE CRISTALLOGRAPHIQUE

Selon DUNBAR (ARMCO) [DUN80], les fleurs de galvanisation sont en fait des orientations cristallographiques différentes des grains de zinc au fur et à mesure de la solidification du métal sur le substrat. Les fleurs sont séparées par les joints de grains.

De *faibles quantités de plomb* additionnées au bain de galvanisation *prononcent ces joints de grains*. En l'absence de plomb dans le bain, les fleurs semblent inexistantes. En fait, elles sont toujours présentes mais sans frontière visible à l'oeil nu. *La vitesse de refroidissement joue également un rôle primordial sur la taille des fleurs*. Ainsi, plus le refroidissement est lent, plus la taille des fleurs est grande.

D'après WALL [WAL], la solidification du revêtement de zinc se produit par croissance dendritique des grains de zinc dans la couche liquide surfondue. En présence d'aluminium et de plomb, la croissance dendritique est favorisée. Le plomb restreint la nucléation des grains de zinc. Ce qui provoque l'apparition de grosses fleurs. Deux surfaces d'aspect différent sont alors visibles : une brillante et une d'aspect "givré". En fait, la solidification se produit par extension latérale des germes dans le plan de la couche liquide. La croissance est alors favorisée pour les grains ayant des bras de dendrites parallèles à la couche liquide. Ces bras croissent selon des directions cristallines préférentielles : *les directions de croissance rapide*. Dans le cas du zinc, c'est la direction $\langle 1010 \rangle$ qui prédomine car cette direction se trouve dans le plan de base. Les grains favorablement orientés ont tendance à être majoritaires en surface du revêtement.

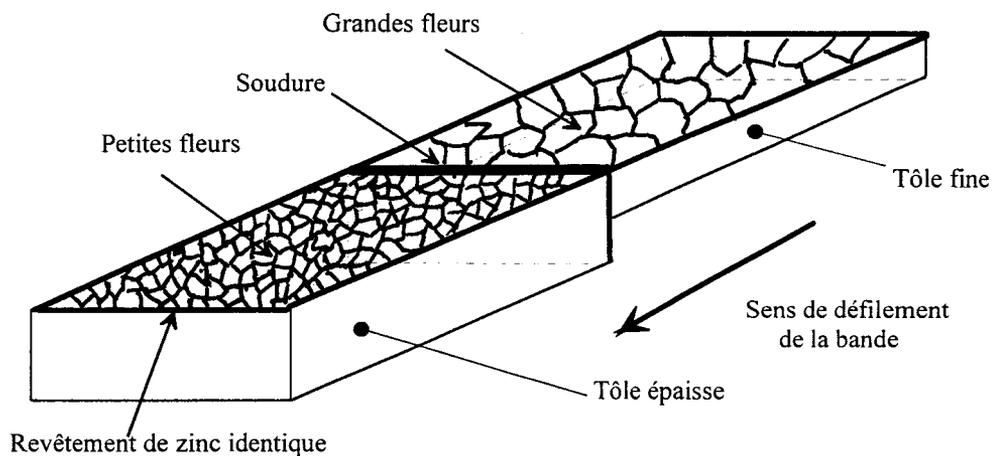
Pour les grosses fleurs, l'explication réside dans la grande séparation des nucléis et donc le nombre important de grains défavorablement orientés, susceptibles de croître. Cependant, le refroidissement de ces grains peut aussi être associé à une croissance dans des directions dendritiques différentes. Par exemple, on trouve les directions $\langle 1120 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ qui sont également parallèles à la surface, mais qui ne sont pas des directions de croissance rapide [WAL].

III.2.2. OBSERVATION CONCRETE DE L'ASPECT DU FLEURAGE AVEC DU ZINC ELECTROLYTIQUE DE LA LIGNE 2 DE LA FFM

Nous nous sommes livrés à diverses observations sur la qualité et l'aspect des fleurs de galvanisation, que se soit sur une ligne de production ou sur la miniligne. Notre but était de mieux cerner l'influence de certains paramètres comme la température de préparation de la tôle ou le temps de séjour dans la cuve sur l'aspect de la fleur.

III.2.3.1. Résultats des observations sur ligne de production

La production observée est celle de la ligne 2 de la FFM. Elle est riche d'enseignements. Ainsi, nous avons constaté à plusieurs reprises, lors des changements de programme en production, des modifications intéressantes de l'aspect superficiel des tôles produites. Pour un *même poids de zinc déposé* sur *deux formats différents de tôles* se succédant en continu, le fleurage change instantanément d'aspect, au passage de la *soudure entre les tôles*. Une interprétation possible de ce résultat réside dans le changement rapide de température entre les deux tôles concernées. Si, pour un même cycle thermique de préparation de surface subit à un instant "t" donnée par les tôles, l'une d'elles est plus petite et moins épaisse que l'autre, elle accumule plus d'énergie thermique que la seconde. Cette énergie doit ensuite être restituée à l'environnement extérieur lors du refroidissement du revêtement de zinc. Les fleurs ont alors plus de temps pour croître et sont plus grosses que celles se situant à quelques centimètres à peine sur l'autre tôle, de l'autre côté de la soudure, comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous [III.2.3.1.A].



SCHEMA [III.2.3.1.A] : Représentation d'un passage de soudure de bande sur la Ligne 2 de la FFM - Modification instantanée de l'aspect du fleurage.

Ces observations sont d'autant plus intéressantes qu'elles vont dans le sens des constats de la littérature. Tout ceci nous a conduit à reproduire artificiellement, sur la miniligne, des changements de comportement du fleurage en fonction des conditions de travail.

III.2.3.2. Résultats des observations sur miniligne

A] CONDITIONS OPERATOIRES

Suite aux essais de galvanisation en continu avec zinc affiné du Chapitre II, nous avons réalisé quelques manipulations complémentaires *avec un bain de zinc électrolytique*. Lors de ces essais, la composition du bain est restée fixe, à savoir celle du zinc de la ligne 2 précédemment pris en référence (0,145 % massique d'Al ; 0,062 % massique de Pb ; 0,029 % massique de Fe).

Le tableau [III.2.3.1.A] collige l'ensemble des paramètres que nous avons fait varier.

PARAMETRES		
<i>Température du tunnel de recuit (en °C)</i>	<i>Température de la cuve à zinc (en °C)</i>	<i>Vitesse de la bande (en m / min.)</i>
800	450	3
		4
	470	3
		4
850	450	3
		4
	470	3
		4

TABLEAU [III.2.3.1.A] : Variations des paramètres sur la miniligne pour les observations de changement d'aspect du fleurage.

Nous avons établi précédemment que la température de recuit idéale pour notre acier GC est de 825 °C, sur la miniligne.

- Ainsi, à 800 °C, le recuit et la propreté de bande ne sont pas optimisés. On peut donc observer l'influence sur le fleurage de la propreté de bande à cette température.
- A 850 °C la bande est très propre mais trop chaude en entrée de cuve. On peut observer, dans ce cas, l'influence d'une bande chaude sur le fleurage.

La cuve à zinc est idéalement consignée à 460 °C, comme sur les lignes de production.

- Pour une température de 450 °C, on peut voir l'influence d'un bain trop "froid" sur les fleurs.
- De même, à 470 °C le bain est trop chaud. Quelle est alors son influence ?

La vitesse de bande sur la miniligne est optimale à 3,5 m/min.

- Si l'on réduit à 3 m/min, que se passe-t-il ?
- De même, si l'on augmente à 4 m/min ?

La combinaison de ces différents paramètres nous renseigne sur l'influence qu'ils peuvent avoir sur l'aspect du fleurage.

B] RESULTATS DES OBSERVATIONS

Pour *la cuve à basse température 450 °C*, on peut noter que :

- pour une même *vitesse de bande de 3 m/min*, le *recuit à 800 °C*, contrairement au *recuit à 850 °C*, donne une propreté de bande inférieure, donc une augmentation de la taille des fleurs, une visibilité moins nette des contours de joints de grains et un relief moins marqué. Ces phénomènes sont liés à la présence d'impuretés de surface. D'ailleurs, la surface des bandes obtenues présentent de nombreux défauts qui ne sont autres que des résidus de calcination ou des graisses de surface. On peut penser que la présence d'impuretés supplémentaires en surface augmente le nombre de cites de germination. Mais en fait, ces résidus font *barrière* à la réaction Fe-Zn. D'où un nombre de germes limité.
- Pour une *vitesse de bande de 4 m/min*, à *800 °C de recuit*, les fleurs sont plus petites qu'à 850 °C. Ce qui va à l'encontre des résultats précédents. Hors, la basse température du bain s'additionne à la vitesse rapide de la bande et au recuit à basse température (800 °C). Les effets cumulés de ces trois paramètres font que la taille des fleurs est réduite (la plus petite de nos essais). Le temps de réaction dans le bain et le temps de refroidissement du revêtement provoquent la limitation de la croissance de la taille des fleurs. En montant la température de *recuit à 850 °C*, la bande accumule davantage de chaleur. Celle-ci s'additionne aux calories du revêtement à éliminer lors du refroidissement. Ce qui a pour conséquence

d'augmenter la taille des fleurs. La croissance a plus de temps pour s'effectuer. L'influence de la propreté de bande n'est pas ici très clairement mise en évidence, si ce n'est peut-être par la présence d'une surface lisse, sans relief, et de fleurs peu visibles à 800 °C.

Pour **la cuve à haute température 470 °C**, on observe que :

- pour **une vitesse de 3 m/min**, on retrouve une taille de fleurs plus grande à 800 °C de recuit qu'à 850 °C. Cependant, la différence entre les deux est assez minime. Cela peut s'expliquer par un état de surface de bande beaucoup plus propre à 850°C, donc un nombre de sites de germination supérieur et des fleurs plus petites. On note aussi un aspect légèrement plus lisse de la surface à 800 °C et des fleurs moins visibles, ce qui va dans le sens d'une propreté moins importante de la bande.
- pour **une vitesse de bande de 4m/min**, on observe à nouveau des fleurs plus grandes à 800 °C de recuit qu'à 850 °C. Là aussi la propreté de bande et la température se combinent pour donner des fleurs différentes.

Comme on peut le constater, les choses ne sont pas si simples à comprendre. En effet, il faut trouver le juste milieu entre "**température de recuit**" (propreté de bande), "**température de cuve**" (température du revêtement à refroidir) et "**temps de passage**" dans la cuve (vitesse de bande). La taille des fleurs fluctuent rapidement si l'un de ces paramètres est modifié. La taille **idéale** repose sur un compromis entre ces facteurs. On peut résumer ainsi la situation :

- Si, globalement, la **température** du bain est **élevée**, on a de **grosses fleurs**,
- Si elle est **normale** ou **basse**, les **fleurs** sont **petites**, à condition que la bande soit **parfaitement recuite et propre**,
- A **trop basse température (mauvais recuit)**, les **fleurs** sont également **grosses** par manque de germes de cristallisation et l'aspect de surface est **lisse et sans relief**.

Les phénomènes de germination / croissance sont donc la base même de la compréhension du fleurage. Ces petits essais sur miniligne nous montrent bien à quel point il est difficile de maîtriser la taille des fleurs de galvanisation et l'aspect de surface

de la tôle revêtue. La complexité réside principalement dans la maîtrise *parfaite* du cycle thermique de préparation de la bande et dans le contrôle en sortie de cuve de la vitesse de refroidissement. Ce qui nous amène donc tout naturellement aux techniques de réduction de la taille des fleurs : le *minifleurage*.

III.3. LE MINIFLEURAGE

Le *minifleurage* repose sur la *modification des mécanismes de germination/croissance* des fleurs de galvanisation. La croissance des fleurs se fait suivant des directions cristallographiques précises, comme nous l'avons vu précédemment au § III.2.1.

Selon DUNBAR [DUN80], pour minimiser les fleurs de galvanisation, deux méthodes existent:

- soit on *crée suffisamment de germes*, à l'aide de minuscules particules étrangères à la surface du revêtement. On joue alors sur le phénomène de *germination (germination hétérogène)*,
- soit on effectue une *trempe à l'eau* de la surface (dans le sens de refroidissement rapide). On modifie alors le phénomène de *croissance* des fleurs.

Diverses techniques industrielles de *réduction de la taille des fleurs* ou "*de minifleurage*" existent et nous allons en faire un bref tour d'horizon.

III.3.1. LES TECHNIQUES INDUSTRIELLES DE MINIFLEURAGE

Il existe industriellement *trois grandes techniques* de minifleurage (ou de minimisation des fleurs de galvanisation) :

1. la minimisation par *projection de poudre de zinc*,
2. la minimisation par *projection de di-ammonium phosphate (ou phosphate acide d'ammonium)*,
3. la minimisation par *pulvérisation d'eau*.

III.3.1.1. La minimisation à la poudre de zinc

Cette technique consiste à projeter sur le revêtement encore liquide de la bande, en sortie de cuve à zinc et après essorage, de la poudre de zinc de taille micrométrique. Cette dernière va *refroidir* le revêtement et surtout créer de nombreux sites de germination en surface. Ceci va gêner la croissance des fleurs du fait d'un très grand nombre de nucléis et de l'abaissement rapide de la température [QUA].

III.3.1.2. La minimisation au di-ammonium phosphate

Le principe d'action est assez similaire à la technique précédente. Le phosphate d'ammonium est mis en solution à faible concentration (inférieure à 1%) dans de l'eau à 80-90°C. La solution eau / phosphate d'ammonium est projetée sur le revêtement encore liquide à travers des buses de pulvérisation, par l'intermédiaire d'un gaz vecteur : de la vapeur d'eau. Dans ce cas précis, l'action de minimisation a une double origine :

- D'une part, on a un effet de *refroidissement rapide* du revêtement dû :
 - ▶ à la transformation du phosphate en pyrophosphate. Cette réaction étant fortement endothermique, l'énergie nécessaire à la transformation est puisée sur la bande chaude ("*pompage de calories*"),
 - ▶ au refroidissement rapide de la bande lors du contact avec l'eau et la vapeur d'eau.
- D'autre part, on crée de nombreux sites de cristallisation lors de l'impact du phosphate sur le revêtement. Ce qui gêne ou stoppe comme précédemment la croissance des fleurs.

III.3.1.3. La minimisation à l'eau

La technique consiste ici à *projeter simplement de l'eau froide* (température ambiante) sur le revêtement de zinc encore liquide de façon à *figer* sa structure très rapidement et à empêcher la croissance des fleurs. Cette technique est assez récente et ne trouve pas encore de nombreuses applications dans l'industrie. Une société canadienne de galvanisation en continu emploie ce principe. En France, à notre connaissance, aucune entreprise ne l'utilise.

III.3.2. PROBLEMES ENGENDRES PAR CES METHODES

III.3.2.1. Pollution de l'atmosphère

Le principal problème des deux premières méthodes citées est la pollution de l'atmosphère qu'engendre la projection de poussières de zinc ou de phosphate d'ammonium. En effet, une certaine quantité de poussières vole dans l'atmosphère environnante lors de la projection. Cela provoque l'apparition de dépôts poussiéreux aux alentours de la cuve à zinc : charpente métallique, ponts roulants, tuyauteries, outillages, passerelles, sols, etc. Ce qui pose des problèmes de maintenance et de nettoyage des installations.

III.3.2.2. Pollution de la bande

Tout ceci a pour effet de nuire à la qualité des produits élaborés. Lors de la manutention des outils, la poussière amoncelée est déplacée et vient se déposer sur la cuve à zinc ou se coller sur le revêtement encore liquide de la bande. Ceci provoque l'apparition de défauts d'aspect. Ces défauts seront autant de causes de déclassement des tôles produites.

Pour des secteurs comme l'industrie automobile ou l'électroménager, la qualité d'aspect de surface requise pour les produits est très élevée. Ces défauts de surface, liés aux retombées de poussières, sont inadmissibles. Pour parvenir à une amélioration substantielle de la qualité des produits, les entreprises ont donc tout intérêt de s'affranchir de ces problèmes.

Comme on peut le constater, les techniques de minimisation par projection de poudres de zinc ou encore de phosphate d'ammonium présentent de nombreux inconvénients d'utilisation.

Par contre, la projection d'eau semble dans ce cas beaucoup plus adaptée. Elle ne présente pas de problèmes de retombées atmosphériques ou de volatilisation dans l'atmosphère. Donc pas de problèmes d'aspect de surface et de déclassement des produits, à posteriori. Cette technique est encore très peu répandue car récente malgré sa

simplicité. Elle semble pourtant très prometteuse. Sa conception et sa mise en oeuvre sont très simples. Elle ne requiert pas d'installation technique complexe.

Nous avons donc décidé d'employer la minimisation à l'eau pour nos propres essais de galvanisation en continu.

III.4. METHODE EXPERIMENTALE

III.4.1. ESSAIS DE MINIMISATION A L'EAU SUR LA MINILIGNE

Dans un premier temps, nous allons tester sur la miniligne la minimisation à l'eau d'une bande galvanisée en continu, à partir d'un bain de zinc électrolytique de la ligne 2 . La démarche est purement empirique et ne repose sur aucun calcul théorique des échanges thermiques mis en jeu.

L'objectif est, tout d'abord, de valider la possibilité de minimiser à l'eau, puis d'établir *les courbes limites "Température de bande / Temps de refroidissement"* telles que l'aspect de surface soit acceptable, industriellement parlant, pour le laquage des tôles. A partir de ces données "Température de bande / Temps", il sera alors possible de transposer la méthode de minimisation à l'eau sur une ligne de production.

III.4.1.1. Principe des essais de minimisation à l'eau sur la miniligne

Après plusieurs tentatives de minimisation et quelques réglages préliminaires, nous avons établi les paramètres d'obtention d'un bon aspect minimisé comme suit.

Le débit d'eau est fixé à 40 L/h avec une pression de réseau de 4 bars. L'azote, gaz vecteur, est également à une pression de 4 bars. La minimisation à l'eau sur la miniligne est obtenue par pulvérisation à l'aide d'un pistolet de peinture. La tête du pistolet est réglée de manière à obtenir un *brouillard fin et diffus de gouttelettes d'eau*. Celui-ci est placé devant la bande d'acier à 100 mm. La zone d'impact de l'eau sur la tôle se situe également à 100 mm de la surface du bain. Il est évidemment important de se placer sous le front de solidification du zinc. L'impact de l'eau sur la tôle ne doit pas être trop violent car il provoque l'apparition de *"cratères"* en surface du revêtement sous le choc

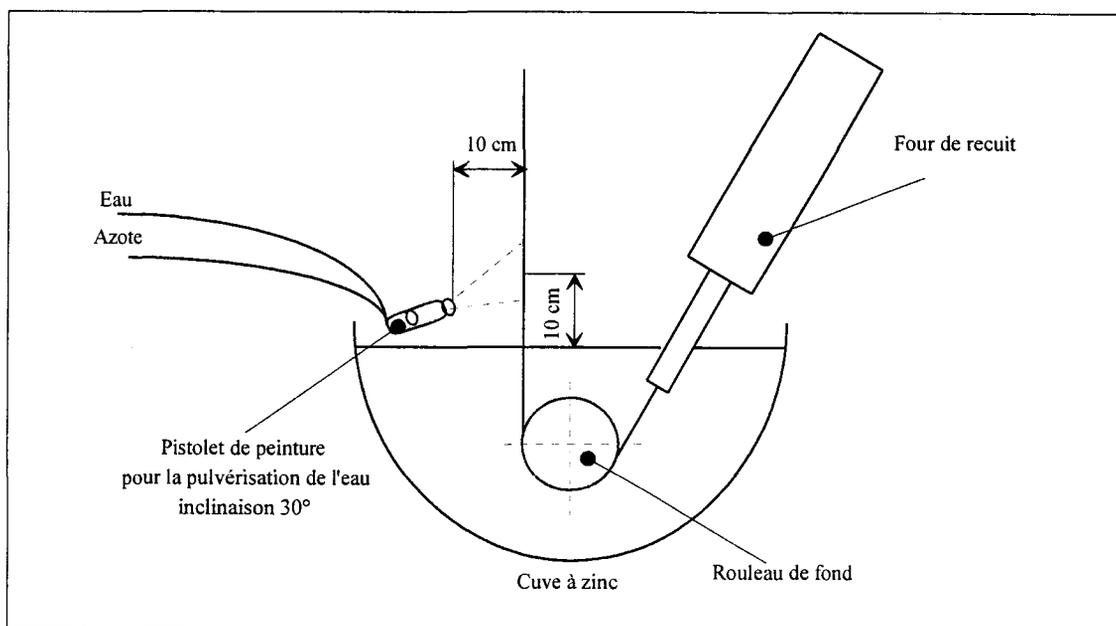
des gouttelettes. Ce qui ne donne pas un bel aspect de surface. Le pistolet est incliné de 30° vers le haut par rapport à l'horizontale. Ceci permet d'éviter "*d'arroser*" directement la surface de la cuve à zinc mais aussi "*d'accompagner le mouvement de montée*" de la bande par le brouillard d'eau. La vitesse de bande est maintenue à 3,5 m/min, le traitement thermique de l'acier GC reste identique (825 °C en consigne dans le four et atmosphère H₂/N₂) et la cuve à 460 °C (conditions expérimentales du §II.4.2.).

Ces réglages sont optimisés par observation sur la miniligne :

- de l'aspect de surface de la bande (visuel),
- des problèmes de retombées d'eau sur la cuve,
- des perturbations de la surface du bain (soufflage ou refroidissement de la surface),
- des vibrations de la bande sous l'impact du brouillard d'eau.

Il est important de noter qu'un pistolet de peinture est un outil surdimensionné pour refroidir une petite bande de 22 mm de large. La vitesse de la miniligne étant faible (3,5 m/min), le front de solidification se trouve très bas, environ à 35-40 cm de la surface du bain. Ce qui nous oblige à disposer le pistolet très proche de la surface du bain de zinc. Des perturbations de la surface du bain sont donc apparues durant les essais (retombée d'eau, refroidissement de la surface, etc.).

Le schéma [III.4.1.1.A] représente la manipulation de minimisation à l'eau en sortie de cuve à zinc de la miniligne.



SCHEMA [III.4.1.1.A]: Manipulation de minimisation à l'eau en sortie de cuve à zinc sur la miniligne.

III.4.1.2. Résultats expérimentaux

La photographie [III.4.1.2.A] nous montre le résultat de l'observation au MEB de la minimisation à l'eau de la bande en acier GC, réalisée sur la miniligne.

L'aspect visuel de la surface est bon. Le minimisé est homogène sur la totalité de la bande. On n'observe pas en surface de *cratères* dus à l'impact de l'eau sur le revêtement encore liquide.

On peut comparer ce résultat aux deux références suivantes :

- échantillon, galvanisé avec un zinc électrolytique contenant du plomb (0,006 % massique), dont la surface est *minimisée au di-ammonium phosphate sur une ligne de production*, photographie [III.4.1.2.B],
- échantillon à surface "sans fleur", donc élaborée à partir d'un *zinc électrolytique sans plomb sur une ligne de production*, photographie [III.4.1.2.C].

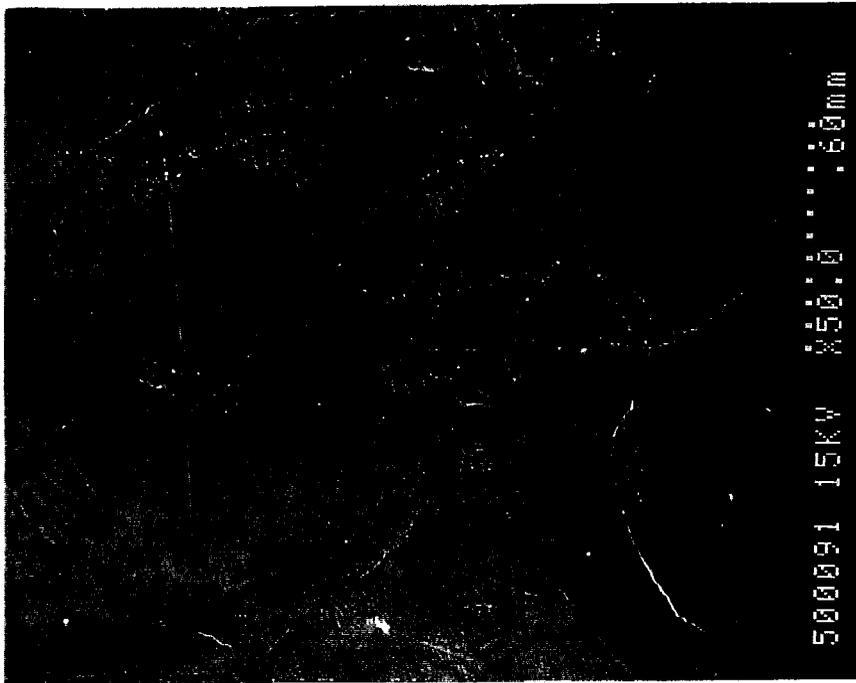
Le résultat est concluant. Par observation au MEB, la taille des fleurs s'avère légèrement supérieure au résultat obtenu en minimisation au di-ammonium phosphate. Elle est de l'ordre de **200 à 400 μm** pour la *minimisation à l'eau* sur la miniligne et de **100 à**

200µm pour le phosphate di-ammonium. Comparativement, une **surface dite "sans fleur"**, obtenue avec du zinc électrolytique sans plomb, présente une taille de fleurs de **100 à 500 µm**. Les tailles sont donc sensiblement les mêmes entre un minimisé à l'eau et une surface "sans fleur".

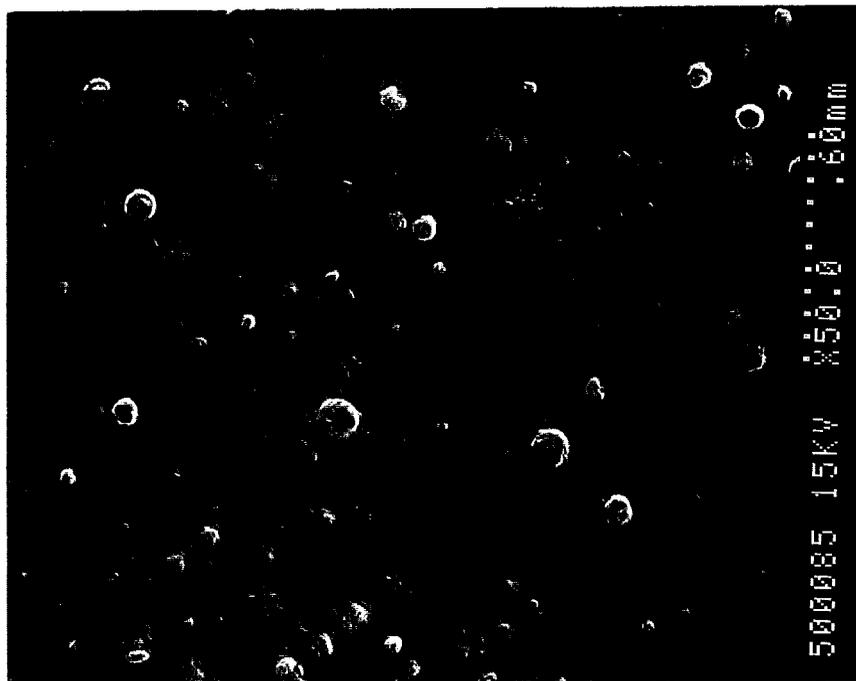
Remarques:

- Il faut signaler que la minimisation sur la miniligne ne se fait que sur une seule face, à cause de la géométrie de la miniligne, et que, sur les lignes de production, la minimisation se fait sur les deux faces à la fois. Le résultat obtenu est donc d'autant plus probant qu'il ne peut que s'améliorer en refroidissant les deux faces à la fois. Le front de solidification sur les lignes se trouve également beaucoup plus haut et, en fonction de la vitesse de bande, on peut jouer sur la position verticale des buses de minimisation pour attaquer plus tôt le refroidissement de la tôle.
- Visuellement, il faut que les fleurs fassent moins de 100 µm pour paraître invisible. Ce qui n'est pas le cas, quelque soit la méthode de minimisation. Pour palier à ce petit problème, la bande subit sur les lignes de production un traitement mécanique de **"micro-laminage de surface"**, appelé **"skin-pass"** qui permet d'aplanir parfaitement la tôle et lui donne un aspect lisse avant laquage. Ainsi, les petits reliefs qui peuvent encore être perceptibles après minimisé sont complètement supprimés par ce traitement skin-pass. Donc, on peut dire que ce n'est pas tant la taille des fleurs qui gêne mais le relief creusé qu'elles font apparaître aux joints de grains dans le cas d'un revêtement de peinture postérieur.

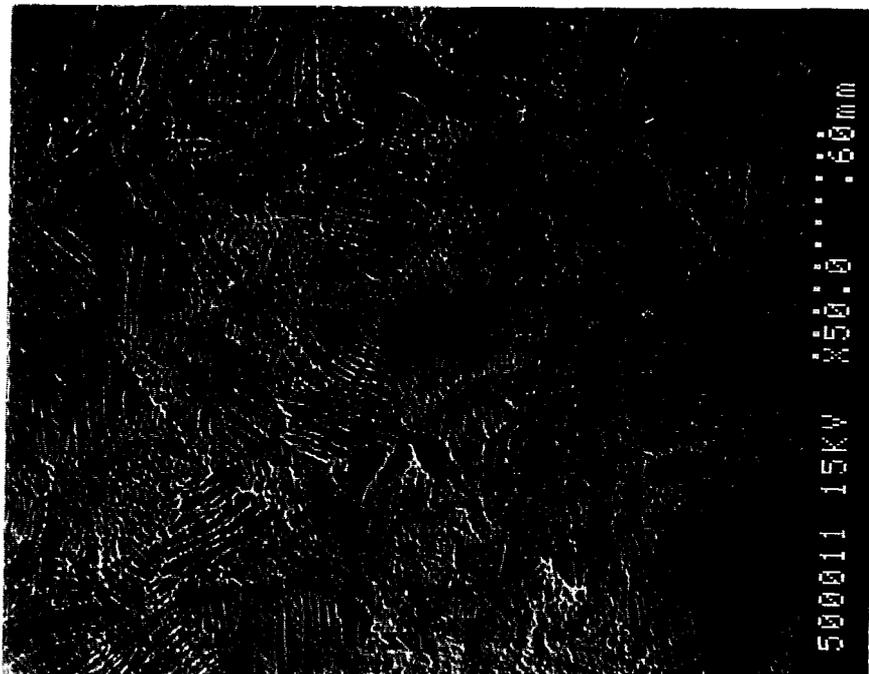
Nous savons maintenant avec certitude que la minimisation à l'eau est possible. Encore faut-il que nous en maîtrisions tous les paramètres pour la mettre en oeuvre de façon systématique et sûre sur une ligne de production.



PHOTOGRAPHIE [III.4.1.2.A] : Observation des tôles galvanisées avec un bain de zinc électrolytique sur la miniligne et minimisées à l'eau



PHOTOGRAPHIE [III.4.1.2.B] : Surface de référence minimisée au phosphate d'ammonium



PHOTOGRAPHIE [III.4.1.2.C] : Surface de référence sans fleur de galvanisation (bain sans plomb)

III.4.1.3. Cycle thermique de la minimisation à l'eau sur la miniligne

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous allons établir le cycle thermique subi par la bande lors de la minimisation. Pour cela, un thermocouple de type K (nickel/chrome) est soudé sur la face de la bande opposée à celle qui reçoit le brouillard d'eau. Ce choix de la face arrière est simplement lié à la facilité de manipulation lors de l'essai. En effet, la face arrière est celle qui se trouve au dessus à l'entrée des fours de recuit. Il était donc plus facile de souder le thermocouple sur la face supérieure (donc face arrière, en sorti de cuve) de la bande en mouvement. Ce thermocouple est relié à une centrale d'acquisition de données et permet d'établir la courbe du cycle thermique : température de bande en fonction du temps. Nous pouvons ainsi *déterminer les valeurs limites nécessaires à l'obtention d'un minimisé correct.*

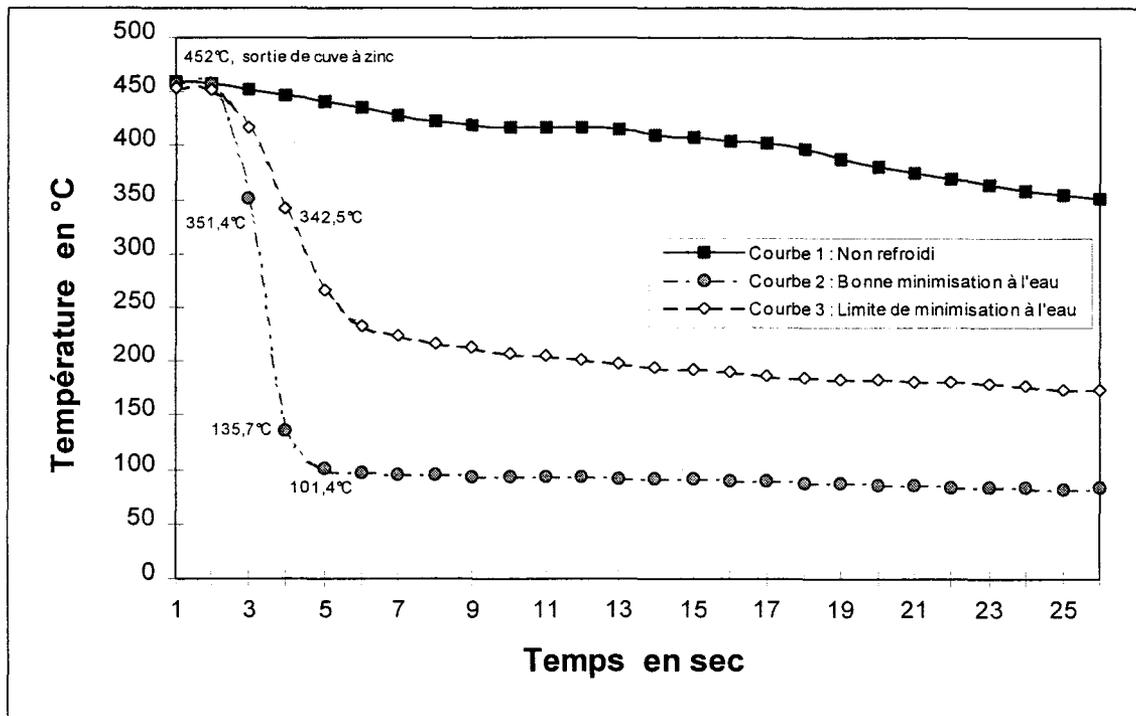
La courbe [III.4.1.3.A] fait apparaître l'ensemble des mesures réalisées.

La courbe N° 2 reproduit le cycle thermique obtenu en minimisant à l'eau sur la miniligne. Ceci a produit un état de surface parfaitement minimisé. Il représente le cas idéal qu'il faudrait reproduire pour être certain du résultat de minimisation. En une seconde, la bande perd environ 100 °C, ce qui l'amène à une température bien inférieure

à la température de solidification du zinc (419 °C). *En deux secondes*, sa température chute à 135,7 °C, soit une *perte de plus de 300 °C*.

La courbe N° 3 représente le cycle thermique donnant une surface minimisée avec une perte de température de *110 °C en deux secondes*. La température atteint donc 340 °C, ce qui représente une valeur inférieure de près de 80 °C à la température de solidification du zinc (419 °C). Cependant, cette courbe est la limite maximale admissible. En effet, la taille des fleurs devient localement visible à l'oeil nu. L'aspect de surface est également nettement moins homogène et moins lisse que dans le premier cas (courbe N° 2).

Au regard de ces observations, nous pouvons décider que la courbe N° 3 est la limite admissible pour l'obtention d'une surface minimisée acceptable industriellement parlant.



COURBE [III.4.1.3.A] : Cycles thermiques de la miniligne lors de la minimisation à l'eau avec du zinc électrolytique.

Pour comparaison, la courbe 1 représente le cycle thermique subi par la bande d'acier GC, en sortie de cuve à zinc sur la miniligne, en l'absence d'essorage et donnant un fleurage normal (taille des fleurs de l'ordre du millimètre). Dans ce cas précis, il faut

environ quinze secondes pour atteindre la température de solidification du zinc (419°C). Les fleurs ont le temps de croître jusqu'à être observables à l'oeil.

Le résultat de cet étalonnage des courbes "Température de bande / Temps" permet maintenant d'envisager de minimiser à l'eau sur d'autres lignes beaucoup plus rapides.

La condition nécessaire à l'obtention d'une surface minifleurée est d'atteindre une cinétique de refroidissement de la bande de 100 °C par secondes (au moins).

Nous allons maintenant valider les résultats obtenus sur une *"ligne pilote de développement"* de la FFM.

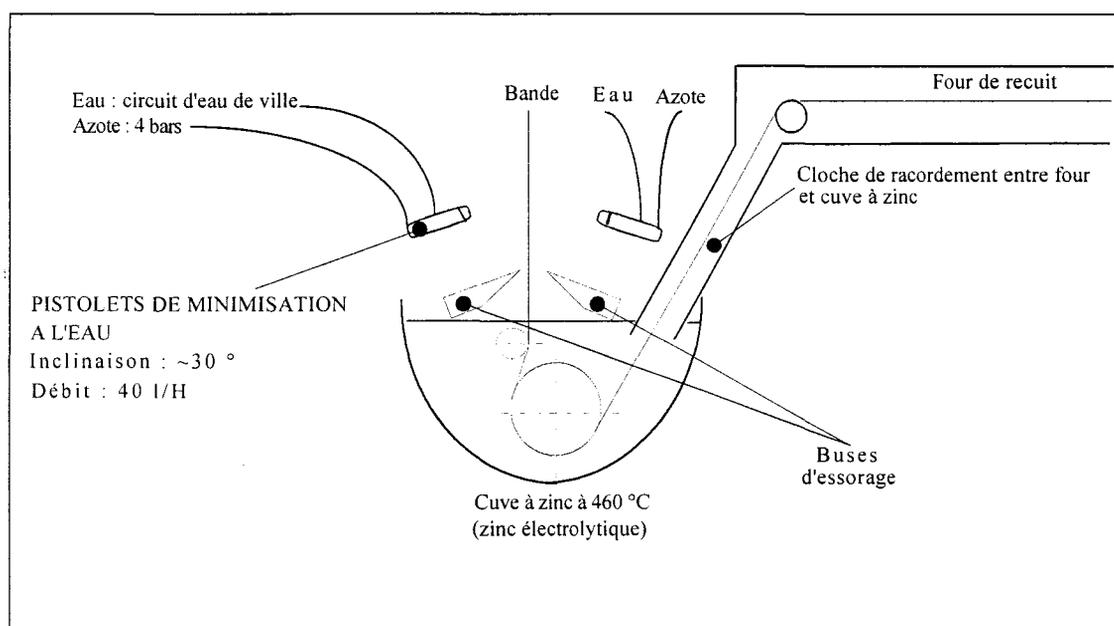
III.4.2. ESSAIS DE MINIMISATION A L'EAU SUR LA LIGNE PILOTE DE DEVELOPPEMENT DE LA FFM

III.4.2.1. Ligne pilote de développement - Montage expérimental

Cette ligne pilote, comme la miniligne, reproduit à échelle réduite les lignes industrielles de galvanisation en continu . Mais plus particulièrement, elle sert à la mise au point de nouveaux produits en phase d'industrialisation.

Cette ligne pilote va nous servir à confirmer la faisabilité du minifleurage à l'eau, dans des conditions beaucoup plus proches de la réalité industrielle. Dans notre cas, la bande à galvaniser est également en acier GC (même nature que celui de la miniligne : voir §II.4.1.). Ses dimensions sont 140 mm de largeur et 0,75 mm d'épaisseur. La vitesse de la ligne peut atteindre 25 m/min. Le creuset de galvanisation contient 1,2 T de zinc de qualité électrolytique. La bande est recuite directement sur la ligne avant son passage dans la cuve à zinc. Elle traverse pour cela un four à trois zones de chauffe indépendantes, respectivement à 800, 900 et 1000°C. L'atmosphère du four est composée d'azote et de 15 % d'hydrogène. Un essorage à l'azote est effectué en sortie de cuve, après galvanisation.

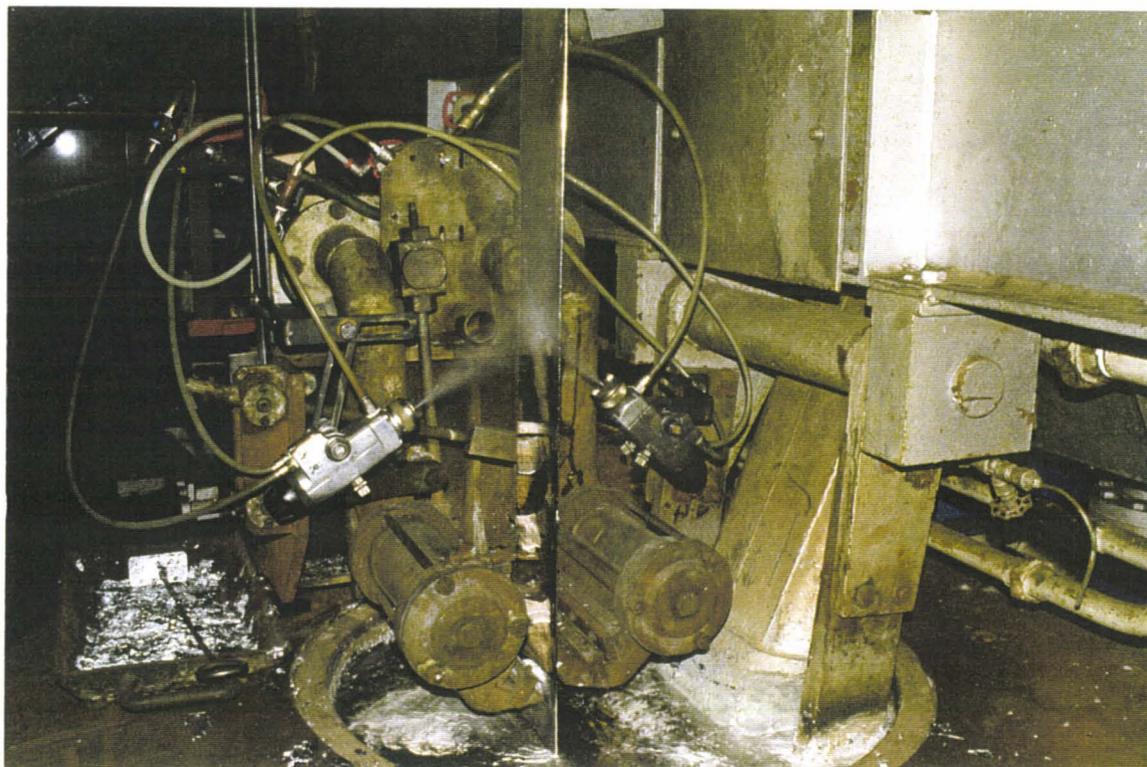
Un pistolet de peinture est disposé de part et d'autre de la bande, au dessus des buses d'essorage. Ceci, contrairement à la miniligne, nous permet de refroidir les deux faces de la bande à la fois. La vitesse de ligne est fixée à 15 m/min pour respecter les contraintes de cycle thermique de galvanisation en continu : recuit correct, température de bande en entrée de cuve entre 460 et 480 °C. Tout comme pour la miniligne, les pistolets de pulvérisation de l'eau sont réglés pour obtenir un brouillard de fines gouttelettes et un maximum de couverture de la surface de la bande d'acier.



SCHEMA [III.4.2.1.A] : Installation des deux pistolets de peinture pour la minimisation à l'eau sur la ligne pilote de développement

Le schéma [III.4.2.1.A] représente l'installation des pistolets de peinture, sur chacune des faces.

La photographie [III.4.2.1.B] a été prise lors de l'essai et nous montre l'aspect du brouillard d'eau.



*PHOTOGRAPHIE [III.4.2.1.B] : Montage sur la ligne pilote de développement
des pistolets de peinture*

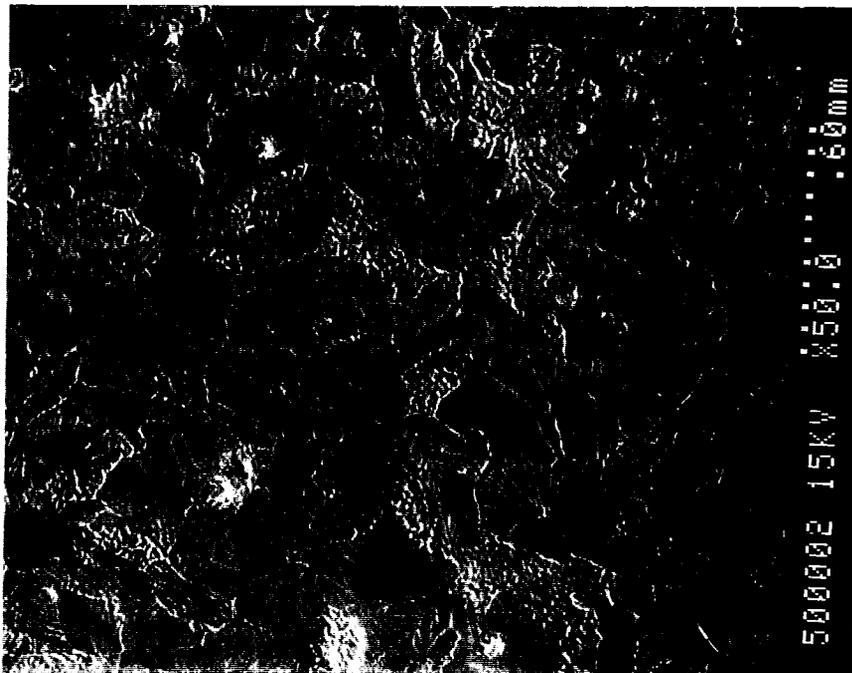
III.4.2.2. Résultats expérimentaux

La minimisation est réalisée sur une partie seulement de la largeur de la bande. En effet, la largeur du brouillard d'eau est insuffisante pour couvrir la totalité de la surface de bande. Cela va nous permettre de comparer, sur un même échantillon, les deux zones, fleurée et minifleurée. Les effets cumulés des deux pistolets, placés en vis à vis, influent sur la qualité d'aspect du minifleurage. Le refroidissement est plus efficace que sur la miniligne où un seul pistolet était disposé. On obtient un aspect bien lisse, sans cratère de surface et une surface beaucoup plus homogène.

La photographie [III.4.2.2.A] est réalisée au MEB et nous montre l'aspect de surface ainsi obtenu.

On peut à nouveau comparer ce résultat avec les deux références : minimisée au phosphate d'ammonium et sans fleurs (avec bain sans plomb) (voir § III.4.1.2). La taille des fleurs atteint cette fois **200 à 400 μm** . Par ailleurs, la surface ne présente quasiment aucun cratère de surface. L'aspect de surface est donc très homogène. Au contraire, sur

la surface obtenue avec le phosphate di-ammonium, on observe de **nombreux cratères de 40 à 100 μm de diamètre** dus aux impacts des particules de phosphates.



PHOTOGRAPHIE [III.4.2.2.A]: Surface minimisée à l'eau, obtenue sur la Ligne Pilote de Développement

III.4.2.3. Cycle thermique de la ligne pilote de développement.

Nous avons relevé, comme pour la miniligne, le cycle thermique subi par la bande lors de la minimisation à l'eau. Toujours à l'aide d'un thermocouple de type K, nous avons tracé le cycle thermique.

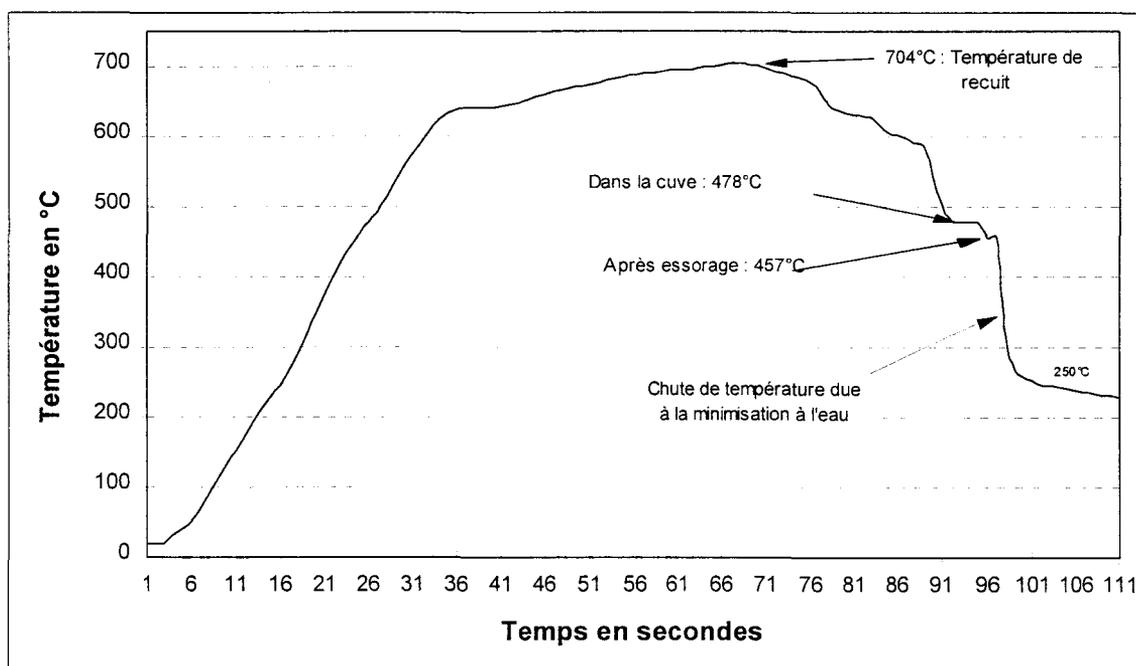
La courbe [III.4.2.3.A] représente ce cycle.

On constate une température de recuit de 700 °C et une température en entrée de cuve relativement élevée : 478 °C. La bande apporte donc de l'énergie thermique au bain de zinc et la réaction Fe/Zn dure plus longtemps. L'essorage à l'azote provoque également un léger refroidissement de la bande. Ce qui amène la bande à 457 °C avant la minimisation. Les pistolets de pulvérisation de l'eau permettent de faire perdre **207 °C en 2 secondes** à la bande (soit les **100 °C/sec. nécessaires**), ce qui donne visuellement un bel aspect de surface minimisée.

La condition nécessaire à l'obtention d'un bon minimisé sur la ligne pilote est donc, comme précédemment, de perdre 100 °C / sec., par pulvérisation d'eau.

Remarque :

Le cycle thermique est assez proche de celui de la miniligne. Toutefois, les zones de recuit diffèrent quelque peu. En particulier, le maintien de la bande à haute température (> 600 °C) est plus long sur la ligne pilote que sur la miniligne. Une sorte de palier est observable. Ce qui permet sans doute de favoriser un très bon recuit de bande et un bon état de surface.



COURBE [III.4.2.3.A] : Cycle thermique de la Ligne Pilote de Développement lors des essais de minimisation à l'eau.

III.5. MINIMISATION A L'EAU DE ZINC 100 % AFFINE

III.5.1. OBJECTIFS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons vu au Chapitre II que le problème principal lié à l'emploi d'un zinc affiné, en galvanisation continue, est la taille excessive des fleurs de galvanisation (5 à 10 mm). Ce qui réduit l'attrait esthétique du produit pour les clients. Les taux élevés en éléments résiduels ont pour conséquence de diminuer les propriétés physico-chimiques, en

particulier, la résistance à la corrosion. Une solution pour remédier à ces problèmes serait de diminuer la taille des fleurs pour rendre acceptable l'aspect de surface. De même, on cherche à réduire la vitesse de corrosion en empêchant la solidification des éléments résiduels (Pb et Sn) aux joints de grains et qui sont responsables de la corrosion préférentielle. La solution *théorique* semble être la *minimisation* ou du moins la *réduction* de la taille des fleurs. *Nous allons donc essayer de minimiser à l'eau des revêtements de zinc 100 % affiné.*

Comme pour le zinc électrolytique, nous allons procéder à un essai sur miniligne de minimisation à l'eau avec un pistolet de peinture. Le montage expérimental est totalement identique aux précédents essais (§ III.4.1.1.). Les conditions de cycle thermique de préparation de la bande, d'atmosphère, de température de cuve ainsi que de vitesse de bande sont scrupuleusement les mêmes :

- 825 °C dans le tunnel de recuit vertical,
- atmosphère N₂/H₂,
- 460 °C dans la cuve à zinc,
- pas d'essorage.
- pistolet incliné à 30 ° vers le haut, à 100 mm du bain et de la bande,
- vitesse de bande 3,5 m/min.

Remarques :

- Le choix d'un essai sur la miniligne plutôt que sur la ligne pilote se justifie uniquement par les quantités de zinc nécessaires pour remplir les creusets de graphites :
 - d'un côté 120 Kg pour la miniligne,
 - et de l'autre 1,2 T pour la ligne pilote, quantité que nous ne possédons pas en zinc affiné.
- Le choix d'un essai de minimisation à l'eau avec du zinc 100 % affiné peut paraître prétentieux. En effet, la taille des fleurs est, dans ce cas, la plus importante de toutes (taille moyenne de 8 mm). Dès lors, la cause peut paraître perdue d'avance. Cependant, il nous a semblé intéressant de déterminer les *limites de réduction de*

taille de fleurs de cette méthode de minimisation à l'eau. Le choix d'un mélange à 7 ou 10 % massique de zinc affiné pourrait certainement permettre de parvenir au résultat escompté de minimisation, mais peut-être pouvons nous aller encore plus loin : 20% ? 40% ? ... 70 % ?

III.5.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.5.2.1. Observations de l'aspect

La photographie [III.5.2.1.A] compare les deux états de surface, avant et après "*minimisation*" à l'eau. On ne peut pas réellement parler de *minimisation* mais plutôt d'une *réduction importante de la taille des fleurs* de galvanisation. On passe ainsi de plusieurs millimètres (5 à 10 mm) à moins de 1 mm de taille moyenne de fleurs.

Nous n'avons pas essayé de diminuer davantage la taille de ces fleurs sur la miniligne. En effet, les retombées d'eau sur la cuve sont déjà très importantes. Il est préférable de ne pas augmenter la quantité d'eau apportée pour le refroidissement si l'on ne veut pas avoir de trop fortes perturbations à la surface du bain de zinc.

ZINC 100 % AFFINE MINIMISE A L'EAU SUR LA MINILIGNE



AVANT MINIMISATION A L'EAU



APRES MINIMISATION A L'EAU

PHOTOGRAPHIE [III.5.2.1.A] : Etat de surface d'une tôle galvanisée avec du zinc affiné, avant et après minimisation à l'eau sur la miniligne

Remarque : Une étude ultérieure plus complète de la minimisation à l'eau du zinc affiné serait à envisager sur un outil comme la ligne pilote. Il permettrait de reproduire des conditions de travail plus réalistes. De plus, les échanges thermiques nécessaires pourraient alors être calculés avec beaucoup plus de précision pour réduire encore la taille des fleurs et peut être parvenir à une minimisation réelle.

III.5.2.2. Résistance au brouillard salin (BS)

Nous avons testé au brouillard salin la résistance à la corrosion des nouveaux échantillons obtenus. Pour cela, nous avons placé, comme précédemment, deux séries de trois échantillons de tôles galvanisées avec du zinc affiné dont l'épaisseur du revêtement est identique (25 μm) :

- la première, sans minimisation à l'eau,
- la seconde, avec minimisation à l'eau à l'aide du pistolet de peinture.

Le temps d'apparition des *premières traces de rouille rouge* est d'environ **160 H**. Ces premières traces apparaissent sur les trois échantillons sans minimisation à l'eau, sous forme de piqûres très localisées aux joints de grains, alors que les autres ne sont pas encore attaquées.

La photographie [III.5.2.2.A] nous montre les deux états de surface après ces 160 H de BS. On distingue bien les piqûres de rouille rouge sur l'échantillon sans minimisation.

Ce petit test de BS n'est pas suffisant pour en tirer des conclusions sur l'amélioration des propriétés des échantillons minimisés réalisés avec zinc affiné. Mais, cependant, il ouvre des possibilités jusqu'alors non envisagées pour valider l'emploi d'un tel zinc.



Avant minimisation

Après minimisation

PHOTOGRAPHIE [III.5.2.2.A] : Etats de surface des tôles galvanisées avec du zinc affiné, avant et après minimisation à l'eau, après 160 H de BS

III.6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

L'étude du fleurage et du minifleurage nous a conduit à mieux cerner les phénomènes liés à la *germination / croissance* des fleurs de galvanisation.

Ainsi sommes-nous parvenus à *minimiser à l'eau la taille des fleurs* de galvanisation dans le *cas d'un zinc électrolytique*, sur la miniligne et sur la ligne pilote de développement. Ceci fut obtenu par un *refroidissement contrôlé minimum de 100°C/seconde du revêtement encore liquide*.

Pour le zinc affiné, nous avons réussi également à *diminuer fortement* la taille des fleurs de galvanisation, sans aller réellement jusqu'à la minimisation. Il faut savoir, qu'en fonction du taux de zinc affiné contenu dans le bain de zinc, les résultats sont très variables du point de vue de l'aspect et de la taille des fleurs. Nous nous sommes donc placés dans le *cas le plus défavorable* pour nos essais, à savoir *100 % de zinc affiné*. Dans ce cas précis, les fleurs sont de très grande taille avant "minimisation" et les joints de grains sont fortement prononcés, avec un relief creusé. Les taux de plomb et d'étain sont à l'origine de cet aspect de surface. Le fait de refroidir rapidement le revêtement

avec de l'eau empêche, ou du moins ralentit, la présence du plomb aux joints de grains aidé par l'étain. Les fleurs apparaissent alors plus petites et plus homogènes. La surface se creuse moins aux joints de grains, le relief est plus plat. Cette minimisation à l'eau a permis de réduire à une taille acceptable par les clients les fleurs de galvanisation. Elle a également permis une amélioration conséquente de la résistance à la corrosion des échantillons obtenus par rapport à leurs homologues non minimisés.

Toutefois, les résultats de minimisation sur zinc affiné ne permettent pas d'atteindre un état de surface sans fleurs visibles à l'oeil, comme sur le zinc électrolytique.

La minimisation à l'eau est donc envisageable sur du zinc électrolytique du point de vue industriel. Elle permet de produire des tôles galvanisées ou galvanisées / laquées sur une même ligne. La minimisation à l'eau se substitue alors à la minimisation au di-ammonium phosphate ou à la poussière de zinc.

Dans le cas d'un zinc affiné, la minimisation à l'eau permet l'emploi de ce type de zinc et le contrôle de la taille des fleurs afin de les rendre acceptables par les clients, mais ceci uniquement pour des tôles galvanisées. Pour des produits destinés au laquage, la réduction du fleurage est insuffisante.

Notre objectif est donc atteint :

- nous avons obtenu une surface galvanisée en continu satisfaisante du point de vue adhérence, aspect et épaisseur, avec du zinc de seconde fusion, dit affiné,
- nous contrôlons la minimisation à l'eau avec un zinc électrolytique et nous avons établi les courbes de refroidissement température de bande / temps permettant de minimiser quelque soit la ligne de production,
- nous avons amélioré l'aspect bien particulier des produits galvanisés avec du zinc affiné en réduisant fortement la taille des fleurs, toujours en refroidissant à l'eau.
- la résistance à la corrosion de ces produits galvanisés avec zinc affiné s'en est trouvée améliorée.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [DUN80] / DUNBAR F.C. : "Notes and comments on the operation of continuous galvanizing lines", ARMC0 Internal Document FCD214, 1980, pp.1 à 23
- [QUA] / QUANTIN D. : "Traitements de surface par immersion en bain métallique fondu - Galvanisation à chaud", Techniques de l'Ingénieur, Traité Métallurgie, M 1 534, pp. 1-28.
- [WAL] / WALL N. J. et al. : "The crystallography of the spangles of hot dipped galvanized coatings on mild steel strip" - Photocopies sans références (date, édition).

CONCLUSIONS GENERALES
ET
PERSPECTIVES

Les produits galvanisés, en particulier les tôles, ont tendance à se banaliser. La compétition entre fabricants est ardue. Les marges sur le prix de revient d'une tôle galvanisée s'amenuise de jour en jour, sous l'effet des performances de plus en plus poussées des nouvelles unités de production. Dans ce contexte, les économies d'échelle sont de rigueur pour rester dans la compétition. Ainsi, la matière première elle-même, le zinc, est visée. La FFM s'est posé la question de savoir s'il était absolument indispensable d'employer un zinc de qualité électrolytique ? En effet, une nouvelle source d'approvisionnement est sur le point de naître avec les nouvelles réglementations sur les rejets de déchets et sur le recyclage des matières. Pourquoi donc ne pas employer ce type de zinc recyclé, ou affiné, pour la galvanisation en continu ? C'est ce que nous nous sommes proposés de faire lors de cette étude.

La démarche de cette étude s'est orientée autour de trois objectifs :

- **Premier objectif** : *caractériser le zinc affiné massif* sélectionné, en ce qui concerne le positionnement des éléments résiduels dans la structure, en fonction de la vitesse de refroidissement et de l'atmosphère (air ou vide).

Cela nous a permis de confirmer certaines affirmations bibliographiques, surtout à propos du positionnement du plomb et de l'étain au niveau des joints de grains. Nous avons dû reconstruire de manière plus détaillée le diagramme ternaire Pb-Sn-Zn, afin de mieux comprendre les phénomènes de solidification rencontrés. Dans le cas du zinc affiné, nous avons observé en dernier lieu une solidification ternaire Pb-Sn-Zn, au niveau des joints de grains. L'étude des refroidissements et des phases présentes nous indique un risque important de démixtion, dans le cas du zinc affiné employé, qui pourrait donner lieu à une structure complexe et hétérogène.

- **Deuxième objectif** : *montrer la faisabilité de la galvanisation en continu avec du zinc affiné*, sur une ligne prototype (la miniligne).

Cette partie de l'étude a consisté à réaliser toute une gamme de bains de galvanisation, comportant différents taux de zinc affiné, et de réaliser des échantillons. Ces derniers ont ensuite pu être caractérisés et comparés à une référence élaborée à partir d'un bain de zinc électrolytique. Nous avons alors mis en évidence une augmentation très nette de la taille des fleurs de galvanisation, du relief de surface (creusement aux joints de grains) et surtout une baisse des propriétés de

résistance à la corrosion. La corrosion se présente alors sous forme de piqûres très localisées aux joints de grains, et qui atteignent l'acier (rouille rouge). On a pu constater que cette corrosion était favorisée par la présence de Pb et Sn en fortes proportions à ces mêmes joints de grains.

Le comportement au décollement du revêtement, en fonction du pourcentage de zinc affiné, n'a pas été très clairement mis en évidence. Des problèmes de fragilité mécanique du revêtement, liés à la couche intermétallique Fe_2Al_3 , sont apparus lors de nos essais de traction et ont faussé l'interprétation des résultats. Une étude complémentaire serait à mener sur le sujet.

- **Troisième objectif** : *optimiser une méthode de réduction de la taille des fleurs de galvanisation (la minimisation) par pulvérisation d'eau.*

Il s'agissait de parvenir à contrecarrer la baisse de propriétés physico-chimiques des tôles galvanisées avec zinc affiné observée lors des essais du Chapitre II.

Nous avons donc, dans un premier temps, mis au point la technique avec un bain de zinc électrolytique. Nous sommes parvenus à réduire la taille des fleurs de manière à les rendre invisibles à l'oeil nu, donc invisibles sous une laque. Nous avons alors pu établir les courbes limites de température en fonction du temps de refroidissement nécessaire à l'obtention d'un bon minimisé.

Puis, nous sommes passés à un bain de zinc 100 % affiné. En jouant sur la vitesse de solidification du revêtement, donc sur le positionnement des éléments résiduels (surtout Pb et Sn) dans la structure, nous sommes parvenus à réduire considérablement la taille des fleurs : de 8 mm à moins de 1 mm. Cependant, nous n'avons pas atteint la minimisation nécessaire pour le laquage des tôles. Nous avons mis là en relief les limites de cette technique.

Par ailleurs, nous avons pu montrer le meilleur comportement des produits ainsi obtenus en résistance à la corrosion, ainsi que l'amélioration de l'aspect visuel de la surface.

Pour conclure cette étude, il semble donc que l'emploi d'un zinc affiné, en remplacement d'une partie ou de la totalité du bain de galvanisation actuel est envisageable du point de vue du dépôt d'un revêtement de zinc sur une tôle d'acier. Par contre, les propriétés des produits obtenus sont nettement en baisse par rapport à un bain de zinc électrolytique

(dès 7% de zinc affiné ajouté), surtout la résistance à la corrosion. Cet élément est déterminant pour l'application qui sera faite des tôles ainsi produites. On peut penser que certains marchés sont intéressés par ce type de produits uniquement galvanisés. Cependant, la tendance actuelle est plutôt à l'orientation vers des produits galvanisés / prélaqués. Dans ce cas, les fleurs de surface grossières que donne le zinc affiné pose problème. Il faut, en effet :

- soit les faire disparaître visuellement par une technique de minimisation traditionnelle ou plus innovante (à l'eau), comme pour le zinc électrolytique,
- soit s'arranger pour que la surface soit suffisamment lisse, après réduction importante de la taille des fleurs, pour ne pas les laisser réapparaître sous la laque (traitement de microlaminage de surface : skin-pass). Il s'agit alors de réduire au maximum les écarts de niveau existant entre le sommet des fleurs et les joints de grains fortement creusés dans le cas du zinc affiné.

Comme on peut le constater, les choses ne sont pas si simples. Le choix est difficile sachant que deux critères s'opposent sur la question de l'emploi d'un zinc affiné en galvanisation :

- D'un côté, le point de vue économique qu'une telle solution peut apporter. La source d'approvisionnement en zinc affiné est en effet intarissable et son prix de revient beaucoup plus faible que l'électrolytique.
- De l'autre, la menace grandissante de passer à des produits uniquement *galvanisés et laqués*, donc de passer à l'emploi d'un bain *sans plomb*. Cela veut dire impossibilité d'utiliser du zinc affiné.

Cette étude a permis de mettre en évidence de nombreux aspects des choses et de détecter de nouvelles voies à approfondir.

En particulier, on peut envisager de mettre en application sur lignes de production le système de minimisation à l'eau. Une phase de mise au point et de pré-industrialisation seront cependant nécessaires, ainsi qu'une étude thermodynamique poussée sur les échanges calorifiques mis en jeu.

L'adaptation du procédé skin-pass à l'emploi d'un zinc affiné peut également conduire à une solution intermédiaire. Ceci permettrait non seulement de corriger le manque de

réduction de taille des fleurs lors de la minimisation, mais aussi de laquer les tôles sans problèmes d'aspect de surface.

D'un point de vue plus *académique*, l'analyse des structures et des phases présentes a mis en relief la difficulté et le risque de l'emploi d'un zinc affiné. En effet, de part sa composition même, ce zinc présente naturellement un risque de démixtion en phase liquide, d'où une structure hétérogène et une diminution des performances.