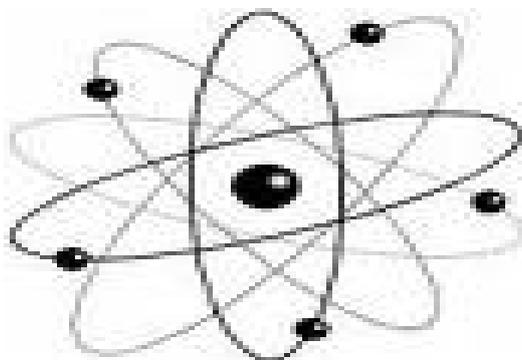




République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Med Khider Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Physique
Spécialité Physique des Matériaux



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**Comportement de l'acier galvanisé dans les solutions :
Eau de robinet (Biskra), 3.5 % NaCl et 3.21% NH4Cl**

Présenté par:

BEN TALEB FATIMA ZOHRA

Devant le Jury Composé par :

**L. ARAb
N. Benyahia
M. Hamzaoui**

**M.C. « B »
M.C. « B »
M.C. « B »**

**Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider- Biskra
Université Med Khider - Biskra**

**Président
Rapporteur
Examineur**

**Année Universitaire
2013-2014**

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Mes frères : Ahmed, Abd essalem, Abd errahim

Mes sœurs : Hanane, Merieme, Selma

A ma grande famille

A tout mes amis qui me

Sont chers

A mon cher pays



Ben Taleb

fatima zohra

REMERCIEMENTS

Avant tout je remercie Allah qui nous a données la force pour réaliser ce travail.

C'était pour moi une grande chance de pouvoir préparer cette thèse avec le

Laboratoire de physique à l'université de Biskra.

*Je remercie mon encadreur madame **benyahia nawel**, Professeur à l'université de*

Biskra, pour m'avoir suivi durant mon travail dans le cadre de ce mémoire, pour

ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

*Il m'est aussi très agréable de remercier à **Arab Louiza**, Maître de*

conférences à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de présider le jury de

mémoire.

*Mes remerciements les plus élogieux à **Majda Hamzaoui**, Maître de conférences à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

Je remercier également à tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de

la vie, contente et difficile, et qui m'a aidé à croiser certains essais au cours de

cette période

Table des matières

Dédicace.....	i
Remercîment.....	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	vi
Listes des tableaux	viii
Introduction générale	2
CHAPITRE I : Corrosion et techniques de protection	
I.INTRODUCTION.....	4
I.2.DEFINITION DE CORROSION.....	4
I.2.1.Facteurs de la corrosion	5
I.3. DIFFERENTS FORMES DE CORROSION.....	5
I.3.1 La corrosion généralisée.....	5
I.3.2. La corrosion localisée.....	6
I.3.2 .1.La corrosion par piqûres.....	6
I.3.2.2.La corrosion galvanique (bimétallique)	7
I.3.2.3. La corrosion caverneuse.....	8
I.3.2.4. La corrosion intergranulaire.....	9
I.3.2.5.La corrosion sélective.....	10
I.3.2.6. La corrosion bactérienne.....	10
I.3.3. La corrosion liée à des effets mécaniques.....	11
I.3.3.1. La corrosion sous contrainte mécanique.....	11
I.3.3.2. La corrosion érosion.....	12
I.3.3.3. Fatigue due à la corrosion.....	12
I.4.DIFFERENTS TECHNIQUES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSIO.....	13
I.4.1. Protection par modification du milieu	13
I.4.1.1. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	13
I.4.2. Protection par traitement de surface.....	15
I.4.2.1. Protection électrochimique.....	15
I.4.2.2. Protection par revêtement.....	16
I.4.2.2.1. Les revêtements métalliques.....	16
I.4.2.2.2.Techniques de revêtement métallique	17

I.4.2.2.3. Les revêtements organiques	20
I.4.2.2.4. Les revêtements inorganiques non métalliques.....	20
CHAPITRE II : La protection de l'acier par galvanisation	
II.1.INTRODUCTION.....	23
II.1.2.HISTOIRE DE LA GALVANISATION	23
II.3. LES QUALITES DE L'ACIER GALVANISE.....	24
II.4. LES DIFFERENTES ETAPES DE LA GALVANISATION PAR IMMERSION A CHAUD.....	26
II.4.1. Traitement de surface.....	26
II.4.1.1.Dégraissage.....	26
II.4.1.2.Décapage	27
II.4.1.3.Fluxage.....	28
II.4. 2. La galvanisation	30
II.4.2.1. Bains de galvanisation.....	32
II.4.2.2. Influence de la température de galvanisation.....	34
II.4.2.3. Chauffage des cuves à zinc.....	35
II.4.2.4. Immersion des pièces.....	35
II.4.2.5. Durée d'immersion.....	35
II.4.3. Émersion des pièces.....	36
II.4.4. Refroidissement - parachèvement.....	37
II.5.TENUE DE L'ACIER GALVANISE A LA CORROSION.....	40
II.5.1.Comportement.....	40
II.5.2.Tenue en température.....	42
II.5.3.Contact avec d'autres matériaux.....	42

CHAPITRE III : Etude du comportement de l'acier galvanisé dans H₂O, NaCl, NH₄Cl

III.1. INTRODUCTIO.....	46
III.2. TECHNIQUES UTILISEES.....	46
III.2.1. Diffraction par rayons X (DRX)	46
III.2.2. Essai de la masse perdue.....	49
III.3. NATURE DE L'ECHANTILLON.....	50
III.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	50
III.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	53
III.5.1. Caractérisation de l'acier galvanisé à l'état initial par DRX.....	53
III.5.2. Comportement de l'acier galvanisé dans les différentes solutions étudié.....	56
III.5.2.1. Essai de masse perdue.....	56
III.6. Discussion et interprétation des résultats.....	61
Conclusion générale.....	64
Bibliographie	66

LISTE DE FIGURES

Chapitre I :

Fig. (I.1): Corrosion Généralisée.....	6
Fig. (I.2) : Corrosion par piquûre d'un alliage d'aluminium de la famille 7000 (avant et après décapage).....	7
Fig. (I.3): Corrosion Galvanisé	8
Fig. (I.4) : La corrosion caverneuse.....	9
Fig. (I.5) : Corrosion intergranulaire.....	10
Fig. (I.6) : Corrosion bactérienne.....	11
Fig. (I.7) : Corrosion sous contrainte dans une structure en acier soudée.....	12
Fig. (I.8) : Corrosion érosion d'une pièce de machine à Laver.....	13
Fig. (I.9) : Métal au contact d'un milieu agressif.....	14
Fig. (I.10) : Revêtements anodiques.....	16
Fig. (I.11) : Revêtements cathodiques (revêtement de l'acier (Anode) par l'aluminium (cathode)).....	17
Fig. (I.12) : Représentation schématique du procédé PVD par évaporation utilisant un faisceau d'électrons.....	18
Fig. (I.13) : Présentations schématiques des procédés de projection thermique de l'aluminium en fonction du type de l'apport, (a) sous forme de poudre, et (b) sous forme de fil.....	19

Chapitre II :

Fig. (II.1): Vue en coupe transverse de phases formées après la galvanisation de l'acier.....	24
Fig. (II.2) : Représentation schématique de deux procédés de galvanisation au trempé.	30
Fig. (II.3) : Bain de galvanisation.....	31
Fig. (II.4) : Gammes d'épaisseurs de revêtement (mini et maxi) obtenues après 5 minutes d'immersion.....	33
Fig. (II.5): Schéma des étapes de galvanisation chaud.	38
Fig. (II.6) : Représentation des différentes étapes de la galvanisation de produits finis.....	39
Fig. (II.7) : Représentation d'une chaîne de galvanisation en continue.....	39

Fig. (II.8) : Vitesse approximative de corrosion atmosphérique du zinc en climat tempéré dans divers milieux.....	41
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Chapitre III :

Fig. (III.1) : Image d'un diffractomètre.....	47
Fig. (III.2) : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.....	47
Fig. (III.3) : Schéma de principe du diffractomètre.....	48
Fig. (III.4) : Schéma de balance.	52
Fig. (III.5) : Schéma de PH mètre.....	52
Fig. (III.6): Spectre de Diffraction des rayons X de l'acier galvanisé à l'état initial.....	54
Fig. (III.7) : Fichier pour d'identification ASTM du composé Zn (OH)₂.	55
Fig. (III.8) : Variation de la masse dans les solutions H₂O, NaCl 3.5%, et NH₄Cl 3 .21% après une immersion de 25 jours.....	56
Fig. (III.9) : Aspect visuel de l'acier galvanisé à l'état initial, H₂O, NaCl et NH₄Cl après une immersion de 25 jours.....	57
Fig. (III.10) : Variation de la masse dans les solutions H₂O, NaCl 3.5%, et NH₄Cl 3 .21% après une immersion de 50 jours.....	59
Fig. (III.11) : Comparaison du comportement de l'acier galvanisé dans les trois solutions.....	59
Fig. (III.12) : Aspect visuel de l'acier galvanisé à l'état initial, H₂O, NaCl et NH₄Cl après une immersion de 50 jours.....	60
Fig. (III.13) : Variation de la perte masse du zinc en fonction du pH.....	63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau(II.1): Les phases formées après la galvanisation de l'acier.....	25
Tableau(II.2): Compositions des bains de galvanisation.	33
Tableau(II.3): Nature des produits d'oxydation formés en fonction des constituants de l'atmosphère dans les différents milieux	41
Tableau(III.1) : Composition chimique de l'acier, du bain de galvanisation Et du bain de passivation.	50
Tableau(III.2) : pH des solutions utilisés.	51
Tableau (III.3) : mesures de masse perdue et taux de corrosion après 25 jours.....	56
Tableau(III.4): mesures de masse perdue et taux de corrosion après 50 jours.....	58

Introduction
Générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène d'une très grande importance économique. La quantité d'acier qui est chaque année utilisée pour le remplacement des installations détruites de toutes sortes est estimée par des tonnes.

La galvanisation par immersion à chaud assure la protection contre la corrosion la plus économique et la plus respectueuse de l'environnement qui soit. En effet, le revêtement de l'acier par le zinc permet d'économiser de ressources précieuses comme les minerais de fer et l'énergie.

Cette technique de protection est très ancienne, elle consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation).

L'acier galvanisé a prouvé une durée de vie plus ou moins importante, selon l'environnement auquel il est confronté. Cette durabilité est attribuée à la faible vitesse de corrosion qui contrôle l'accès des éléments agressifs (SO_2 , Cl) du milieu ambiant à la couche extérieure sous-jacente.

Le thème de comportement de l'acier galvanisé dans différentes solutions a été au centre de nombreuses études, et restera toujours un sujet d'actualité, tant qu'il aura développement et amélioration des techniques de galvanisations.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence le comportement de l'acier galvanisé dans les solutions : eau de robinet (Biskra), 3.5 % NaCl et 3.21% NH_4Cl , en utilisant l'analyse de diffraction à rayons X pour caractériser notre matériau à l'état initial. Puis l'essai de la masse perdue pour déterminer le taux de corrosion dans chaque solution choisie.

Cette recherche comprend trois chapitres : dans le premier chapitre nous proposons une étude théorique sur les différentes formes de corrosion, ainsi que les différentes techniques de protection contre la corrosion.

Le deuxième chapitre traite en détail la protection de l'acier par galvanisation par immersion à chaud et la technique de fabrication.

Dans le dernier chapitre, nous donnons les caractéristiques de notre matériau. Ensuite nous décrivons les techniques et les procédures utilisées au sein de cette étude. Enfin nous exposons les différents résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons en donner.

Chapitre I :
Corrosion et techniques
de protection

I.1.Introduction :

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant.

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreux matériaux, en particulièrement, les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.

De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine [1].

I.2.Définition de corrosion :

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même [2].

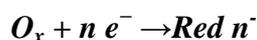
Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation.

Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux ; et humide lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3].

La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique : il s'agit donc d'une réaction oxydo - réduction. Si le métal M est oxydé à l'état de cation Mn^+ , il se produit donc :



Cette réaction électrochimique exige la présence d'un oxydant O_x susceptible de capter les électrons, soit :



La réaction de corrosion du métal se traduit donc par le bilan :

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection



L'oxydation d'un métal peut avoir lieu dans une atmosphère sèche par exemple avec O_2 ou Cl_2 (corrosion sèche) ou en présence d'humidité (corrosion humide).

I.2.1. Facteurs de la corrosion : On peut les classer en deux catégories :

- **les facteurs extérieurs :**

- * air oxydant (O_2 , CO_2 ...)
- * vapeur d'eau atmosphérique (H_2O)
- * pluie (H_2O , H^+)
- * contact eau de mer (H_2O , sels divers $NaCl$)

- **les facteurs liés au matériau :**

- * hétérogénéité de surface (défauts, rayures)
- * hétérogénéité de composition (impuretés, alliage, contact avec un autre métal, soudure)
- * hétérogénéité de température
- * hétérogénéité de concentration du milieu à son contact (dilution différentielle, aération différentielle) [4].

I.3. Différents formes de corrosion :

Les différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ces formes ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [5].

I.3.1 La corrosion généralisée :

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Ex. attaque des métaux par les acides [6].

Cette forme de corrosion représente certainement le cas le plus fréquent mais il est rarement le plus dangereux. Elle se traduit par une diminution de l'épaisseur du métal en fonction du temps ou par une perte de masse par unité de surface si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. Le moyen le plus souvent utilisé pour réduire la corrosion uniforme est d'assurer une protection cathodique du matériau (par exemple une électrode en zinc ou en magnésium pour l'acier) [7].



Fig. I.1. Corrosion Généralisée.

I.3.2. La corrosion localisée :

Elle peut être induite par des hétérogénéités de microstructure du matériau, par certaines espèces agressives présentes dans le milieu électrolytique ou encore par des phénomènes de dépôts ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau. La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique sur la surface cathodique est faible. Les principales formes de corrosion localisée, sont exposées si- dessous. [8,9].

I.3.2.1. La corrosion par piqûres :

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Dès que la piqûre est amorcée, les caractéristiques de la solution environnante évoluent. Les phénomènes d'hydrolyse et d'acidification liés au confinement de la solution contribuent à aggraver la situation. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de l'ensemble de la structure apparaisse.

Les solutions les plus agressives sont celles contenant des chlorures ou des bromures. Par contre, les iodures et les fluorures sont beaucoup moins agressifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûre en abaissant systématiquement la résistance. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûre, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre et leurs alliages le sont également.

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

Les moyens pour réduire cette corrosion sont d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, d'agir sur le milieu en travaillant aux températures les plus faibles possibles ou d'utiliser une protection cathodique [10].

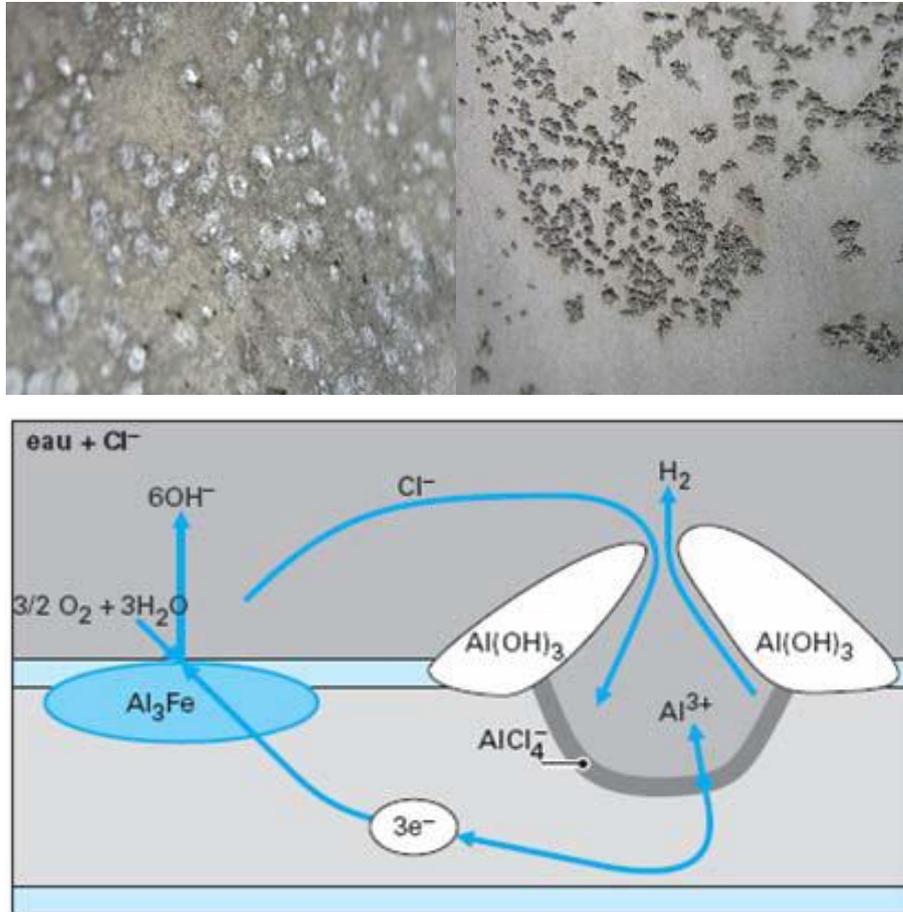


Fig. I.2. Corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium de la famille 7000 (avant et après décapage).

I.3.2.2. La corrosion galvanique (bimétallique) :

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique [6].

C'est une forme de corrosion localisée dans la zone de contact entre deux matériaux de potentiels électrochimiques différents. Ce phénomène, pour survenir, nécessite outre un contact électrique entre les deux matériaux (courant électronique), un contact électrolytique (courant ionique). Ceci peut être observé par mise en contact de l'aluminium avec un métal plus noble comme l'acier par exemple, au sein d'un électrolyte ou

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

atmosphère humide. C'est aussi le cas en général des alliages, contenant des phases intermétalliques de potentiel électrochimique différent de celui de la matrice. On parle alors de phénomènes de micro-couplage galvanique. La corrosion galvanique provoque la dissolution accélérée de l'élément le moins noble du couple, par polarisation anodique de ce dernier [9].



(a)

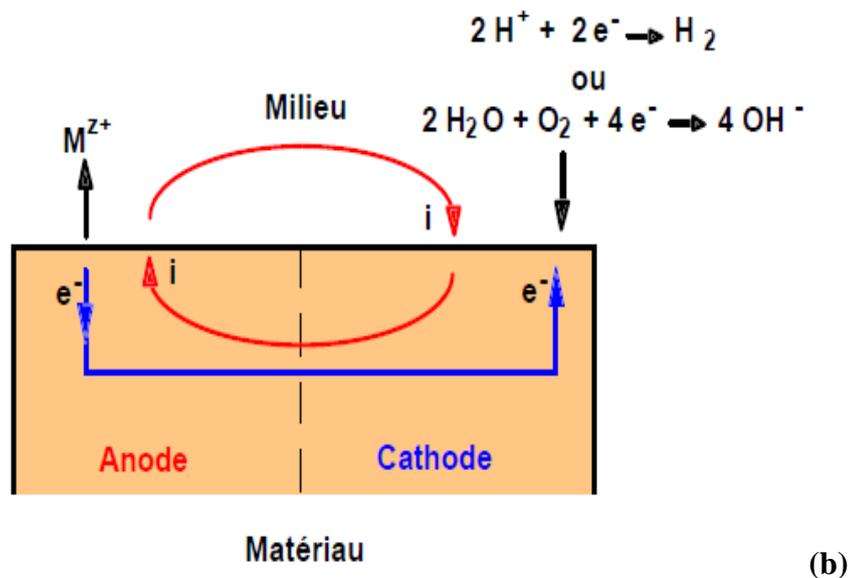


Fig. I.3. (a) .Corrosion Galvanisé et (b). Schéma du processus de corrosion galvanique.

I.3.2.3.La corrosion caverneuse :

Ce type de corrosion est du à la formation d'une pile à aération différentielle entre un milieu confiné (appelé « crevasse » ou « caverne ») et la solution extérieure.

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

L'aluminium et en général les alliages d'aluminium sans cuivre sont peu sensibles à la corrosion caverneuse.

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui de la corrosion par piqûre. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou des crevasses. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont également susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide est difficilement renouvelé, ce qui conduit à accentuer les phénomènes locaux d'hydrolyse et d'acidification [11].



Fig. I.4. La corrosion caverneuse.

I.3.2.4. La corrosion intergranulaire :

Dans certaines conditions, les joints de grains peuvent être le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Ce type de corrosion peut être dû, soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou à l'appauvrissement) local en l'un des constituants. L'exemple le plus important est lié à la déchromisation aux joints de grains des aciers inoxydables en raison de la précipitation de carbures de chrome au cours de traitements thermiques ou d'un cycle de soudage. On trouve également ce même type de corrosion dans les alliages d'aluminium avec la ségrégation de petites quantités de fer au niveau des joints de grains responsables de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium laminés. Ce type de corrosion est particulièrement dangereux car il affaiblit la cohésion du matériau qui se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Il peut être limité par un choix judicieux du matériau (par exemple acier inoxydable à très basse teneur en carbone) et par une optimisation des cycles de soudage pour éviter de trop affecter thermiquement le métal de base [12].

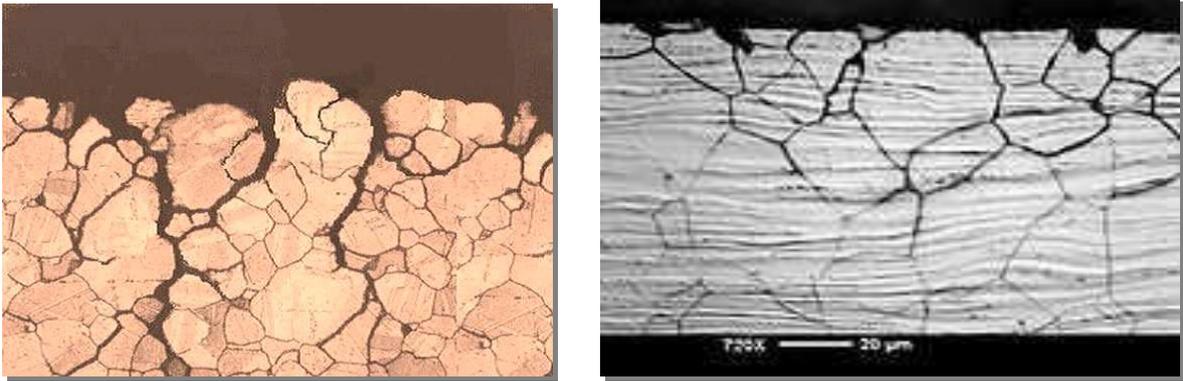


Fig. I. 5. Corrosion intergranulaire.

I.3.2.5. La corrosion sélective :

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [13].

I.3.2.6. La corrosion bactérienne :

Les micro-organismes ne corrodent pas en eux-mêmes mais ils modifient leur environnement par des prélèvements et des rejets associés à leur métabolisme. La corrosion bactérienne est donc de nature électrochimique, comme les autres, avec la diversité et la complexité potentielle des milieux corrosifs.

De nombreuses bactéries peuvent produire des métabolites qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques : acides minéraux ou organiques, ammoniac, sulfures. Les micro-organismes peuvent également former des dépôts denses qui conduisent à des corrosions par effet de crevasse. Ils peuvent aussi avoir une action sur les additifs ajoutés pour prévenir une autre forme de corrosion.



Acier au carbone



Acier inoxydable

Fig. I. 6. Corrosion bactérienne.

I.3.3. Corrosion liée à des effets mécaniques : On distingue les différents types suivants :

I.3.3.1. La corrosion sous contrainte mécanique :

Les contraintes internes sont celles qui résultent soit de la fabrication des produits, soit de leur façonnage ultérieur. Les contraintes externes sont celles qui sont appliquées pendant le service, et peuvent être dues, par exemple, à un montage défectueux ou à des dilatations différentielles [14].

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement [15]).

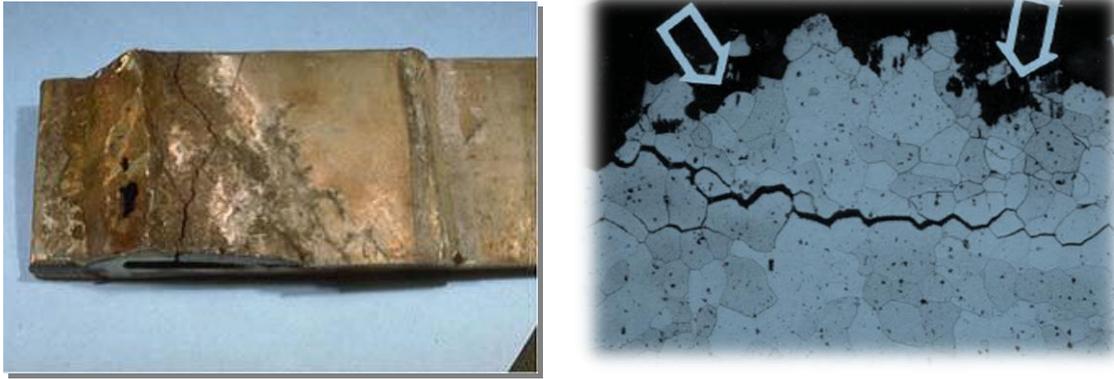


Fig. I.7. Corrosion sous contrainte dans une structure en acier soudée.

I.3.3.2. La corrosion érosion :

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique [11].

Si la vitesse du liquide qui circule à l'intérieur d'un tube est trop élevée, soit d'une manière générale, soit localement par suite de turbulences, le film de produits de corrosion, film dont le rôle protecteur est essentiel, peut être arraché partiellement au fur et à mesure de sa formation. Tel est aussi le cas si l'eau contient des particules abrasives en suspension (sable, etc.) ou même des bulles d'air [2].



Fig. I. 8. Corrosion érosion d'une pièce de machine à Laver.

I.3.3.3. Fatigue due à la corrosion :

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la fatigue. Le plus souvent, et compte tenu des

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage - refroidissement de structures [16].

I.4. Différents techniques de protection contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [17].

En effet, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après:

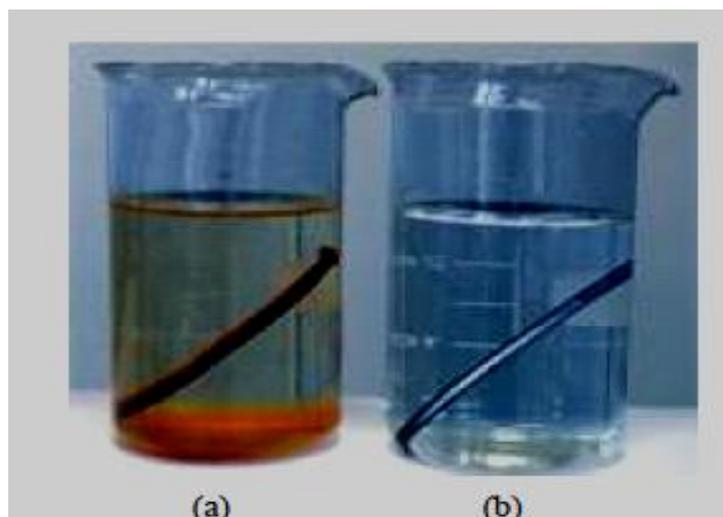
- prévention par une forme adaptée des pièces;
- prévention par un choix judicieux des matériaux
- protection par inhibiteurs;
- protection électrochimique ;
- protection par revêtements [18].

I.4.1. Protection par modification du milieu :

I.4.1.1. Protection par les inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif pour ralentir ou stopper le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [19].

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [20].



(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Fig. I.9. Métal au contact d'un milieu agressif.

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, on va adopter la classification par réaction partielle : D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs :

A .Les inhibiteurs anodiques :

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif [21].

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée [22].

B .Les inhibiteurs cathodiques. :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles [23].

Autrement dit, ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif [22].

C .Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs, diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [12].

I.4.2. La protection par traitement de surface :

Plusieurs choix se présentent

I.4.2.1. La protection électrochimique :

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion [24].

A .La protection cathodique:

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation).

L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception [24].

B. La protection anodique :

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu [25].

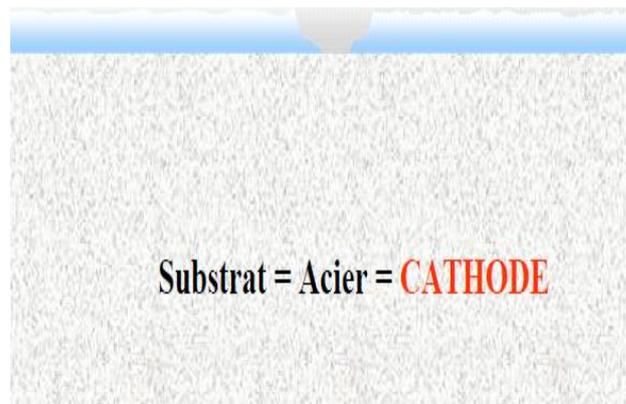
I.4.2.2. Protection par revêtement :

I.4.2.2.1. Les revêtements métalliques :

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Généralement on les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques [26] :

A. Les revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du revêtement par le zinc (procédé de galvanisation : qu'en va discerner dans le chapitre II). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente [27].



Revêtement = ANODE

Fig. I.10. Revêtements anodiques.

B. Les revêtements cathodiques :

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou des défauts dans la couche de corrosion [26].

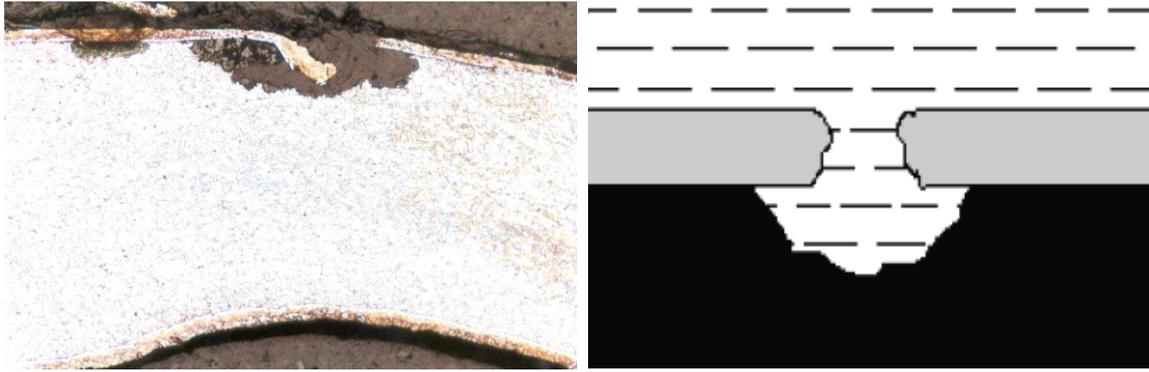


Fig. I.11. Revêtements cathodiques (revêtement de l'acier (Anode) par l'aluminium (cathode)).

I.4.2.2.2. Techniques de revêtement métallique :

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées.

A. Les dépôts électrolytiques :

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé.

La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution. C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier.

B. Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques):

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution.

C. Les dépôts en phase vapeur :

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD : Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD : Chemical Vapour Deposit).

La déposition en phase gazeuse par voie physique (procédés PVD) est une variété de dépositions sous vide de films minces par condensation de vapeurs métallique (du matériau de revêtement) à la surface du substrat à couvrir [28].

Plusieurs sources d'évaporation sont habituellement utilisées et le substrat est animé de mouvements de translation et/ou de rotation afin d'exposer toutes les parties aux vapeurs métalliques.

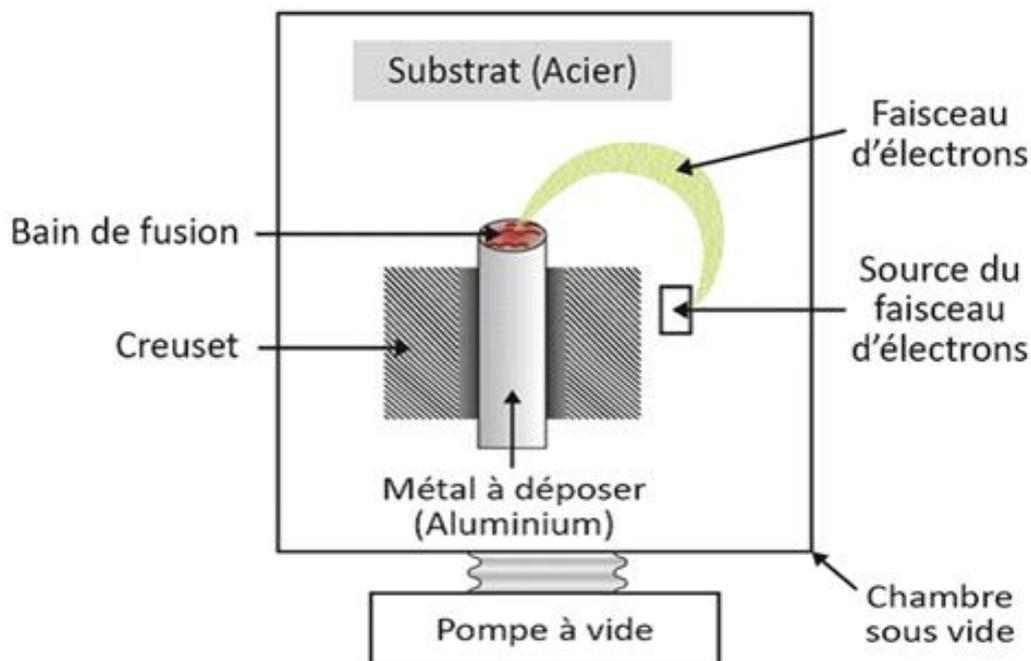


Fig. I.12. Représentation schématique du procédé PVD par évaporation utilisant un faisceau d'électrons.

Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement.

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane [29].

D. dépôt par projection thermique (métallisation) :

Cette technique consiste à projeter le matériau de revêtement (l'aluminium, zinc) sous forme de gouttelettes très fines sur le substrat (l'acier) où il se solidifie rapidement. L'aluminium est introduit dans un pistolet sous forme de fil continu ou sous forme de poudre

et une flamme à oxygène apporte l'énergie thermique nécessaire à la fusion. La Figure (Fig I.12) présente les principes derrière les procédés de projection thermique [30, 31].

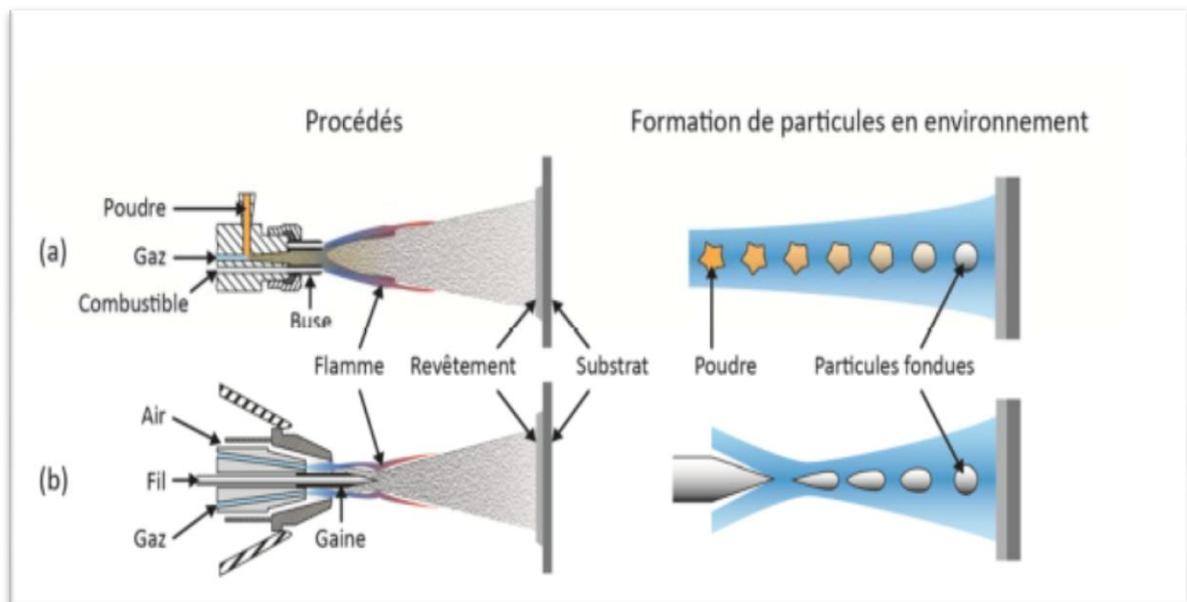


Fig. I.13. Présentations schématiques des procédés de projection thermique de l'aluminium en fonction du type de l'apport, (a) sous forme de poudre, et (b) sous forme de fil [32].

E. Le dépôt par immersion :

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tel que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

température favorise la création d'une zone d'inter-diffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence. (Plus de détaille dans le chapitre II)

I.4.2.2.3. Les revêtements organiques :

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

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

A. Les peintures et vernis :

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

B. Les bitumes :

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

C. Les revêtements polymériques :

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les **thermoplastes** (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les **caoutchoucs** (naturel ou synthétique), et les **thermodurcissables** (polyuréthane, époxydes, polyesters,...) [24].

I.4.2.2.4. Revêtements inorganiques non métalliques :

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

A. Les couches de conversion :

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

- L'anodisation,
- La phosphatation,
- La sulfuration,
- La chromatisation.

B. Les couches étrangères au substrat :

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangères au substrat, il y a :

Chapitre I : Corrosion et techniques de protection

- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires [24].

Chapitre II :
La protection de l'acier
par galvanisation

II.1.Introduction :

La protection de l'acier par un revêtement de zinc peut être réalisée selon divers procédés, ceux-ci étant dans l'ordre décroissant d'importance :

- La galvanisation à chaud : qui consiste à immerger l'acier dans un bain de zinc fondu. Les produits formés sont appelés galvanisés. Un revêtement de galvanisation augmente la durabilité des aciers on lui offrant une double protection.
- Le zingage électrolytique : réalisé par électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} . Les produits formés sont appelés électrozingués.
- La métallisation : ou zingage par projection à chaud de zinc ou d'un alliage zinc-aluminium, consiste à recouvrir la pièce en acier en projetant le zinc ou l'alliage fondu à l'aide d'un pistolet à flammes ou à arc électrique.

D'autres techniques, moins utilisées, emploient la projection thermique de zinc fondu au pistolet, la matoplastie (recouvrement par écrasement de particules de zinc à l'aide d'impacts de billes de verre), la shérardisation (diffusion superficielle de zinc par chauffage). Toutes ces techniques relèvent du zingage. Par contre, l'application de peintures riches en zinc (80 à 88 % minimum de poudre ou de poussière de zinc dans l'extrait sec) est exclue de cette dénomination.

II.2.Histoire de la galvanisation :

Le terme galvanisation est lié à "l'effet galvanique" et au nom du savant italien Galvani qui a, en particulier, étudié la production d'électricité par le contact de deux métaux de nature différente. C'est Davy qui lors de l'étude de la pile Zn-Cu de Volta semble avoir proposé pour la première fois l'utilisation du zinc pour "la conservation du fer".

Le procédé de galvanisation à chaud a été inventé par le Français J. Malouin en 1742. Les premiers brevets de galvanisation à chaud au trempé (par trempage de l'ensemble de l'élément) datent des années 1840. Ils ont été déposés par le Français Stanislas Sorel. La première usine a été construite à Solingen, en Allemagne, en 1847. Actuellement, la galvanisation à chaud est pratiquée selon deux voies :

- La galvanisation - au trempé - de produits finis.

- La galvanisation en continu de demi-produits sidérurgiques (tôles, tubes, fils) [33].

II.3. Les qualités de l'acier galvanisé :

Le procédé de galvanisation en continu consiste à recouvrir de zinc un métal ferreux, par immersion dans un bain de zinc fondu à 450°C environ. Au cours de l'immersion, il se produit entre les deux métaux une réaction conduisant à une diffusion du zinc dans le fer. Il en résulte la formation de composés intermétalliques d'alliage Fe-Zn, entre sa couche interne (fer) et externe (zinc), avec des compositions différentes en fonction de la distance à l'acier (Fig. II.1 et tableau 1). Cette couche a une épaisseur courante de 55 µm. En réalité ces composés intermétalliques vont dépendre de la composition exacte du bain et de l'acier. L'acier ainsi revêtu est alors refroidi ce qui permet au revêtement riche en zinc de se solidifier [34].

Bien que la galvanisation à chaud soit généralement classée dans les revêtements de zinc pur, une faible quantité d'aluminium est ajoutée au bain de zinc fondu. Le bain de zinc contient ainsi de 0,1 à 0,3% en masse d'aluminium afin d'inhiber la croissance des alliages FeZn fragiles. Une couche d'inhibition Fe-Al est ainsi formée à l'interface revêtement zinc/acier [35].

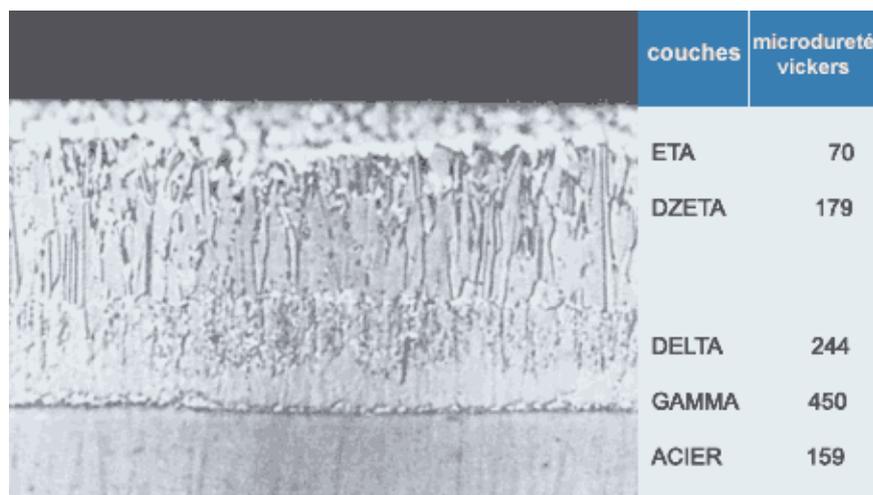


Fig. II. 1 : Vue en coupe transverse de phases formées après la galvanisation de l'acier.

Phase	Fer (% en masse)
Êta η	Moins de 0,03%
Dzêta ξ	De 5 à 6 %
Delta δ	De 7 à 12 %
Gamma γ	De 21 à 28%
Acier	100 %

Tableau. II.1 : Les phases formées après la galvanisation de l'acier.

L'épaisseur, la structure et l'aspect du revêtement obtenu dépendent essentiellement de la qualité des métaux utilisés et du processus de fabrication. Ces paramètres doivent répondre à un certain nombre de normes (teneur de Silicium et de Phosphore). Dans le respect de ces normes, la durée de vie d'un acier galvanisé peut être de plus de 30 ans. Dans le cas contraire, une couche de galvanisation de mauvaise qualité (par exemple couche ξ trop épaisse) risque de se désagréger rapidement (effet de sable) et de donner à l'eau une coloration rouge-rouille [36].

En conséquence, le revêtement par galvanisation à chaud assure, grâce au recouvrement de l'acier par le zinc, une double protection :

- d'une part physico-chimique en raison de l'effet barrière. Le zinc isole l'acier du milieu, cette barrière perdurant à cause de la formation de produits de corrosion protecteurs du zinc ;
- d'autre part électrochimique, due à l'effet de protection cathodique apporté par le zinc vis-à-vis du fer lorsque la couche de galvanisation est blessée.

La galvanisation à chaud, est une technique de l'industrie qui est utilisée pour renforcer une pièce d'acier à l'aide de zinc. Ce procédé donne au revêtement protecteur contre la corrosion de l'adhérence, de l'imperméabilité, et de la résistance mécanique. Donc une pièce traitée par cette technique à de tels atouts ; ouvre le champ d'application pleinement pour qu'elle continue de s'étendre de plus en plus. La galvanisation par immersion à chaud est utilisée pour revêtir des pièces de petites dimensions (pièces de fixation, visserie, tiges filetées,...) ainsi que des bobines de tôle utilisées dans le bâtiment et autres usages concernent le mobilier urbain (éclairage, signalisation, barrières) [37].

II.4. Les différentes étapes de la galvanisation par immersion à chaud :

Avant tout traitement, les pièces sont accrochées à des portiques ou balancelles et vont y rester durant toutes les opérations conduisant à l'obtention de pièces galvanisées. Leur positionnement sur les portiques est primordial et doit assurer la libre circulation des liquides comme prévu à la conception des pièces. L'accrochage est également l'occasion d'examiner les pièces et de déceler la présence de pollutions telles que des traces de peintures, de vernis, de sable sur les pièces de fonderie, etc., qui empêcheront les traitements et, par conséquent, les réactions fer-zinc. Elles devront donc être éliminées avant de commencer les étapes de galvanisation.

II.4.1. Traitement de surface :

Avant tout traitement anticorrosion, par dépôt métallique ou primaire, une préparation du support est requise. Afin d'obtenir une surface propre et homogène, il est impératif d'éliminer toute impureté telle que les traces d'huiles et de graisse, la calamine non adhérente et l'oxydation. Ce traitement s'effectue soit mécaniquement par sablage ou grenailage ; dans certains cas suivi d'une passivation chimique ; soit chimiquement par dégraissage, décapage, phosphatation ou conversion chromique (ou non chromique).

La préparation de surface a pour but de mettre à nu la surface de l'acier et de la protéger jusqu'à son contact avec le zinc. Elle consiste en une série d'opérations adaptées. Tous les bacs dans lesquels vont s'effectuer les différents traitements ont les mêmes dimensions, calquées sur celles du bain de zinc [38].

II.4.1.1. Dégraissage :

Il a pour but d'enlever toutes les salissures et graisses qui empêcheraient la dissolution des oxydes de fer superficiels. Le dégraissage est effectué dans des bains contenant du carbonate de sodium ou de la soude avec addition de détergents et de tensioactifs. Parfois, des dégraissants acides peuvent être utilisés [39].

Cette étape est capitale pour la suite. En effet, les traitements se faisant dans des milieux aqueux, il convient d'éliminer toute trace de corps gras susceptible d'empêcher la mouillabilité des pièces par les liquides de traitement et de polluer les bains suivants (décapage, fluxage). Plusieurs moyens existent pour dégraisser les pièces [38].

A. Dégraissage alcalin :

C'est la méthode la plus utilisée. Il se fait dans des bains contenant du carbonate de sodium ou de la soude caustique additionnée de détergents (polyphosphates ou silicates de sodium) et de tensioactifs à une température comprise entre 60 et 80 °C (il existe de nombreux bains commerciaux efficaces).

Il doit être suivi d'un rinçage en eau de ville pour éliminer toute trace de produit ainsi que les corps gras surnageant qui auraient pu être entraînés lors de la sortie des pièces du bain de dégraissage.

B. Dégraissage acide :

Dans ce cas, on utilise des savons agissant en milieu acide. Ils ont l'avantage de ne pas perturber le décapage en cas de mauvais rinçage et, de plus, d'initier le décapage. Sans être impératif, il est conseillé, après le dégraissage acide, d'opérer un rinçage efficace afin d'éliminer les traces de corps gras comme ci-dessus.

II.4.1.2. Décapage :

Il a pour but d'enlever la calamine et les autres oxydes présents à la surface de l'acier. Ces oxydes peuvent provenir des traitements métallurgiques à chaud (calamine), des conditions de stockage de l'acier ou des pièces (rouille) ou de la mise en forme à chaud ainsi que des assemblages par soudure.

Il est réalisé soit par voie sèche, par sablage ou grenailage, soit par voie humide en milieu acide chlorhydrique ou acide sulfurique en présence d'inhibiteurs de corrosion [39].

A. Décapage par voie sèche :

Il est réalisé généralement par grenailage. Il consiste à projeter de la grenaille métallique sur les pièces en acier ou en fonte. L'action est purement mécanique et permet d'éliminer toutes traces de peinture, de sable de coulée sur les pièces de fonderie ou les restants de laitier sur les cordons de soudure. Il est utilisé pour éliminer les pollutions de surface qui ne peuvent être éliminées par voie chimique. Il crée une certaine rugosité qui conduit à une prise de zinc plus élevée. Il est conseillé de le faire suivre d'un décapage acide qui pourra parfaire la préparation de surface.

B. Décapage par voie humide :

Il se fait par immersion des pièces dans un bain d'acide. Le plus utilisé est l'acide chlorhydrique dilué (concentration de 120 à 210 g/L). On l'emploie à température

ambiante ou légèrement tiédi. Il a aussi l'avantage de donner des chlorures de fer très solubles, un bon aspect de surface satiné et de ne provoquer qu'un faible risque de fragilisation du métal. Lorsqu'il arrive en fin d'activité, il peut être utilisé pour dézinguer les pièces sortant du bain de zinc avec des défauts, et qu'il faut retraiter. Les chlorures sont facilement récupérables et recyclables.

Le décapage en bain d'acide chlorhydrique se faisait par la technique d'utilisation dite du « bain mort », c'est-à-dire que le bain est utilisé jusqu'à épuisement avant d'être remplacé. Aujourd'hui, la technique dite du « décapage activé » tend à se généraliser. Il s'agit d'un bain régénéré en continu par ajustement de la concentration en acide chlorhydrique et de celle en fer ou chlorure ferreux. Un tel bain permet d'avoir une vitesse de décapage optimale et pratiquement constante.

On peut utiliser l'acide sulfurique, mais celui-ci nécessite une température d'environ 70 °C et une extraction rigoureuse des fumées. Le décapage sulfurique n'est pratiquement plus utilisé.

Le décapage doit être suivi d'un rinçage à l'eau de ville soigné pour éliminer les sels entraînés en sortie de bain et éviter la pollution du bain de fluxage qui le suit [38].

II.4.1.3. Fluxage :

Il permet d'éviter que l'acier ne se ré-oxyde avant l'entrée dans le bain de zinc. La décomposition du flux permet également de favoriser la réaction métallurgique fer/zinc lors de l'immersion de la pièce dans le bain de zinc. L'opération de fluxage a trois objectifs :

- parfaire la préparation de surface (dissolution des oxydes de fer reformés à la surface au cours de l'opération de rinçage) ;
- protéger la surface de toute oxydation avant immersion dans le bain de zinc ;
- assurer une bonne mouillabilité de la surface des pièces par le zinc fondu

Le flux agit en fournissant une atmosphère décapante de gaz chlorhydrique par décomposition du chlorure d'ammonium lors de l'immersion dans le bain de zinc à une température de l'ordre de 450 °C.

Le chlorure de zinc peut avoir un rôle décapant, mais il agit essentiellement en tant qu'agent fondant. Il peut fixer une partie du NH_3 dégagé lors de la décomposition de NH_4Cl , il piège les résidus d'oxydes métalliques ainsi que certaines molécules organiques.

Pour assurer son rôle multiple, le flux doit posséder un certain nombre de propriétés physiques comme :

- une faible viscosité (addition de chlorures alcalins) ;
- une faible tension superficielle (meilleure mouillabilité) ;
- une faible température de fusion

Le flux a une action décapante et nettoyante sur la surface de l'acier et peut provoquer une érosion superficielle de celui-ci. Cette attaque peut être très supérieure à celle de l'acier par le zinc liquide, conduisant à des modifications de réactivité.

Le flux est susceptible d'avoir une action sur la composition du bain de zinc si celui-ci contient des éléments d'addition (diminution des teneurs en Al, Mg consommés par le flux).

Le chlorure de fer, qui provient de l'attaque du fer par le flux, réagit avec le zinc pour produire du chlorure de zinc et du fer. Ce fer naissant, au contact du zinc liquide, réagit immédiatement pour former le composé Fe Zn_{13} (7 % Fe - 93 % Zn) et, donc, augmente la formation de mattes [38].

A. Fluxage pour galvanisation par voie sèche : (Fig. II.15. a)

Les pièces sont plongées dans une solution concentrée de flux dans de l'eau (400 à 600 g/L) puis étuvées dans une zone chauffée par la proximité du bain de zinc pour former une couche de flux à la surface du métal (cet étuvage contribue à élever légèrement la température des pièces avant galvanisation).

La solution fluxante est à une température d'environ 60 °C afin de limiter le temps de séchage des pièces pour éliminer l'eau de constitution des sels.

Le séchage doit être complet pour éviter les projections de zinc liquide lors de l'introduction des pièces dans le bain de zinc (l'eau, au contact du bain à 450 °C, se vaporise immédiatement sous la surface bain et provoque des projections de zinc liquide).

Le bain de fluxage doit être contrôlé périodiquement (densité, pH et teneur en fer). La purification s'effectue par addition d'eau oxygénée qui précipite les sels de fer ferrique au fond d'une cuve qu'il suffit de siphonner. Ces opérations sont réalisées dans des stations de traitement situées à proximité des halles de galvanisation.

B. Fluxage pour galvanisation par voie humide: (fig. II.15. b)

Par voie humide, le flux fondu constitue une couche liquide d'une épaisseur d'environ 30 cm à la surface du bain de zinc. Les pièces entrent dans le bain après avoir traversé cette couche et en ressortent dans une zone dépourvue de flux.

Cette technique n'est utilisable que pour des bains pauvres en Al ($Al < 0,01 \%$), sinon des réactions préférentielles se produisent (Consommation de l'aluminium du bain par le flux), diminuant l'efficacité du flux.

La couche de flux s'appauvrit en NH_4Cl du fait des réactions flux métal à traiter. Son entretien se fait par ajouts réguliers de ce sel. La majorité des usines de galvanisation effectue le traitement à sec, la galvanisation humide est réservée pour de petites pièces ou pour la galvanisation de feuillards ou de fils.

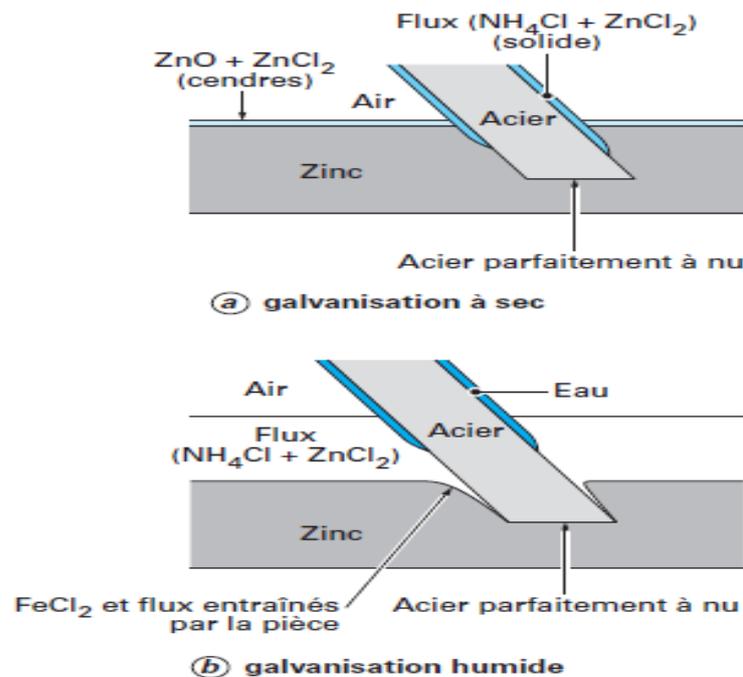


Fig. II.2 : Représentation schématique de deux procédés de galvanisation au trempé.

II.4. 2. La galvanisation :

Toutes les opérations de traitement de surface s'étant déroulées correctement, on peut considérer que la surface des pièces est prête à assurer de bonnes réactions fer-zinc.

L'immersion dans le bain de zinc (Fig. II.3) peut maintenant être réalisée. Les paramètres principaux d'une opération réussie sont :

- la nature de l'acier ;
- la composition du bain de zinc ;
- la température du bain de zinc ;
- la vitesse d'immersion ;
- la durée d'immersion ;
- le vibrage et la centrifugation ;
- le refroidissement.

Tous les aciers réagissent avec le zinc pour former un revêtement composé d'alliages fer-zinc. La qualité du revêtement obtenu dépend de la composition de l'acier. Les aciers dont la composition correspond au domaine de Sandelin sont rejetés car les revêtements sont épais, fragiles et peu adhérents [38].



Fig. II.3 : Bain de galvanisation.

II.4.2.1. Bains de galvanisation :

Différents bains sont utilisés pour la galvanisation (Fig. II.4). À part le bain classique composé de zinc non allié (base Z1 avec addition de plomb) initialement utilisé, d'autres bains ont été développés pour tenter de limiter l'effet Sandelin.

Dans l'ordre chronologique nous trouvons le Polygalva, qui n'est plus utilisé aujourd'hui, le Technigalva largement utilisé, et le tout récent Galveco. D'autres bains ont été proposés, mais n'ont pas donné lieu à des développements industriels. Le tableau 1 regroupe les compositions de ces différents bains.

A. **Bain Polygalva** : Bain allié à Al et Mg, ses avantages :

- il résout en grande partie les problèmes liés au silicium ;
- l'aluminium diminue la réactivité des aciers, le magnésium évite les manques de prise possibles compte tenu de la teneur en Al (rôle réducteur superficiel).

Ses inconvénients :

- il exige une préparation de surface rigoureuse, notamment au niveau du dégraissage et du séchage qui risquent de donner des défauts ;
- il exige un suivi analytique hebdomadaire régulier du bain de zinc à cause d'une fourchette serrée en aluminium ;
- on constate une légère diminution de fluidité du zinc à cause de la présence de magnésium.

B. **Bain Technigalva** : Bain allié au Ni, Ses avantages :

- il diminue les problèmes dus au silicium jusqu'à une concentration de 0,20 % en Si
- il est facile d'emploi ;
- il présente une meilleure fluidité par rapport au zinc normal. Ses inconvénients :
- il ne résout pas les problèmes au-delà de 0,20 % de Si. Il contribue seulement à une amélioration de l'aspect par la présence d'une fine couche de zinc libre en surface ;
- les aciers à bas silicium présentent une légère sous-épaisseur de revêtement (environ 10 μm) par rapport au bain de zinc classique. Cela peut poser quelques problèmes pour le respect d'un cahier des charges. Le remède consiste à augmenter (parfois fortement) le temps d'immersion ;
- on constate parfois une légère augmentation du taux de mattes.

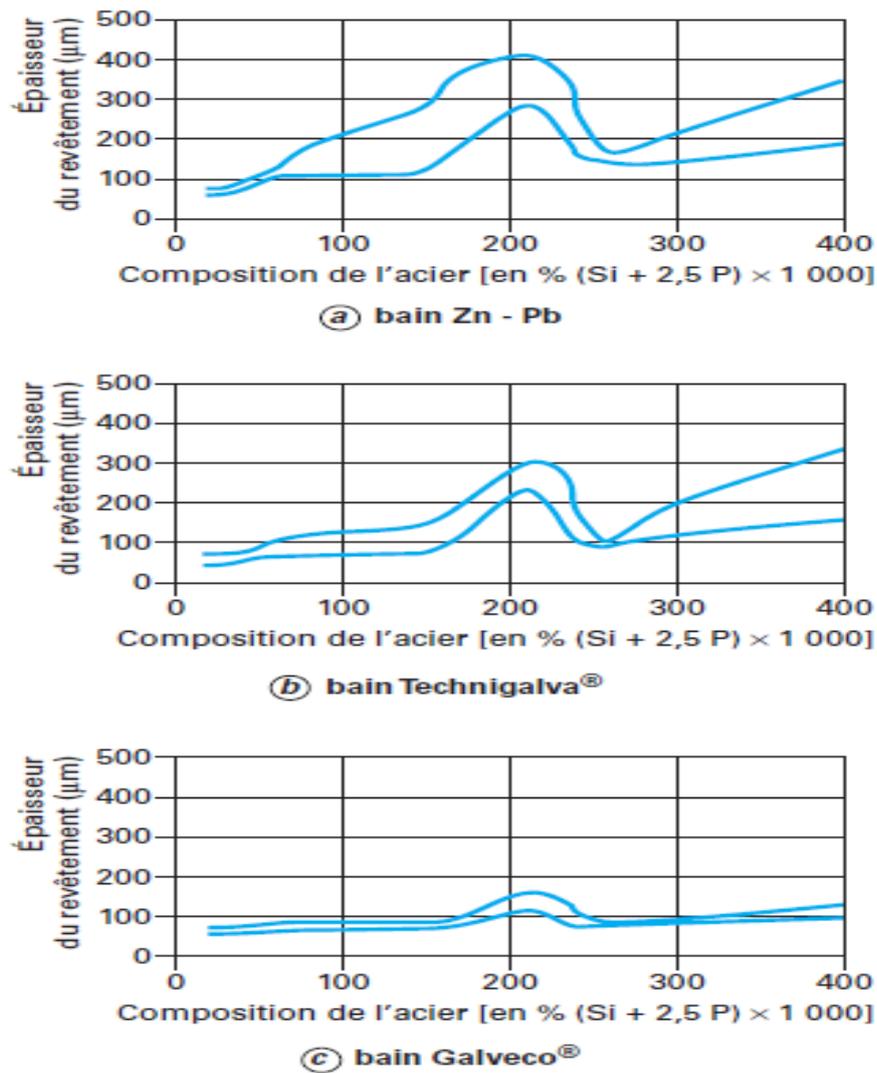


Fig. II.4 : Gammes d'épaisseurs de revêtement (mini et maxi) obtenues après 5 minutes d'immersion.

Type de bain	Teneur minimale en zinc (%)	Pb (%)	Al (%)	Mg (%)	Sn (%)	Ni (%)	Bi (%)
Zinc classique	99,5	0,1 à 1	0,001 à 0,010				
Polygalva®	98,5	0,1 à 1	0,035 à 0,040	0,002 à 0,005			
Technigalva®	98,5	0,1 à 1	0,001 à 0,01			0,03 à 0,06	
Galveco®		Visé 0 %	0,001 à 0,01		1,0 à 1,8	0,05 à 0,06	0,2 à 0,5

Tableau. II.2 : Compositions des bains de galvanisation.

C. **Bain Galveco** : Bain allié à Sn, Ni et Bi, Ses avantages :

- il diminue très fortement l'effet Sandelin ;
- la surface du revêtement obtenu est toujours constituée de zinc et confère aux pièces galvanisées un aspect fleuré. Il n'y a plus de marbrures gris sombre ;
- sa fluidité permet de diminuer la température du bain de zinc de 10 à 15° C, d'où une économie sur la consommation d'énergie ;
- remplacement du plomb par l'étain et le bismuth non toxiques. Ses inconvénients :

D. **Autres bains** :

De nombreux autres bains ont été proposés. Au congrès Intergalva 1997 ont été présentés des bains de zinc additionné d'aluminium à plus de 0,03 %, de vanadium et de titane, de bismuth, ou d'étain. Au congrès Intergalva 2000, outre le bain Galveco déjà cité, ont été proposés des bains additionnés d'étain-vanadium-nickel, bismuth-nickel ou de nickel seul, mais à des concentrations supérieures à 0,06 %. L'avantage revendiqué dans la majorité des cas est la diminution de l'épaisseur du revêtement. Le bain avec une forte teneur en nickel est supposé donner un revêtement à forte résistance à la corrosion. La plupart de ces bains ont été testés en vraie grandeur mais n'ont pas donné lieu à développement ultérieur, les autres sont restés au stade du laboratoire [38].

II.4.2.2. Influence de la température de galvanisation :

La température du bain de zinc sera définie en prenant en compte les différents paramètres de la galvanisation. Le zinc fondu doit avoir une fluidité suffisante pour mouiller correctement les pièces immergées et s'écouler facilement lors de leur sortie du bain pour éviter des épaisseurs de revêtement trop importantes. La fluidité dépend des éléments ajoutés au zinc. Les réactions mises en jeu au cours de la galvanisation sont thermiquement activées (réactions Fe-Zn, décomposition du flux, formation de cendres, etc.). Dans le domaine compris entre 490 et 530 °C, les réactions Fe-Zn sont très intenses avec formation de mattes importante et donnent un revêtement épais et fragile. Si on augmente encore la température, on diminue la durée de vie des creusets en fer. Le meilleur compromis actuel se situe entre 445 et 460 °C pour un bain de zinc classique, ou Technigalva, et entre 430 et 440 °C pour le Galveco [38].

II.4.2.3. Chauffage des cuves à zinc :

Les cuves à zinc fondu sont réalisées soit en fer doux, soit en céramique. La céramique autorise des températures de fonctionnement plus élevées et ne contribue pas à la formation de mattes. La température du bain de zinc doit être la plus homogène possible et il est donc nécessaire de bien répartir la chauffe pour éviter les points chauds, les déformations localisées et les percements de cuve. Parmi les procédés de chauffage les plus utilisés on peut citer :

- l'induction ;
- les panneaux de résistances radiants (chauffage électrique) ;
- les brûleurs radiants (fioul, gaz naturel) ;
- la convection forcée (air chauffé par des brûleurs) ;
- les voûtes radiantés [38].

II.4.2.4. Immersion des pièces :

Avant d'immerger les pièces, la surface du bain de zinc doit être nettoyée des oxydes et des cendres surnageant pour éviter leur entraînement sur les pièces à galvaniser. L'immersion des pièces dans le bain de zinc déclenche les réactions de galvanisation. La vitesse, avec laquelle celle-ci a lieu, a donc une influence sur la qualité du revêtement final. Au cours de l'immersion, les pièces commencent à monter en température, le flux fond et commence à se décomposer et les réactions Fe-Zn s'initient.

Si la vitesse est trop lente, le flux fondu va s'écouler à la surface du bain de zinc, laissant les pièces à nu. Celles-ci, non protégées, vont se ré-oxyder avec risque de défaut de mouillage. Si la vitesse est trop rapide, du flux non fondu risque d'être entraîné. Les cendres résultant de la décomposition du flux vont rester collées aux pièces et générer des défauts dans le revêtement. En pratique, une vitesse de l'ordre de 2 à 3 m/min est un bon compromis pour éviter les défauts décrits ci-dessus et assurer un bon remplissage des corps creux, cela dépendant de la taille des pièces [38].

II.4.2.5. Durée d'immersion :

Lors de l'immersion, les pièces seront agitées pour permettre au bain de zinc de bien entrer en contact avec toutes les parties à galvaniser et favoriser le décrochage des

condens éventuellement entraînées lors de l'immersion. La durée d'immersion varie, en général, entre 4 et 10 min. Elle va dépendre de trois points principaux :

- la masse et l'épaisseur des pièces. Leur mise en température se fait par transfert d'énergie à partir du bain de zinc liquide ;
- la position des pièces sur les balancelles. Les systèmes de manutention font que les dernières pièces entrées dans le bain sont les premières sorties. Les pièces situées en haut resteront moins longtemps dans le bain de zinc que celles situées dans le bas ;
- la taille des pièces. Celle-ci a une grande importance, surtout dans le cas de la galvanisation de pièces de charpentes. La grande taille des pièces combinée à une faible vitesse de sortie pour assurer l'écoulement du zinc peut conduire à des écarts de durée d'immersion de l'ordre d'une dizaine de minutes entre les extrémités [38].

II.4.3. Émersion des pièces :

Avant émersion, la surface du bain sera nettoyée par pâturage pour enlever toutes les condenses produites lors de l'immersion des pièces ainsi que la fine couche d'oxyde de zinc qui se forme continûment en surface du zinc fondu.

La vitesse d'émersion va influencer légèrement sur l'épaisseur finale du revêtement et surtout sur son aspect. Elle conditionne essentiellement la couche de zinc pur entraînée et la vitesse de solidification.

Si la vitesse est trop rapide, la surface des pièces va se refroidir et, par conséquent, la fluidité du zinc va diminuer. L'écoulement par gravitation sera moins important et la couche sera plus épaisse. Les corps creux risquent de ne pas se vider complètement. De même, les égouttures seront plus grosses et auront beaucoup de difficulté à se détacher.

En pratique, on règle la vitesse d'émersion entre 0,5 et 2 m/min pour avoir un bon compromis entre écoulement du zinc liquide, durée d'immersion et productivité.

Pour les petites pièces de type boulonnerie, on utilise la centrifugation pour éliminer le zinc dans les filetages. Cette opération ne peut se faire que si le zinc est encore suffisamment liquide et la vitesse de sortie des pièces doit être assez rapide pour minimiser le temps entre la sortie et la centrifugation.

Au cours de la sortie des pièces, les opérateurs s'assurent que les pièces ne se collent pas les unes aux autres, soit par des petits coups donnés sur les supports de pièces, soit par vibration des balancelles. Cette opération permet également d'empêcher la soudure

des pièces au moyen de fixation sur les balancelles (fil de fer ou crochets) par le zinc solide. Immédiatement en sortie de bain, les opérateurs assurent un égouttage primaire des pièces ; plus celui-ci sera efficace, moins les opérations de parachèvement seront coûteuses en temps de main-d'œuvre [38].

II.4.4. Refroidissement - parachèvement :

Le refroidissement se fait à l'air ambiant dans la grande majorité des cas. Il peut être critique pour les pièces massives qui ont emmagasiné une grande quantité de chaleur. Elles vont permettre aux réactions de diffusion fer-zinc de se poursuivre et donc augmenter la quantité d'alliages au détriment du zinc pur. Les pièces peuvent prendre un aspect gris sombre dû à l'apparition de cristaux d'alliage en surface. Pour éviter cela, si les caractéristiques métallurgiques le permettent, les pièces peuvent être refroidies rapidement par immersion dans de l'eau.

On peut utiliser l'immersion dans un bain refroidissant pour effectuer des traitements de surface tels que chromatisation pour éviter la rouille blanche ou brillantage de la surface avec de l'huile soluble.

Une fois refroidies, les gouttes de zinc résiduelles sont éliminées ; les pièces sont décrochées et inspectées, puis conditionnées pour l'expédition.

Si des défauts de mouillage sont constatés, ils peuvent être reconditionnés par nettoyage de la surface et recouvrement par une peinture riche en zinc s'ils sont de petite taille. S'ils sont trop importants, les pièces sont dézinguées et regalvanisées [38].

Les principales étapes de la galvanisation à chaud sont représentées dans la Fig. II.5. Ainsi, les figures (Fig. II. 6 et Fig. II.7) qui montrent schématiquement les étapes de ce procédé pour les produits finie, et continue respectivement.

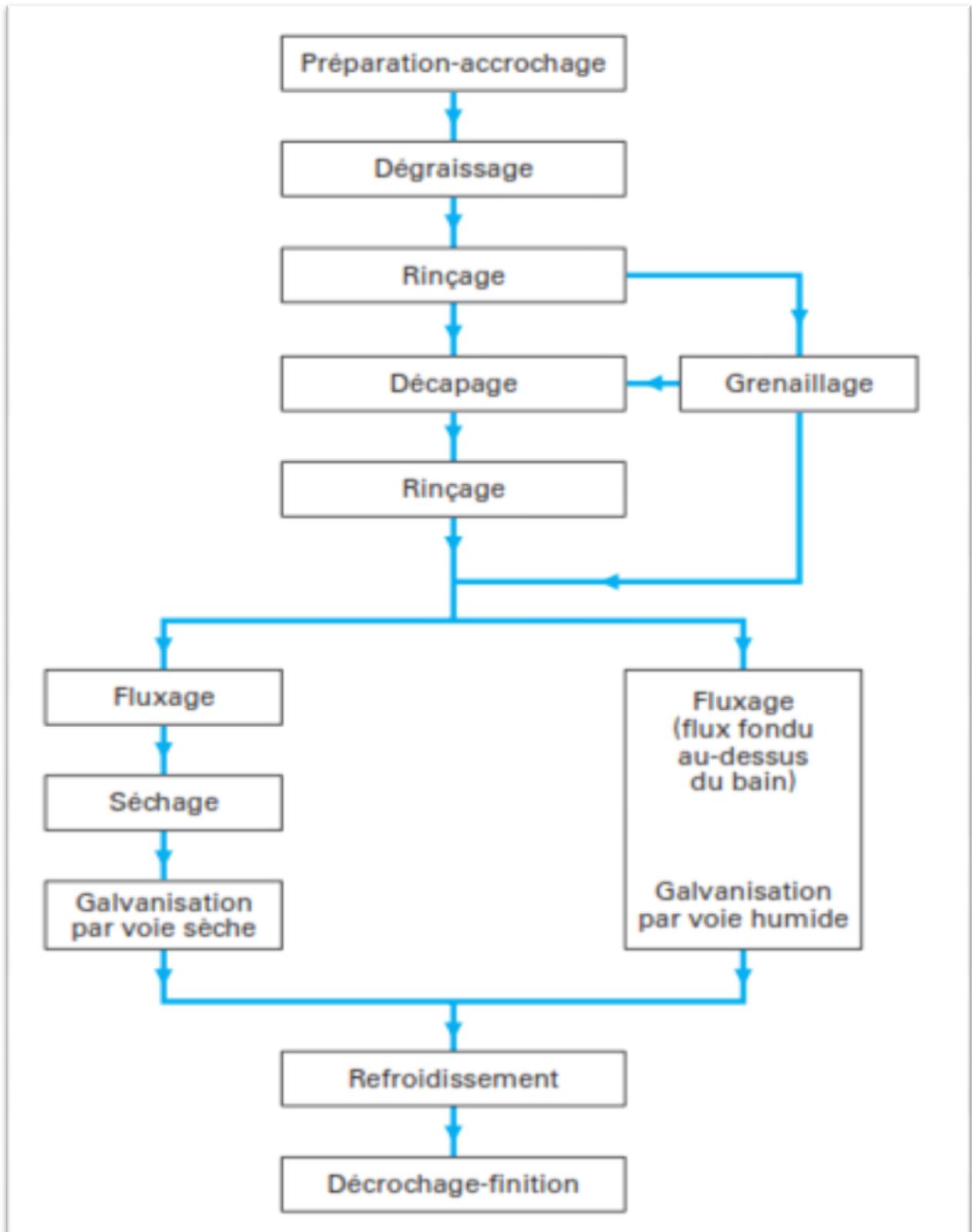


Fig. II.5 : Schéma des étapes de galvanisation à chaud.

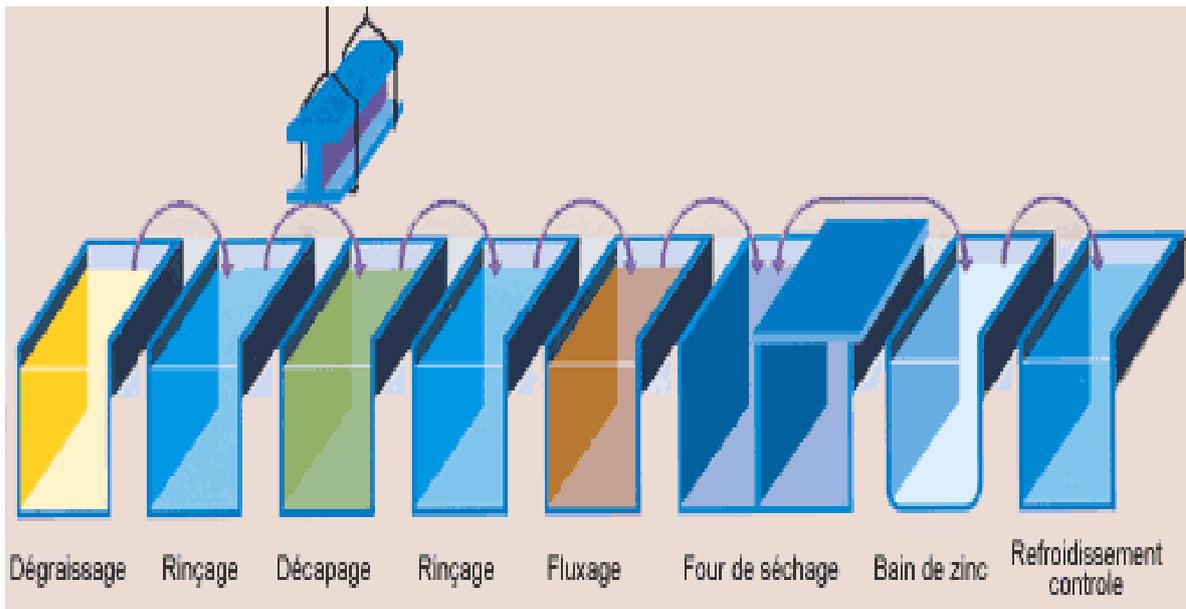


Fig. II.6 : Représentation des différentes étapes de la galvanisation de produits finis.

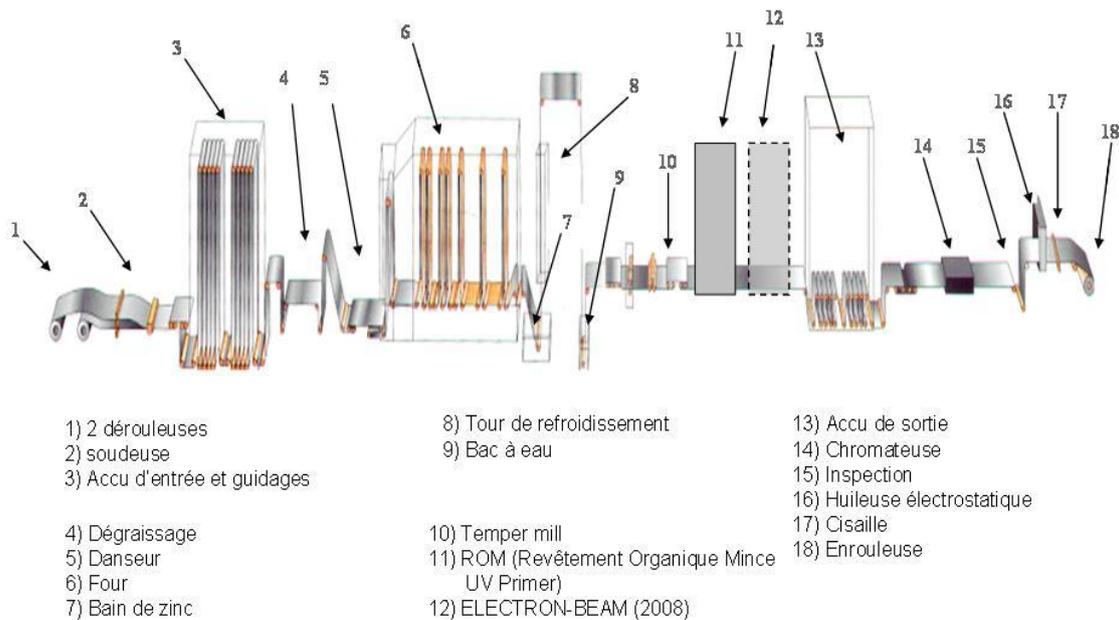


Fig. II.7 : Représentation d'une chaîne de galvanisation en continu.

II.5. Tenue de l'acier galvanisé à la corrosion :

II.5.1. Comportement :

Dans le cas du stockage à l'air, la première couche qui se forme est l'oxyde de zinc (dans une ambiance non agressive) ; pendant un an, on trouvera, en surface, successivement les différents sels de zinc suivants :

- dans les premières heures qui suivent la galvanisation, il n'existera que des
- de 1 à 3 mois apparaîtront les hydroxydes de zinc et notamment la rouille blanche si le stockage a lieu dans de mauvaises conditions, par exemple à l'abri de l'air (sur zinc neuf) ;
- de 4 à 8 mois apparaîtront des carbonates basiques de zinc insolubles (patine du zinc) et des hydrosulfates et oxychlorures solubles ;
- la période de transition sels solubles-sels insolubles se situe entre 6 et 10 mois ;
- enfin de 9 à 12 mois se formera uniquement la patine du zinc, avec les impuretés atmosphériques présentes, avec son caractère protecteur.

La tenue à la corrosion des produits galvanisés dépend de l'environnement auquel ils sont soumis. Le comportement est excellent en atmosphère rurale et marine mais très moyen en atmosphère industrielle.

Les vitesses de corrosion dans diverses atmosphères sont indiquées sur la Fig. II. 8 et les réactions chimiques mises en jeu sur le tableau II. 3.

La composition chimique des produits résultant de l'oxydation du zinc est directement liée à la composition de l'air ambiant : leur apparence peut cependant varier en fonction de la vitesse et de la localisation des réactions chimiques à la surface du zinc :

- formation d'une patine compacte adhérente et protectrice suite à l'oxydation lente et uniforme du métal en contact avec l'air ;
- formation de taches blanchâtres appelées communément rouille blanche par précipitation de sels basiques de zinc, pulvérulents, généralement peu adhérents, non protecteurs, suite à une oxydation locale et rapide, sous film d'eau hétérogène (aération différentielle).

Les atmosphères contenant des résidus soufrés SO_2 (industrielles et, à un degré moindre, urbaines) forment, au contact de l'humidité, de l'acide sulfurique qui attaque le

zinc, formant un sulfate soluble dans les eaux de pluie. Les couches protectrices ne peuvent se former et il y a consommation accélérée du zinc.

En atmosphère marine, étant donné que les chlorures basiques de zinc sont peu solubles, la résistance à la corrosion est intermédiaire entre celle relative à l'atmosphère rurale et celle relative à l'atmosphère urbaine. S'il y a projection directe d'eau de mer, la vitesse de corrosion est pratiquement doublée.

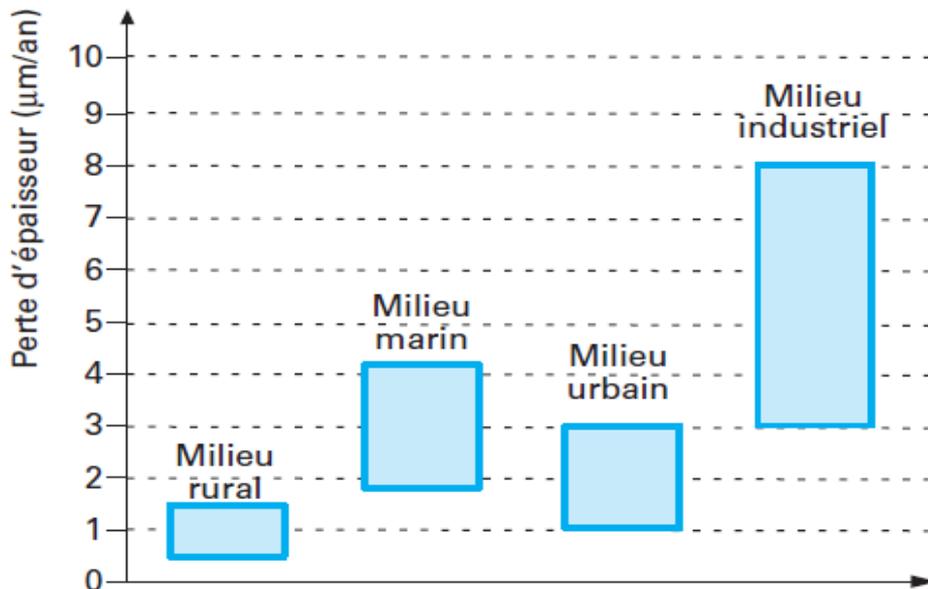


Fig. II.8 : Vitesse approximative de corrosion atmosphérique du zinc en climat tempéré dans divers milieux.

Milieu	Oxygène O ₂	Humidité H ₂ O	Dioxyde de carbone CO ₂	Dioxyde de soufre SO ₂	Chlorure Cl ⁻
Sec.....	ZnO				
Intérieur humide.....	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆		
Rural.....	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆		
Urbain.....	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆	
Industriel.....	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn ₄ SO ₄ (OH) ₆	
Marin.....	ZnO	Zn(OH) ₂	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Zn ₅ Cl ₂ (OH) ₈ , H ₂ O

Tableau. II.3 : Nature des produits d'oxydation formés en fonction des constituants de l'atmosphère dans les différents milieux.

Ces essais ne permettent pas d'établir une relation entre le comportement observé au cours de l'essai et la résistance à la corrosion en atmosphère naturelle. En effet, les mécanismes d'attaque dans ces essais diffèrent de ceux qui se produisent en conditions réelles et en particulier la composition des produits de corrosion formés est différente. De même, ils ne permettent pas de juger du comportement relatif de matériaux différents dans leurs conditions d'emploi réel.

Ces essais peuvent être utilisés, avec précaution, pour contrôler la qualité des revêtements par rapport à des spécifications établies, mais ils ne permettent pas de prédire un comportement.

II.5.2.Tenue en température :

Au-delà de 300 oc (en exposition continue), des alliages Fe-Zn se forment en surface et les propriétés mécaniques de l'acier de base peuvent évoluer. Il est donc recommandé de se limiter à 300 oc pour les tôles galvanisées et 200 oc pour les pièces galvanisées à façon.

II.5.3.Contact avec d'autres matériaux :

- Il faut éviter un contact direct avec des métaux plus électropositifs que le zinc (cuivre par exemple) en milieu humide pour empêcher une rapide consommation du zinc par couplage galvanique. Par contre, un contact avec l'aluminium, le plomb et l'acier inoxydable est possible.
- Les produits galvanisés peuvent être mis en contact avec les bétons et le plâtre. Cependant, l'utilisation d'adjuvants à base de chlorure de calcium est déconseillée pour la confection des bétons entrant dans des constructions où il existe un contact avec des produits galvanisés (armatures, tôles nervurées pour planchers...).
- Des incompatibilités ont été constatées entre zinc et liquides de type acides, alcools, solutions alcalines concentrées, lubrifiants organiques s'ils contiennent des traces d'eau en particulier (la tenue peut être bonne avec des produits purs) [38].

Les avantages de la galvanisation :

1. Un choix esthétique et durable qui met en valeur un ouvrage : La galvanisation brute est une matière esthétiquement appréciée. Pour répondre à un souci d'harmonie architecturale, elle peut être peinte dans la teinte de votre choix.

2. Des produits directement prêts à l'emploi : Une fois galvanisée, une pièce se transporte et se met en œuvre facilement, quelles que soient les conditions météorologiques.

3. Une solution économique très intéressante : Sur une durée de vie de l'ordre de 30 ans, galvaniser à chaud revient environ deux fois moins cher que d'autres systèmes, quel que soit leur coût initial [39].

Selon Galvazinc Association (association des galvanisateurs) l'écobilan du matériau présente un intérêt, car la galvanisation à chaud, bien que consommatrice d'énergie et de produits chimiques est « comparativement à d'autres procédés anticorrosion comme les peintures, énergétiquement 2 fois plus économe, sur une durée de vie considérée de 60 ans grâce à l'absence totale d'entretien nécessaire sur les pièces traitées, sans aucune remise en peinture à faire tous les 15 ans [36].

4. Une longévité exceptionnelle sans entretien : Une pièce galvanisée à chaud ne demande aucun entretien pendant plus de 30 ans, dans des conditions normales d'utilisation [39].

La durée de vie des pièces galvanisées serait également plus longue, notamment dans les milieux les plus agressifs. Cinq paramètres influeraient sur le phénomène inéluctable de corrosion : la température, l'hygrométrie, la quantité de précipitations, la concentration en polluants (type SO₂) et le taux de chlore. « En fonction de la localité, l'agressivité de l'atmosphère peut diminuer de moitié la durée de vie de la pièce ». Un traitement local à base de peinture duplex spéciale serait toujours possible, afin de prolonger d'une dizaine d'années la durée de vie des éléments exposés [37].

5. Une protection intégrale des pièces : Une pièce galvanisée à chaud est entièrement protégée : à l'extérieur et aux endroits inaccessibles (corps creux, tubulaires...) que les autres procédés ne peuvent atteindre. Ce qui garantit une protection anticorrosion complète.

6. Des propriétés mécaniques remarquables : La surface d'une pièce en acier galvanisée à chaud est constituée de plusieurs couches intermétalliques zinc-fer plus dures que l'acier. Ce revêtement offre une résistance exceptionnelle, ainsi qu'une bonne adhérence.

7. Des produits doublement protégés : La galvanisation à chaud offre une double protection à l'acier : une protection physique (barrière par écran qui isole l'acier) et une protection électrochimique (effet cathodique qui ne laisse pas la corrosion s'étendre en cas de blessure superficielle).

8. Des produits parfaitement recyclables : Comme l'acier, le zinc utilisé pour protéger ce métal au travers de la galvanisation est recyclable. Il provient de la nature et peut être réutilisé indéfiniment, tout en conservant ses propriétés [39].

Chapitre III :
Étude du
comportement de
L'acier galvanisé dans
 H_2O , $NaCl$, NH_4Cl

III.1.Introduction :

Le but de cette étude est de mettre en évidence l'influence de l'eau du robinet (Biskra), 3.5 % NaCl et 3.21 % NH₄Cl sur le comportement de l'acier galvanisé. Pour ce faire, nous avons analysé la surface de notre échantillon par diffraction à rayons X à son état initial. Ensuite nous avons réalisée des essais de la masse perdue dans ces différentes solutions et cela pour deux périodes d'immersion 25 jours et 50 jours.

III.2. Techniques utilisées :

III.2.1. Diffraction par rayons X (DRX) :

La diffractométrie par rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres). L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre représenté sur la figure (Fig.III.1.) Les données collectées forment le **spectre de diffraction** ou **diffractogramme**.

Les échantillons utilisés dans les mesures sont sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

- **Principe de fonctionnement:**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Comme il est illustré à la figure (Fig.III.2.). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à l'interférer de manière constructive.



Fig.III.1. : Image d'un diffractomètre.

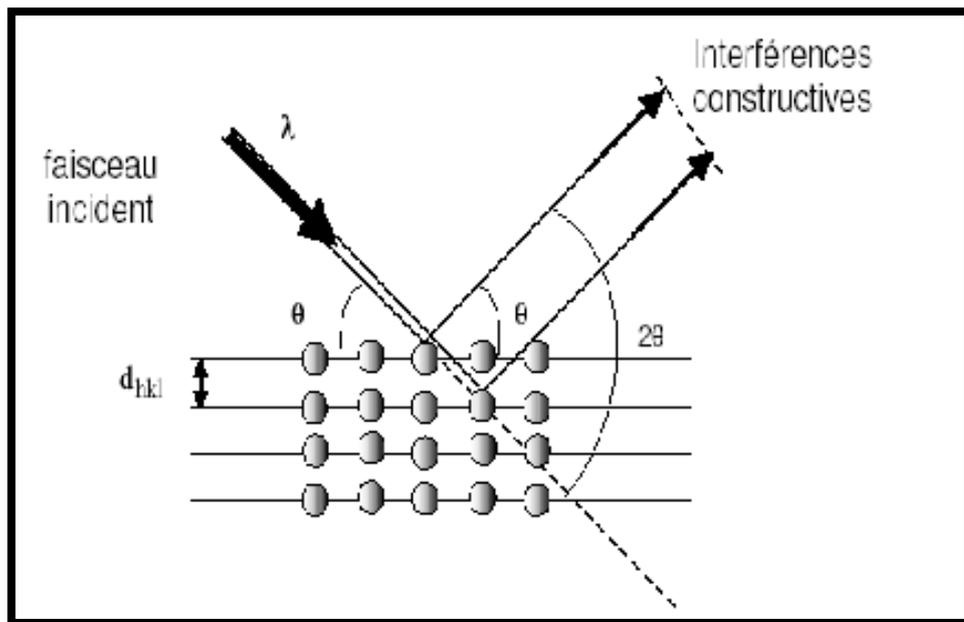


Fig.III.2: Famille de plans cristallins en condition de Bragg [40].

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \times \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

$D_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

N : Ordre de la diffraction.

Λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X [41].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct (Fig. III.3). L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et micro-contraintes et la présence d'une texture.

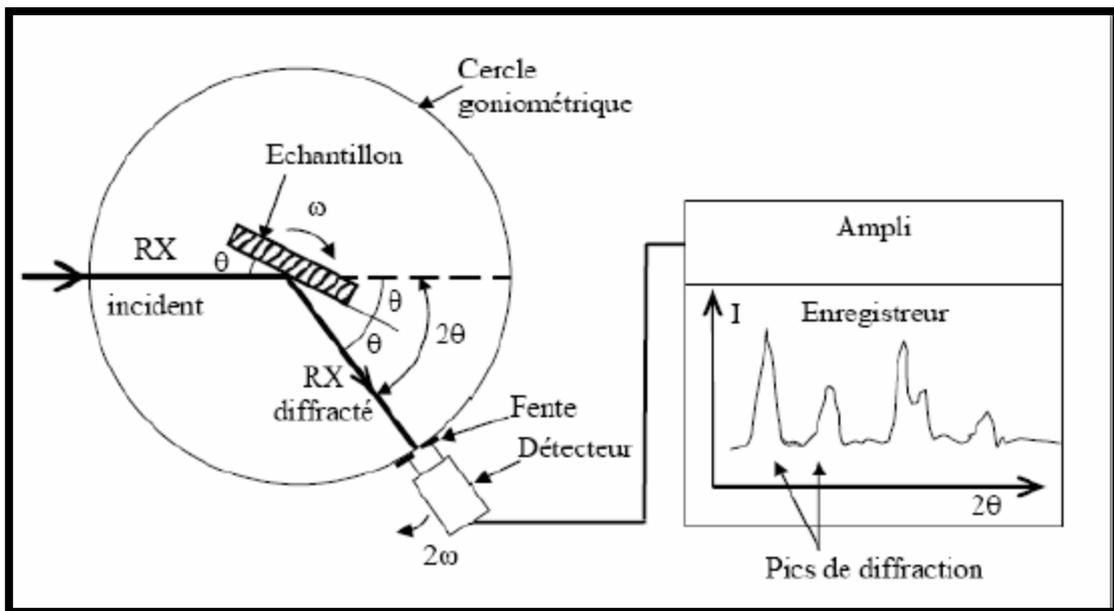


Fig. III.3: Schéma de principe du diffractomètre.

Les intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en 2θ est convertie en distance interréticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en pourcent %, étant la hauteur du pic le plus intense. Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de $d-I$ ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données [42].

Dans cette recherche, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatisé de marque **D8 Advance**. Les spectres de diffraction des rayons ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $I = 30 \text{ ma}$ et $V = 40 \text{ KV}$), le balayage ayant été effectué pas par pas, entre 10° et 90° .

III.2.2. Essai de la masse perdue :

La perte de masse est la méthode quantitative la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système.

C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesée) pendant une durée bien définie.

Le but de cette méthode est l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et qui est exprimé en (g/cm²/an). La formule suivante exprime le taux de corrosion:

$$T = 365 \times \Delta m / (S \times t) \quad (2)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

m_1 : masse de l'échantillon avant essai en (g);

m_2 : masse de l'échantillon après essai en (g);

S : surface totale de l'échantillon en (cm²);

T : temps de l'expérience en jours.

III.3. Nature de l'échantillon :

L'échantillon utilisé dans le cadre de cette étude a été prélevés au niveau de la chaîne de galvanisation en continue de Annaba. L'échantillon fournis est un acier galvanisé d'une épaisseur de 0.4 (mm), d'une charge moyenne en zinc doubles face de 550 (g /m²), et d'une épaisseur moyenne de 40 (µm) du revêtement par face.

Nous regroupons dans le tableau III.1 les données techniques et la composition chimique de l'acier à revêtir, le bain de galvanisation ainsi que le bain de passivation.

	Acier	Bain de galvanisation		Bain de passivation
Eléments	Si	Al	Pb	Cro ₃
Teneur	0.03 (%)	0.25-0.30(%)	0.1-0.2(%)	18-20(g /L)
Température	-	450 ± 20 (°C)		55°C+ séchage à chaud 60-70°C

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier, du bain de galvanisation et du bain de passivation.

III.4. Procédure expérimentale :

Les spécimens utilisés dans cette étude ont une forme carrée avec un arrêt de 2 cm (soit une surface de 4 cm²) découpé à partir de la tôle galvanisé dont les caractéristiques ont été mentionnées dans le paragraphe précédent.

Dans ce travail, nous avons choisi ces trois solutions : 3.5% NaCl, 3.21% NH₄Cl et l'eau du robinet pour les raisons suivante :

- La composition de la première solution est proche de la composition de l'eau de mer.
- La seconde solution a été choisie, puisque le NH₄Cl est utilisé dans les produits de nettoyage, ainsi que dans le traitement de la neige, spécialement sur les pistes à des températures au-dessus de 0 °C pour solidifier la neige et retarder sa fusion.
- La dernière solution c'est pour vérifier l'influence de l'eau du robinet de Biskra sur l'acier galvanisé, puisque ce dernier est largement utilisé dans la fabrication des réservoirs d'eau.

Les paramètres des solutions utilisées dans notre travail (concentration, pH et molarité) ont été mentionnés dans le tableau III.2. Ainsi il faut mentionner que notre étude a été réalisée à la température ambiante.

Solution	3.5% NaCl	3.21% NH₄Cl	Eau du robinet (H₂O)
L'équivalent en (mole /L)	0.6 (M)	0.6 (M)	55.5 (M)
pH	7.63	8.07	6.02

Tableau III.2 : pH des solutions utilisés.

Pour réaliser cette étude nous avons opté la méthode de travail suivante :

- Analysé par DRX l'échantillon à l'état brut.
- Photographié l'échantillon avant immersion dans les solutions.
- Enrobé une des surface et les arrêts de notre échantillon par une couche de vernie pour ne pas attaquer par les solutions.
- Mesuré la masse initiale de l'échantillon à l'aide d'une balance électronique (Fig. III.4).
- Préparés les deux solutions de travail (3.5% NaCl, 3,21% NH₄Cl) et les bien agités avec un agitateur magnétique.
- Mesuré le pH des trois solutions (3.5% NaCl, 3,21% NH₄Cl et l'eau du robinet) par un ph mètre (Fig. III.5).
- Immergé dans chaque solution, un échantillon dans un bêcher de contenance 200 ml, pendant une période de 25 jour, et un autre pendant 50 jour.
- Mesuré la masse finale après avoir rincé avec l'eau distillée puis séché afin de déterminer la masse perdue et calculé le taux de corrosion.
- Photographié les échantillons après l'essai de la masse perdue.



Fig.III.4.Schéma de balance.



Fig.III.5.Schéma de PH mètre.

III.5. Présentation des résultats:

III.5.1. Caractérisation de l'acier galvanisé à l'état initial par DRX :

La figure (Fig.III.6) montre le spectre de diffraction des rayons X de l'acier galvanisé à son état initial. Après comparaison avec les fiches ASTM nous constatons que les pics de ce spectre correspondent bien avec les raies du composé Zn (OH)₂ de la Figure (Fig.III.7).

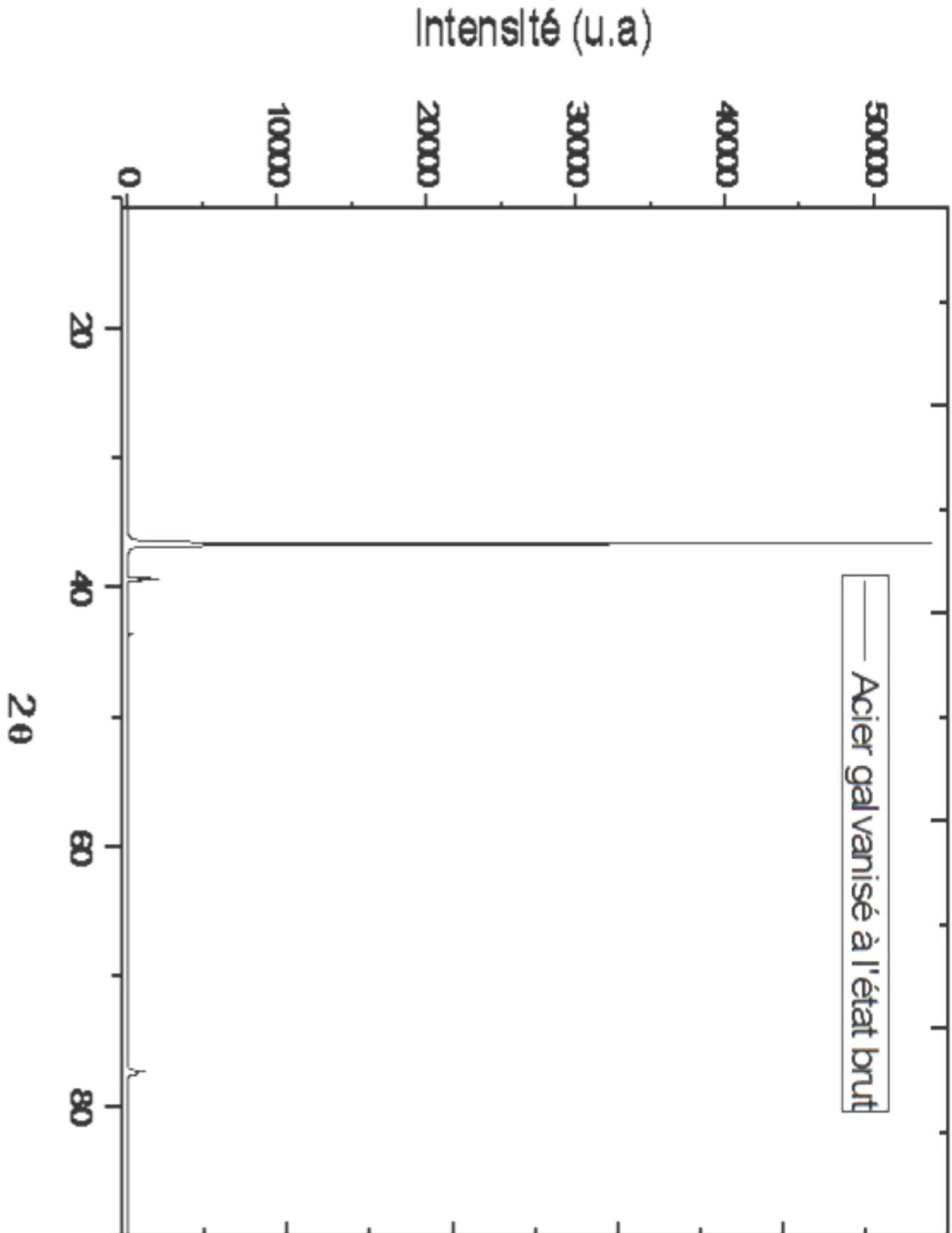


Fig.III.6: Spectre de Diffraction des rayons X de l'acier galvanisé à l'état initial.

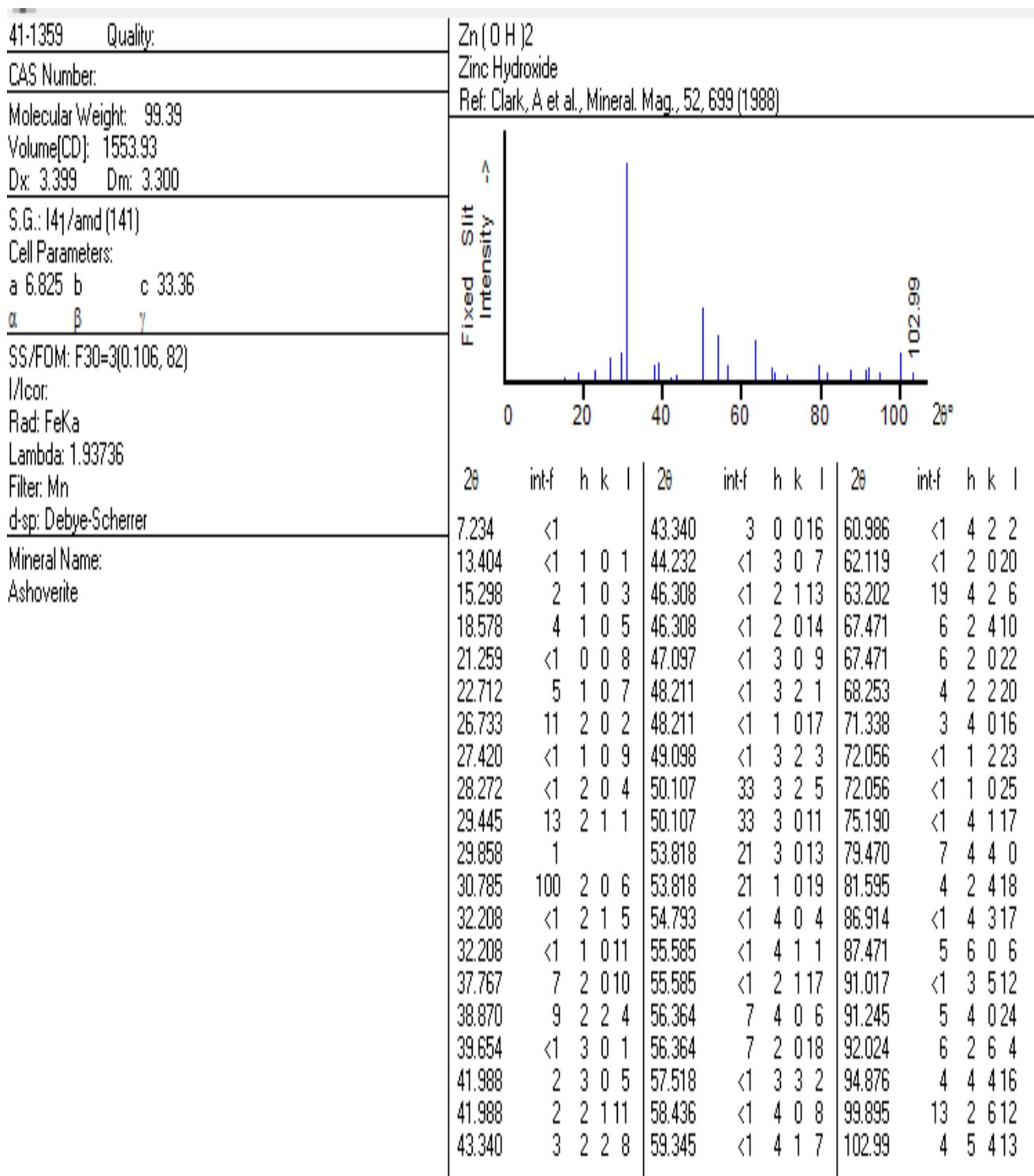


Fig.III.7. : Fichier pour d'identification ASTM du composé Zn (OH)₂

III.5.2. Comportement de l'acier galvanisé dans les différentes solutions étudié :

III.5.2.1. Essai de la masse perdue :

- Après 25 jours :

Après une immersion de 25 jours, les résultats de la masse perdue pour les trois solutions ainsi que le taux de corrosion pour la solution NH₄Cl sont regroupés dans le tableau III.3.

	H ₂ O (PH=8.07)	Na Cl (PH=7.63)	NH ₄ Cl (PH= 6.02)
m_i (g)	1.3498	1.3384	1.4065
m_f (g)	1.3524	1.3419	1.3791
Δm (g)	---	---	0.0274
Taux de corrosion (g/jcm²)	---	---	0.10001

Tableau III.3: mesures de masse perdue et taux de corrosion après 25 jours.

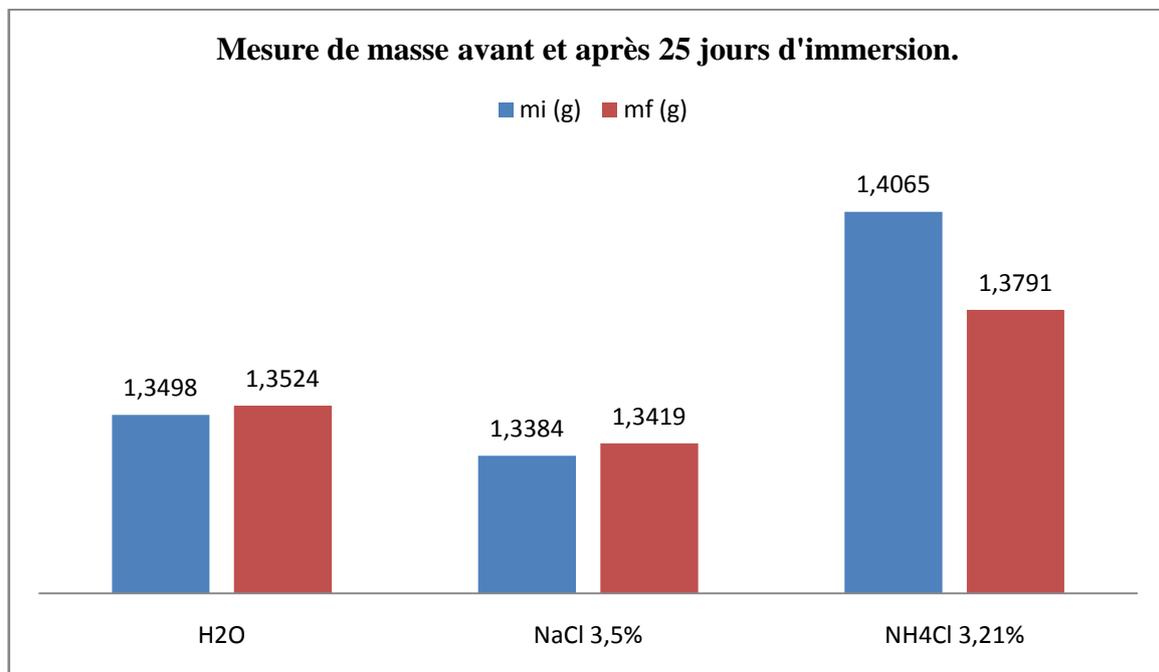


Fig.III.8 : Variation de la masse dans les solutions H₂O, NaCl 3.5%, et NH₄Cl 3.21% après une immersion de 25 jours.

Les mesures de la masse perdue ont été représentées sur un histogramme (Fig. III.8). Ces résultats qui montrent clairement que nous avons un excès de masse de l'acier galvanisé de 0.0026 pour H₂O et de 0.0035 pour NaCl après l'immersion de 25 jours, contrairement à la troisième solution qui note une perte de masse de 0.0274 (g).

L'aspect visuel après 25 jours d'immersion :

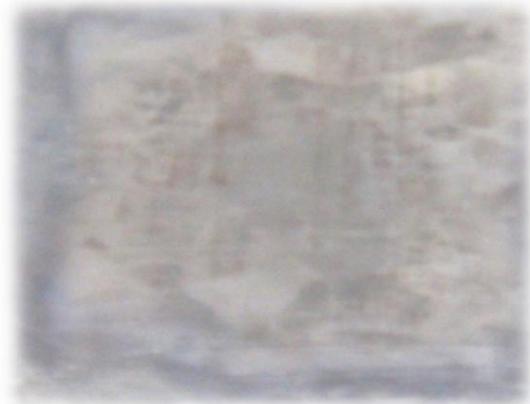
La figure (Fig. III. 9) représente l'aspect visuel de notre échantillon à l'état initial puis dans les trois solutions après une immersion de 25 jours. L'analyse de cette figure nous permet de dégager les remarques suivantes :



Etat initial



Immerger 25 jours dans l'eau du robinet



Immerger 25 jours dans 3.5 % NaCl



Immerger 25 jours dans 3.21% NH₄Cl

Fig. III. 9 : Aspect visuel de l'acier galvanisé à l'état initial, H₂O, NaCl et NH₄Cl après une immersion de 25 jours.

Chapitre III : Etude du comportement de l'acier galvanisé dans H₂O, NaCl, NH₄Cl

- A l'état initial notre échantillon est brillant avec un fleurage dû au plomb utilisé dans le bain de galvanisation.
- La disparition de la brillance des trois échantillons immergés dans les différentes solutions par rapport à celui de l'état initial.
- L'échantillon immergé dans H₂O est devenu grisâtre mais l'aspect de fleurage reste apparent.
- L'échantillon immergé dans NaCl prend la couleur blanchâtre avec une disparition complet de l'aspect fleuri.
- L'échantillon immergé dans NH₄Cl, indique des tâches de rouille.
- **Après 50 jours :**

Après une immersion de 50 jours dans les trois solutions les résultats de la masse perdue ainsi que le taux de corrosion sont regroupés dans le tableau III.4.

	H ₂ O (pH =8.07)	Na Cl (pH =7.63)	NH ₄ Cl (pH =6.02)
m_i (g)	1.3093	1.3561	1.3290
m_f (g)	1.2832	1.3273	1.2076
Δm (g)	0.0261	0.0289	0.1214
Taux de corrosion (g/jcm²)	0.0476	0.0527	0.2215

Tableau III.4: mesures de masse perdue et taux de corrosion après 50 jours.

Après 50 jours d'immersion les figures (Fig.III.10, Fig.III.11) et le tableau III.4 indiquent une perte de masse de l'acier galvanisé dans les trois solutions. On note aussi que la valeur du taux de corrosion évolue d'une manière croissante avec la diminution du pH des solutions.

Ainsi pour la solution NH₄Cl on remarque que le taux de corrosion est devenu le double (0.2215 (g)) par rapport à l'essai précédent.

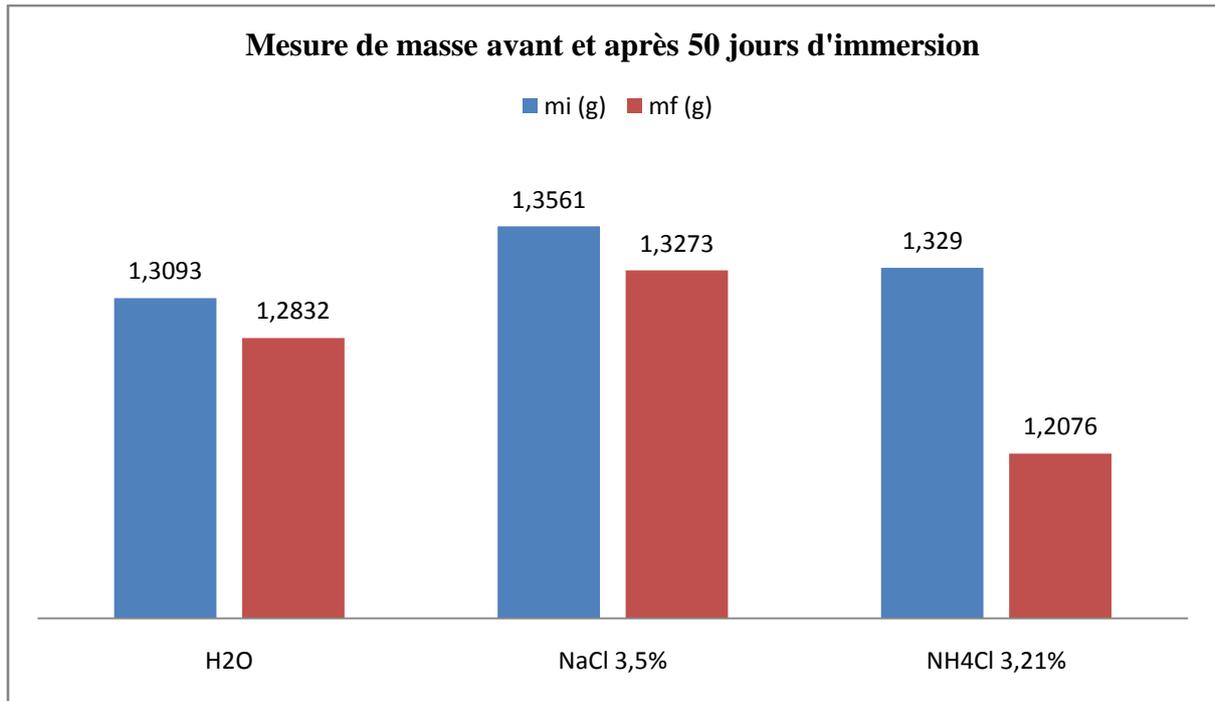


Fig.III.10 : Variation de la masse dans les solutions H₂O, NaCl 3.5%, et NH₄Cl 3.21% après une immersion de 50 jours.

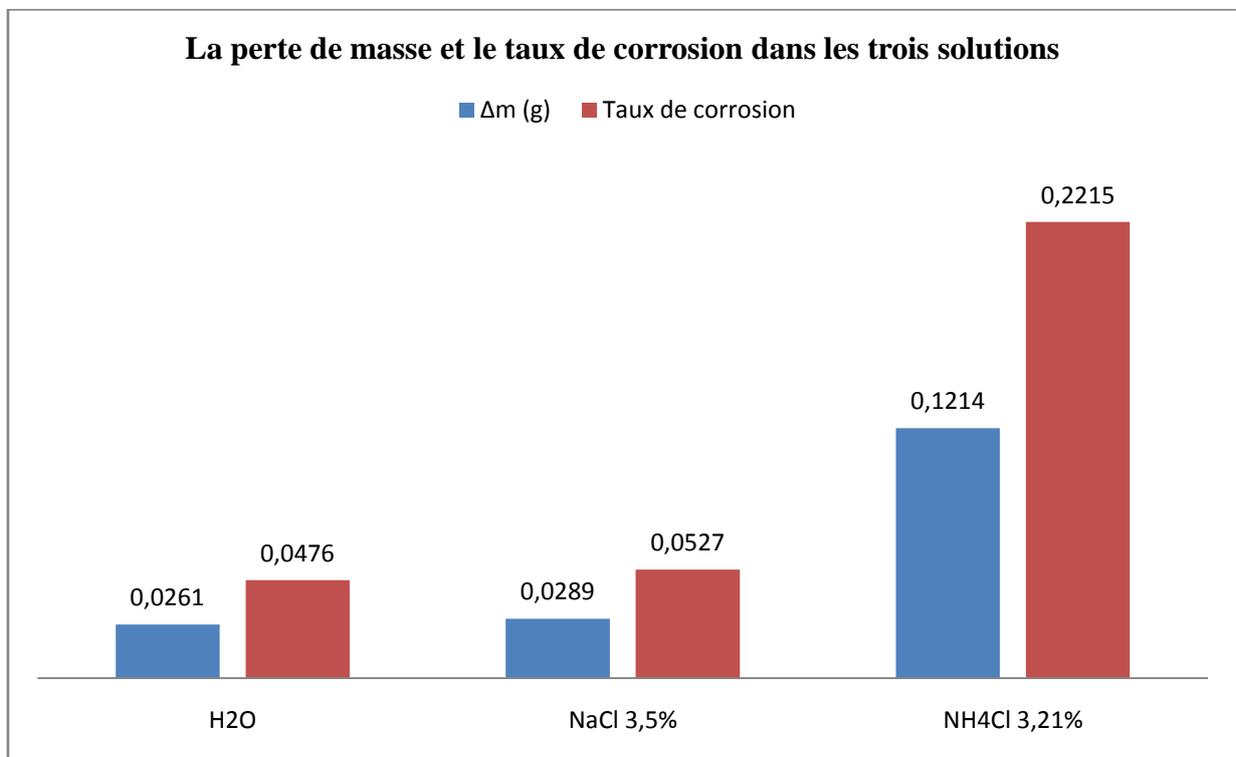
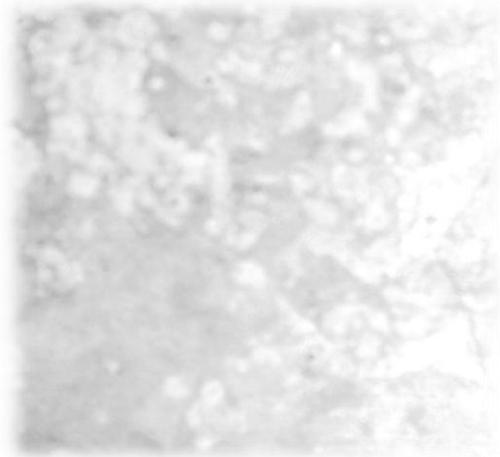


Fig.III. 11 : Comparaison du comportement de l'acier galvanisé dans les trois solutions.

- **L'aspect visuel après 50 jours d'immersion :**



Etat initial



Immerger 50 jours dans l'eau du robinet



Immerger 50 jours dans 3.5 % NaCl



Immerger 50 jours dans 3.21 % NH₄Cl

Fig. III. 12 : Aspect visuel de l'acier galvanisé à l'état initial, H₂O, NaCl et NH₄Cl après une immersion de 50 jours.

Après une immersion de 50 jours l'aspect visuel de notre échantillon figure (Fig. III. 13) nous a permet de faire les observations suivantes :

- Pour H₂O, l'échantillon est devenu blanchâtre avec disparition de l'aspect fleuri.

- Pour NaCl, apparition des tâches de rouille un peu partout sur la surface moitié grise moitié blanche.
- Pour NH₄Cl, on remarque quelque tâche grise sur une surface rouge de rouille.

III.6. Discussions et interprétation des résultats :

Dans le cadre de cette étude qui concerne le comportement de l'acier galvanisé dans différents solutions (eau du robinet, 3.5 % NaCl et 3.21 % NH₄Cl). D'abord nous constatons, suite à l'analyse de notre échantillon à l'état initial et après comparaison avec les fiches ASTM, que le composé détecté est le Zn (OH)₂.

En effet, d'après la littérature, dans les premières heures qui suivent la galvanisation, il n'existe que des oxydes de zinc (ambiance non agressive) ; mais un stockage de quelques mois fait apparaître les hydroxydes de zinc et notamment la rouille blanche si le stockage a lieu dans de mauvaises conditions, par exemple à l'abri de l'air [4].

Ainsi, après une immersion de 25 jours, nous avons noté un excès de masse pour l'échantillon immergé dans l'eau du robinet et dans la solution à 3.5 % NaCl, et une perte de masse de celui immergé dans la solution à NH₄Cl.

Par contre, après une immersion de 50 jours on constate une perte de masse de l'acier galvanisé dans les trois solutions. On note aussi que la valeur du taux de corrosion évolue d'une manière croissante avec la diminution du pH des solutions.

Ces résultats peuvent être expliqués par la différence du pH des trois solutions. En effet ; le pH est un facteur très important dans la corrosion aqueuse des matériaux. Une tôle galvanisée se comporte bien dans les solutions qui ont un pH compris entre 10 et 12,5 (Fig.III.13). D'après cette figure, on remarque que la perte de masse croît avec la diminution du pH.

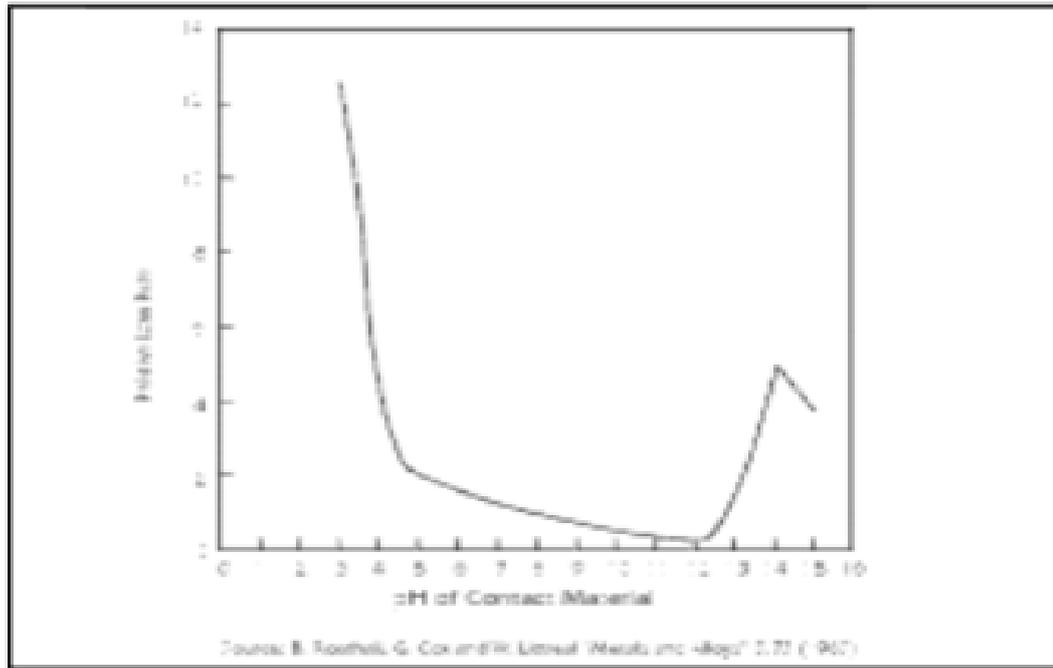


Fig.III.13: Variation de la perte masse du zinc en fonction du pH [43].

En plus, parmi les sels dissous dans l'eau les ions chlorures sont les plus agressives. Ils augmentent la conductivité électrique de l'eau et facilite la circulation du courant de corrosion ; simultanément, ils gênent la formation de la couche protectrice [44].

Dans notre cas c'est la troisième solution NH₄Cl qui possède le plus bas pH de 6.02, ce que explique l'agressivité de cette solution par rapport à celle du H₂O et NaCl, traduit par le taux de corrosion 0.1 (g / j cm²) après 25 jours d'immersion, qui s'est doublé après 50 jours d'immersion. En deuxième position d'agressivité c'est la solution NaCl qui possède un pH de 7.63, enfin l'eau du robinet avec un pH de 8.07.

L'aspect visuel de nos échantillons, est en très bon accord avec les résultats de la masse perdue. En effet, l'excès de masse de l'échantillon des deux premières solutions après 25 jours d'immersion, est du peut être à la déposition de la rouille blanche. Par contre, la perte de masse enregistrée dans la dernière solution (NH₄Cl), ainsi que dans les essais de 50 jours d'immersion, sont dus à la corrosion.

Conclusión générale

Conclusion générale

L'acier galvanisé est un matériau produit à gros tonnages et utilisé dans de nombreux secteurs, pour ses propriétés protectrices vis-à-vis de l'atmosphère terrestre. Cette protection tient au fait du rôle fondamental attribué au zinc dans ce qu'on appelle la protection cathodique.

Dans ce travail, du fait que l'acier galvanisé est largement utilisé dans notre vie quotidienne (toiture, réservoir, construction métallique..), nous avons orienté notre travail vers le comportement de l'acier galvanisé dans les trois solutions suivant : eau du robinet de Biskra, 3.5 % NaCl qui est proche de la concentration de l'eau de mer et 3.21 % NH₄Cl qui est utilisé dans les produits de nettoyage.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisie la diffraction des rayons X pour caractériser notre matériau à l'état initial, puis l'essai de la masse perdu pour suivre le comportement de notre échantillon dans les trois solutions choisie.

Les résultats de notre travail sont les suivants :

- La couche superficiel de notre échantillon à l'état initial se compose du Zn (OH)₂.
- L'eau du robinet (pH = 8.07), et la solution 3.5% NaCl (pH = 7.63), toutes les deux ; forment une couche protectrice après 25 jours d'immersion, puis notent un taux de corrosion très proche après 50 jours d'immersion de 0.0476 (g /j cm²) 0.0527 (g /j cm²) respectivement.
- La solution 3.21% NH₄Cl qui possède le plus bas pH de 6.02, est la plus agressive avec un taux de corrosion de 0.1 (g /j cm²) après 25 jours d'immersion, qui s'est doubler après 50 jours d'immersion.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] N. Le bozec, réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, thèse de doctorat, université de bretagne occidentale 2000.
- [2] E. Bardal; corrosion and protection; springer (2004).
- [3] B. Normad, b. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004).
- [4] K.B. barton, atmospheric corrosion of galvanized steel. Intergalva 70. Atmospheric corrosion. Session iii- corrosion 199-205.
- [5] Landolt, D., corrosion et chimie de surface des métaux. 1999: presses polytechniques et universitaires romandes.
- [6] Rozenfeld (i.l.), corrosion inhibitors, mcgraw-hill (1981).
- [7] www.cdcorrosion.com.
- [8] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission exploitation, la protection cathodique .guide pratique ; editions technip ; paris ; 1986.
- [9] M. Reboul. Corrosion des alliages d'aluminium. Rapport technique, techniques de l'ingénieur, cor 325, 2005.
- [10] www.nace.org : site de nace international, the corrosion society.
- [11] www.corrosion-doctors.org.
- [12] D.landolt, traité des matériaux, vol.12, corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires romandes.1997.
- [13] S.lardjani, courtement à la corrosion des revêtements de nickel déposés par voie électrochimique, mémoire de magister, université de biskra.2013.
- [14] H. Brahim ladouani, inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène, mémoire de magister, l'université mentouri de constantine, 2011.

- [15] J.I.crolet, interface et surface en métallurgie, p. 455-466.tans. Tech. Publications, aeder-mansdorf-suisse, 1975.
- [16] <http://www.cefracor.org/doc/cours-04.pdf>.
- [17] Audisio, s., mazille, h., sinicki, c., corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), centre d'actualisation scientifique et technique insa-lyon, 1984.
- [18] Landolt, d. Corrosion et chimie de surfaces des métaux (traité des matériaux), presses polytechniques et universitaires romandes, 165-205pp, isbn 2-88074-245-5, 1993.
- [19] M. Fontana and n. Green, corrosion engineering, mc.graw-hill (1978).
- [20] A.fiala, thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat d'état en chimie, faculté des sciences, département de chimie université mentouri constantine, 2007.
- [21] S. Turgoose, chemical inhibitors for corrosion control, organizers: the royal society of chemistry- industrial division and umist, p. 107. 1988.
- [22] C. Fiaud, c.lemaitre, n.pebere, inhibiteurs de corrosion, in : g. Beranger, h. Mazille, corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), mécanique et ingénierie des matériaux, lavoisier, paris, hermès science publications, 2002, pp.245-266.
- [23] Ing. Florina, étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, thèse de doctorat en cotutelle franco-roumaine, 2011.
- [24] E. W. Skerray, I. L. Shreir, corrosion, newnes butterworth, london, 1976.
- [25] D. Landolt, « corrosion et chimie de surface des métaux », presses polytechniques et universitaires romandes, lausanne, 1993.
- [26] B. Stanislas, étude du dimensionnement optimal d'un système de protection cathodique, alimenté par énergie solaire, université de boumerdès, 2010.
- [27] Sofiene amira, et al. Guide des solutions pratiques permettant de contrer la corrosion galvanique entre l'aluminium et l'acier dans le domaine du transport terrestre. Décembre 2010. Canada.

- [28] Landolt, d., corrosion et chimie de surface des métaux. 1999: presses polytechniques et universitaires romandes.
- [29] Berndt, m.l. and b. Berndt, thermal spray coatings, in corrosion: fundamentals, testing, and protection, a. International, editor. 2003, asm international. P. 803-813. 60. Cvd and pvd coatings, in corrosion: fundamentals, testing, and protection, a. International, editor. 2003, asm international. P. 759-762.
- [30] Munger, c.g., corrosion prevention by protective coating.1999: national association of corrosion engineers.
- [31] Tator, k.b., organic coatings and linings, in corrosion: fundamentals, testing, and prevention, a. International, editor. 2003, asm international: material park. P. 817-833.
- [32] Asm han book, volume 13.
- [33] Vignes jean-louis, abdrabah manef, piessen philippe, babbitt michel, "une vie d'acier zingué", bup n°790-91, janvier-février 1997.
- [37] Présentation de jean Lamesch à l'occasion de la journée des ingénieurs saar-lor-lux à dilling, le 18 septembre 2004.
- [34] Giraud a, hamy jp. Dossier : produits et procédés destinés au traitement des eaux sanitaires et de chauffage. Cfp chaud froid plomberie. 2003.
- [35] A.r. marder. The metallurgy of zinc-coated steel. Progress in materials science 45 (2000).
- [36] Quantin d. Galvanisations à chaud. Technique de l'ingénieur, traité corrosion vieillissement. 2006.
- [37] Batiactu, la galvanisation, un procédé industriel plus que centenaire mais toujours d'actualité [archive].
- [38] Danièle quantin. Galvanisation à chaud procédés. Techniques de l'ingénieur. M 1 531.
- [39] www. Galvazinc. Com.
- [40] A. Fouchet, „croissance et caractérisations de films minces de zno et zno dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé.., thèse de doctorat, université de caen, (2006).

[41] Chemical analysis by x-ray diffraction, j. D. Hannawalt, h. W. Rinn et l. K. Fevel, ind. Eng. Chem., anal. Ed. 10, pp 457–512, 1938.

[42] Standard x-ray diffraction powder patterns. Marlene c. Morris, et al. National bureau of standards monograph 25 section 18—data for 58 substances nat.bur.stand.(u.s.),monogr. 25 sec.18, 110 pages (oct.1981) coden.

[43] Hot-dip galvanizing for corrosion protection of steel products american galvanizers association. 2000.

[44] A.H. konsowa et al.rate of zinc consumption during sacrificial cathodic protection of pipelines carrying saline water. Désaliénation, 153. 2003.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تسليط الضوء على سلوك الفولاذ المغلفن داخل المحاليل ماء الحنفية (بسكرة) ، 3.5 % NaCl ، 3.21 % NH₄Cl ، هذه الدراسة تمت بواسطة تحاليل الأشعة السينية لتحديد طبيعة العينة الأولية ، ثم استعمال تقنية الكتلة الضائعة لمتابعة سلوك الفولاذ المغلفن داخل المحاليل الثلاثة المختارة .

النتائج المحصلة عليها بينت أن المحلول 3.21 % NH₄Cl هو الأكثر عدائية بأكبر نسبة تآكل. سلوك الفولاذ المغلفن تقريبا نفسه داخل ماء الحنفية (بسكرة) و محلول 3.5 % NaCl .

الكلمات الدالة: الفولاذ المغلفن، 3.5 % NaCl ، 3.21 % NH₄Cl ، الكتلة الضائعة ، تحاليل الأشعة السينية.

Résumé :

L'objectif de notre travail est de mettre en évidence, le comportement de l'acier galvanisé dans l'eau du robinet (Biskra), 3.5% NaCl et 3.21% NH₄Cl. Cette étude a été réalisée par la diffraction des rayons X pour caractériser notre matériau à l'état initial, puis l'essai de la masse perdue pour suivre son comportement dans les trois solutions choisie.

Les résultats obtenus nous amène à conclure que, la solution 3.21% NH₄Cl est la plus agressive avec le plus grand taux de corrosion. Le comportement de l'acier galvanisé est presque le même dans l'eau du robinet (Biskra) et la solution 3.5% NaCl.

Mots-clés : Acier galvanisé, 3.5% NaCl, 3.21% NH₄Cl, masse perdue, DRX.