

II.1 Introduction

Le revêtement immersion est une technique ancienne, qui grâce à son faible coût est toujours très répandue pour la fabrication d'objet bimétallique

La galvanisation à chaud des alliages ferreux est une opération de revêtement par trempé dans un bain de zinc ou d'alliage de zinc en fusion à une température voisine de 460 °C. Elle concerne les pièces finies, les tôles et les fils revêtus par procédé continu.

Les aspects suivants seront décrits :

- le rôle du zinc en tant que protection, les caractéristiques des alliages qui se forment et les paramètres influents ;
- les principales étapes d'un processus de galvanisation industrielle, leur importance et les diverses technologies ;
- la mise en œuvre et les propriétés d'emploi de tels produits et les problèmes liés à l'environnement.

Les traitements de diffusion enrichissent la région superficielle d'éléments qui confèrent à celle-ci des propriétés nouvelles.

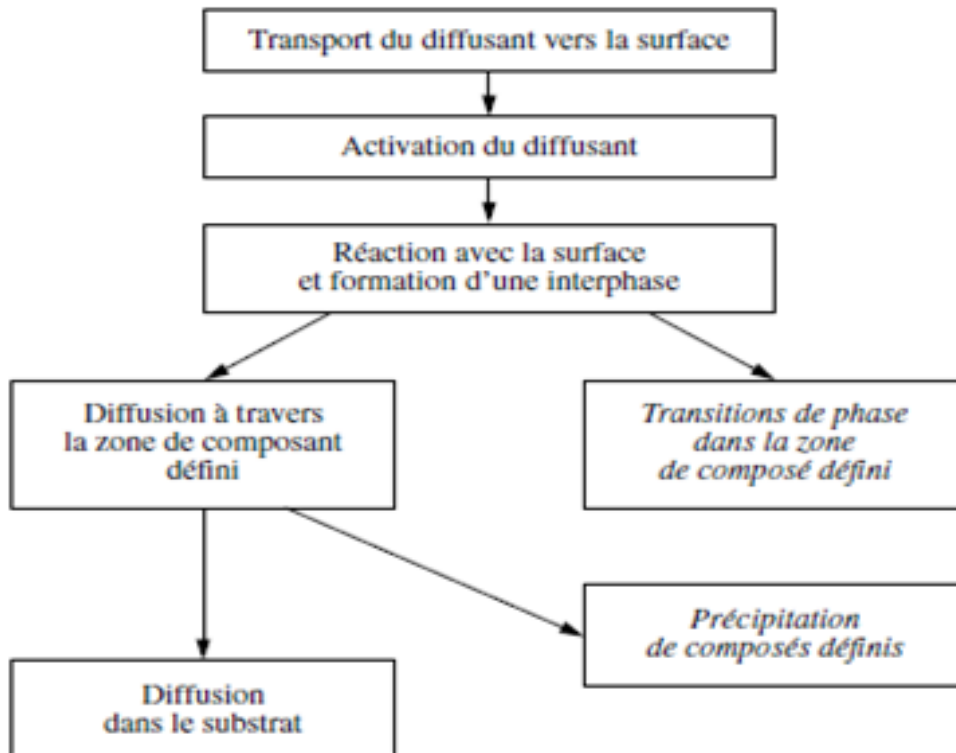


Figure1 : Schéma globale du déroulement d'un traitement thermochimie

L'utilisation de la galvanisation à chaud semble limitée aux dépôts suivants:

- zinc, • aluminium, • étain pur et alliages plomb-étain, • plomb.

II.2 DIFFUSION DE MÉTAUX

La diffusion de métaux dans un alliage peut être utilisée aux fins suivantes:

- augmentation du titre pour conférer une meilleure résistance à l'oxydation ou à la corrosion,
- formation d'un composé intermétallique pour augmenter la dureté superficielle,

Son application la plus connue est probablement la protection contre la corrosion des carrosseries de voitures. Dans ces procédés on aura donc toujours un métal fondu en contact avec un solide.

II.3 Quelques applications spéciales

- Le zinc combine un bon comportement passif pour le revêtement indemne avec une protection cathodique en cas de fissure ou égratignure. Il est difficile de s'approvisionner en objets aciers non galvanisés, par exemple en visserie.
- L'aluminium est appliqué sur tôles en continu pour la protection contre la corrosion des pots d'échappement.
- L'étain est déposé sur des aciers faiblement alliés, des fontes et alliages cuivreux pour des applications alimentaires: laiterie, charcuterie, etc.
- Les alliages Sn60Pb40, proches de la composition eutectique, sont utilisés pour des objets d'électrotechniques prêts au brasage en alliages cuivreux.

L'alliage Sn15Pb85 est utilisé pour des connections de batteries, du matériel de distribution d'essence, du matériel de radiologie.

Les traitements de diffusion se déroulent toujours selon le schéma de la figure 1, certaines étapes peuvent être absentes ou négligeables dans certains cas. La vitesse globale du traitement peut être limitée par une étape choisie par l'utilisateur ou imposée par l'état de la technique.

Le transport peut s'effectuer dans toutes les phases possibles:

- solides: poudres, pâtes,
- liquides: solvants, sels fondus, électrolytes,
- gaz,
- plasmas,
- ultravide

Les mécanismes de transport et les méthodes de transport utilisées sont une fonction du procédé et de la géométrie des objets:

- enduction manuelle,
- immersion avec diffusion ou convection forcée,
- acheminement électromagnétique sous vide.

II.4 Préparation de surface de l’acier

La préparation de surface de l’acier nécessaire à une bonne mouillabilité par le métal en fusion et aux réactions de surface (formation d’alliage Fe₂Al₅ dans le cas de la galvanisation et formation de composés Fe-Al-Si dans le cas de l’aluminage) recouvre deux aspects.

_ Le premier est celui du **nettoyage de toutes les pollutions** dues aux traitements amont de la bobine d’acier. Ces impuretés sont principalement les résidus d’huiles de laminage et des fines de fer.

_ Le second est **lié à la chimie de la surface de l’acier** dans ses premiers micromètres. Il faut obtenir lors de l’arrivée dans le bain de métal liquide une surface d’acier exempte d’oxydes de toute nature (fer de l’acier ou éléments d’addition).

II.5 Revêtement à partir du bain de métal liquide

II.5.1 Métallurgie du revêtement

La galvanisation à chaud est un procédé mixte qui combine un procédé de diffusion de métaux avec une solidification superficielle.

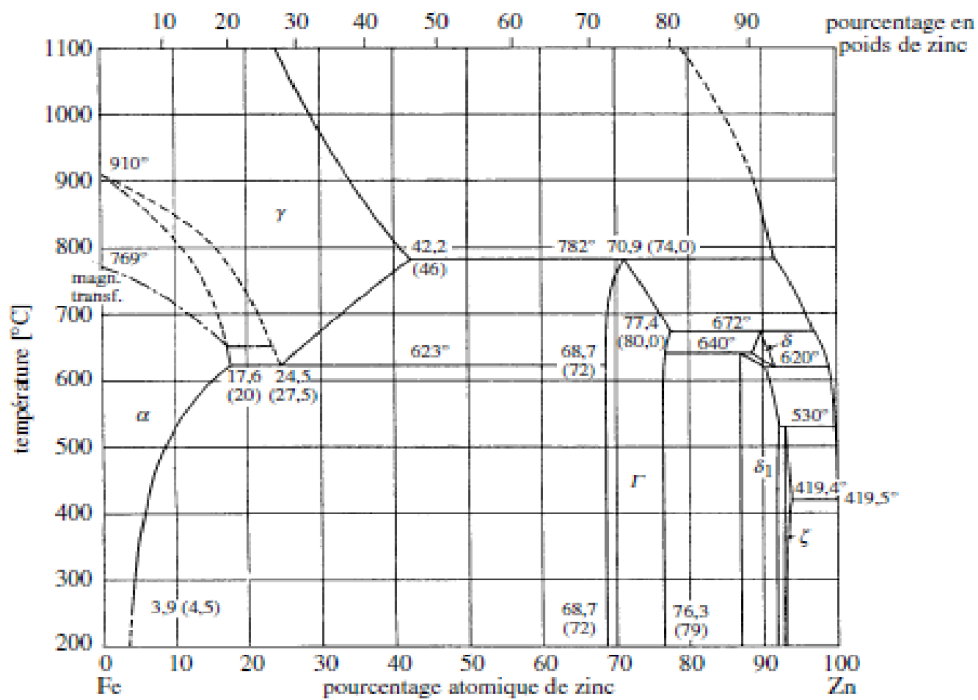


Fig. 2 Diagramme de phase fer-zinc. Zn,

Au contact de l’acier avec le zinc fondu on forme une couche de composé intermétallique, une phase riche en zinc. Le procédé continue avec une interdiffusion des deux métaux. Plusieurs phases riches en zinc sont connues dans le diagramme de phase fer-zinc(Fig.2).

Après une bonne préparation de surface, l’acier est immergé dans le bain de métal liquide — soit dans le zinc ou ses alliages à des températures de 460 à 510°C ;

— soit dans l'aluminium ou ses alliages à des températures de 670 à 710°C.

Galvanisation et ses dérivées

Le bain de galvanisation comprend du zinc additionné d'aluminium et dans certains cas d'autres éléments tels que plomb ou antimoine pour la galvanisation et magnésium pour le SUPERZINC.

Rôle de l'aluminium

Dans un bain type galvanisation en continu des tôles, c'est-à-dire contenant 0,15 à 0,2 % d'aluminium, on assiste à un phénomène d'inhibition de la croissance des couches Fe-Zn par formation d'une barrière de type Fe₂Al₅ contenant 10 à 15 % de zinc en solution solide. Cette barrière présente un temps d'inhibition maximal dépendant de la température et de la quantité d'Al dans le bain (figure 3), ensuite des phases Fe-Zn apparaissent. La réactivité de l'acier est un paramètre fondamental (pour un temps et une température donnés : vitesse à laquelle se forment les alliages).

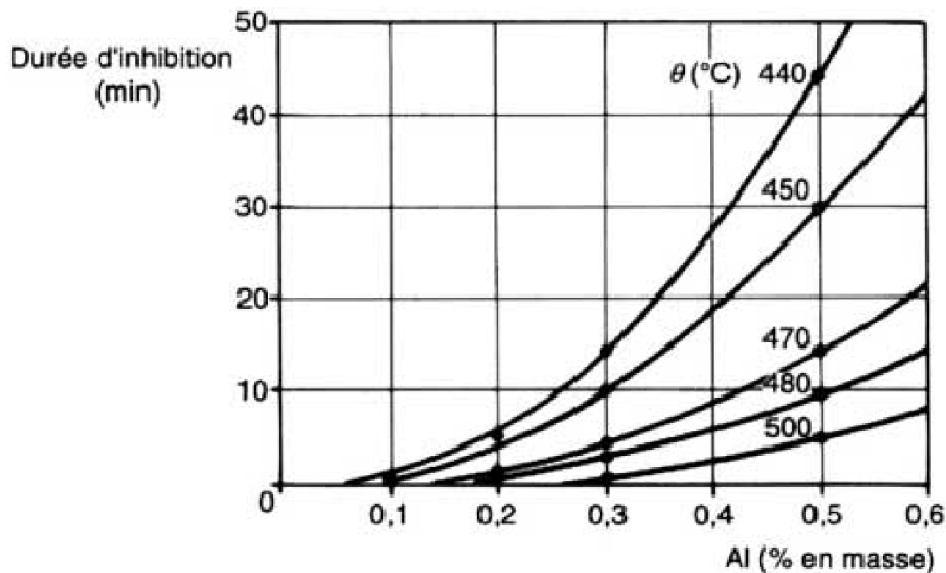


Figure 3 : Influence de la teneur en aluminium et de la température du bain de galvanisation sur la durée d'inhibition

Il est destiné à empêcher la formation des composés intermétalliques fer-zinc dont la croissance non contrôlée rendrait le produit impropre à toute utilisation de pliage ou d'emboutissage. Le diagramme ternaire de la figure 4 permet de bien comprendre le rôle de l'aluminium.

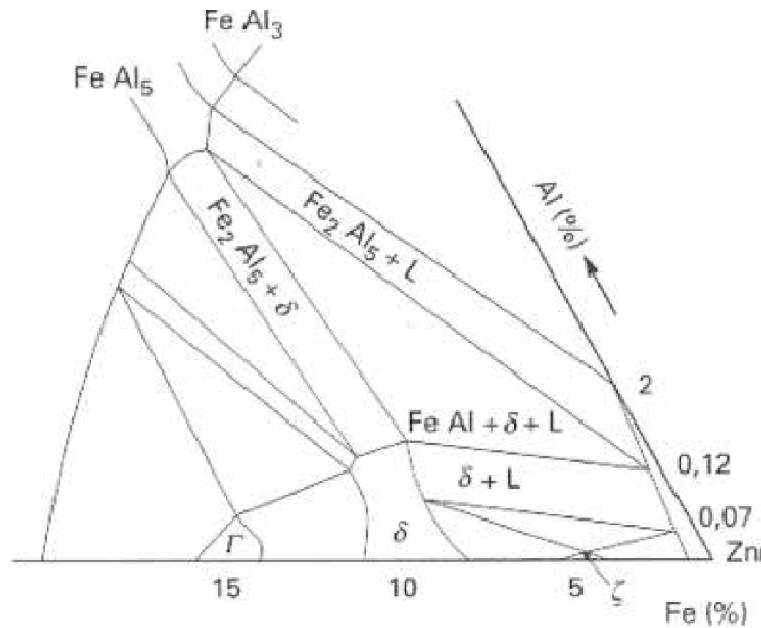


Figure 4 : Diagramme ternaire fer-aluminium-zinc

_ Si le bain contient **moins de 0,12 % d'aluminium**, les alliages fer-zinc ζ, δ, et Γ vont croître et remplir la couche de revêtement. C'est en fait ce qui se passe dans la galvanisation au trempé

Rôle du plomb ou de l'antimoine

En galvanisation le bain peut contenir également du plomb à des teneurs variant suivant les lignes de 0 à 0,07 %. Le rôle du plomb était d'améliorer la mouillabilité de la bande. Il est responsable à partir d'une teneur de l'ordre de 0,018 % de l'aspect de cristallisation apparente en fleurage auquel certains secteurs d'utilisation sont très attachés (bâtiment par exemple).

Aluminiage

Le bain d'aluminiage comprend de l'aluminium additionné de silicium. Le silicium a le même rôle que l'aluminium du bain de galvanisation : il réduit la vitesse de croissance de la couche de phase η d'alliage fer-aluminium et accélère sa dissolution dans le bain. Le revêtement résultant est constitué d'une couche ternaire à l'interface composée de Fe₂SiAl₈, et Fe₃SiAl₁₂ et d'une solution riche en aluminium dans laquelle se trouvent des îlots d'eutectique aluminium-silicium.

II.5.2 Mécanismes métallurgiques

La fabrication du revêtement allié repose sur un contrôle précis de l'alliation du revêtement de zinc. L'objectif est d'obtenir le meilleur compromis entre les propriétés requises par les constructeurs automobiles qui sont :

- adhérence du revêtement et résistance au poudrage pendant les opérations d'emboutissage
- résistance aux projections de gravillons ;

— résistance à la corrosion de l'ensemble (revêtement allié, système de peinture automobile : cataphorèse et finition).

Pour obtenir ces propriétés, le revêtement doit être constitué d'une couche Γ très fine et continue à l'interface acier-revêtement, recouverte de l'alliage δ . La présence de phase ζ doit être limitée le plus possible.

L'obtention d'une telle structure est réalisée par un bon contrôle de la croissance des couches avec une alliation en deux étapes :

— la première a lieu dans le bain par formation de la couche Fe_2Al_5 ; des conditions reproductibles de formation de cette couche sont assurées par le contrôle des températures de bain et d'entrée de la bande dans le bain et par une composition constante du bain en aluminium libre c'est-à-dire non combiné au fer du bain ;

— la seconde étape consiste en un court recuit effectué sur la bande en sortie de bain.

II.5.3 Galvanisation à chaud

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

— physico-chimique : effet barrière isolant l'acier de l'atmosphère, cette barrière perdurant à cause de la formation de sels de zinc protecteurs ;

— électrochimique : due à l'effet de protection cathodique apporté par le zinc vis-à-vis du fer qui se fait sentir à l'aplomb des blessures de revêtement.

Réaction de galvanisation

Le revêtement galvanisé n'est pas un simple *dépôt* de zinc à la surface de l'acier comme pourrait l'être par exemple une peinture. Il s'agit réellement d'une réaction métallurgique de double diffusion entre le zinc et le fer. Cette diffusion conduit à la formation de couches d'alliages Fe-Zn composés intermétalliques.

Le revêtement galvanisé est donc composé :

— d'une ou plusieurs couches de composés intermétalliques dépendant de la nature du bain (présence d'aluminium en particulier) et du procédé technologique ;

— d'une couche finale de zinc externe, zinc entraîné au retrait de la pièce par capillarité.

Formation des alliages interfaciaux

Lorsque l'on plonge un élément en acier dans un bain de zinc en fusion, différents phénomènes se produisent plus ou moins conjointement :

— le mouillage de l'acier par le zinc lié à la composition superficielle de l'acier, sa propreté, sa rugosité d'une part et aux caractéristiques du bain (composition et température) d'autre part ;

— une attaque du fer par le bain avec dissolution ;

— des réactions de diffusion conduisant à la formation d’alliages intermétalliques, dépendant du bain et des conditions opératoires (temps – température), de type Fe-Zn ou Fe-Al.

Les règles de formation de ces couches sont liées à deux aspects.

_ Un **aspect thermodynamique** : les diagrammes d’équilibre Fe-Zn et Fe-Zn-Al donnent les possibilités de combinaison des deux éléments (ou des trois éléments).

On identifie :

— pour un bain de zinc pur ; les phases Γ , δ_1 , ζ , η (figure 3) ; — pour un bain Zn + (0,1 à 0,2 %) Al : les phases Fe₂Al₅ et η .

_ Un **aspect cinétique**, déterminé par deux processus : les réactions chimiques aux interfaces solide-liquide et solide-solide et la diffusion dans le liquide et dans le solide.

Les paramètres principaux sont les caractéristiques de l’acier, la composition du zinc, la température du bain de zinc, la durée d’immersion, la vitesse d’émersion, les dispositifs de refroidissement

Diagramme Zn-Fe-Al

Tableau 1 – Caractéristiques des phases Fe-Zn					
Phase	Composé	Fer (% en masse)	Système cristallin	Densité	Dureté Vickers HV
Éta (η)	Zn	≤ 0,03	Hexagonal $a = 0,266 \text{ nm}$; $c = 0,495 \text{ nm}$	7,14	37
Dzêta (ζ)	FeZn ₁₃	5 à 6	Monoclinique $a = 1,365 \text{ nm}$ $b = 0,761 \text{ nm}$ $c = 0,510 \text{ nm}$ $\beta = 128^{\circ}44$	7,18	270
Delta (δ_1)	FeZn ₇	7 à 12	Hexagonal $a = 1,28 \text{ nm}$; $c = 5,76 \text{ nm}$	7,25	450 à 470
Gamma (Γ)	FeZn ₃ FeZn ₁₀ Fe ₅ Zn ₂₁	21 à 28	Cubique $a = 0,9 \text{ nm}$	7,36	510 à 550
	Acier				

II.5.4 Paramètres de la réaction

II.5.4.1 Composition de l’acier

L’élément dont l’effet est le plus connu est le silicium. Il a aussi été montré que le phosphore a un effet similaire et que l’effet des deux éléments est cumulatif. Ils conduisent à la formation de couches de galvanisation très épaisses avec une structure de phases à grains fins non stratifiée.

Aciers à galvaniser

Tous les aciers sont galvanisables, les résultats obtenus étant fonction de la composition de l’acier.

_ **Aciers courants de construction** : les aciers utilisés pour la galvanisation sont (§ 2) :

- de classe I ; Si < 0,03 % et Si + 2,5P ≤ 0,09 %.

- de classe II $Si < 0,04 \%$ et $Si + 2,5P \leq 0,11 \%$.
- des aciers à très haute limite d'élasticité (1 600-1 650 MPa)

II.5.4.2 Composition du bain

On a déjà noté l'effet de l'aluminium, inhibiteur des réactions de formation des composés Fe-Zn. Cet effet existe aussi dans le cas de l'effet Sandelin, sans toutefois le supprimer complètement (figure 8).

II.5.4.3 Température du bain

L'effet de la température du bain sur la réactivité est plus ou moins notable suivant la nature de l'acier (figure 5). En général, on constate une croissance quasi linéaire de la réactivité entre 420 et 480 C, puis en accélération plus ou moins nette vers 500-520°C (changement de phase ?).

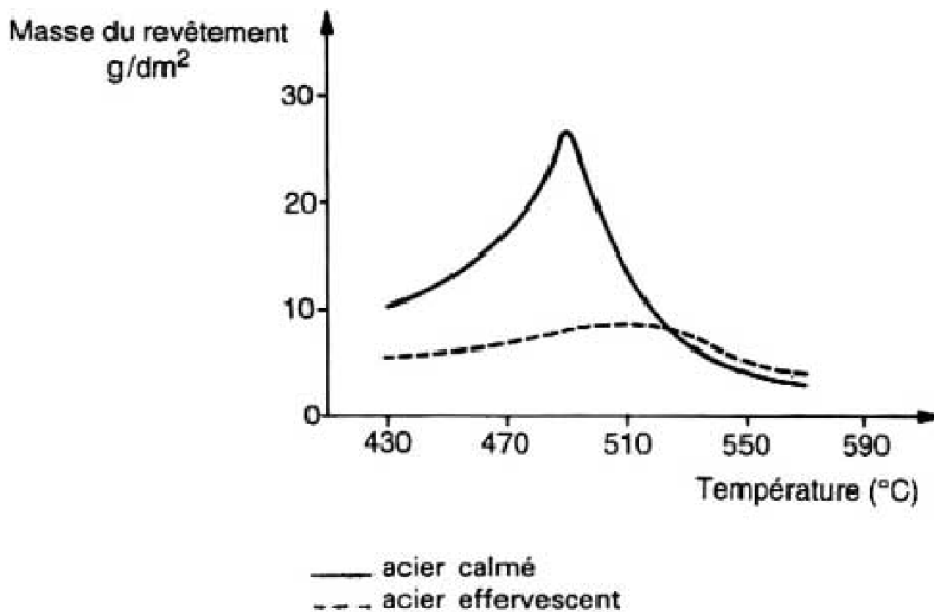


Figure 9 : Influence de la température de galvanisation sur la prise de zinc

II.5.5. Étapes principales d'une opération de galvanisation

Quel que soit le procédé, certaines opérations de base ont les mêmes fonctions, appliquées avec des technologies différentes.

II.5.5.1 Préparation de surface :

Le but principal est de nettoyer la surface de l'acier de ses salissures exogènes (poussières, huiles, fines d'abrasion) et endogènes (oxydes). En fonction du procédé, elle peut se compléter d'une étape de fluxage pour améliorer et régulariser la réactivité acier/zinc. Ces opérations donnent la qualité de l'interface (régularité, répartition des alliages) et par conséquent concourent à l'adhérence **finale du revêtement**

II.5.5.2 Trempé dans le métal fondu : cette opération donne la composition chimique du revêtement. Sortie du bain: l'adaptation de la quantité de zinc libre entraîné permet de répondre au cahier des charges demandé par le produit sans surplus. Les technologies sont très variées : égouttage, vibrage, essorage par jets de gaz, par électromagnétisme, etc. et permettent de contrôler l'épaisseur du revêtement.

II.5.5.3 Préparation de surface

Une bonne galvanisation ne peut s'obtenir qu'avec une préparation de surface de l'acier adaptée.

A- Dégraissage

B- Décapage

C- Fluxage

L'opération de fluxage a trois objectifs :

- parfaire la préparation de surface (dissolution des oxydes de fer reformés à la surface au cours des rinçages) ;
- protéger la surface des pièces par un film de flux et éviter l'oxydation ;
- assurer une bonne mouillabilité par le zinc fondu.

Les flux employés sont composés de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium sous forme de sel double $ZnCl_2$, 2 (NH_4Cl) ou de sel triple $ZnCl_2$, 3 (NH_4Cl) .

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), c'est-à-dire augmente la formation de mattes.