

## **II-1- INTRODUCTION :**

La galvanisation est un procédé de traitement de surface et revêtement largement utilisé dans le domaine de l'industrie notamment l'agriculture comme le cas des tubes et les accessoires des pivots d'arrosage. Ce type de traitement a plusieurs méthodes et techniques parmi lesquelles la galvanisation par voie électrolytique et la galvanisation chimique appelant galvanisation à chaud occupent une place très importante dans la vie industrielle. La galvanisation à chaud est le plus utilisé et ceci cause de sa simplicité et de sa rentabilité. Plusieurs étapes pourront être utilisées avant de procéder la galvanisation à chaud. Ces étapes qui s'appellent dans le terme de dégraissage, décapage et fluxage ceux sont des méthodes de prétraitement.

## **II-2- METHODE DE PRETRAITEMENT :**

Le but de la préparation de surface est d'éliminer tous les résidus d'huile de laminage et d'obtenir à la surface de l'acier, lors de l'arrivée dans le bain de métal liquide, une couche de fer réduit, extrêmement pur pour obtenir une bonne mouillabilité et une bonne réaction de surface avec le zinc. La réalisation d'un revêtement ayant les plus grandes qualités de résistance à la corrosion atmosphérique urbaine, rurale, l'industrielle ou marine, doit être l'idée directrice devant présider à l'industrielle du revêtement de ZINE. Nous examinons la galvanisation sous cet angle, et en conséquence, d'indiquer toutes les opérations utiles ou nécessaires de traitement préalable de surface, et la meilleure façon de les réaliser. Ces différentes opérations sont, dans l'ordre :

- Dégraissage.
- Rinçage.
- Décapage.
- Rinçage.
- Fluxage.
- Préchauffage.
- Galvanisation.

## II-2-1 LE DEGRAISSAGE :

En galvanisation à chaud, l'importance d'avoir une pièce préalablement dégraissée est primordiale, car la présence d'un corps gras empêche l'action de l'acide de décapage " les matières grasses revêtant les pièces à traiter sont l'ennemi n-1 ", ou ralenti son action; donc un car comme dans l'autre; il y'a perte de métal et perte d'acide du fait même que l'action de décapage devra être prolongée pour que les parties les plus sales soient décapées correctement, tandis que les parties qui auront été décapées facilement dès l'immersion continueront d'être attaquées; il y'aura donc des irrégularités de surface, sans compter les possibilités de fragilisation de l'acier par un décapage trop prolongé. Le dégraissage s'effectue de différentes façons qui donnent un dégraissage plus ou moins complet, et qu'il est utile de choisir :

- Dégraissage aux solvants, qui peut être utilisé lorsque la solution de décapage est oxydante; il peut être suffisant dans le cas de décapage à l'acide sulfurique à chaud parmi les solvants utilisés, nous citons comme les plus courants: l'essence minérale le White spirit ils s'emploient à froid pour éviter le danger d'inflammation " le trichloréthylène, le perchloréthylène. S'emploient à chaud. La durée de l'opération est 5 à 10 min.
- Le dégraissage aux détergents. Dont la formule courante consiste à faire bouillir les pièces à dégraisser dans une solution de 50g de soude et 50g carbonate de soude par litre d'eau. Avec 1g par litre d'agent mouillant l'opération dans une cuve en tôle.
- Dégraissage à la chaleur qui se pratique en amenant les structures à une température voisine du rouge sombre, Les cambouis, goudrons ou peinture à base de résines polymérisées et difficilement solubles sont détruits facilement par procédé. Le chalumeau à employer doit avoir une flamme oxydante pour obtenir le résultat correct, et éviter une carburation supplémentaire lorsque le gaz utilisé est l'acétylène.
- Dégraissage électrolytique qui le mode dégraissage qui s'emploie exclusivement en électrolytique, consiste à soumettre une pièce dégraissée grossièrement au solvant et essuyée, à l'action d'une solution alcaline d'une composition suivante, par exemple:
  - Soude caustique ..... 100 g par litre.
  - Cyanure de sodium ...40 g par litre.
  - Carbonate de soude ....50 g par litre.

Dégraissage au carbonate de chaux qui est réalisé en utilisant la capacité absorbante, vis-à-vis des dégraissages, des argiles et des carbonates de calcium appelé blanc Meudon ou blanc

d'Espagne. On prépare avec produit et l'eau une bouillie épaisse qui est appliquée sur la surface à nettoyer et frottée sur celle-ci avec un chiffon propre ou une brosse à crins végétaux. Le rinçage à l'eau permet de constater que le film est parfaitement régulier.

## **II-2-2 LE RINÇAGE :**

Les pièces doivent être rincées le plus soigneusement possible avant d'être introduites dans la cuve où s'effectue le décapage de l'acier. Ce rinçage aura également pour but d'éliminer les mousses et matières grasses surnageant sur le bain de dégraissage et qui auraient à l'écumage précédé le retrait des pièces.

## **II-2-3 LE DECAPAGE :**

Le décapage est une opération destinée à débarrasser le métal destiné à la galvanisation des calamines et oxydes de fer qui peuvent le recouvrir; l'acier ainsi dépouillé de tout corps étranger, et sauf oxydation ultérieure, est susceptible de se recouvrir d'une façon régulière de la couche de zinc requise.

L'expérience a montré que, même si l'acier était mal désoxydé il était possible de mettre du Zinc sur toute sa surface, d'une façon régulière; industriellement, une telle chose est impossible, il est donc nécessaire que, lorsque le contact fer et zinc a lieu, seul le frein présenté par l'échange thermique retarde la diffusion du Zinc dans la couche superficielle de l'acier pour fermer l'alliage gamma à la base de l'adhérence.

Cette opération de décapage existe de deux modes différents :

1. Décapage chlorhydrique: le décapage chlorhydrique s'effectue dans un bain comportant 50% d'eau. l'acide dissous dans l'eau et dans la solution titre 1 à 17 de densité, soit 32% d'acide chlorhydrique. La température de décapage est la température ambiante. La durée de décapage ne doit pas excéder 20 à 30 minutes surtout s'il s'agit d'aciers laminés à froid et décapés. Dans le cas où après le temps voulu le décapage serait incomplet. Il y'a lieu de revoir la technique de l'opération.

2. **Décapage sulfurique:** lorsque l'acier à décaper est recouvert de calamine et lorsque l'oxydation naturelle ou forcée de l'acier ne peut être envisagé, soit pour des raisons de surface de stockage, soit parce que la durée de l'opération est trop longue, lorsque le sablage ne peut être employé pour une raison quelconque (prix de l'opération on accessibilité des endroits calaminés). Le décapage sulfurique est à est à recommandes. De nombreux ateliers intégrés utilisent ce mode de décapage simple et rapide. On utilise dans cette opération de l'acide sulfurique industriel dépourvu d'arsenic et d'antimoine, cet acide titre 66 B, son poids spécifique est de 1.83; la teneur en acide pur est de 95% environ. Le bain de décapage est constitué par une solution d'acide sulfurique dans l'eau pour une teneur de 10% à 15% d'acide sulfurique. Le décapage sulfurique s'effectue à la température la plus élevée possible, c'est-à-dire, entre 70 C minimum et 90 C; les temps de décapage varie entre 5 et 20 min. lorsque les pièces décapées dans un bain ancien ressortent noires, il y'a lieu de vérifier la concentration en sulfate ferreux afin de ne pas s'obstiner à un travail très difficile de remise en état des pièces décapées.

#### **II-2-4 RINCAGE:**

Cette opération est très importante puisque de la façon dont elle est exécutés dépend la quantité de mattes formées pendant la galvanisation. L'ors qu'un rinçage à été qualitativement insuffisant, la teneur en fer du dépôt est souvent élevée pour que la résistance à la corrosion de ce dépôt soit fortement diminuée. Des coulures superficielles dont la composition enfer put aller jusqu'à 1% augmentant l'épaisseur par endroits, sans que l'ensemble suite par une mauvaise qualité.

#### **II-2-5 FLUCAGE:**

Il y'a deux types de galvanisation: la galvanisation à sec et la galvanisation humide. Dans la galvanisation à sec les pièces encore mouillées des eaux de rinçage doivent etre immergées dans une solution fluxant, dont le principal rôle et d'empêcher l'oxydation du métal avant son contact avec le zinc en fusion, cette solution peut être soit à la température ambiante, soit une

température aussi élevée qu'on le désire. Le fluxage a chaud a l'avantage de diminuer la durée du séjour à l'étuve de préchauffage.

Dans la galvanisation humide, la solution fluxant est – remplacée par une couche de flux ou couvert, se trouvent à la surface de zinc en fusion; ce flux à plusieurs rôles à remplir:

- Il doit empêcher l'oxydation de métal pendant son immersion dans le zinc fondu.
- Il doit dissoudre et enlever les traces d'oxydes pouvant être formées.
- Pendant la dessiccation dans l'eau après rinçage.
- Il doit empêcher les projections de zinc.
- Il a pour effet de dissoudre la pellicule d'oxyde de zinc se forme en surface du bain.

Le fluxage s'opère soit dans des cuves en bois, soit dans des cuves en ciment, soit dans des cuves en acier caoutchouté. Le chauffage, s'il y a lieu, est réalisé directement pour des cuves en acier en acier ou pour bain-marie. Nous donnons, ci-dessous, un tableau indiquant les densités à adapter pur les principaux flux ainsi que le ph normal à la formation ph qu'il est bon de maintenir constant:

Flux à 87% de  $\text{zncl}_2$  et 13% de  $\text{nh}_4\text{cl}$  ..... (Densité ...1.33 ph .....5.7).

Flux à 60% de  $\text{zncl}_2$  et 40% de  $\text{nh}_4\text{cl}$  ..... (Densité ....1.71 ph.....5.5).

Flux à 40% de  $\text{zncl}_2$  et 60% de  $\text{nh}_4\text{cl}$  ..... (Densité .....1.24ph .....5.5).

Flux à 87% de  $\text{zncl}_2$  et 13% de  $\text{nh}_4\text{cl}$  ..... (Densité .....1.07ph.....5.3).

## **II-2-6 PRECHAUFFAGE :**

N'est pratique que dans la galvanisation à sec. Cette opération se fait dans un tunnel à la température est calculée de façon à ce que la pièce, pendant son séjour, soit portée à la température la plus élevée possible, afin d'une part, l'évaporer l'eau solubilisant les sels de fluxage, d'autre part, d'éviter que l'immersion de la pièce ne produise l'abaissement de la température du bain de galvanisation, empêchant ainsi les surchauffes de la cuve, et permettant surtout d'augmenter la cadence des immersions, donc le rendement de l'atelier.

Ce préchauffage doit cependant être limité à certaines températures, variant avec la composition du flux. Si la température est trop élevée le flux se trouve éliminé en partie et l'acier commence à s'oxyder, d'où manque de prise. Les températures à observer dans le préchauffage sont donc de Mo à 120°C maximum pour les flux composition eutectique, sels triples ou sels doubles; cette température peut être portée à 200-212°C lorsque le flux est constitué par du chlorure de zinc presque, exclusivement avec quelques pourcentages de chlorure d'ammonium, ce que se voit dans la galvanisation en bain fortement laminé.

Le procédé Sendzimir est le seul où le préchauffage se porte à une température beaucoup plus élevée; cela vient du fait qu'il a lieu dans l'hydrogène et qu'aucune substance n'enduit l'acier donc aucune oxydation ne peut se produire avant l'immersion dans le bain de galvanisation.

## **II-3-GALVANISATION DE L'ACIER:**

Avec son point de fusion 419 °C. le zinc forme sur l'acier un revêtement plus ou moins adhérent et régulier, suivant les conditions, de la pratique du revêtement. La galvanisation courante s'effectue à une température à 440°C, si la température était plus basse il pourrait se produire un refroidissement du bain par l'immersion d'une pièce froide est un début de solidification, d'où nécessite de surchauffe. La galvanisation produisant aussi des différentes fractures laissant des touches sur la forme et la structure de la couche.

### **II-3-1- LES DIFFÉRENTS PHASES D'UNE COUCHE DE GALVANISATION :**

A l'immersion du fer dans le zinc fondu, il se produit une réaction entre ces deux métaux, réaction amenant la diffusion du fer dans le zinc ; il y a formation de couches d'alliages, les couches se trouvant près du fer sont plus riches en ce métal que les couches avoisinant le zinc. Les différentes phases se succédant du fer à la couche superficielle de zinc sont les suivantes :

La phase  $\Gamma$ , ou couche d'adhérence : en formant un composé de  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  de structure cubique, son épaisseur est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . La phase  $\delta$ , ou couche palissade : présentant un alliage de formule  $\text{FeZn}_7$  il cristallise dans le système hexagonal, son épaisseur est d'environ 30 à 40 microns –elle est particulièrement fragile. La phase  $\zeta$ , Elle présente d'un composé  $\text{FeZn}_{13}$ , sa cristallisation structurale est rhombique, son épaisseur varie de 7 à 20 microns, elle est

également cassante. La phase  $\eta$  ou zinc pur : contient la teneur en fer du bain de galvanisation, c'est-à-dire 0.02%, elle cristallise dans le système hexagonale, son épaisseur est 8 à 12 microns.

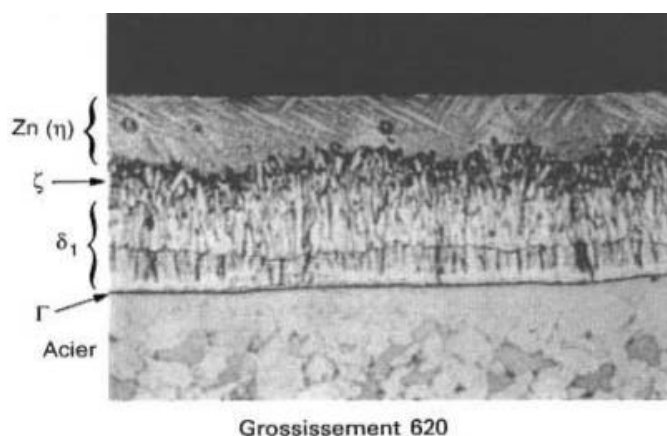


Figure II-1: Micrographie montrant les phases.

La phase est comme nous l'avons vu, de très faible épaisseur (1 à 2 microns). Elle est difficilement visible et sa diffusion parfois très rapide fait qu'elle est transformée en phase. La phase serait la plus épaisse mais ses cristaux se détachant et se la phase mêlant à la phase, cette phase paraît plus mince que la phase ce sont les cristaux de phase qui se déposent dans la fond de la cuve pour constituer les mattes.

Un certain nombre de facteur, que nous étudierons plus loin influent sur l'épaisseur du revêtement. D'après K.LEWUS(1), l'épaisseur de la couche d'alliage est déterminée par la durée et l'intensité de la réaction entre l'acier et le zinc. L'épaisseur moyenne totale des couches d'alliage dans la galvanisation courante se situe entre 10 et 60 micron. La durée de la réaction, toujours d'après K.LEWUS (1), sur la formation de la couche d'alliage a beaucoup moins d'influence que l'intensité; l'épaisseur de la couche formée serait proportionnelle à la racine carrée du temps de réaction; comme se présente dans la formule où :

- P dépend de coefficient de diffusion et des gradients de concentration.
- Q énergie d'activation.
- t temps d'immersion.
- e l'épaisseur de la couche.

C'est-à-dire, qu'une immersion de durée quadruple, la couche sera double. Cette règle serait valable pour les températures de galvanisation allant de 430 à 470 °C avec des aciers normaux. De plus, s'il faut un certain temps d'immersion avant que la réaction zinc Fer s'amorce, celle-ci continue après retrait, et dans les pièces de fortes à coefficient thermique élevé la diffusion peut continuer jusqu'à l'apparition de la phase, ce qui traduit par un ternissement (dégradation) du dépôt pouvant aller jusqu'au gris mat. Cette diffusion continue jusqu'à ce que la température des pièces galvanisation descende aux environs de 300 °C.

La nécessité d'arrêter la formation de la couche d'alliage peut amener à refroidir les pièces dès leur sortie de la galvanisation par une immersion dans l'eau froide additionnée d'huile soluble. Ce traitement n'est pas toujours possible car il peut amener la déformation d'ensemble, surtout lorsqu'il y a un raccordement des épaisseurs différentes. Cette déformation, possible dans ce dernier cas même par l'action du bain de galvanisation du fait de l'inégalité de la répartition thermique dans l'ensemble, peut être combattue par la mise en place sur la pièce galvanisée, dès la sortie du bain, de contrepoids neutralisant les tensions créées par les épaisseurs différentes des éléments constitutifs de l'ouvrage.

## **II-4- PROCÉDES DIVERS DE GALVANISATION:**

Les procédés utilisés sont, le procédé de galvanisation humide s'applique en générale à des différents matériaux (articles ménagers, corps creux, tubes, fils, etc.). Le procédé à sec, qui est un perfectionnement du procédé humide, peut être utilisable aux mêmes applications ; mais il est rarement utilisable aux mêmes applications ; mais il est rarement utilisé à cause de l'appareillage plus complexe qu'il nécessite.

### **II-4-1-PROCÉDE EN PLOMB:**

Ce procédé est anciennement utilisé, son principe est la cuve de galvanisation est remplie de plomb, le zinc ne constituant qu'une faible partie du volume du métal liquide. Dans ce procédé qui est humide les pièces traversent le flux puis le zinc fondu et se galvanisent après échange thermique en retraversant le zinc fondu pendant l'extraction.



## **II-4-2-PROCEDE DE GALVANISATION EN CONTINU (SENDZIMIR):**

Le procédé Sendzimir applicable à la tôle jusqu'à 4 mm d'épaisseur, et d'une largeur allant jusqu'à 1.5 mm, utilisé également dans la galvanisation des fils, est le procédé de galvanisation des fils, est le procédé de galvanisation en continu le plus en France où plusieurs installations fonctionnent. Il est caractérisé par un mode particulier de dégraissage, que se fait par oxydation, par une réduction des oxydes de fer en atmosphère réductrice, et en outre , par le système de chauffe où l'apport de calories est fait par des bandes d'acier à galvaniser, celui-ci ayant d'autre part sa couche de zinc régularisée par des rouleaux à l'extraction.

## **II-4-3- PRCEDE COOK NORTMAN:**

Le rendement ici est supérieur au procédé Sendzimir ; il n'y a pas de recuit de l'acier et celui – ci n'est pas à la base le rendement, de l'apport de calories qui sont apportées induction. Un assez grand nombre de facteurs interviennent dans l'exécution correcte de galvanisation, ceci indépendamment ou presque de la tenue à la corrosion qu'elle procure.

## **II-4-5 EFFETS DE CERTAINS FACTEUR SUR LA GALVANISATION**

Nous proposons d'étudier les facteurs intervenant dans la galvanisation et leur influence.

## **II-5-1-COMPOSITION DE L'ACIER :**

La composition du métal doit être galvanisée à une grande importance dans les possibilités d'obtention d'un résultat correct. Le but recherché en galvanisation est la formation d'une couche régulière de zinc sans aucun défaut de surface ; qui sont en général les points noirs; soufflures, les manques de pris, etc..... Indépendamment des conditions de galvanisation et de traitement de surface préalable. La composition du métal de base put intervenir.

L'acier à galvaniser provient principalement de deux origines ; l'acier thomas et l'acier martin. Cette dernière qualité est de plus en plus employée. Le laminage de l'acier, lorsqu'il s'effectue à chaud, laisse sur la surface une croûte d'oxyde ou calamine. Les qualités d'acier laminé à froid ont tendance à prendre sur le marché une place de plus en plus grande.

## **II-5-2) L'INFLUENCE DU TEMPS D'IMMERSION :**

En pratique la durée d'immersion d'une pièce à galvaniser doit être fonction de sa forme et surtout de l'épaisseur de l'acier utilisé. Elle doit être suffisamment longue pour que l'échange thermique complet puisse se faire entre la pièce à galvaniser et le bain de Zinc fondu. Lorsque cette durée est très courte. Mais suffisant pour la prise de Zinc puisse se faire, un poids de Zinc sera retiré par la pièce qui sera supérieure au poids courant retiré par la pièce avec une durée d'immersion plus grande permettant l'échange thermique complet. Cela se conçoit facilement : au retrait de la pièce le refroidissement par l'extérieur le Zinc figera avant de pouvoir s'écouler.

Si l'immersion de la pièce est prolongée au-delà de la durée nécessaire l'échange thermique total, un abaissement de poids se produit du fait qu'une partie de l'alliage fer Zinc se formant pendant l'immersion par diffusion, peut, surtout dans le cas de températures de galvanisation élevées (470°C par exemple) s'écouler et descendre dans le fond de la cuve pour former des mattes puits, à près ce stade, il y'a augmentation constante du poids du dépôt par suite de son enrichissement en fer qui le rend moins fluide.

Il arrive de dire donc que si l'on adopte la durée optimale pour l'immersion, on constate que le poids de zinc déposé sera plus faible qu'avec une durée d'immersion plus courte et que ce poids augmentera durée d'immersion sera prolongée.

On peut dire que, dans la plupart des cas, pour une température donnée, une qualité de Zinc donnée, et vitesse de retrait semblable, l'augmentation de la durée d'immersion peut provoquer une augmentation de poids du dépôt la couche d'alliage Fer-Zinc, K. LEWIS (1) chiffre cette augmentation en indiquant qu'entre 430°C et 470°C, pour durée d'immersion quadruple, l'épaisseur de la couche d'alliage, dans le revêtement sera double.

En pratique la durée d'immersion est la plus courte possible. Elle est inférieure à 20s pour les objets fabriqués en tôle mince pouvant être manipulés (au dessous de 1 mm, tels articles ménagers) ; elle est plus faible pour les tôles en continu. Cette durée atteint deux minutes et plus pour les ferronneries de forte épaisseur, ou pour des corps creux présentant de petites ouvertures freinant l'entrée et l'écoulement du Zinc.

Nous avons cru utile déterminer les temps minima au dessous desquels le Zinc n'a pas le temps de faire une prise correcte pour une épaisseur donnée :

- Pour une épaisseur de 1 et 2 mm.....1seconde.
- Pour une épaisseur de 5 mm ... .....20seconde.
- Pour une épaisseur de 10 mm .....40seconde.
- Pour une épaisseur de 22 mm ... .....60seconde.

### **II- 5- 3- L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT :**

L'influence de la température de traitement est très importante du fait même des nombreux effets qu'elle produit, tant sur les produits galvanisés, y compris leur tenue à la corrosion, que sur le métal et les et les sous produits (cendres et mattes). Si l'on applique ces connaissances à l'usure des creusets on voit qu'à 500°C de fer est dissous à une profondeur de 2.5mm en deux jours, ce qui demanderait plusieurs années à la température de 460°C. Ceci explique les différences des durées de creusets de galvanisation, et l'on voit que pour éviter une usure trop rapide à limite de la température de surchauffe se situe entre 475°C et 480°C ; pour ceci, faut choisir le mode de chauffage le plus régulier possible afin d'éviter les chocs thermiques.

### **II-5-4- ACTION DE LA VITESSE DE RETRAIT :**

La vitesse de retrait est un facteur important pour la quantité de Zinc prélevée dans le bain de galvanisation. Elle conditionne également la régularité du dépôt obtenu d'où, comme conséquence, sa tenue à la corrosion pour la quelle les sur épaisseurs locales n'ont aucun intérêt. Lorsque la pièce est retirée brutalement du bain de galvanisation de Zinc en fusion, ce Zinc se fige et constitue à la surface de la pièce une couche de revêtement irrégulière dont l'épaisseur va en augmentant vers les parties qui sortent en dernier du bain de Zinc.

Une vitesse de retrait trop rapide amène une épaisseur de Zinc trop importante ainsi qu'une couche irrégulière. Lorsque l'on désire une couche régulière et aussi mince que possible, il y'a lieu de retirer les pièces très lentement afin de permettre au Zinc de s'écouler à mesure que la surface galvanisée sort du bain et avant que son refroidissement amène la solidification du Zinc. On obtiendra, dans ce cas, la plus grande régularité d'épaisseur et la plus mince.

### **II-5-5-INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU BAIN :**

Les constituants Zinc ont des actions nettement marquées sur l'aspect et le poids de revêtement ainsi que sur sa composition, et d'autre part sur sa résistance à la corrosion. Les

Zincs ont ont été classé dans la normalisation (101) en deux catégories : Zinc de première fusion et deuxième fusion est que les Zinc première fusion sont, en principe, obtenus à partir du minerai et se trouvent, du fait des procédés de raffinage, dépourvus d'un certain d'élément peu souhaitables dans une bonne galvanisation. Les Zincs dits de deuxième fusion sont constitués par les précédents ayant été déjà utilisés refondus afin d'être réutilisés en galvanisation.