وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Pour obtenir le diplôme de

Docteur 3éme cycle

Etude de l'adhérence par indentation interfaciale et du comportement électrochimique des couches galvanisées Fer-Zinc de l'acier de type A9

Filière: Génie des Matériaux

Par

DARSOUNI Lamia

Directeur de mémoire:	**Pr. TOUHAMI Mohamed Zine**	**Université d'Annaba**
Co- encadreur :	**Pr. KHETTACHE Abdelkader**	**Université d'Annaba**

Jury de soutenance:

Président :	**Pr. BOUDEBANE Said**	**Université d'Annaba**
Examinateurs :	**Pr. ALAOUI Omar**	**Université de Laghouat**
	Pr. HADJI Ali	**Université d'Annaba**

Année 2017 - 2018

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

Remerciements

Je tiens à exprimer profondément et sincèrement mes remerciements et ma reconnaissance au Pr. TOUHAMI M.Z et au Pr. KHETTACHE pour m'avoir encadré dans les meilleures conditions, pour leurs judicieux conseils et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée.

Je tien en mon nom et au non de tous les étudiants, à exprimer ma profonde gratitude à tous les enseignants, qui sans eux, nous ne serions pas arrivés à ce niveau, je remercie particulièrement.

Je tiens à remercier Monssieur le Pr. BOUDEBANE Said pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider le jury du présente thése. Mes sincéres remerciments aux membres du jury le Pr. ALLAOUI Omar et le Pr. HADJI Ali, pour l'attention et l'interet qu'ils ont manifestés en acceptant d'expertiser mon travail.

Je désire exprimer ma reconnaissance à Pr KHALFAOUI Y. Doyen de la fac des sciences à l'université de Béjaia sans oublier le Pr. Xin Jiang et Petra de l'Université de Siegen, Allemagne pour m'avoir permis de réaliser les experiences d'indentations interfaciales et les images sur le MEB. Un merci spécial à SGS Institute Fresenius, Allemagne pour l'analyse XPS, et au Directeur ainsi qu'à tout le personnel de l'URASM CSC. Je ne saurais oublier le personnel du laboratoire central d'Arcelor Mittal pour m'avoir permis de réaliser le maximum de caractérisation au sein de leurs structures. Je remercie chaleureusement le Pr HADJI Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire de Fonderie, pour leurs conseils et leurs disponibilités.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel des laboratoires et de l'administration du Département de Métallurgie et Génie des Matériaux qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

Finalement, merci a toute ma famille, mes parents, mon époux, mes beaux-parents, mes sœurs et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien durant ces longues années.

Résumé

La présente étude traite l'analyse des caractéristiques de surface et de l'évaluation de l'adhérence revêtement -substrat d'échantillons des tôles d'acier galvanisé à chaud produites par l'usine de Arcelor Mittal. Les conditions de fabrication, y compris la température de laminage, la température de refroidissement, le pourcentage de travail à froid et les conditions de recuit étaient les mêmes pour tous les échantillons utilisés dans cette étude. La microscopie optique a révélé que les bandes en acier à faible teneur en carbone sont caractérisées par une microstructure de ferrite et une petite quantité de perlite.

Le revêtement est formé principalement d'oxyde de zinc (ZnO), de couche de zinc pur (η), d'intermétallique phase zéta (ζ), de l'existence de la phase Delta (δ) et enfin de la couche d'inhibition Γ. La microscopie électronique à balayage avec des études EDX sur l'interface et le revêtement du substrat a montré la présence d'oxygène en grande quantité localisée dans l'interface et qui est la formation d'oxydes de fer qui empêche la diffusion du zinc et réduit ainsi l'adhérence du revêtement sur le substrat. La faible adhérence est également liée à la présence des phases intermétalliques qui sont intrinsèquement fragiles.

Le test d'indentation interfaciale permet de déterminer la ténacité de rupture de l'indentation des revêtements Fe-Zn. Au cours du test, une fissure est initiée et propagée le long de l'interface. Il a été démontré que les fissures du type Palmqvist apparaissent à partir de 0,5N et que le coefficient de KIC diminue en fonction de l'augmentation de la charge normale et varie de $35{,}10^{-2}$ à 27.10^{-2}MPa.$m^{1/2}$. Les contaminations des échantillons prélevés avant et après la pulvérisation d'ions ont été analysées à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons aux rayons X (XPS). Les résultats de l'essais de pliage sont différents et très significatifs pour les trois épaisseurs, où nous avons constaté après l'observation au microscope optique, la présence de nombreuses fissures de caractère fins réparties sur toute la surface des l'échantillons. Autrement, pour les essais de traction on constatent qu' après galvanisation à chaud par immersion en continu la résistance à la rupture baisse, tandis que la limite élastique augmente. La galvanisation améliore donc la ductilité de l'acier A9 laminé à froid. Les deux tests de corrosion électrochimiques dans une solution de NaCl à 3,5% ont montré que tous les revêtements Fe-Zn présentent une résistance à la corrosion beaucoup plus élevée que celle de l'acier non revêtu.

Mots clés: *Acier faiblement allié - Galvanisation continue à chaud - Caractéristiques de la surface - Résistance à la fracture de l'indentation.*

Abstract

The present study discusses the surface characteristics analysis and coating - substrate adherence evaluation of samples from hot-dip galvanized steel sheets produced by Arcelor Mittal Company. The manufacturing conditions including rolling finishing temperature, cooling temperature, cold work percentage and annealing conditions were the same for all the specimens used in this study. Optical microscopy has revealed that the bands in low carbon steel are characterized by a microstructure of ferrite and a small amount of pearlite.

Coating is formed principally of zinc oxide (ZnO), pure zinc (η) layer, intermetallic phase zeta (ζ), the existence of Delta (δ) phase, and finally Γ-inhibition layer. The Scanning Electron microscopy with EDX studies on substrate-interface and coating showed the presence of oxygen in large quantities localized in the interface and which is the formation of iron oxides that prevent the diffusion of zinc and therefore reduces the adhesion of the coating to the substrate. The low adhesion is also related to the presence of intermetallic phases which are inherently fragile.

The interfacial indentation test allows determining the indentation fracture toughness of Fe-Zn coatings. During the test, a crack is initiated and propagated along the interface. It was demonstrated that cracks Palmqvist type appear from 0.5N and the K_{IC} coefficient decreases according to the increase of the normal load and varies from 35.10^{-2} up to 27.10^{-2}MPa.$m^{1/2}$. The contaminations of samples coated before and after ion sputtering were analyzed using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results of the folding tests are different and very significant for the three thicknesses, or we found after observation under the light microscope, the presence of numerous fine-textures distributed over the entire surface of the samples. Otherwise for the tensile tests it is found that after continuous hot dip galvanization the breaking strength decreases, while the elastic limit increases. Galvanizing thus improves the ductility of cold-rolled A9 steel. Both electrochemical corrosion tests in a 3.5% NaCl solution showed that all Fe-Zn coatings have a much higher corrosion resistance than that for steel uncoated.

Keywords: *Low alloy steel - Continuous hot-dip galvanizing - Surface characteristics - Indentation fracture toughness.*

ملخص

تتناول هذه الدراسة تحليل السمات السطحية و تقييم التصاق طلاء- الركيزة لعينات من ألواح الصلب المجلفن بالغمس الساخن التي ينتجها مصنع أرسيلور ميتال. كانت ظروف التصنيع ، بما في ذلك درجة حرارة الدرفلة ودرجة حرارة التبريد والنسبة المئوية للعمل البارد وظروف التلدين هي نفسها لجميع العينات المستخدمة في هذه الدراسة. كشف المجهر الضوئي أن عصابات الصلب منخفض الكربون تتميز بأغلبية المجهرية من الفريت مع كمية صغيرة من البرليت.

الطلاءمشكل أساسا من أكسيد الزنك, طبقة الزنك النقي (η), طبقة السبائك زيتا(ζ),الطبقة دلتا(δ) وأخيرا طبقة التثبيط Γ. دراسة التفاعل الركيزة وطلاء بواسطة المجهر الإلكتروني و(EDX) أظهرت وجود كمية كبيرة من الأكسجين مركزة في الواجهة على شكل أكسيد الحديد_حيت تمنع انتشار الزنك وبالتالي تقليل التصاق الطلاء على الركيزة. يرتبط أيضا التصاق الضعيف بوجود طبقة السبائك التي هي هشة بطبيعتها.

اختبار المسافة البادئة البينية يستعمل لتحديد صلابة كسر المسافة البادئة بين الطلاء حديد- زنك. أثناء الاختبار، بدأت الشقوق تظهر وتنتشر على طول الواجهة. وقد تبين أن الشقوق من الشكلPalmqvist تظهرابتداءا من 0,5N والمعاملKIc ينخفض مع الزيادة في الحمل الطبيعي ويتراوح بين $27. 10^{-2}$ إلى35.10^{-2} $m.MPa^{/2}$. نتائج اختبارات الطي مختلفة ومهمة جداً للسمك الثلاثة ،اين وجدنا بعد الملاحظة تحت المجهر الضوئي ، وجود العديد من الأنسجة الدقيقة الموزعة على كامل سطح العينات. خلاف ذلك لاختبارات الشد وجد أنه بعد الجلفنة بالغمس الساخن عن طريق الغمر المستمر تنخفض قوة الكسر ، بينما يزيد الحد المرن.وبالتالي الجلفنة بالغمس الساخن تحسن ليونةالحديدالمدرفل على البارد. اختبارين التآكل الكهروكيميائية أظهرت أن جميع الطلاء لديها مقاومة التآكل أعلى بكثير من الصلب غير المصقول.

الكلمات المفتاحية : *سبائك الصلب المنخفض- المجلفن بالغمس الساخن- طلاء الحديد والزنك- المسافة البادئة البينية- الصلابة.*

Sommaire

Introduction 15
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 18
I. Presentation 18
I.1. Historique 18
I.2. Aciers à galvaniser 19
I.2.1. Aciers courants de construction 19
I.2.2. Aciers à haute résistance 20
I.3. Caractéristiques du zinc 20
I.4. Protection anticorrosion des aciers par le zinc 21
I.4.1. phénomène de corrosion 21
I.5. Différents types de protection 22
I.5.1. Protection par barrière 22
I.5.2. Protection galvanique 23
I.6. Galvanisation à chaud 25
I.6.1. Généralités 25
I.6.2. Etapes principales d'une opération de galvanisation 26
I.6.3. Preparation de la surface à protéger 26
I.6.4. Immersion dans le métal fondu 26
I.6.5. Sortie du bain 27
I.6.6. Refroidissement 27
I.7. Galvanisation en continue 27
I.7.1. Principe de la galvanisation en continue 27
I.7.2. Procédé 28
I.7.3. Microstructure d'une couche de galvanisation 30
I.8. Facteurs influencent la galvanisation en continu 34
I.8.1. Composition de l'acier 34
I.8.2. Température du bain 35
I.8.3. Eléments d'alliages du zinc 35
I.8.4. Autres paramètres importants 37

I.9. Caractéristiques d'une tôle galvanisée de qualité 38
I.9.1. Epaisseur du dépôt 38
I.9.2. Adhérence 38
I.9.3. L'aspect extérieur 38
I.9.4. Bonnes passivations 38
I.9.5. Tenue à la corrosion 39
I.9.6. Réduction des oxydes superficiels et contrôle du point de rosée 39
I.10. Rugosité 39
I.10.1 Definitions 39
I.10.2. Choix des critères 39
I.10.3. Critères retenus 40
I. 11. Adhérence 40
I.11.1. Paramètres influents l'adhérence 41
I.11.2. Théories de l'adhésion 41
I.12. Ténacité 44
I.12.1. Détermination de la ténacité d'un dépôt 44
I.12.2. Essais de ténacité sur films minces 44
Chapitre II: MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS 53
II.1. Procède de galvanisation à chaud en continu par immersion 53
II.2. Problèmes reliés à une mauvaise application de la galvanisation en continu 58
II.3. La rugosité 60
II.4. Nettoyage aux ultrasons 62
II.5. Technique de caractérisation 64
II.5.1. Analyses métallographiques 64
II.5.2. Microscope optique 64
II.5.3. Microscopie électronique à balayage 65
II.5.4. Identification des phases formees par DRX 66
II.5.5. Analyse par XPS 67
II.5.6. Essais mécaniques 68
II.5.7. Mesures électrochimiques 75
CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS 80

III.1. Micrographies des echantillons de differentes epaisseurs 80
III.1.1. Etat non revetu..... 80
III.1.2. Etat revetu 81
III.1.3. Aspect macrographique des surfaces galvanisées 82
III.1.4. Influence de l'etat de surface sur l'adherence des couches..... 83
III.1.5. Interfaces et microstructures des couches galvanisees..... 85
III.1.6. Effet de l'oxydation et la decarburation des toles lors du recuit de recristallisation et leurs influence sur l'adherence 86
III.2. Analyse par microscopie electronique a balyage et par edx des surfaces galvanisees 87
III.3. Identification des phases formees par DRX..... 88
III.4. Analyse de surface par spectrometrie xps..... 90
III.5. Résultats des essais mécaniques..... 91
II.5.1. Calcule de la tenacite et l'essai d'indentation interfaciale 91
III.5.2. Essai de traction..... 96
III.5.3. Essais de Pliage 99
III.6. Comportement a la corrosion des couches galvanisees..... 100
III.6.1. Resultats des essais electrochimiques par EGG model 273..... 100
III.6.2. Resultats des essais electrochimiques par Gamry ref1000 103
Conclusion..... 105
Références bibliographiques 108

Liste de figure

Figure.I. 1	Classification des différents métaux par rapport au fer	21
Figure.I. 2	Phénomène de corrosion électrochimique	22
Figure.I. 3	Protection par effet barrière (a-b)	23
Figure.I. 4	Élément galvanique	24
Figure.I. 5	Ligne de galvanisation en continue de Florange	29
Figure.I. 6	Coupe transversale d'un acier galvanisé	29
Figure.I. 7	Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain à 0,00 masse % en aluminium	32
Figure.I. 8	Croissance des couches des phases solides Fe-Zn ζ et δ pour un acier Hypo-Sandelin immergé à chaud à 450°	33
Figure.I. 9	Effet du silicium sur la structure des revetments galvanisés	34
Figure.I. 10	Effet du phosphore	35
Figure.I. 11	Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence	41
Figure.I. 12	Différents types de rupture	43
Figure.I. 13	Illustration des différents types de fissures engendrées par un indenteur	45
Figure.I. 14	Méthode de suppression successive de couches fines (A) polissage parallèle au plan d'indentation, (B) polissage perpendiculaire au plan d'indentation	46
Figure.I. 15	Représentation idéale en surface et en coupe d'une fissure	47
Figure.I. 16	Vue schématique de dessus et en coupe du système de fissuration par indentation Vickers à 196N	48
Figure.II. 1	Etapes principales pour arriver à une tôle galvanisée	53
Figure.II.2(a, b)	L'opération de cisaillage	54
Figure.II. 3	Zone de soudage	54
Figure.II. 4	Zone de préparation de la surface	55

Figure.II. 5	Vue extérieur de la zone de préparation de la surface (l'entrée du four)	55
Figure.II. 6	Vue extérieur de la zone de traitement	55
Figure.II. 7	Recuit de recristallisation (ligne Galva N°2 d'ArcelorMittal –Annaba)	56
Figure.II. 8	Bain de galvanisation	56
Figure.II. 9	Essorage de la bande	57
Figure.II. 10	Vue macroscopique d'un échantillon avec défaut de surface	58
Figure.II. 11	Echantillon d'une tôle déclassée à cause d'un ralentissement de vitesse de défilement	59
Figure.II. 12	Définition schématique de quelques paramètres de rugosité	61
Figure.II. 13	Représentation du paramètre R_a	62
Figure.II. 14	Schéma du rugosimétre (type Mitutoyo Surftest SJ-301)	62
Figure.II. 15	Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide	63
Figure.II. 16	Bac de lavage par ultrason	63
Figure.II. 17	Microscope métallographique optique universel	65
Figure.II. 18	Microscope électronique à balayage de type Carl Zeiss (Université de Siegen, Germany)	65
Figure.II. 19	XPS PHI Quantum 2000(SGS Institute Fresenius GmbH à Dresden)	67
Figure.II. 20	Principe de la spectrométrie photo électronique par rayons X	67
Figure.II. 21	Position sur le front de fissure	68
Figure.II. 22	Présentation du test d'indentation interfaciale	69
Figure.II. 23	Pénétrateur à microdureté Vickers Shimadzu HMV-2000	70
Figure.II. 24	Schéma représentant deux types différents de courbes de traction	71
Figure.II. 25	Machine de traction ZWICK/ROELL Z050	71
Figure.II. 26	Machine essai de pliage	72
Figure.II. 27	Essai de pliage endroit	72
Figure.II. 28	Essai de pliage envers	73

Figure.II. 29	Essai de pliage de coté	73
Figure.II. 30	Machine de pliage de l'URASM Arcelor mittal Annaba	75
Figure.II. 31	Les échantillons enrobés	77
Figure.II. 32	Représentation schématique de la cellule électrochimique et l'installation pour essai électrochimique (EGG)	77
Figure.II. 33	Appareil GAMERY INTERFACE 1000	78
Figure.III.1	Forme des échantillons galvanisés de différentes épaisseurs	80
Figure.III.2	Micrographies optiques des échantillons en acier A9 ayant subi un laminage à froid, attaqué au nital à 3% (X600)	81
Figure.III.3.(a,b,c)	Micrographies optiques de la matrice des échantillons galvanisés de l'acier A9. (Attaque au nital à 3%)	82
Figure.III.4.(a,b,c)	Macrographies des surfaces des échantillons galvanisés	82
Figure.III.5.(a, b)	Profil de rugosité des échantillons d'épaisseur 0,80 mm	85
Figure.III.6.(a,b,c)	Micrographies montrant les coupes transversales d'échantillons galvanisées	85
Figure.III.7.(a, b)	Micrographies optiques montrant la ferritisation des surfaces des échantillons galvanisés de l'acier A9	86
Figure.III.8.(a,b,c)	Micrographie par M.E.B (a), et (b, c) Analyse par EDX d'un échantillon galvanisé	87
Figure.III.9.(a, b)	Spectre de diffraction des rayons X de l'acier A9 galvanisé à chaud Angle rasante (ω=1°) et (ω=0.001°)	88
Figure.III.10.(a,b)	Spectres XPS de l'acier A9 galvanisé à chaud par immersion en continu. a) surface galvanisée, b) surface galvanisée décapée par Ion sputtering utilisant de l'argon	91
Figure.III.11	Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 25gf	92
Figure..III.12	Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 50gf	93
Figure.III.13	Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 100gf	93
Figure.III.14	Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 200gf	94

Figure.III.15	Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 500gf	94
Figure.III.16	Illustration schématique de la longueur de la fissure (l) et de la charge appliquée (F)	95
Figure.III.17	Variation du K_c en fonction de la charge appliquée	96
Figure.III.18.(a,b)	Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 0,35mm a) après laminage à froid, b) après galvanisation	97
Figure.III.19.(a,b)	Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 0,80mm a) après laminage à froid, b) après galvanisation	98
Figure.III.20.(a,b)	Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 2mm a) après laminage à froid, b) après galvanisation	98
Figure.III.21.(a,b)	Micrographie montrant le test de pliage pour les trois épaisseurs	99
Figure.III.22.(a,b)	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 0.35mm a) galvanisé, b) non revêtu	101
Figure.III.23.(a,b)	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 0.8mm. a) galvanisé, b) non revêtu	101
Figure.III.24.(a,b)	Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 2mm a) galvanisé, b) non revêtu	102
Figure.III.25	Micrographie montrant la corrosion de l'échantillon 0,8 mm galvanisé dans une solution de NaCl à 3.5% (X100)	103
Figure.III.26	Micrographie montrant la corrosion de l'échantillon 0,8 mm brute dans une solution de NaCl à 3.5% (X100)	103
Figure.III.27	Courbes de Tafel de l'acier A9 avant et après galvanisé à chaud	104
Figure.III.28	Variation de l'impédance électrochimique à une fréquence d'aciers A9 avant revêtement et après galvanisation à chaud	104

Liste de tableaux

Tableau.I.1	Classes d'aciers pour galvanisation à chaud	19
Tableau.I.2	Epaisseurs d'aciers pour la galvanisation à chaud	19
Tableau.I.3	Les principales caractéristiques physiques du zinc	20
Tableau.I.4	Série galvanique des métaux et des alliages (électrode hydrogène)	24
Tableau.I.5	Bains faiblement alliés : composition chimique (% en masse)	27
Tableau.I.6	Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn	30
Tableau.I.7	Modèles analytiques de ténacité	51
Tableau.II.1	Composition chimique du lingot en pourcent poids	56
Tableau.II.2	Composition chimique des principaux éléments dans le bain de galvanisation en pourcent poids	57
Tableau.II.3	Composition chimique en pourcent poids de l'acier A9	59
Tableau.II.4	Composition chimique du bain de zinc (en pourcent poids)	60
Tableau.II.5	Facteurs métallurgiques et paramètres technologiques	60
Tableau.II.6	Conditions de diffraction des rayons X	66
Tableau.III.1	Composition chimique moyenne en pourcent poids de l'acier A9	81
Tableau.III.2(a,b,c)	Les résultats des essais de rugosité des échantillons d'épaisseurs	84
Tableau.III.3	Moyenne des résultats des états de surfaces Ra et Ry avant et après galvanisation pour différentes épaisseurs	84
Tableau.III.4	Calcule du Kc en fonction des charges appliquées	95
Tableau.III.5	Résultats des essais de traction pour l'échantillon de 0,35mm	97
Tableau.III.6	Résultats des essais de traction pour l'échantillon de 0,8mm	97
Tableau.III.7	Résultats d'essais de pour l échantillon de 2mm d'épaisseur	98
Tableau.III.8	Résultats de la corrosion de l'échantillon d'épaisseur 0,35mm	100
Tableau.III.9	Résultats de corrosion de l'échantillon d'épaisseur 0,8mm	101
Tableau.III.10	Résultats de corrosion de l'échantillon d'épaisseur 2mm	102

Introduction

Les métaux sont utilisés depuis des siècles à des fin de fabrication d'outils, dans la construction, dans l'industrie, et sont présents partout où il y a de l'activité. L'acier est le plus connu et le plus utilisé des métaux depuis la révolution industrielle car il allie des propriétés techniques très intéressantes à des atouts économiques indéniables.

Toutefois, tous les métaux, et l'acier en particulier, ont un point faible : ils se corrodent, ce qui va entrainer un aspect inesthétique de rouille à la surface, mais surtout la formation d'entailles qui vont fortement altérer leurs propriétés mécaniques et doivent donc être protégés contre les agressions de l'environnement [1].

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, soit par l'emploi d'alliage passivable (acier inoxydable) qui reste stable dans les conditions d'utilisation, soit par l'emploi de la protection par inhibition par l'ajout à faible concentration d'un composé chimique (ex : molécules organiques) au milieu corrosif afin de ralentir ou stopper le processus de corrosion, soit par l'application de revêtements métalliques ou non métalliques.

La protection de l'acier par galvanisation à chaud s'est imposée comme la solution la plus efficace et la plus économique des systèmes de protection anti corrosion [2]. De nos jours, le procédé de galvanisation est le plus fréquemment utilisé pour combattre la corrosion. Près de la moitié des 10 millions de tonnes de zinc produites annuellement à travers le monde sont utilisées pour la galvanisation de pièces d'acier. Les produits d'acier galvanisé servent dans les industries de l'automobile, de la construction et des appareils électroménagers [3]. Ce n'est donc pas un hasard si c'est la solution la plus utilisée à l'heure actuelle.

La galvanisation à chaud est une opération qui a pour but de former des couches inter-métalliques fer/zinc par immersion dans un bain de zinc en fusion à une température se situant entre 450°C et 460°C. Ce procédé permet une protection parfaite du métal contre la corrosion (intérieur et extérieur) [4]. Lorsqu'un acier zingué est soumis à la corrosion, le zinc protège l'acier grâce à deux mécanismes :

- ✓ Protection sacrificielle de l'acier par le zinc aux endroits où le fer est mis à nu,
- ✓ Effet barrière en pleine avec les éléments corrosifs du milieu.

Sans une bonne adhérence avec la pièce recouverte, la performance du revêtement n'est pas exploitable, ce qui est le cas au niveau du complexe sidérurgique ArcelorMittal –Annaba-, sur la ligne continue de galvanisation à chaud par immersion d'où il a été constaté une mauvaise adhérence des couches Fer-Zinc sur la bande en acier à bas carbone de type A9. Face à la diversité d'applications et au problème d'adhérence, la perte de matière est énorme ce qui constitue un enjeu économique très important.

Afin d'apporter un élément de réponse au phénomène de la mauvaise adhérence, l'objectif de cette étude s'articule sur la détermination préalable des causes plausibles entrainant la mauvaise adhérence.

Cette étude comprend trois chapitres :

- Dans le premier, nous présentons une étude bibliographique sur la corrosion puis encore plus profondément sur la galvanisation en continue et quelques notions sur l'adhérence et la ténacité.
- Le deuxième chapitre représente la pratique industrielle de la galvanisation en continue au niveau du complexe sidérurgique ArcelorMittal -Annaba, et les caractéristiques de nos matériaux avec les procédures expérimentales utilisées qui sont : mesure de la rugosité de surfaces, caractérisation métallurgique, essai de traction et de pliage, diffraction des rayons X, XPS, essais d'indentation interfacial et les tests de corrosion électrochimiques.
- Nous exposerons dans le troisieme chapitre les différents résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons proposer.

Nous concluons notre travail en présentant les résultats les plus marquants afin de mettre en exergue les particularités spécifiques de ce travail.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Presentation

I.1. Historique

Protéger le fer plat de la corrosion par un autre métal est un procédé fort ancien, qui remonte au Moyen Age. La première tôle revêtue était la tôle étamée, appelée encore fer-blanc, dont la naissance a précédé de plusieurs siècle celle de la galvanisation [5].

C'est en 1741 qu'un chimiste français nommé J. Malouin découvrit pour la première fois qu'un revêtement de zinc protégeait l'acier de la rouille. Mais il ne comprit pas pourquoi.

Presque cent ans plus tard, un autre français, Stanislas Sorel, ingénieur de son état, comprit les raisons de la protection de l'acier par immersion dans un bain de zinc, et breveta le procédé en 1837. Il utilisa alors le mot "galvanisation" car il remarqua qu'un courant galvanique protégeait l'acier quand le revêtement était étendu.

C'est en 1847, que la première usine est construite en Allemagne à Solingen. A cette époque les tôles d'acier sont au préalable nettoyées avec du sel afin d'éliminer les oxydes de fer formés en surface, et ainsi améliorer l'adhérence du zinc sur la tôle. Cette dernière est ensuite immergée dans un bain de zinc à la température de 460 °C.

Bien que cette technique soit en perpétuelle évolution, elle reste à l'origine de la galvanisation à chaud en continu, que l'on connaît aujourd'hui [6]. Depuis ces dernières décennies, les améliorations et les nouvelles applications de ce procédé se sont multipliées devant l'intérêt de nouveaux investisseurs dont l'industrie automobile. Cette dernière fut en effet très intéressée par l'utilisation de la galvanisation à chaud pour la protection des carrosseries de voitures contre la corrosion.

L'indentation est la technique la plus utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux en raison de la facilité et de la vitesse avec lesquelles elle peut être effectuée.

Historiquement, une des premières tentatives de l'indentation a était faite en 1722 par REAMUR [7] qui a examiné la dureté de l'acier par rayage. Au cours du 19 ème siècle, MOHS [8] a proposé une définition de la dureté. ''Le matériau A qui raye B mais qui n'as pas été rayé par B s'attribue une meilleure dureté'. La dureté du MOHS est très souvent employée en minéralogie mais elle n'a pas trouvé une large utilisation dans la physique des solides dans laquelle la dureté est la grandeur préférée caractérisant la résistance d'un matériau à la déformation. Au début du 20^{eme} siècle, des essais d'indentation ont été réalisés par BRINELL [9] qui a employé des billes à roulements comme indenteur pour mesurer les propriétés plastiques des matériaux. L'essai Brinell, peu après son introduction, a été rapidement adopté comme une technique d'essai industrielle. Ce qui a permis le développement de divers essais de macro et micro indentation.

En 1957, PALMQVIST [10] a constaté qu'il y'a propagation des fissures à partir des coins des indentations VICKERS et KNOOP réalisées sur la surface d'un carbure de tungstène (WC6Co).

Dix ans plus tard, EVANS [11] a indenté une variété de verres et il a prouvé l'existence de contraintes résiduelles autour de l'indentation Vickers. En 1975, B.R. LAWN et M.V. SWAIN [12] ont mis en évidence l'existence de la fissure médiane sous une indentation Vickers dans le cas d'un verre sodocalcique.

Pendant les deux dernières décennies, la porté de l'essai d'indentation a été prolongée à la gamme des nanomètres. Ceci a été réalisé principalement grâce au développement des dispositifs capable de tracer continuellement la variation Charge-Pénétration durant les deux cycles (chargement et de déchargement) [13]. Ces dispositifs appelés 'appareils d'indentation instrumentée' permettent également des essais du nano rayage qui sont particulièrement convenus pour caractériser la destruction pratique de l'adhérence des couches minces et des enduits d'une épaisseur typique inférieure à 500 nm [14].

I.2. Aciers à galvaniser

Touts les aciers réagissent avec le zinc pour former un revêtement composé d'alliage fer-zinc. La qualité du revêtement obtenu dépend de la composition de l'acier.

I.2.1. Aciers courants de construction

La présence dans l'acier de certaines teneurs en éléments tels que le silicium, le phosphore tend à accélérer la croissance des couches d'alliage fer/zinc **(**Tab.I.1). Le revêtement obtenu est plus épais, moins résistant aux chocs et peut présenter un aspect gris mat ou marbré parfois rugueux qui contraste avec l'aspect brillant et lisse obtenu habituellement avec des aciers ne contenant pas ces éléments.

Tableau. I.1: Classes d'aciers pour galvanisation à chaud.

Classe I	Si % < 0,03, Si %+ 2,5 P % < 0,09
Classe II	Si % < 0,04, Si % + 2,5 P % <0,110
Classe III	0,15 ≤ Si % ≤ 0,25, Si % + 2,5 P %≤ 0,325, P ≤ 0,040

Pour les aciers de classe I et II, les épaisseurs obtenues approcheront celles définies dans le tableau suivant :

Tableau. I.2: Classes d'aciers pour la galvanisation à chaud.

Épaisseur de la pièce	**Épaisseur locale de revêtement (valeur minimale) µm**	**Épaisseur moyenne de revêtement (valeur minimale) µm**
Acier á 6mm	70	85
Acier á 3mm à < 6mm	55	70
Acier á 1,5mm à < 3mm	45	55
Acier < 1,5mm	35	45
Pièces moulées á 6mm	70	80
Pièces moulées < 6mm	60	70

Pour les aciers de classe III, l'épaisseur du revêtement sera de l'ordre de 120 à 200 µm.

Pour éviter ces phénomènes, les aciers qui sont destinés à être galvanisés doivent être conformes à la norme NF A 35-503. Cette dernière définit trois classes d'aciers préconisés pour la galvanisation en fonction de la composition des aciers en silicium et en phosphore.

Pour certains types de pièces de forme compliquée ou massives et qui nécessitent un temps d'immersion plus long, les épaisseurs peuvent dépasser 200 µm.

Du fait de son épaisseur, les propriétés anticorrosives d'un tel revêtement sont excellentes ; en revanche, il présente les inconvénients suivants :

- Mauvaise adhérence;
- Risques d'écaillages (revêtement beaucoup plus fragile);
- Aspect gris mat, non uniforme [15]**.**

I.2.2. Aciers à haute résistance

Les aciers à très haute limite d'élasticité peuvent être protégés par galvanisation.

I.3. Caractéristiques du zinc

Le zinc fait partie de la nature, il est de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol et il est le quatrième métal produit au monde après le fer, l'aluminium et le cuivre. Le zinc se trouve dans la nature combinée avec d'autres éléments sous forme de minerais. Commercialement, le zinc est obtenu à partir de minéraux de sulfure de zinc [16]. Les principales caractéristiques physiques du zinc sont données dans le tableau.I.3.

Tableau. I.3: Principales caractéristiques physiques du zinc.

Symbole	**Zn**
Numéro atomique	30
Masse atomique ($g.mol^{-1}$)	65,37
Masse volumique ($g.cm^{-3}$) à 20°C	7,14
Température de fusion (°C)	419
Température d'ébullition (°C)	907

Le zinc est un métal utilisé pour lutter contre la corrosion, l'oxydation, et l'usure, il possède un bel éclat métallique et cristallise dans le système hexagonal compact. L'une des propriétés les plus intéressantes du zinc est son potentiel électrochimique (E° = - 0,76 V) qui est inferieur à celui du fer (E° = - 0,45 V) (Fig.I.1***)***. Quand il est au contact avec de l'acier, il a donc tendance à s'oxyder plus facilement que le fer et en se corrodent il forme des oxydes (ZnO) ou des hydroxyde ($Zn(OH_2)$ et avec l'action complémentaire du gaz carbonique il forme un

hydroxycarbonate insoluble ($2ZnCO_3$, $3Zn(OH)_2$) très stable qui protège l'acier même si localement le revêtement est endommagé, par example par une griffure.

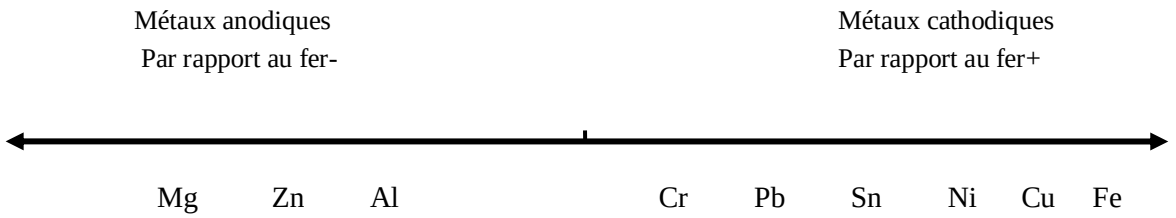

Figure. I.1: *Classification des différents métaux par rapport au fer.*

Les produits de corrosion du zinc, oxydes et hydroxydes, sont blancs. Pour cette raison et par analogie avec la rouille provenant de la corrosion du fer, ils sont généralement appelés rouille blanche.

Les différents débouchés du zinc et la forte croissance du secteur de la construction ont favorisé une croissance de la consommation de ce produit et surtout pour la galvanisation. Les trois procédés les plus utilisés pour appliquer un revêtement de zinc sur une pièce en acier sont la galvanisation, la métallisation et l'électrozingage.

I.4. Protection anticorrosion des aciers par le zinc

I.4.1. phénomène de corrosion

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [17].

La corrosion des métaux peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- C o r r o s i o n chimique;
- C o r r o s i o n électrochimique;
- C o r r o s i o n bactérienne.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion chimique et électrochimique des métaux, et en particulier à celle de l'acier.

I.4.1.1. Corrosion chimique

La corrosion dans ce cas est l'oxydation d'un métal. Sous l'action d'éléments corrosifs (l'air, l'eau…), une réaction d'oxydation transformant un métal en son ion métallique se produit. Cette réaction se traduit par une libération d'électrons. La corrosion d'un métal M peut se présenter par l'équation suivante : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$. Dans le cas de l'acier, le métal concerné est le fer, cette équation devient donc : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$.

La particularité de la corrosion vient du fait que les espèces produites sont solubles et donc éliminables. Ainsi, les ions fer II (Fe^{2+}) produits lors de la corrosion du fer sont solubles dans l'eau et disparaissant donc de la surface du métal qui peut continuer à se corroder [18].

I.4.1.2. Corrosion électrochimique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Il faut 4 éléments pour la formation d'une pile :

– un électrolyte (eau, sol...),

– deux électrodes à potentiels différents,

– une connexion électrique.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. La sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [19].

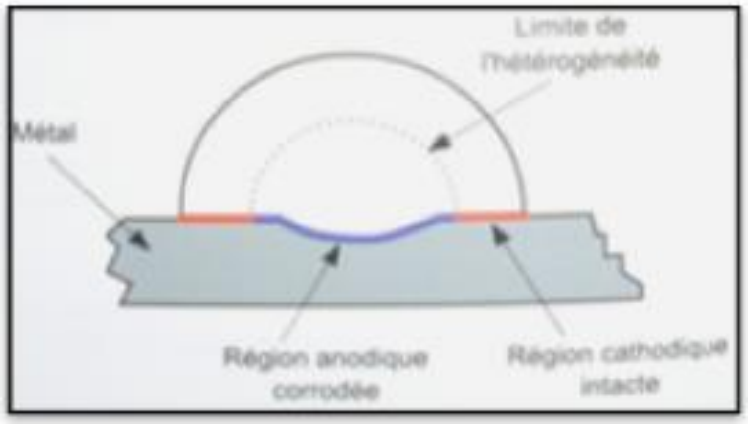

Figure. I.2: *Phénomène de corrosion électrochimique.*

I.5. Différents types de protection

I.5.1. Protection par barrière

La protection par barrière (Fig.I.3) est sans doute la méthode la plus ancienne et la plus largement répandue pour lutter contre la corrosion. Le revêtement de zinc appliqué permet d'isoler physiquement l'acier de l'action corrosive de l'atmosphère. Mais la protection par barrière se fait également grâce aux produits de corrosion du zinc, qui forment à leur tour une couche protégeant le substrat en acier de la corrosion [20].

En effet le zinc possède la particularité de s'oxyder rapidement en présence d'agents oxydants et de former ainsi des ions $Zn^{++}(Zn \rightarrow 2e^{-} + Zn^{++})$.

Ces ions émis vont ensuite réagir avec les différents éléments présents dans l'atmosphère environnante pour former une série de produits de corrosion peu solubles et jouant un rôle protecteur.

Le zinc forme alors :

-avec l'oxygène, une fine couche d'oxyde de zinc, ZnO ;

-en présence d'humidité, un hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2$;

-avec le dioxyde de carbone, une couche de carbonate de zinc compact, $Zn\ CO_3$;

-de l'hydroxycarbonate, $Zn_5\ (CO_3)2(OH)_6$.

La formation de ces produits va avoir pour conséquence de diminuer la vitesse de corrosion du substrat, ce dernier n'étant plus en contact direct avec l'atmosphère. La vitesse de corrosion dépend alors de la vitesse de diffusion de l'oxygène au travers des couches des produits de corrosion précédemment cités [21].

L'ajout d'éléments comme l'aluminium, le magnesium, le cobalt ou le chrome au bain de zinc permet d'améliorer la protection à la corrosion. En effet, ces éléments conduisent à une stabilisation de l'hydroxyde de zinc aux dépends de l'oxyde de zinc réputé moins protecteur vis-à-vis de l'oxydation du fait de sa plus grande conductivité électronique.

Toutefois, la présence de SO_2 dans l'atmosphère mène à la transformation des produits de corrosion en sulfite de zinc puis en sulfate soluble, ce qui conduit à la destruction du revêtement.

L'effet barrière offre une protection anticorrosion dont la longévité est proportionnelle à l'épaisseur du revêtement en zinc. Les deux principales qualités demandées à ce type de protection sont une bonne adhésion au substrat en acier et une bonne résistance à l'abrasion [21].

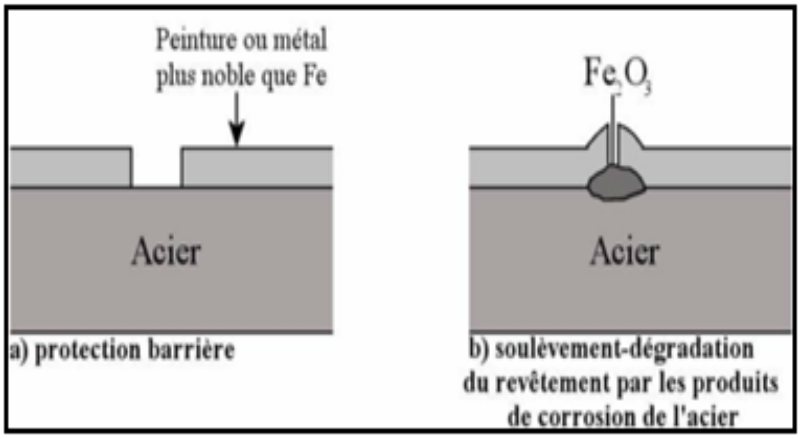

Figure. 1.3: *Protection par effet barrière (a-b) [22].*

I.5.2. Protection galvanique

Grâce à son rôle sacrificiel, le zinc permet également une protection cathodique contre la corrosion (Fig.I.4). Le principe de la protection cathodique est fondé sur l'apport d'un nouvel élément plus électronégatif que l'acier dans la série galvanique (Tab.I.4).

L'acier va alors tenir le rôle de la cathode (gain d'électrons) et le zinc de l'anode (perte d'électrons). Le revêtement en zinc est donc oxydé préférentiellement par rapport au substrat en acier. Le zinc est appelé dans ces conditions l'anode sacrificielle [23].

Cette protection cathodique présente également l'avantage de lutter contre la corrosion, aux endroits où le revêtement de zincs a subi des dommages (fissures, entailles) ou présente des défauts de discontinuités.

Ainsi la présence d'humidité à proximité d'une entaille dans le revêtement, permet la formation d'une pile, pour laquelle l'acier joue le rôle de la cathode et le zinc de l'anode.

Le zinc est alors oxydé selon la cinétique de la réaction cathodique. Cette cinétique définira la durée de la protection galvanique.

Tableau. I.4: Série galvanique des métaux et des alliages (électrode hydrogène) [24].

Métaux anodiques (électronégative) -		
Elément	**couple**	**Potentiel (volts)**
Aluminium	Al^{3+} / Al	-1.60
Magnésium	Mn^{2+} / Mn	-1.18
Zinc	Zn^{2+} / Zn	-0.76
Chrome	Cr^{3+} / Cr	-0.74
Fer	Fe^{2+} / Fe	-0.4
Cadmium	Cd^{2+} / Cd	-0.44
Etain	Sn^{2+} / Sn	-0.14
Plomb	Pb^{2+} / Pb	-0.13
Cuivre	Cu^{2+} / Cu	0.345
Fer	Fe^{3+} / Fe^{2+}	0.76
Or	Au^{3+} / Au	1.45
Métaux cathodiques (électropositive) +		

Différents produits de corrosion issus de l'oxydation du zinc peuvent se former suivant les conditions environnantes : oxydes, hydroxydes, hydrocarbonates. Ces produits auront dans un premier temps un effet "protecteur", mais mèneront à terme à une détérioration du revêtement (Fig.I.4) [6].

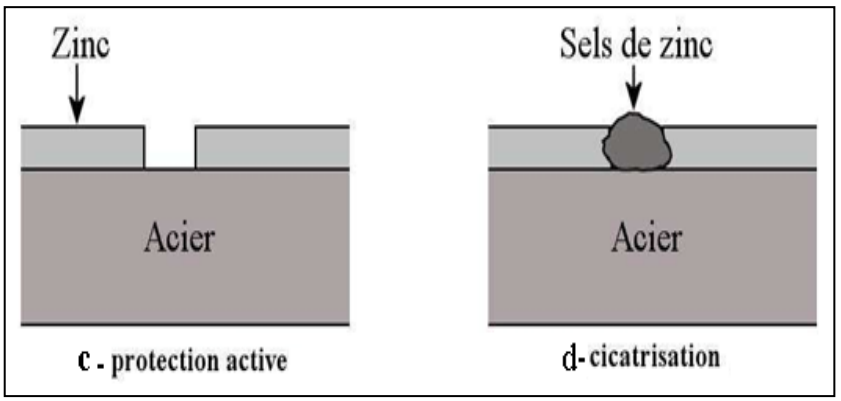

Figure. I.4: *Élément galvanique [6].*

I.6. Galvanisation à chaud

I.6.1. Généralités

La galvanisation à chaud consiste à appliquer des revêtements de zinc pur ou d'alliages de zinc en plongeant une pièce généralement en acier prétraité dans un bain de zinc en fusion à une température voisine de 460°C. Cette opération a pour but de former des couches intermétalliques fer/zinc provenant de l'inter diffusion mutuelle du fer de la tôle d'acier, et du zinc du bain de galvanisation. Ce revêtement est un système à plusieurs composants constitué de plusieurs phases, telle que le zinc hexagonal, le Γ-Fe_2Al_5 et le ζ-$FeZn_{13}$ [25].

Lorsqu'on retire l'acier du bain, il entraine avec lui les composés solides fer-zinc, formés à sa surface, ainsi qu'un film de zinc liquide. La réaction de diffusion se poursuit encore quelques instants hors du bain, pendant la période de refroidissement tant que la température reste supérieure à environ 300°C [2].

Les caractéristiques (épaisseur, nature des composés intermétalliques) dépendent de la composition à la fois du bain et de la tôle en acier, du temps et de la température d'immersion dans le bain. Ces caractéristiques sont importantes car elles vont ensuite gouverner les propriétés mécaniques du revêtement de galvanisation [15].

La galvanisation à chaud est subdivisée en deux procédés différents :

- ✓ La galvanisation en continu;
- ✓ La galvanisation de produits finis ou trempés**.**

La galvanisation en continu décrit la galvanisation de tôles, tubes, tiges ou fils d'acier. Dans ce procédé, la tôle, le tube, ou le fil passent en continu au travers du bain de galvanisation. L'épaisseur du revêtement de zinc est contrôlée. Cette matière première revêtue de zinc est ensuite transformée par des opérations de mise en forme pour lui donner sa forme finale. En galvanisation à chaud au trempé, la pièce est d'abord fabriquée en acier brut. Elle n'est galvanisée qu'une fois la fabrication complètement terminée.

L'aspect de surface des revêtements des tôles galvanisées à chaud se caractérise par la formation de très larges grains appelés « fleurage » ou spangles provenant de la fine couche d'inhibition suivie d'une couche de dendrites de zinc pur η. Les dimensions du fleurage dépendent des conditions de refroidissement lors de la solidification [26].

Le fleurage est la cristallisation du zinc sous forme de gros grains réfléchissant la lumière dans différentes directions, il n'a aucune influence sur la tenue à la corrosion mais juste un aspect esthétique.

La taille des fleurs peut être classée en différentes catégories :

- Grandes fleurs > 3 mm;
- Fleurs normales : 1-3 mm;
- Petites fleurs : 0,5-1 mm;
- Mini-fleurs : < 0,5 mm.

La minimisation du fleurage est obtenue par le contrôle de la vitesse de refroidissement.

I.6.2. Etapes principales d'une opération de galvanisation

Quel que soit le procédé, certaines opérations de base ont les mêmes fonctions, lorsqu'elles sont appliquées à la galvanisation à chaud on peut par contre avoir reccourt à des technologies différentes. Les principales étapes sont :

1. La préparation de la surface à protéger ;
2. L'immersion dans le métal fondu ;
3. La sortie du bain ;
4. Le refroidissement.

I.6.3. Preparation de la surface à protéger

La préparation de la surface à protéger par galvanisation se fait en plusieurs étapes très importantes, elle pérmétte de faire en sorte que l'opération de galvanisation se fase dans les meilleurs conditions de mouillabilité, de pureté et d'adhérence.

- Le dégraissage vise à éliminer la totalité des corps gras issus de la fabrication des pièces. Son action est double, il permet à la fois d'améliorer la mouillabilité du zinc sur la pièce en acier et ainsi l'adhérence du revêtement de galvanisation, et d'éviter toute pollution des bains suivants (décapage, fluxage) par les impuretés qui se trouvent à la surface de la pièce. Actuellement le dégraissage alcalin est le plus couramment utilisé [2].
- Le décapage consiste à éliminer les oxydes par dissolution avec l'utilisation de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ou par éclatement de la couche par sablage ou grenaillage. Ces oxydes se forment soit de façon naturelle sur l'acier, à température ordinaire et en présence d'air humide (rouille), soit à chaud, pendant certaines opérations comme le traitement thermique ou les soudures (calamine).
- Le fluxage consiste à déposer sur la surface des pièces un mélange de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. Le bain est préparé à partir de sel double $ZnCl_2$, $2(NH_4Cl)$ ou de sel triple $ZnCl_2$, $3(NH_4Cl)$ [23].

Cette opération à trois objectifs :

- parfaire la préparation de la surface, elle consiste en la dissolution des oxydes de fer qui se sont 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 [23].

I.6.4. Immersion dans le métal fondu

Cette opération donne la composition chimique du revêtement. En général, c'est la qualité Z7 qui est employée. On peut aussi utiliser d'autres bains faiblement alliés (Tab.I.5).

Ces bains ont été développés pour pallier les problèmes de galvanisation de certaines nuances d'acier. C'est le cas des bains Technigalva® et Polygalva® pour les aciers au silicium [27].

Tableau. I.5: Bains faiblement alliés : composition chimique (% en masse) [27].

Type de bain	Teneur minimale en Zn	Pb(%)	Al (%)	Mg(%)	Sn(%)	Ni(%)
Z7	99,5	0,5 à 1	0,005 à 0,015	……	0,002 à 0,03	
Zinc allié Al	98,5	0,3 à 1	0,035 à 0,040	0,005 à 0,008	0,03 à 0,15	
Polygalva®	98,5	0,1 à 1	0,03 à 0,06	0,002 à 0,02	0,10 à 0,30	
Technigalva®	98,5	0,5 à 1	0,002	……..	0,001	0,1 à 0,14

I.6.5. 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 adaptées doivent répondre aux exigeances spécifiées lors de la commande, elles sont très variées tels que entre autres : égouttage, vibrage, essorage par jets de gaz, elles permettent de contrôler l'épaisseur du revêtement [28].

L'émersion peut être assortie d'un vibrage qui contribue :

- A un détachement mécanique des sels brûlés ou des oxydes qui retombent dans le bain de zinc ;
- A un meilleur égouttage à la fin de l'émersion, cette opération favorise la régularité et l'épaisseur du dépôt ;
- A éviter des collages de pièces entre elles. Ce vibrage peut être réalisé par des moyens mécanique, électrique ou pneumatique [29].

I.6.6. Refroidissement

Les conditions de refroidissement permettent une cristallisation superficielle, des post-traitements chimiques améliorent la tenue dans le temps du produit et l'aspect du revêtement. 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 d'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 [23].

I.7. Galvanisation en continue

I.7.1. Principe de la galvanisation en continue

La tôle d'acier galvanisée est un produit plat en acier non allié ou faiblement allié, laminé à chaud dans le cas des fortes épaisseurs ou à froid dans celui les faibles épaisseurs, elle est recouverte d'une couche de zinc obtenue par immersion dans un bain de zinc en fusion à une température d'environ 460° [23].

Avant le passage dans le bain de zinc cette tôle d'acier doit être préparée afin de recevoir le mieux possible la couche de zinc. Elle est donc nettoyée et chauffée en continu. La masse surfacique de revêtement déposée est comprise entre 100 et 350g/m^2 sur les deux faces. Le contrôle de l'épaisseur déposée est réalisé à l'aide de couteaux d'air ou d'azote directement à la sortie du bain. Le refroidissement de la tôle s'effectue ensuite dans une tour de refroidissement avant d'être conditionnée soit en rouleau pour les bandes soit sous forme de tôles empilée sur palettes.

Pour certaines applications, telle que dans l'industrie de l'automobile, un skin-pass est effectué avant le conditionnement. Le skin-pass consiste en un laminage à froid de l'acier revêtu avec un taux de réduction compris entre 0,5 et 2%, il permet d'assurer un planage de la tôle et une amélioration de rugosité de la surface pour permettre l'adhérence du revêtement qui sera déposée ultérieurement.

I.7.2. Procédé

La galvanisation en continu est un procédé intégré, c'est-à-dire qu'elle inclut l'ensemble des opérations nécessaires:

- La section d'entrée :

Les tôles d'acier, qui arrivent sous forme de bobines ou coils, y sont déroulées et soudées entre elles, puis nettoyées. Les différentes séquences de nettoyage consistent en un dégraissage alcalin par brosse ou par spray d'hydroxyde de sodium et en un décapage pour les tôles laminées à chaud à l'état brut de laminage. Ce traitement est très important, car il permet d'obtenir une surface extrêmement propre interressant pour une meilleure adhérence du zinc sur la tôle d'acier [6,21].

- La section centrale :

Le traitement thermique, réalisé sous atmosphère non oxydante contrôlée de N_2 + 5 à 20% de H_2, comprend plusieurs parties : le préchauffage, le chauffage, le maintien en température, le refroidissement lent, le refroidissement rapide et l'overageing. L'immersion de la tôle dure environ 3 secondes dans le bain de zinc fondu. En sortie de bain, la bande entraine par capillarité un film de zinc liquide dont il faut maitriser l'épaisseur afin de respecter les dimensions du revêtement utilisé. La tôle passe donc entre deux couteaux de gaz (air ou azote) qui essorent le trop-plein de zinc liquide [6,21].

- La section finale :

Un accumulateur de sortie permet le fonctionnement en continue de la section centrale lors du skin pass. La bande est ensuite ajustée suivant les dimensions désirées.

Certaines applications post galvanisation demandent un traitement d'acide chromique, consistant en un dépôt sur la surface de la pièce d'une fine couche de chromate de zinc, particulièrement résistant à la rouille blanche ZnO.

L'application d'un film d'huile assure une protection temporaire contre la corrosion et facilite l'emboutissage des tôles. Celles-ci sont, à la fin du process, rembobinées en coil.

En sortie de bain, la bande peut également subir un nouveau traitement thermique qui consiste à maintenir la température autour de 500°C pendant quelques secondes afin de favoriser la formation de composés intermétalliques Fe-Zn en lieu et place du revêtement de zinc du galvanizing.

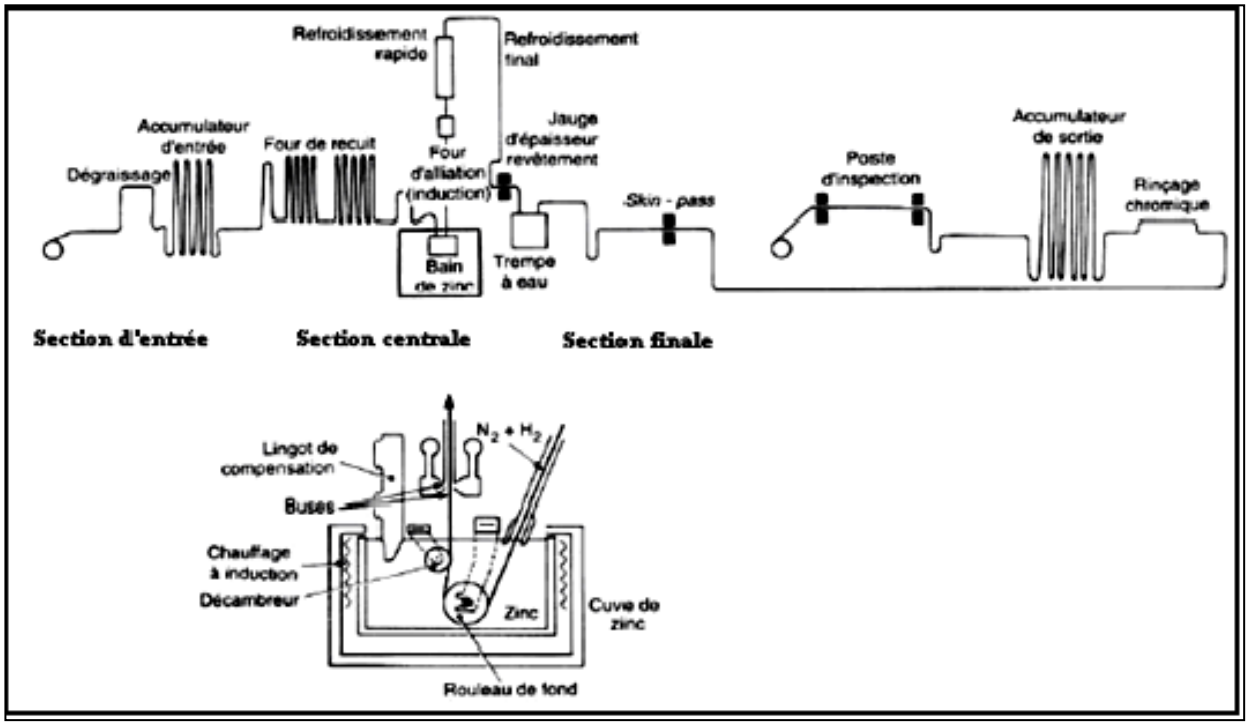

Figure. I.5: *Ligne de galvanisation en continue de Florange* [6].

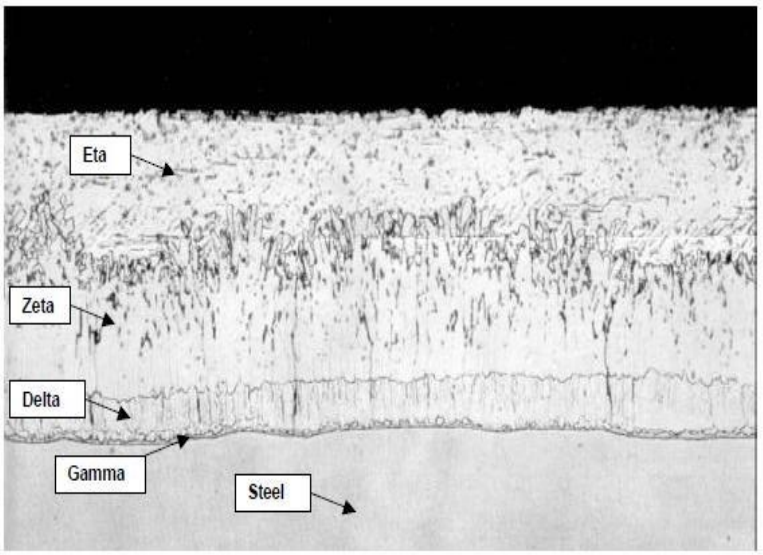

Figure. I.6: *Coupe transversale d'un acier galvanisé.*

Ce procédé est appelé galvannealing, qui est la contraction de Galvanizing et de ANNEALING. Après ces deux types de procédés, la bande est refroidie en passant à travers des

jets d'air à température ambiante. Une jauge d'épaisseur permet de suivre les dimensions du revêtement des deux cotés de la bande [6,21].

I.7.3. Microstructure d'une couche de galvanisation

L'immersion de l'acier dans le bain de zinc fondu, entraîne la formation d'un revêtement par diffusion du zinc dans l'acier [30]. La réaction du zinc avec le fer de l'acier engendre formation de plusieurs composés intermétalliques fer-zinc, confèrent au revêtement une bonne adhérence et une résistance à l'abrasion, qui ne consiste pas seulement en une superposition d'une couche de zinc sur le subjectile acier, mais bien des couches différentes d'alliage.

Constituées par les diverses phases Fe-Zn, ces alliages apparaissent sur le diagramme d'équilibre Fe-Zn [31]. La coupe micrographique du revêtement obtenu par galvanisation à chaud montre nettement la différence apparaissant dans la formation des intermétalliques due à la réaction Fe- Zn, chacune constitue une phase stable (Fig.I.6). Ce revêtement est composé de quatre phases:

1. La Phase « Γ » (gamma), ou couche d'adhérence :

En formant un composé de Fe_5Zn_{21} de structure cubique, d'épaisseur d'ordre 1à 2 microns, elle est difficilement visible. Sa diffusion parfois très rapide, fait qu'elle se transforme en une phase delta.

2. La Phase « δ » (delta) :

Présentant un alliage $FeZn_7$ se cristallise dans le système hexagonal, et d'épaisseur d'environ 30 à 40 μm qui est particulièrement fragile.

3. La Phase «ζ » (dzêta) :

Composée de Fe_3Zn_{13} sa cristallisation structurale est monoclinique, d'épaisseur variant entre 7 et 20 μm, elle est également cassante.

4. La Phase «η» (êta), ou zinc pur :

Contenant la teneur en fer du bain de galvanisation, c'est-à-dire 0,020%, Elle cristallise dans le système hexagonal, son épaisseur est 8 à 12 microns [31].

Les propriétés physiques des différentes phases à la température ambiante sont indiquées dans le tableau.I.6.

Tableau. I.6: Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn [33].

PhaseFe-Zn	Symbole	structure	Formule	Dureté(HV)	Epaisseur Approximative
Fe		C	Fe	150	
Gamma	Γ_1 Γ_2	C C	Fe_3Zn_{10} ($FeZn_3$, Fe_5Zn_{21})	326-496 505	1-2
Delta	δ	Hexagonal	$feZn_7$	340	20-30
Zeta	ζ	Monoclinique	$FeZn_{13}$	112	50
Eta	η	hexagonal	Zn	70	20-30

I.7.3.1. Propriétés mécaniques

A la température de galvanisation il y a diffusion du zinc dans l'acier et formation de composés intermétalliques fer-zinc qui confèrent au revêtement des bonnes adhérences et résistance à l'abrasion. Ces composés possèdent une dureté supérieure à celle du zinc et de l'acier. La plupart des revêtements sont effectués dans un but précis, décoration contre la corrosion, résistance à l'usure…etc. Il est évident que ce but n'est atteint que si le revêtement est bien adhérant au substrat, qui sanctionne la qualité de la préparation des surfaces à revêtir et la qualité de l'opération de traitement de surface [34].

I.7.3.2. Equilibre Fe-Zn et cinétiques

Pour la galvanisation en continu, la formation des composés intermétalliques Fe-Zn-Al en sous-couches est régie par deux aspects :

D'une part, l'aspect thermodynamique, les diagrammes de phases Fe-Zn et Fe-Zn-Al à 460°C doivent nous permettre, en effet, de connaître les limites en composition des domaines de phases solides en équilibre avec le zinc liquide : Γ, δ, ζ et Fe_2Al_5. Ces diagrammes nous offrent également la possibilité de connaître les chemins de diffusion entre les différentes phases solides et ainsi de prévoir l'ordre et la nature des sous-couches des composés intermétalliques Fe-Zn-Al constituant le revêtement de galvanisation.

D'autre part, l'aspect cinétique, scindé en deux processus, les réactions chimiques aux interfaces solide/solide et solide/liquide, ainsi que la diffusion dans le liquide et dans le solide. Cette cinétique est contrôlée par différents paramètres :

- ✓ Les caractéristiques de l'acier ;
- ✓ la composition et la température du bain de galvanisation ;
- ✓ la durée d'immersion ;
- ✓ la vitesse d'émersion ;
- ✓ les traitements thermiques post galvanisation.

Dans cette optique les diagrammes de phase Fe-Zn et Fe-Zn-Al à 460°C seront présentés séparément, afin d'énumérer les différentes phases solides en équilibre avec la phase liquide dans le cas d'un bain de zinc pur et dans le cas du galvanizing (ajout d'aluminium). L'aspect cinétique sera ensuite également abordé.

I.7.3.3. Présentation du système Fe-Zn

Le fer et le zinc représentent tous deux les éléments majeurs de la galvanisation de tôles en acier. Il est donc primordial d'énumérer, grâce à la description du diagramme Fe-Zn, les différents composés intermétalliques constituant le revêtement de galvanisation.

Lors de la galvanisation d'une pièce de fer pur dans un bain de zinc pur, la diffusion conjointe entre le fer et le zinc permet la formation de couches de composés intermétalliques fer-zinc. C'est cette succession de composés intermétalliques qui va constituer la couche de galvanisation. Les propriétés mécaniques de cette dernière découlent donc directement des propriétés mécaniques et de la proportion de chaque composé intermétallique Fe-Zn [35].

Le diagramme binaire Fe-Zn, a connu de nombreuses modifications depuis sa première version en 1938 [36]. Cependant aujourd'hui, la référence reste le diagramme binaire proposé par Kubaschewski en 1982 [37] et sa partie riche en zinc. Les caractéristiques de chacun de ces intermétalliques sont énoncées dans le tableau I.6 [38]. Quant à la phase zinc liquide, elle peut accepter une limite de solubilité en fer jusqu'à 0,035 % en masse 460°C.

I.7.3.4. Formation des phases Fe-Zn

Lorsque du fer pur est immergé dans un bain de zinc liquide à une température comprise entre 450 et 490 °C, le revêtement est composé d'une suite de sous-couches : Γ , δ, ζ, et η.

C'est par la nucléation de la phase ζ que débute la formation du revêtement de galvanisation (Fig.I.7), suivie par la phase δ et après un temps d'incubation par la phase Γ.

Cette figure montre ainsi la chronologie du développement des composés intermétalliques formant les sous-couches du revêtement avec t_0 le temps correspondant à l'immersion de la tôle dans le bain de galvanisation et $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Au temps t_1 la phase ζ se forme au niveau du substrat en fer, suivie juste après, à t_2, par la formation de la phase δ à l'interface fer_α / ζ. Ces deux phases, δ et ζ, forment alors une couche continue après seulement 5 secondes d'immersion. Ensuite, après un temps d'incubation de 30 secondes, une fine couche de Γ se forme à l'interface δ / fer_α [4, 39].

La succession de ces composés intermétalliques Fe-Zn est caractéristique d'une galvanisation à façon.

Cependant, la morphologie colonnaire de la phase δ va favoriser l'apparition de fissures, qui vont ainsi augmenter la fragilité de cette couche. Les fissures peuvent ensuite s'étendre aux phases adjacentes ζ et Γ. La phase ζ peut avoir deux couches suivant la sursaturation en fer du zinc liquide. Ainsi si le liquide en zinc est sursaturé en fer, de nombreuses mattes ζ, en équilibre avec le zinc liquide peuvent se former à proximité de la première couche de ζ [39].

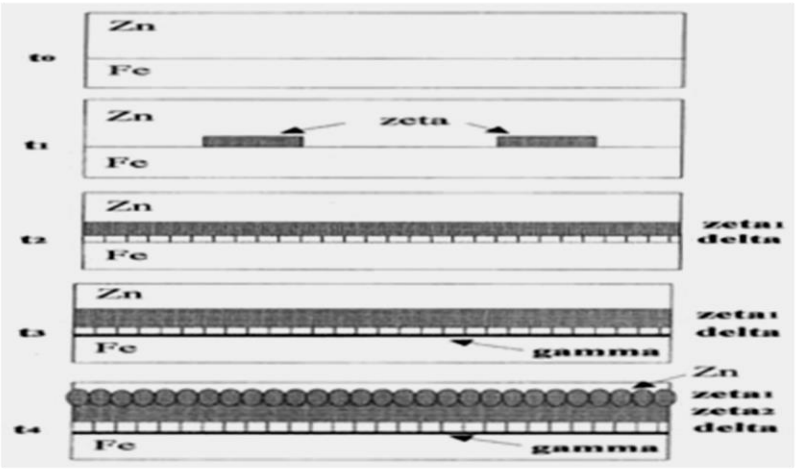

Figure. I.7: *Représentation schématique des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain à 0,00 masse % en aluminium [39].*

I.7.3.5. Cinétique de croissance des phases Fe-Zn

Dans le revêtement de galvanisation, chaque composé intermétallique Fe-Zn possède ses propres caractéristiques de cinétiques de croissance, qui dépendent :

- ✓ des caractéristiques de l'acier ;
- ✓ de la composition et de la température du bain de galvanisation ;
- ✓ de la durée d'immersion ;
- ✓ de la vitesse d'émersion ;
- ✓ des traitements thermiques post galvanisation [6, 21].

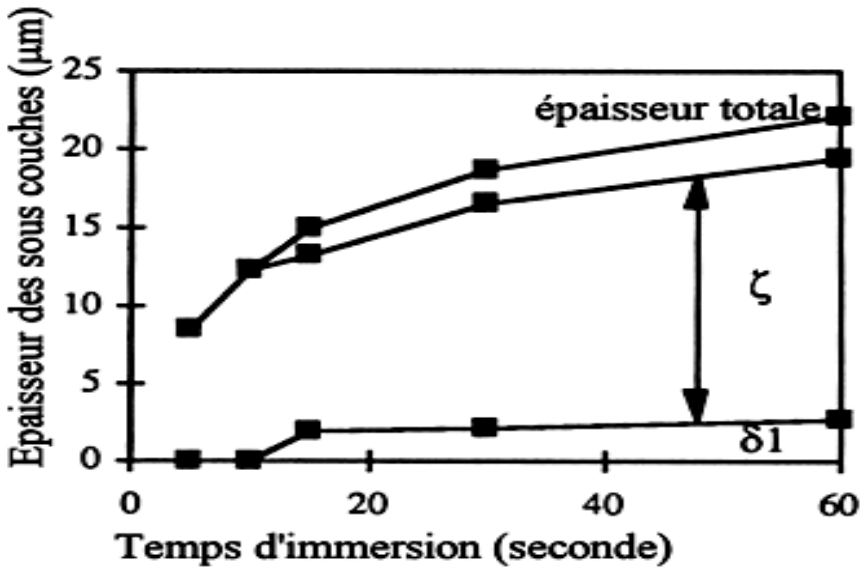

Figure. I.8: *Croissance des couches des phases solides Fe-Zn ζ et δ pour un acier Hypo-Sandelin immergé à chaud à 450° [40].*

Ainsi pour des temps de 300 secondes à 450 °C, l'épaisseur de la couche de la phase ζ croît rapidement au début pour ensuite stagner, alors que l'épaisseur de la couche de la phase δ commence par croître doucement, puis augmente rapidement après une centaine de secondes d'immersion dans le bain. Contrairement aux cinétiques des deux premières phases, la couche de la phase Γ (Γ 1+ Γ 2) atteint une épaisseur maximale d'environ 1µm.

Pour évaluer la cinétique de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn, il existe une loi empirique [40] du type :

$$\mathbf{Y = Kt}^{n}$$

Avec :

- *Y* représentant l'épaisseur de la sous-couche d'une phase ;
- *K* une constante de cinétique de croissance ;
- *t* le temps de la réaction ;
- *n* l'indice de la cinétique de croissance.

L'indice n permet d'avoir une bonne indication sur le type de cinétique de la réaction à

l'origine de la croissance des sous-couches des différents composés intermétalliques formant le revêtement de galvanisation. Ainsi un indice de 0,5 est caractéristique d'une cinétique de croissance parabolique contrôlée par diffusion, alors qu'un indice de 1 est représentatif d'une cinétique linéaire pour laquelle la croissance est contrôlée par l'interface [40].

En galvanisation, l'indice *n* a été déterminé pour des temps court d'immersion dans le bain, moins de 300 secondes, et pour une température de 450 °C. Les résultats ont démontré que la sous-couche de la phase ζ est prépondérante dans le revêtement de galvanisations pour des temps d'immersion inférieurs à 300 secondes. Pour des temps supérieurs à 300 secondes c'est la sous-couche de la phase δ qui est majoritaire [21, 40].

D'après le diagramme Fe-Zn, la diminution de la teneur en fer entre la surface extérieure du revêtement et l'interface avec le substrat entraîne la formation de ζ. Ce composé intermétallique est donc toujours la première phase à se former à l'interface solide/liquide, alors que les autres composés intermétalliques Fe-Zn, moins riches en zinc, se forment par diffusion à l'interface solide/ζ [40]. Toutefois, le composé δ avec un indice n de 0,50- 0,68 se développe plus rapidement que ζ (n ≈ 0,16-0,42) ou Γ (n ≈ 0,10-0,50), ce qui explique sa présence majoritaire dans le revêtement pour des temps de galvanisation supérieurs à 300 secondes.

En galvanisation en continu, à partir d'une teneur en aluminium introduite dans le bain de 0.12 masse %, un phénomène d'inhibition de croissance des couches Fe-Zn apparaît. Cette inhibition se fait par le biais de la formation d'une barrière de type Fe_2Al_5 qui se forme à l'interface acier/composés intermétalliques. L'influence de cette couche d'inhibition sur la cinétique de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn sera développée de façon plus exhaustive dans la partie consacrée au système Fe-Zn-Al [21,40].

I.8. Facteurs influencent la galvanisation en continu

I.8.1. Composition de l'acier

a) Influence du silicium

La galvanisation des aciers contenant du silicium se traduit par l'obtention de revêtement d'épaisseur exagéré d'aspect terne et d'adhérence médiocre et cela dés que la teneur en silicium dépasse 0,1% [41,42].

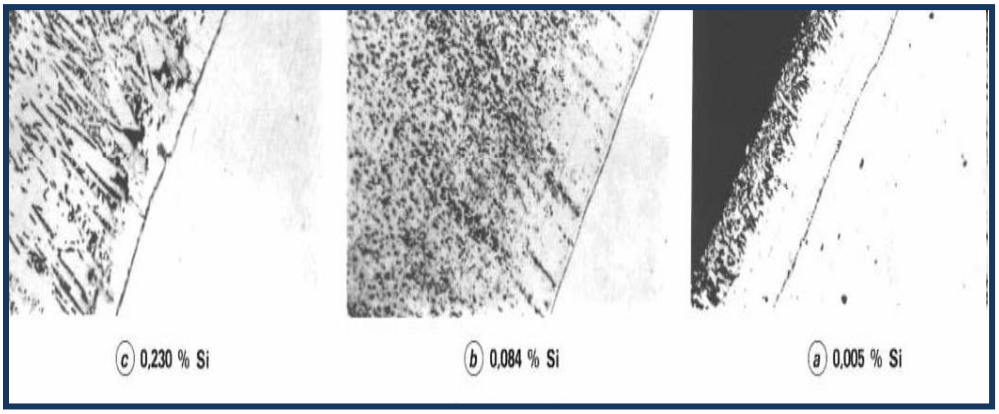

Figure. I.9: *Effet du silicium sur la structure des revetments galvanisés [42].*

b) Influence du phosphore

Cette impureté néfaste à l'acier a une influence non négligeable sur la réaction fer - zinc même si sa teneur est très faible. Le phosphore s'accumule à l'interface δ_1 / ζ en créant des fissures dans le composé δ_1. La couche ζ initialement formée, peut donc jouer un rôle d'écran, isolant le zinc liquide et imposant par sa présence, un processus de réaction entre phases solides dans l'espace compris entre cette couche et le métal à galvaniser [43].

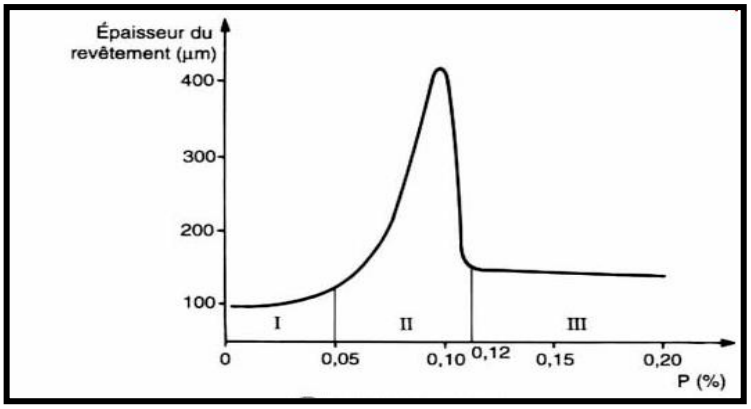

***Figure. I.10*:** Effet du phosphore [44].

c) Influence du carbone

La présence du carbone dans l'acier augmente la réactivité de l'acier vis-à-vis du zinc, ce qui peut conduire à une augmentation importante de l'épaisseur du revêtement d'alliage Fe–Zn. Les autres impuretés présentes dans l'acier comme le manganèse, l'aluminium, le cuivre, le soufre et l'azote n'ont pas d'influence marquée sur la formation des composés Fe–Zn.

I.8.2. Température du bain

La plupart des réactions chimiques mises en cause lors de la galvanisation (réactivité Fe-Zn, formation des cendres, etc.) sont thermiquement activées. Pour réduire la formation des mattes, des oxydes, on a donc intérêt à travailler à la température la plus basse possible compatible avec une fluidité correcte du bain. La fourchette classique est 445 à 460°C.

La fourchette dangereuse de situe entre 490°C et 530°C où la réaction fer-zinc est très intense avec formation de mattes importante et d'un revêtement épais et fragile. Aux températures supérieures, la tenue des creusets (métalliques) est fortement réduite [45].

I.8.3. Eléments d'alliages du zinc

a) Influence de l'aluminium

L'aluminium est comme il a été montré précédemment un élément d'addition extrêmement important dans le bain de zinc lors de la galvanisation car il joue, d'une façon très sensible sur la prise de zinc et sur l'aspect du revêtement.

Une teneur de 0,1 à 0,2% d'aluminium dans le bain est suffisante pour ralentir suffisamment la vitesse d'attaque de l'acier par le zinc de telle sorte que l'on obtienne des

couches très fines et régulières de phases intermétalliques assurant ainsi une bonne cohésion du revêtement [46].

b) Influence du plomb

En galvanisation, le bain peut contenir du plomb à des teneurs variaient suivant les lignes de 0 à 0,07% (en poids). Le plomb est responsable, à partir d'une teneur de l'ordre de 0,018%, de l'aspect solidification avec fleurage auquel certains secteurs d'utilisation sont très attachés (bâtiment par exemple). Cameron et Harvey, 1967 ont proposé l'interprétation qu'une addition marquée de plomb dans le bain de zinc, réduit le nombre de germes effectifs dans le métal liquide, ce qui conduit à des grains de plus grande taille dans le revêtement solidifié. Les cristaux à fleurs sont des cristaux d'eutectiques se formant lors du refroidissement à 318°C [47].

c) Influence du fer

Il provient de l'attaque de l'acier par le zinc. Sa limite de solubilité à 450°C est égale à 0,03%. L'excès de fer précipite sous forme d'intermétalliques Zn-Fe (mattes) dans le bain. Ce phénomène peut emmener à une augmentation de la viscosité du bain et aussi à la mouillabilité de l'acier.

d) Influence de l'étain

L'étain favorise également le fleurage, augmente la fluidité du bain et améliore le brillant du revêtement. Si sa teneur dépasse 1%, il neutralise l'effet de l'aluminium. Il influe sur la cristallisation de la phase externe. Il forme un eutectique avec le zinc qui provoque durant la solidification (par développement de larges fleurs).

e) Influence du cadmium

En raison de la formation d'une couche discontinue gamma, des additions de 0,5 à 10% de cadmium dans le zinc accroissent la vitesse de réaction Fe – Zn et déplacent le domaine d'attaque linéaire vers des basses températures. Au dessus de 4,5% de cadmium, la phase ζ disparait et seul de gros cristaux de δ_1 subsistent dans le dépôt.

f) Influence du cuivre

Des additions de cuivre jusqu'à 0,8 - 1% augmente l'épaisseur du dépôt de zinc et accroissent sa résistance à la corrosion mais augmentent également la quantité de mattes formées. Au-delà de ces teneurs, l'influence est plus mitigée sur la prise de zinc [47].

g) Influence du magnésium

Comme le cuivre, le magnésium a été ajouté à l'origine pour lutter contre les effets néfastes des impuretés qui causaient la corrosion fissurante, mais cet élément joue aussi un rôle très important de durcissement de l'alliage dont il améliore la charge de rupture et la dureté. Par ailleurs, aux faibles teneurs, il abaisse le seuil de fragilisation de l'alliage aux basses températures. Enfin, à très forte teneur, le magnésium est susceptible de provoquer de la fragilisation à chaud.

h) Influence d'antimoine

Pour conserver un aspect de fleurage tout en réduisant l'addition de plomb, afin de réduire les inconvénients de corrosion intergranulaire, l'antimoine se pose en élément de substitution du plomb, à des teneurs du même ordre de grandeur que le plomb. Cet élément se

comporte d'une manière comparable au plomb, il forme aussi des précipités aux joints de grains et provoque une croissance de taille de grains.

I.8.4. Autres paramètres importants

Il s'agit :

- de la température de la bande à l'entrée du bain 470-500°C ;
- de la température du bain 460-485°C ;
- de l'approvisionnement par lingots de zinc de 2t de composition déterminée (exemple : Al ≈ 0,45%-Pb ≈ 0,03% + résiduels Cd, Fe, Sn, Cu) ;
- de l'équipement de cuve : le rouleau de fond sur lequel passe la bande, en général non motorisé, doit avoir un bon contact avec la bande (rainurage spécial), sans patinage.

I.8.4.1. Essorage

La bande sortie du bain de zinc entraine par capillarité un film de zinc liquide d'autant plus épais que la vitesse de passage est grande et la rugosité forte.

La tôle passe donc entre deux couteaux de gaz (air ou azote) qui essorent le trop-plein de zinc liquide.

Les paramètres pour un bon essorage, c'est-à-dire avoir, une épaisseur de zinc régulière, sans vaguelettes qui resemblerais à une sortes de coulures de zinc sont :

- La planéité de la tôle à l'aplomb des buses : toute vibration de la bande conduira à un essorage différentiel et à une épaisseur de zinc irrégulière ;
- Les caractéristiques de la buse ;
- La température de l'essorage.

I.8.4.2. Mattes

Des précipités ou mattes ont également été observés dans les bains de galvanisation. Ces mattes peuvent être classées en deux familles : les oxydes de Zn et/ou d'Al localisés en surface du bain, et les composés intermétalliques Fe-Zn et Fe-Al, saturés en zinc, qui peuvent se situer en surface ou en fond de bain selon leur densité.

Ces mattes se forment dans le bain de galvanisation lorsque les teneurs en fer et en aluminium dépassent les limites de solubilité (0,035 masse % pour le fer). Il existe deux types de mattes : les mattes de Fe_2Al_5 dites mattes flottantes à cause de leur densité plus faible et par ($FeZn_{13}$) saturées en aluminium dites mattes de fond $\rho_\delta = 7,25$ g cm^3 - $\rho_\delta = 7,18$ g cm^3.

Même avec une gestion parfaite de la composition du bain, la formation de mattes est malheureusement inévitable en raison de l'addition d'aluminium dans le bain ainsi que de la dissolution du fer provenant des tôles immergées. Les mattes flottantes vont alors être entrainées et se déposées en surface de la tôle en sortie de bain, ce qui va nuire à la qualité et à l'aspect visuel du revêtement.

Toutefois, une gestion spécifique des bains permet de quantifier et de réguler la teneur effective de l'aluminium afin de minimiser la formation de mattes. Ces mattes flottantes peuvent aussi être éliminées de la surface du bain par de fréquents « écrémages » [2].

I.9. Caractéristiques d'une tôle galvanisée de qualité

I.9.1. Epaisseur du dépôt

L'épaisseur du dépôt doit être comprise entre 70-90µm. Il existe cinq (05) classes de qualités définies pour la galvanisation d'après la norme NF A32-321 :

- Classe 1 : masse de zinc de 400 g/m^2 double face ;
- Classe 2 : masse de zinc de 350 g/cm^2 double face ;
- Classe 3 : masse de zinc de 275 g/cm^2 double face ;
- Classes 4 et 5 : masse de zinc de 200 g/m^2 double face et jusqu'à 275g/cm^2 doubleface par accord entre les parties [15].

I.9.2. Adhérence

Le revêtement doit être adhérent pour supporter une manipulation correspondant à l'emploi normal du produit, sans fissuration ou écaillage.

Le revêtement doit satisfaire à l'essai de pliage suivant la norme A-03-158. Après ce test, le revêtement ne doit pas présenter aucun écaillage, ni décollement visible à l'œil nu sur la face externe du pli.

Pour obtenir ces caractéristiques, il faut assurer :

- Une température du bain de zinc la plus basse possible (445°C) ;
- Une teneur en silicium ne dépasse pas 0.04% ;
- Une teneur en phosphore qui ne doit pas dépasser 0.007% ;
- Une bonne préparation de surface [15].

I.9.3. L'aspect extérieur

Le revêtement ne doit montrer aucune discontinuité et doit être homogène. La cristallisation doit être homogène.

Pour obtenir ces caractéristiques, il faut assurer :

- Un bon décapage ;
- Pas de défaut sur la tôle destinée à être galvanisé ;
- Avoir dans le bain du zinc, du plomb (environ 0.001%) qui améliore le brillant du revêtement ;
- Réaliser un Skin-pass qui permet d'obtenir une amélioration de l'aspect de surface, permettant en outre une meilleure aptitude à recevoir une peinture [15].

I.9.4. Bonnes passivations

La protection de surface consiste, soit en un traitement chimique, soit en un huilage, soit

en un traitement chimique suivi d'un huilage.

Ces traitements ont pour but de protéger la tôle d'acier galvanisé contre une altération de surface « rouille blanche », qui se développe en présence d'eau (aspersion, condensation) sur les tôles conditionnées en paquets ou en bobines.

Des revêtements de conversion chimique (type chromates, phosphates ou oxydes) et les primaires ont été étudiés pour servir de traitement de base sur la tôle d'acier galvanisée.

I.9.5. Tenue à la corrosion

Pour éviter la corrosion locale, il ne faut utiliser des aciers à fortes teneur en soufre, ceci favorise la formation des inclusions sulfureuses. En effet, ces dernières, agissent lors d'un décapage excessif, en percant la surface de la tôle provoquant ainsi la création de trous qui sont à l'origine d'une corrosion locale.

Pour Eviter la rouille blanche en prévenant le stockage prolongé des tôles galvanisées dans les atmosphères humides.

I.9.6. Réduction des oxydes superficiels et contrôle du point de rosée

Pour assurer une parfaite réduction des oxydes superficielles et donc contrôler les points de rosée, Il faut éviter les séjours prolongés de la tôle recuite et assurer des contrôles rigoureux des températures de rosée afin d'obtenir un bon revêtement [15].

I.10. Rugosité

La qualité d'un traitement par impact dépend d'un ensemble de paramètres. Il en découle que la rugosité est directement liée à ces paramètres et surtout à la forme du projectile. Suivant qu'il soit sphérique ou angulaire, le profil de la rugosité obtenu sera différent, donnant ainsi, des aspects variés à la surface traitée [48].

I.10.1 Definitions

La rugosité est le résultat de la modification microgéométrique d'une surface, provoquée par le bombardement intensif de cette surface par des projectiles. Apparaissent alors:

- des aspérités appelées "Pics".
- des cavités appelées "Creux".

Sur une coupe perpendiculaire à la surface traitée, les pics et les creux se répartissent également de part et d'autre d'une "ligne centrale" (moyenne algébrique) appelée aussi "ligne moyenne". La "ligne enveloppe" est celle qui réunit entre eux les sommets des pics et les fonds des creux. La "ligne enveloppée" prend en compte la totalité des longueurs créées par la succession des pics et des creux. Elle est importante puisqu'elle génère la surface augmentée dont l'adhérence sera fonction [22].

I.10.2. Choix des critères

Pour un revêtement anticorrosion par exemple, la classe de la rugosité à obtenir sera à

définir en fonction de 3 critères:

- la nature du matériau à projeter ;
- le système de projection envisagé, ou bien le procédé d'application ;
- l'épaisseur prévue pour le revêtement qui sera appliqué (La valeur "Rt" ne peut être supérieure à la moitié de l'épaisseur).

La rugosité sera ainsi définie par les 3 paramètres "Ra" - "Rt" - "Rz" auxquels s'ajoutera la notion de profil lié au projectile, "angulaire" ou "sphérique".

Le procédé de projection, le matériau à projeter et la puissance de l'impact seront déterminés en fonction des critères de la rugosité à obtenir [22].

Exigences principales :

- augmenter l'aire de contact entre le substrat et le futur revêtement, car l'adhérence est directement liée à l'étendue microgéométrique de la surface ;
- créer un maximum d'aspérités, où le futur revêtement à déposer viendra s'ancrer ;
- éviter les creux profonds de faible ouverture afin que le futur dépôt n'atteigne pas. Les vides recouverts pourraient constituer des amorces de corrosion en plus provoquer des défauts d'adhérence ;
- proscrire les "pics" de hauteur anormale dont les sommets pourraient dépasser, ou diminuer l'épaisseur ponctuelle d'un revêtement mince. Lorsque le but final de la rugosité sera d'obtenir un aspect désiré, les exigences seront alors essentiellement visuelles et tactiles [22].

I.10.3. Critères retenus

Un grand nombre de critères sont définis dans la normalisation pour caractériser une rugosité. En pratique, dans un profil et sur une longueur considérée, seuls trois d'entre eux sont retenus:

- **Ra :** écart moyen. C'est la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux. "Ra" mesure la distance entre cette moyenne et la ligne centrale. On admet couramment que cette notion synthétise approximativement les différents paramètres intéressés dans la rugosité ;

- **Rt :** écart total. C'est la dénivellation la plus importante entre le plus haut sommet d'un pic et le fond le plus bas d'un creux ;

- **Rz :** régularité. C'est la moyenne des écarts totaux de rugosité "Rt" observés sur 5 longueurs [49].

I. 11. Adhérence

Sans une bonne adhérence avec la pièce recouverte, la performance du revêtement n'est pas exploitable. Afin de bien comprendre le problème, il est important de faire la distinction entre les deux termes « adhésion » et « adhérence » qui peuvent prêter à confusion. Ce que l'on appelle en français « adhérence » ou en anglais « mechanical adhesion » est une notion macroscopique complexe liée aux énergies de rupture faisant intervenir l'énergie d'adhésion mais aussi tous les phénomènes accompagnant la propagation d'une fissure.

Elle peut être déterminée grâce à des essais mécaniques cherchant à séparer les deux matériaux. L'adhésion, ou « adhésion » en anglais, désigne l'ensemble des liaisons physico-chimiques pouvant s'exercer à l'interface entre deux corps en contact. C'est une notion essentiellement physico-chimique qui représente l'énergie associée aux liaisons mises en jeu.

Plusieurs mécanismes interviennent sur l'adhésion tels que : la diffusion, les réactions chimiques, les forces électrostatiques, l'accrochage mécanique (Fig. I.11).

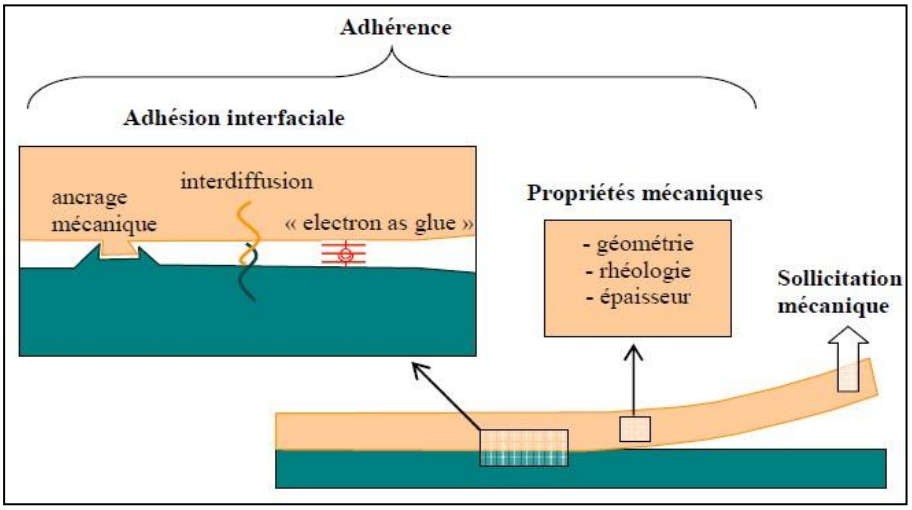

Figure. I.11: *Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence* [50].

I.11.1. Paramètres influents l'adhérence

L'adhérence dépend du support : la rugosité, la porosité, la cohésion superficielle et la mouillabilité. Ces paramètres influent sur l'adhésion de la future couche.

- des propriétés thermodynamiques du liquide et du solide qui caractérisent la mouillabilité du support ;
- de la rugosité modifiant la mouillabilité du support par l'intermédiaire de l'angle de contact et de la surface spécifique ;
- de l'absorption capillaire, dépendante de la porosité de la pièce mais aussi des propriétés thermodynamiques et de la viscosité de la nouvelle couche, de la composition chimique du substrat et du revêtement [51].

I.11.2. Théories de l'adhésion

➢ Théorie mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique, qui est l'approche la plus ancienne pour expliquer les phénomènes d'adhésion et qui résulte de l'interpénétration « macroscopique » entre les deux matériaux en contact. C'est le cas d'un adhésif qui pénètre dans les aspérités et les pores du substrat avant de se rigidifier. L'ancrage mécanique est donc favorisé par la rugosité et la topographie des surfaces en contact. En plus de l'effet d'ancrage, cette interpénétration augmente la surface de contact entre les deux corps et donc le nombre de liaisons chimiques possibles.

➢ **Théorie de la diffusion**

L'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules, qui se manifeste pour les métaux par la formation d'un gradient de composition chimique, voire d'un alliage d'interface. Elle conduit à la formation d'une interphase d'épaisseur non nulle.

➢ **Théorie thermodynamique**

Elle est basée sur la mouillabilité du revêtement sur la surface de l'adhérent. Les tensions superficielles, σ_{LV} et σ_{SV} du liquide ou du solide en présence de sa vapeur doivent vérifier la condition nécessaire mais non suffisante $\sigma_{LV} \leq \sigma_{SV}$.

La mesure de l'angle de contact d'une goutte du liquide sur le substrat détermine proportionnellement l'énergie d'adhésion.

➢ **Théorie chimique**

Elle est basée sur l'existence de liaisons interatomiques ou intermoléculaires. Les liaisons interatomiques sont dues aux interactions électromagnétiques entre électrons qui forment les liaisons covalente, ionique et métallique. Les liaisons intermoléculaires peuvent être de type Van der Waals ou de type liaison hydrogène. Ces liaisons sont souvent regroupées sous le terme « electron as glue ». Du point de vue macroscopique, les interactions à faible portée entre deux matériaux (liaisons interatomiques et hydrogène) sont souvent étudiées sous l'approche acide-base. L'intensité de ces liaisons est caractérisée par l'énergie d'adhésion de Dupré w, qui est l'énergie libre perdue par l'unité d'aire d'interface lors de sa formation. Pour une interface métal/métal, w est de l'ordre du J/m^2, alors que pour une interface polymère/polymère w est de l'ordre de quelques dizaines de mJ/m^2 [50].

Maugis [52], relayé par Laval et Felder [53], relie l'adhésion et l'adhérence pour lequel la propagation d'une fissure interfaciale entraine la rupture entre deux corps. Cette relation non généralisable fait intervenir les énergies d'adhésion, la vitesse de propagation de la fissure, et la température.

A partir de là, il apparait évident d'une part que le terme adhésion semble regrouper plusieurs théories qui peuvent être de plus différentes selon les auteurs, et d'autre part que la distinction entre la signification d'adhérence et adhésion n'est pas si simple.

Mittal apporte quelques éléments de réponse en définissant la notion d'adhésion sous trois formes : l'adhésion fondamentale, l'adhésion thermodynamique et l'adhésion pratique ou adhérence [54].

a)- Adhésion fondamentale

La notion d'adhésion fondamentale se rapporte aux forces d'interaction qui existent entre le revêtement et son substrat. On peut déterminer l'adhésion entre deux corps si on connait la nature des forces d'interactions et leur répartition à l'interface. Ces forces présentes à la surface des matériaux sont nombreuses. On distingue les forces de Vander Waals, des liaisons chimiques telles que les liaisons hydrogènes, covalentes et ioniques.

b)-Adhésion thermodynamique

L'adhésion thermodynamique se rapport au changement d'énergie lors de la création

d'une interface. Les forces de liaison en surface de deux corps A et B ne sont pas saturés et vont donc permettre leur liaison mutuelle. En terme thermodynamique, l'adhésion est donc définie par la diminution de l'énergie libre du système A + B lorsque A et B se lient sur la surface. On note W_{AB}, l'énergie d'adhésion de Dupré (j/m^2) :

$W_{AB} = \gamma A + \gamma B - \gamma AB$

- γA et γB sont respectivement l'énergie libre d'excés de la surface de A et de B.
- γAB la dépense d'énergie liée à la modification de position des éléments constitutifs de A et B lors de la création de la liaison d'adhésion entre A et B. la grandeur W_{AB} caractérise donc l'intensité des forces de liaison entre A et B, mais, il faut noter que sa mesure directe est délicate.

c)- Adhésion pratique ou adhérence

La notion d'adhérence part de la nécessité pratique de caractériser la résistance à la rupture d'une interface AB. Pour cela, les deux corps sont séparés mécaniquement à l'aide d'un chargement F (force, couple…) et la valeur FR de ce chargement provoquant la séparation de A et de B est mesurée. La caractérisation des forces d'adhésion (d'origine mécanique, thermique, acoustique…) par ce chargement critique FR ou, ce qui est plus courant, par une contrainte moyenne de rupture $_R$, présente en pratique plusieurs difficultés :

- la rupture peut être cohésive et se produire à l'intérieur de l'un des deux corps ;
- la rupture peut être adhésive, le chargement rompt alors non seulement les liaisons entre A et B, mais aussi déforme de manière irréversible et sur un volume plus ou moins grand l'un ou les deux matériaux : alliages métalliques, matériaux polymériques, céramiques. C'est tout particulièrement le cas lorsque la porosité de l'un des deux corps permet un ancrage mécanique.

Enfin, en cas d'inter diffusion des éléments de A et B sans formation d'un composé défini, la notion de rupture adhésive s'efface au profil du concept de rupture d'un matériau homogène possédant un gradient de concentration. On retombe alors dans le cas précédent, à savoir la rupture cohésive d'une interphase [55].

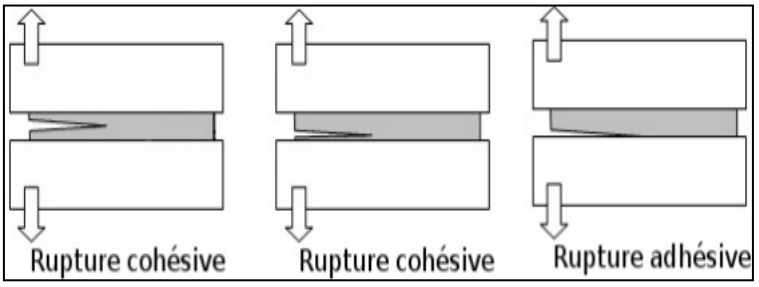

Figure. I.12: *Différents types de rupture [56].*

En résumé, se posent donc le problème de la localisation de la rupture et celui de la dissipation (mécanique, thermique…) dans les adhérents.

Pour répondre au second problème, la relation entre adhérence et adhésion fondamentale peut être définie ainsi :

Adhérence = f (adhésions fondamentales + autres facteurs)

En effet, l'adhérence tient compte à la fois du travail nécessaire pour rompre les liaisons d'interactions entre les deux matériaux mais aussi du travail nécessaire pour déformer les deux matériaux voir enfin de l'énergie calorifique dissipée au cours de l'essai.

Les autres facteurs de la relation ci-dessus sont par exemple les contraintes dans le dépôt, les caractéristiques mécaniques de chaque matériau, le mode de rupture, le mode d'application de la charge et les différents paramètres propres à chaque essai.

I.12. Ténacité

I.12.1. Détermination de la ténacité d'un dépôt

La mécanique de la rupture a pour objet l'étude des fissures macroscopiques. Elle assure la détermination de champs des contraintes et des déformations correspondants ainsi que l'établissement des données expérimentales qui permettent de porter un jugement sur la cinétique de propagation des défauts et leur taille critique.

La ténacité est la capacité du matériau à absorber l'énergie d'une déformation jusqu'à la rupture. Pour les matériaux massiques, la ténacité est facilement mesurable :

- L'essai de résilience Charpy;
- La méthode par flexion à encastrement simple;
- La méthode par choc traction;
- La méthode de choc multiaxial par chute de masse.

Il devient par contre plus compliqué de mesurer celle de films minces sans avoir une influence du substrat comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

I.12.2. Essais de ténacité sur films minces

Les méthodes utilisées pour mesurer la ténacité de films minces s'appuient seulement sur quelques techniques [57] : le rayage, la flexion, l'indentation et l'essai de traction.

Pour les films épais de quelques dizaines ou centaines de micromètres d'épaisseur, la mesure de la résistance à la rupture par l'essai de flexion trois points peut être très semblable à celle d'un matériau massif. Une fissure est initiée avant d'appliquer un effort pour la propager jusqu'à la rupture. Cependant, l'introduction d'une préfissure de taille connue dans un film peut être très compliquée à réaliser; cette technique qui peut s'appliquer à nos dépôts n'est pas la plus fructueuse.

L'essai de rayure consiste à rayer un film mince à l'aide d'une pointe arrondie et chargée qui est déplacée sur l'échantillon. La charge est augmentée jusqu'à l'obtention d'un régime critique caractérisant la rupture d'adhérence entre le dépôt et le substrat. Cet essai est plus couramment employé pour caractériser l'adhérence, mais Holmberg et al. [58] ont étudié la ténacité des couches minces par la mesure de l'effort de tension, qui induit la rupture cohésive grâce à :

$$K = \sigma\sqrt{b} \times f(a, b)$$

Où σ est l'effort à l'origine des fissures, a la longueur de fissure, et b l'espacement entre les fissures. La difficulté réside dans la détermination de f (a, b) qui n'est pas une équation globale.

Lorsqu'on effectue un essai d'indentation d'un matériau fragile, un réseau de fissures se propage aux sommets de l'empreinte vickers si la charge appliquée est suffisante. A partir de la connaissance de la longueur des fissures, de la charge appliquée et de la forme des fissures, différents auteurs montrent qu'il est possible de déterminer la ténacité du matériau.

I.12.2.1. Indentation Vickers

La détermination de la ténacité de matériaux fragiles par indentation Vickers est très couramment utilisée pour sa simplicité, et son universalité.

Un des avantages de l'indentation Vickers est la possibilité notamment de faire plusieurs essais sur des échantillons de petites dimensions, les autres techniques étant destructives.

Dans la plupart des cas, il est très facile de mesurer la longueur de fissure grâce à des outils courants. Cette méthode est donc peu coûteuse, simple et rapide. Cependant, la détection et la mesure des fissures dépendent de la technique d'observation utilisée. De plus, le calcul de la ténacité à partir de ces mesures est fonction du type de fissuration et peut différer selon les auteurs. Ponton et Rawlings [59,60]. Ont recensé les différents modèles en fonction du type de fissuration présentés ci-après.

I.12.2.2. Forme des fissures

Les fissures générées peuvent être regroupées en cinq groupes principaux [61] (Fig.I.13).

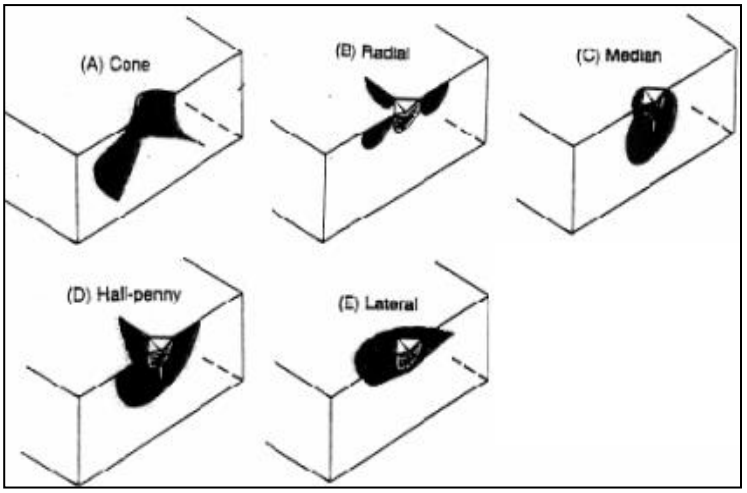

Figure. I.13: *Illustration des différents types de fissures engendrées par un indenteur [59].*

Les fissures coniques sont souvent générées par un indenteur sphérique ou conique. Elles ne débouchent pas à la surface et se propagent avec un angle qui est fonction de la charge appliquée.

L'ensemble des quatre autres types de fissures sont générées par un indenteur pyramidal, elles sont :

1- Les fissures radiales se propagent à la surface de l'échantillon. Elles se situent de part et d'autre de l'empreinte. Elles sont également dites de type « Palmqvist » du nom de l'auteur qui est le premier à les avoir observées sur des composites WC-Co [60];

2- Les fissures médianes contiennent la zone de déformation plastique du matériau. Elles ne débouchent pas à la surface de l'échantillon,;

3- Les fissures Half-Penny ont une forme semi circulaire. Les observations microscopiques montrent qu'elles sont l'évolution des fissures médianes lorsque la charge appliquée augmente;

4- Les fissurations Palmqvist, Une charge appliquée élevée a pour conséquence la création de fissures latérales. Elles sont non débouchantes initialement, mais elles émergent à la surface de l'échantillon, provoquant un écaillage du matériau quand la charge appliquée augmente.

La détermination du type de fissuration pour une charge et un revêtement donnés peut se faire par polissages successifs (Fig.I.14).

Cette méthode, couramment utilisée pour les dépôts, est décrite par de nombreux auteurs. Le contour de l'indentation est révélé en supprimant successivement de fines couches de matériaux par polissage, soit parallèle ou soit perpendiculaire à la surface.

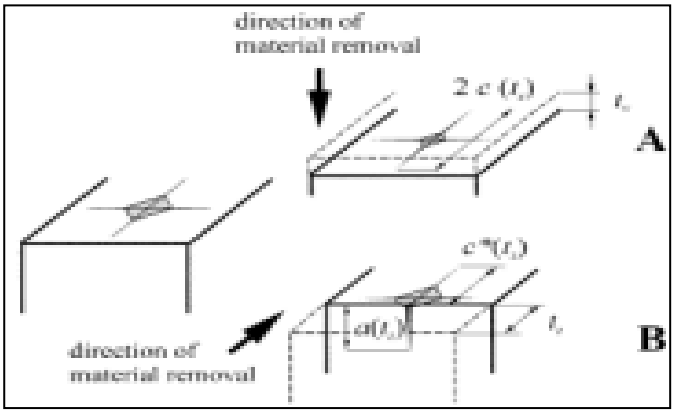

Figure. I.14: *Méthode de suppression successive de couches fines; (A): polissage parallèle au plan d'indentation, (B): polissage perpendiculaire au plan d'indentation[61].*

I.12.2.3. Détermination de la ténacité à partir de la longueur des fissures

Nous proposons un résumé des divers moyens de calcul de la ténacité par indentation à partir de discussions détaillées de nombreux auteurs.

Palmqvist [62], en étudiant les effets d'une indentation Vickers sur les cermets WC-Co, détermine le travail nécessaire pour engendrer une fissure sous la forme :

$$W = 0{,}0649 \frac{P_C^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{HV}}$$

Où P_c est la charge critique d'apparition des fissures autour de l'empreinte Vickers, et HV est la dureté Vickers.

Cependant, la principale difficulté est la détermination précise de cette charge critique d'apparition de fissures. L'auteur apporte la solution en remarquant que la somme des longueurs de fissures varie linéairement en fonction de la charge appliquée :

$$\sum l = Pa_1 - a_2$$

où a_1 est la pente de la droite et a_2 l'intersection à P = 0 ; cette relation linéaire a été confirmée par Dawihl et Altemeyer [63]. Ainsi, la charge critique est déterminée par l'intersection de cette représentation avec l'axe des abscisses correspondant à la charge appliquée : intersection

à $\sum l = 0$ quand $P = P_c$. Par la suite l'équation précédente est modifiée :

$$W_{300} = 0{,}0649 \frac{P_{300}^{3/2}}{\sqrt{HV}}$$

où W_{300} est le travail nécessaire pour générer des fissures dont la somme des longueurs est de 300 µm et P_{300} est la charge indentée nécessaire, qui peut se calculer grâce à l'équation précédente en utilisant les valeurs expérimentales de a_1 et a_2 avec $\sum l = 300$ µm.

Les nombreux modèles de calcul de ténacité à partir des longueurs de fissures sont classés en deux groupes : dans le premier groupe il est considéré que les fissures qui se forment par indentation Vickers sont de forme circulaire ou dites « half-penny » ou encore dites « median », et dans l'autre groupe, que les fissures sont de type Palmqvist (Fig.I.15b).

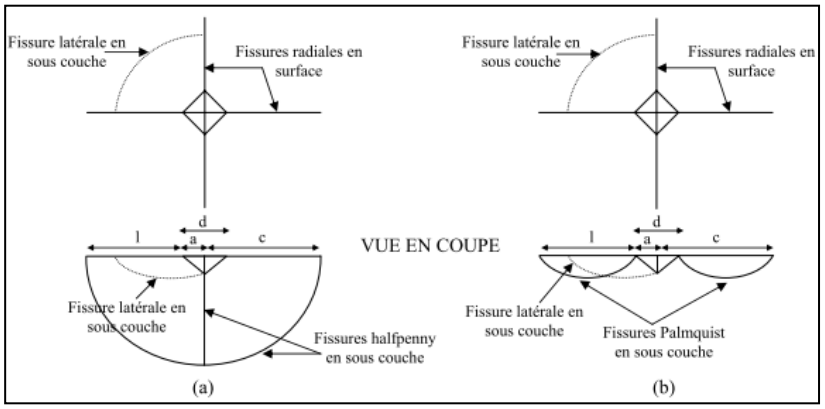

Figure. I.15: *Représentation idéale en surface et en coupe d'une fissure.*
a) de type radiale-median ou halfpenny, b) d'une fissure de type radiale-Palmqvist [64].

I.12.2.3.2. Calcul de la ténacité à partir de fissures de type Palmqvist

Niihara et al. [65] ou encore Chicot et al. [66], comme avancé précédemment ont mis en évidence l'évolution de la forme des fissures selon la charge. Lube [61] propose même dans un récent travail un modèle phénoménologique qui explique la transition entre les deux modes de fissuration en se basant sur le fait qu'aucune fissure ne peut se former dans la « core-zone » (Fig.I.16).

De cette évolution du mode de fissuration Niihara et al. [65] en ont déduit, comme nous l'avons présenté dans la partie précédente, une formulation de la ténacité pour des fissures de type « médian » (c'est-à-dire des rapports c/a > ≈ 3) et dans le cas d'une géométrie Palmqvist (c/a < ≈ 3), la ténacité devient :

$$K_C = 0.0193(HV \cdot a)\left(\frac{E}{HV}\right)^{\frac{2}{3}}(l^{-\frac{1}{2}})$$

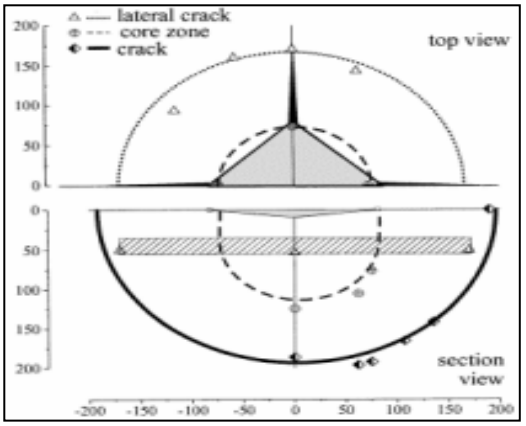

Figure. I.16: *Vue schématique de dessus et en coupe du système de fissuration par indentation Vickers à 196 N [61].*

Où l est la longueur de la fissure à partir du sommet de l'empreinte.

Niihara [67] reprend les calculs précédents mais en émettant l'hypothèse que les fissures sont semi elliptiques avec, en particulier, une profondeur maximale de fissures de l'ordre de grandeur de la profondeur d'indentation. La ténacité s'exprime alors sous la forme :

$$K_c = 0.0264(\mathrm{HV} \cdot \mathrm{a})\left(\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{HV}}\right)^{\frac{2}{3}}(\mathrm{l}^{-1/2})$$

Shetty et al. [68] reprennent l'équation du travail nécessaire à la propagation des fissures établie par Exner [69]:

$$W = \frac{P}{4l}$$

La principale hypothèse dans le calcul de la ténacité est que la profondeur des fissures est du même ordre de grandeur que la taille de la zone déformée plastiquement. L'équation de la ténacité devient alors :

$$K = 0.0319\frac{P}{al^{1/2}}$$

Laugier [70] transforme de nouveau les hypothèses de calcul suite aux observations de la forme des fissures. La fissure est modélisée par un demi cercle de diamètre l, la ténacité est exprimée par :

$$K_c = 0.015\left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2}\left(\frac{E}{HV}\right)^{2/3}\left(\frac{P}{C^{3/2}}\right)$$

Ainsi, Ponton et Rawlings [59] référencent quatre modèles qui proposent ces mêmes formulations associées à la fissuration de Palmqvist mais sous des formes différentes selon que l'on utilise le rapport c/a ou l/a :

Pour des rapports allant de l/a ≈ 0,25 à ≈ 2,5 :

$$K_c = 0.0089\left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5}\frac{P}{al^{1/2}}$$

Pour des rapports 1≤ l/a ≤2,5

$$K_c = 0.0122\left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5}\frac{P}{al^{1/2}}$$

$$K_c = 0.0319\frac{P}{al^{1/2}}$$

$$K_c = 0.0143\left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5}\left(al^{1/2}\right)\frac{P}{C^{3/2}}$$

Remarquons que parmi ces modèles, trois d'entre eux font apparaître le rapport module d'Young/dureté. Un seul modèle sur les quatre présente donc l'avantage de ne faire intervenir que des paramètres directement déduits de l'expérience.

I.12.2.3.3. Comparaison des différents modèles analytiques et conclusions

Ponton et Rawling [59,71] ont réalisé une étude comparative des différents modèles existants à partir de mesures réalisées sur une alumine, sept verres de silice, quatre zircones, deux carbures cémentés. Leurs conclusions sont résumées en neufs points :

1- La surface de l'échantillon testé doit être libre de toutes contraintes résiduelles avant l'indentation. De plus, la surface doit être polie afin de supprimer tous les défauts de surface;

Si le matériau risque de présenter des contraintes résiduelles de compression après le polissage, un recuit peut être nécessaire.

2- Dans le cas d'une mesure optique des fissures, ils conseillent une charge d'indentation minimum de 50N;

3- Afin d'avoir la plus petite erreur de mesure possible, il est conseillé d'utiliser la charge maximale qui ne causera pas de fissurations latérales;

De plus, c/a doit être assez grand pour éviter les effets de l'interaction avec la zone élasto-plastique près de l'angle d'indentation, ce qui affecterait la propagation, et invaliderait l'affirmation suivant laquelle c>>a, en pratique c/a>≈2.

4- L'épaisseur de l'échantillon doit être de 20c et l'échantillon doit être le moins poreux possible. Les différents essais doivent être espacés d'au moins 4c, et disposés à une distance de 4c du bord;

5- Les mesures doivent être effectuées le plus rapidement possible pour minimiser les effets de la propagation de post indentation. On peut ralentir ces effets avec un dépôt d'or;

6- Pour la plupart des essais, on obtient les mêmes résultats ou des résultats très proches avec une équation de type half-penny ou Palmqvist;

7- Pour des charges comprises entre 50 et 150N, on doit vérifier l'existence d'une proportionnalité entre K_c et $c^{1/2}$;

8- Si le matériau ou l'échantillon ne sont pas favorables aux tests conventionnels de ténacité, et que l'on souhaite utiliser l'indentation Vickers, les auteurs conseillent, dans le cas où le matériau ne serait pas assimilable à une des classes testées, d'utiliser les équations de Evans et Davis (ED) ou de Lankford (JL);

9- Toutes les équations, sauf celle de Lawn et Swain (LS), peuvent être utilisées qualitativement pour tous les matériaux même s'ils ne font pas parti de l'une des classes décrites. Sont excepté certaines céramiques dont les comportements observés peuvent être anormaux à cause de leur microstructure.

En conclusion, pour ces auteurs, la majorité des 19 équations (Tab.I.7) doit être capable de donner une corrélation entre K_c et K_{Ic} de 0,8 à 1 pour des expérimentations correctes.

Donc, le test d'indentation Vickers peut présenter de nombreux avantages, en particulier dans le cas de matériaux fragiles, pour la mesure ou l'approximation de la ténacité, dans le cas où les méthodes de mesures conventionnelles seraient inapplicables.

Ponton et Rawling généralisent les modèles sous les formes suivantes :

pour des fissurations de type Median cracks:

$$Klcm = \alpha \left(\frac{E}{HV}\right)^{q} \frac{P}{C^{3/2}}$$

pour une fissuration de type Palmqvist, ou α et β sont des coefficients et q et r des exposants propres à chaque auteur:

$$\mathrm{Klcp} = \beta \left(\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{HV}}\right)^{\mathrm{r}} \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{al}^{1/2}}$$

Tableau. I.7: Modèles analytiques de ténacité [64].

Type de fissuration	Modèle	Abréviation	Références	Equation	Conditions	Hypothèses mécanique	Indenteur	Hypothèse de fissuration	Méthode de détermination de l'équation
Half-penny ou Radiale	Lawn et Swain	LS	B.R. LAWN and M.V. SWAIN : J. Mater.Sci., 1975, 10, 113-122.	$Kc=0.0101*P/(a*c^{1/2})$		Elastoplastic dans un espace semi infini	Vickers	Half-penny idéale	Etude standard bidimensionnelle de la rupture linéaire élastique
	Lawn et Fuller	LF	B.R. LAWN and E.R. FULLER : J. Mater.Sci., 1975, 10, 2016-2024.	$Kc=0.0515*P/c^{3/2}$		Elastoplastic	Conique	Half-penny idéale	Etude de la rupture linéaire élastique
	Evans et Wilshaw	EW	A.G. EVANS and T.R. WILSHAW : Acta Metall., 1976, 24,939-956.	$Kc=0.079*(P/a^{3/2})*\log(4.5*a/c)$	pour 0,6≤c/a≤4,5	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Analyse dimensionnelle
	Evans et Charles	EC	A.G. EVANS and E.A. CHARLES : J. Am. Ceram. Soc., 1976, 59,(7-8), 371-372.	$Kc=0.0824*P/c^{3/2}$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Analyse dimensionnelle
	Evans et Davis	ED	A.G. EVANS: in "fracture mechanics applied to brittle materials", STP678, ed. (S.W. Freiman), 11-135; 1979, Philadelphia, PA, ASTM.	$Kc=0.4636*(P/a^{3/2})*(E/Hv)^{2/5}*10^{F}$	F*	Elastoplastic, la zone plastique ayant peu d'influence sur l' extension de la fissure	Vickers	Half-penny idéale	Etude globale des contraintes et analyse dimensionnelle ou étude de la rupture linéaire élastique
	Blendell	B	J.E. BLENDELL : PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1979.	$Kc=0.0141*(P/a^{3/2})*(E/Hv)^{2/5}*\log(8.4*a/c)$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Adaptation graphique des résultats précédents
	Lawn, Evans et Marshall	LEM	B.R. LAWN, A.G. EVANS and D.B. MARSHALL : J. Am. Ceram. Soc.,1980, 63, (9-10), 574-581.	$Kc=0.0134*(E/Hv)^{1/2}*(P/c^{3/2})$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	La contrainte d'indentation est divisée en deux composantes: une partie élastique réversible de faible contribution et une partie irréversible.
	Antis, Chantikul, Lawn et Marshall	ACLM	G.R. ANSTIS,P. CHANTIKUL, B.R.LAWN, and D.B. MARSHALL : J.Am. Ceram. Soc., 1981, 64, (9), 533-538.	$Kc=0.0154*(E/Hv)^{1/2}*(P/c^{3/2})$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Evaluation critique basée sur l'équation de Lawn, Evans et Marshall
	Niihara, Morena et Hasselman	NMH1	K.NIIHARA, R. MORENA, and D.P.H. HASSELMAN : J. Mater. Sci. Lett., 1982, 1, 13-16.	$Kc=0.0330*(E/Hv)^{2/5}*(P/c^{3/2})$	pour c/a≥2,5	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Recherche de la transition entre fissuration Half-penny et Palmqvist
	Lankford	JL	J. LANKFORD : J. Mater. Sci. Lett., 1982, 1, 493-495.	$Kc=0.0363*(E/Hv)^{2/5}*(P/a^{1.5})*(a/c)^{1.57}$	pour c/a≤2,8	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Etude à fortes pressions
	Miranzo et Moya	MM1	P. MIRANZO and J.S. MOYA : Ceram. Int., 1984, 10, (4), 147-151	$Kc=0.0232*[f(E/Hv)]*(P/a*c^{1/2})$	pour c/a≥2,8	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Basé sur les résultats de Hills d'un solide infini
	Miranzo et Moya	MM2	P. MIRANZO and J.S. MOYA : Ceram. Int., 1984, 10, (4), 147-152	$Kc=0.0417*[f(E/Hv)]*P/(a^{0.42}*c^{1.08})$	f*	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Basé sur les résultats de Hills d'un solide infini
	Laugier	L1	M.T LAUGIER : J. Mater. Sci. Lett., 1985, 4, 1539-1541.	$Kc=0.0095*(E/Hv)^{2/3}*(P/c^{3/2})$	f*	Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Basé sur les résultats de Hills d'un solide infini
	Laugier	L2	M.T LAUGIER : J. Mater. Sci. Lett., 1985, 4, 1539-1541.	$Kc=0.022*(E/Hv)^{2/3}*(P/c^{3/2})$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Basé sur les résultats de Hills d'un solide infini
	Tanaka	T	K. TANAKA : J. Mater. Sci., 1987, 22, 1501-1508.	$Kc=0.035*(E/Hv)^{1/4}*(P/c^{3/2})$		Elastoplastic	Vickers	Half-penny idéale	Inclusion core model "modèle des noyaux d'inclusion"
Palmqvist									
	Niihara, Morena et Hasselman	NMH2	K.NIIHARA, R. MORENA, and D.P.H. HASSELMAN : J. Mater. Sci. Lett., 1982, 1, 13-16.	$Kc=0.0089*(E/Hv)^{2/5}*(P/a*l^{1/2})$	pour l/a=0,25 à2,5	Elastoplastic	Vickers		Analyse de données
	Niihara	N	K. NIIHARA : J. Mater. Sci., 1983, 2, 221-223.	$Kc=0.0122*(E/Hv)^{2/5}*(P/a*l^{1/2})$	pour 1≤l/a≤2,5	Elastoplastic	Vickers	fissure Palmqvist considéré comme une surface 1/2 éliptique	
	Shety, Wright, Mincer et Clauer	SWMC	D.K. Shetty, I.G. WRIGHT, P.N. MINCER, and A.H. CLAUER : J. Mater. Sci., 1985, 20, 1873-1882.	$Kc=0.0319*P/(a*l^{1/2})$		Elastoplastic	Vickers		Definition d'Exner de la résistance à la fissure
	Laugier	L3	M.T LAUGIER : J. Mater. Sci. Lett., 1987, 6, 355-356.	$Kc=0.0143*(E/Hv)^{2/3}*(a/l)^{1/2}*(P/c^{3/2})$		Elastoplastic	Vickers	fissure de forme 1/2 circulaire	

$f(E/HV)=[(\beta_{opt}^{2}/\delta)-1,5]/0,75$ avec $\delta=2*[1+3*\ln(\beta_{opt})]/3$ et $\beta_{opt}=0,768*(E/HV)^{0,408}$

$F=-1.59-0.34B-2.02B^{2}+11.23B^{3}-24.97B^{4}+16.32B^{5}$ et $B=\log(c/a)$

Chapitre II
MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

Chapitre II: MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

II.1. Procède de galvanisation à chaud en continu par immersion

La galvanisation à chaud utilisant des revêtements de zinc et d'alliage de zinc est l'une des méthodes les plus importantes et les plus anciennes pour protéger l'acier contre les fluides corrosifs. La galvanisation à chaud est un procédé qui consiste à revêtir le fer ou l'acier d'une couche de zinc en faisant passer l'acier dans un bain de zinc fondu à une température d'environ 460 ° C [72].

Pour arriver à une tôle galvanisée, les bandes en acier à bas carbone de type A9 passe par différentes étapes comme le montre le schéma suivant :

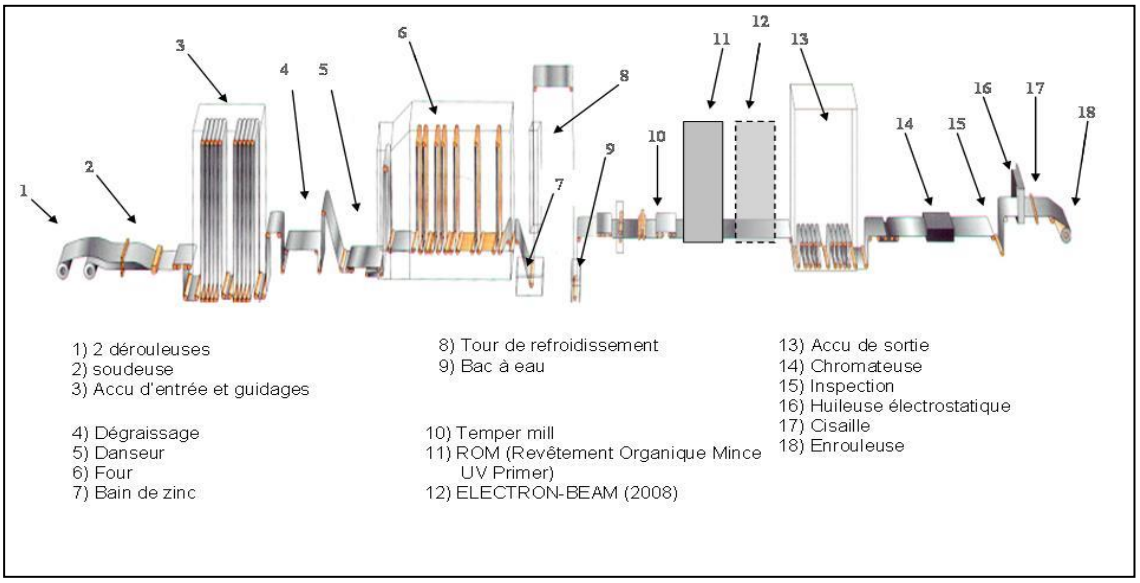

Figure. II.1*: Etapes principales pour arriver à une tôle galvanisée.*

La température de bobinage de l'acier de type A9 au niveau du laminage à chaud est située entre 590°C et 630°C. Les bobines d'épaisseur 6 mm sont acheminées vers un parc pour leurs refroidissements. Le décapage des tôles se fait mécaniquement avec des brises oxyde et chimiquement par l'acide sulfurique avec une concentration de 200g/l à 250g/l à une température de 90°C. Les tôles vont être en suite huilées par une huile protectrice afin de les protégés temporairement contre la rouille blanche.

La ligne de galvanisation en continu au niveau d'ArcelorMittal -Annaba- se compose de trois sections principales: l'entrée, la partie centrale appelée aussi section traitement et la sortie. Afin de conserver la même vitesse dans le four de recuit et le bain en fusion (paramètre essentiel pour la qualité des produits galvanisés), deux accumulateurs ou tours séparent les trois sections. Ils sont utilisés en tant que tampons lorsque la section d'entrée ou de sortie est arrêtée pour souder ou couper la bande.

a) section d'entrée

Elle se compose de deux dérouleuses, d'une cisaille pour cisailler les parties contenantdes surépaisseurs (Fig.II.2), d'un poste de raboutage par soudage à galets (Fig.II.3), d'un accumulateur de bande, et d'un four de préchauffe (Fig.II.4).

La bobine est chargée sur une dérouleuse, étant donné que le processus est continu, la tête de la bobine entrante est soudée à la queue de la bobine en cours. Pendant ce soudage, la ligne continue à traiter la bobine précédente qui a été stockée dans l'accumulateur d'entrée.

b) Section traitement

La préparation de surface se fait dans le four de recuit continu dont le rôle est d'éliminer les huiles de laminage par évaporation dans le four de préchauffe non oxydant (Préchauffe DFF : direct flame furnace), ce four est chauffé par des bruleurs à flamme directe réglée pour donner une combustion incomplète et maintenir ainsi une atmosphère non oxydante dans le four.

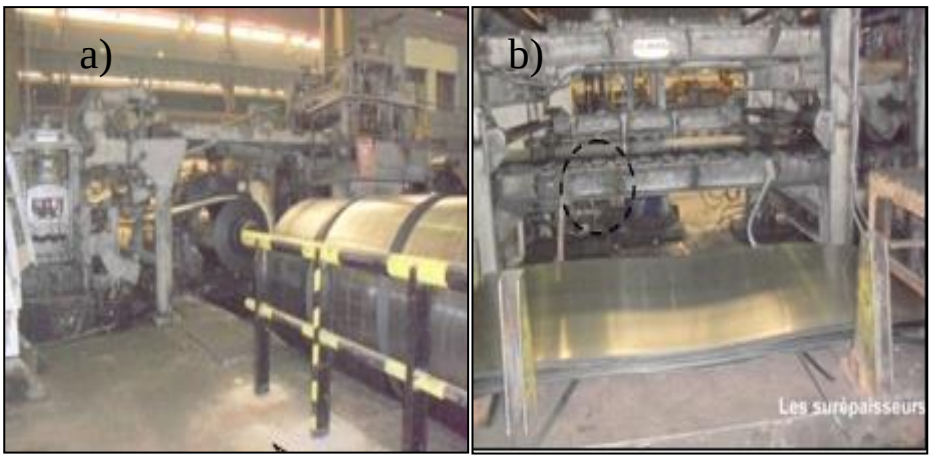

Figure. II.2(a, b): *Opération de cisaillage.*

Figure. II.3: *Zone de soudage.*

Figure. II.4: Zone de préparation de la surface.

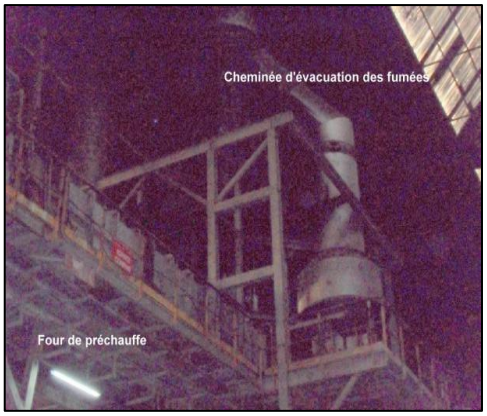

Figure. II.5: Vue extérieur de la zone de préparation de la surface (l'entrée du four).

Le four de préchauffe est suivi du four de traitement dans lequel circule un gaz d'atmosphère réductrice (8 à 15% de H_2, 92 à 85% de N_2). Ce four comprend un four de recuit équipé de tubes radiants chauffés au gaz, suivi d'une zone de maintient et de refroidissement ménagé équipée de tubes refroidis à l'air et de résistances électriques, puis une zone de refroidissement rapide équipée de « jets ». Chaque jet consiste en un caisson percé d'orifices circulaires envoyant du gaz d'atmosphère froid sur la tôle, ce gaz après avoir frappé la tôle se dirige vers un échangeur de chaleur refroidi à l'eau, puis est aspiré par un ventilateur qui le refoule vers la tôle.

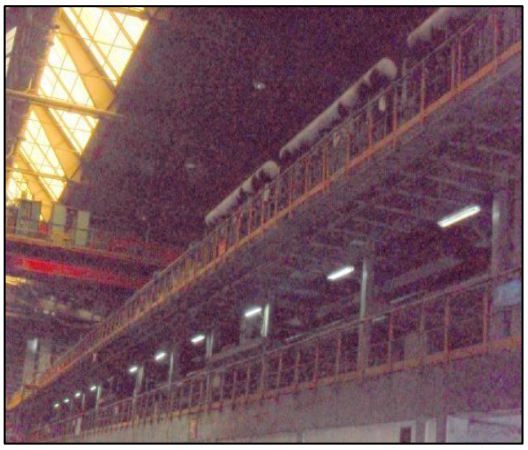

Figure. II.6: *Vue extérieur de la zone de traitement.*

Ensuite, le four comprend une chambre de maintien équipée de tubes refroidis à l'air et de résistances, puis une zone de refroidissement final équipée de deux jets.

Le four de recuit continu sous atmosphère contrôlée HNX de la bande d'acier est destiné à conférer à la tôle une bonne réactivité de surface ainsi que les propriétés mécaniques requises en éliminant les contraintes mécaniques internes et les textures liées au laminage à froid que le matériau a subi antérieurement. Le cycle particulier du recuit permet également la formation d'une structure fine apte à la déformation en bloquant la croissance des grains de recristallisation par précipitation contrôlée de nitrure d'aluminium, dans le matériau.

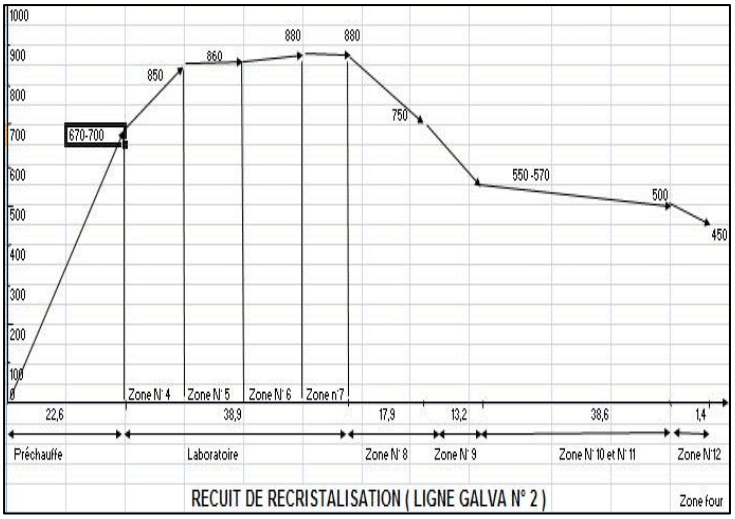

Figure. II.7: *Recuit de recristallisation (ligne Galva N°2 d'ArcelorMittal -Annaba-).*

Ce traitement est suivi immédiatement du processus de galvanisation, sans rebobinage ni passage à l'air, la tôle passant immédiatement du four de recuit dans le bain de galvanisation par l'intermédiaire d'un équipement appelé « trompe d'entrée ». Le temps d'immersion est extrêmement court, de l'ordre de quelques secondes. Ce temps correspond au temps de défilé de la bande dans le bain à travers un rouleau de fond. Le lingot de zinc utilisé est de type Z8 selon la norme : NFA 55101 (DIN 1706) dont la composition chimique est donnée par le tableau II.1.

Tableau. II.1 : Composition chimique du lingot en pourcent poids.

Composition chimique du lingot en pourcent poids						
Zn (%)	**Pb (%)**	**Fe (%)**	**Cd (%)**	**Sn (%)**	**Cu (%)**	**A l(%)**
99.95	0.02	0.01	0.02	0.001	0.002	0.002

La maîtrise de la stabilité du bain se fait par le suivi en continu de sa température et des analyses régulières de sa composition chimique en aluminium, plomb et en fer (Tab.II.2).

Le fer présent dans le bain provient de la légère dissolution en continu de la bande. Quand il dépasse la limite de solubilité il précipite sous forme de mattes flottantes dites de surface qui sont écrémés périodiquement. La limite de solubilité varie en fonction de l'aluminium et de la température. Elle est dans des conditions usuelles de fonctionnement de bain d'environ 0,020 à 0,030 %.

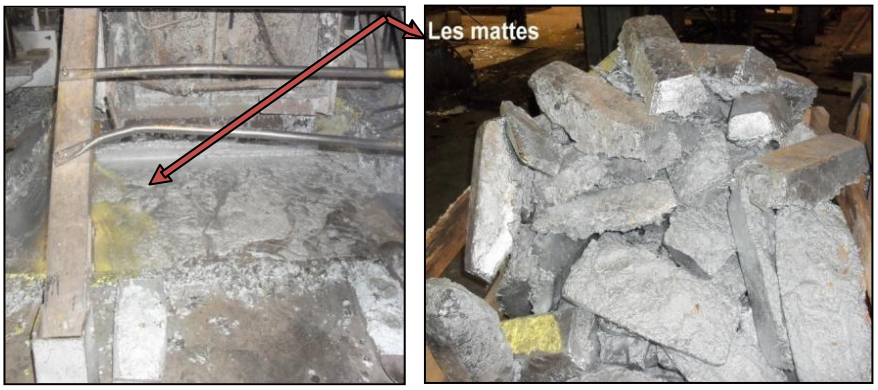

Figure. II.8: *Bain de galvanisatio*

Tableau. II.2: Composition chimique des principaux éléments dans le bain de galvanisation en pourcent poids.

Elément	Teneur (%)
Pb	0,05 - 0,12
Al	0,15 - 0,30
Fe	0,040- 0,060
Zn	99,76 - 99,52

A sa sortie du bain de zinc, la bande défile verticalement entre deux têtes d'essorage par lames d'air disposées de part et d'autre de la bande. L'épaisseur de la couche de zinc peut varier en fonction du réglage de la lame d'air. Après l'essorage par lames d'air la bande passe dans les refroidisseurs qui sont attachés à la charpente du bâtiment afin que la couche liquide de zinc ait le temps de se figer uniformément. Avant de passer sur le rouleau centreur, la bande traverse la première chambre équipée d'une soufflante d'air froid de façon à ce que le zinc soit figé avant d'entrer en contact avec le premier rouleau. Afin de pouvoir refroidir la bande à une température d'environ 60°C (température du bain de passivation) quatre autres chambres à soufflante d'air froid et un bac de refroidissement par eau ont été prévus.

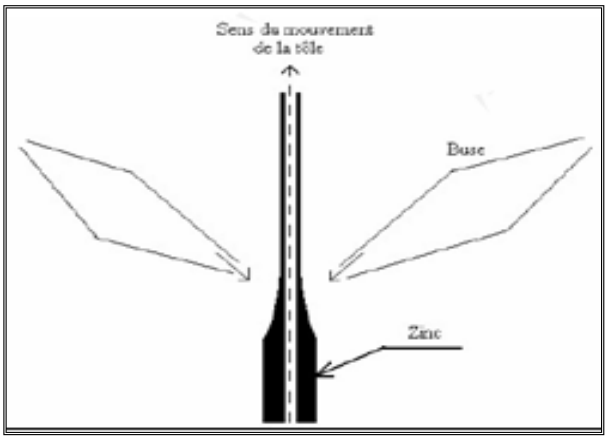

Figure. II.9*: Essorage de la bande.*

c) Section sortie

L'installation comprend normalement un équipement de skin passe qui sert à traiter la surface galvanisée, mais il ne marche pas à cause des problèmes techniques.

Après l'opération de skin pass s'inscrit une unité de traitement chimique qui a pour but de limiter à un minimum la formation de la rouille blanche par un bain de chromatage avec les paramètres suivants:

- PH = 1,5 ÷ 2 ;
- T e m p é r a t u r e du bain de passivation : 60 ÷ 80°C ;
- Concentration de la solution de passivation : 13 g/L.

Il y'a ensuite des contrôles de qualité y'compris l'essai de pliage pour contrôler l'adhérence. L'accumulateur de sortie, de même conception que celui d'entrée, une cisaille et une bobineuse permettent de dégager la bobine revêtue.

II.2. Problèmes reliés à une mauvaise application de la galvanisation en continu

Les problèmes reliés à la galvanisation en continu au niveau du complexe sidérurgique découlent dans la majorité des cas d'une mauvaise préparation de surface ou d'une irrégularité des paramètres par apport aux épaisseurs des tôles. La figure.II.10 présente un défaut de surface associé à une mauvaise préparation de surface qui entraine l'apparition des zones sans revêtement. Ce problème est liée dans des cas à la présence des résidus d'huile et/ou de graisse restés sur une petite zone d'une tôle en acier et pour d'autres cas à la présence des oxydes qui n'ont pas permis d'obtenir une bonne adhérence du zinc liquide lors du traitement de galvanisation à chaud.

Figure. II. 10: *Vue macroscopique d'un échantillon avec défaut de surface.*

La figure.II.11 révèle un problème généralement rencontré dés qu'il y'a un ralentissement dans la vitesse de défilement de la tôle, le revêtement dans ce cas va être plus épais ce qui le rend plus fragile avec un aspect gris mat sans fleurage au lieu de l'aspect brillant lisse obtenu habituellement.

Figure. II.11: *Echantillon d'une tôle déclassée à cause d'un ralentissement de vitesse de défilement.*

Pour pouvoir identifier les causes entrainant la mauvaise adhérence des couches Fe-Zinc à l'acier, nous avons jugé utile de mener au préalable une expertise scientifique basée sur la compréhension du processus technologique de fabrication de la tôle laminée à froid et son revêtement par le zinc.

Pour élargir notre champ d'investigation, nous avons considéré au préalable l'étude de trois (03) coulées ayant presque la même composition chimique et les mêmes paramètres de laminage à chaud, à froid et de galvanisation. Les tôles provenant du laminage à chaud sont caractérisées par une variation de la composition chimique déterminée par spectrométrie à fluorescence X (Tab.II.3). Ces bandes laminées à chaud de dimensions variables (0.32-1.97m de largeur, 990-1250 m de longueur) ont subi un décapage chimique dans des bacs d'acide dont le but d'éliminer les huiles, graisses déposées en surface. Par la suite, ces bobines ont subi un laminage à froid au niveau du Tandem pour la réduction de l'épaisseur des bandes.

Tableau. II. 3: Composition chimique en pourcent de l'acier A9.

C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Al (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Fe (%)
0.05 à 0,10	0.23 à 0,44	0.008 à 0.028	0.007 à 0,027	0.008 à 0,023	0.036 à 0,062	0 à 0,021	0.018	0.024 à 0,054	al.

Etant donné que le problème principal se situe au niveau de la mauvaise adhérence de la couche Fe-Zinc au substrat métallique, nous étions contraints de prélever à partir des bandes de différentes épaisseurs des échantillons laminés à froid et revêtues pour leur effectuer une série d'expériences à savoir des essais de traction sur éprouvettes normalisées, une série d'échantillons prélevés du milieu, et du bord de la bande pour effectuer des tests de rugosité.

En se référant aux travaux antérieurs, l'état de surface est l'un des paramètres les plus importants dans l'adhésion du zinc au substrat métallique. Les bandes doivent impérativement passer par un cycle de traitement thermique dont le but de recristalliser d'une part la structure déformée à froid et d'éliminer à haute température les graisses et les huiles que contiennent les surfaces. La température de préchauffage et de dégraissage thermique a eu lieu dans

différentes zones du four comprise entre 1043 et 1273°C. Ces bandes sont refroidies aux températures de recristallisation comprises entre 750 et 800°C, le refroidissement forcé a eu lieu dans différentes zones où la température diminue de 650°C jusqu'à 470°C.

Les traitements thermiques effectués se sont déroulés dans un four à atmosphère contrôlée. Les types de gaz utilisés sont de type HN_X (247 Nm^3/h) en présence d'hydrogène (12%). Les bandes se déplaçant d'une vitesse moyenne de 56 m/min sont immergées dans un bain porté à la température moyenne de 460°C dont la composition chimique est mentionnée dans le tableau.II.4.

Tableau. II.4: Composition chimique du bain de zinc (en pourcent poids).

(%) Zn	(%) Al	(%) Pb
Bal.	0.60 - 0.68	0.09 - 0.012

L'expertise scientifique menée dans cette thèse s'est accentuée sur l'étude des bandes sans et avec défauts avec prélèvement des paramètres technologiques à chaque niveau. Les facteurs métallurgiques ainsi que les paramètres technologiques sont énumérés dans le tableau.II.5.

Tableau. II.5: Facteurs métallurgiques et paramètres technologiques.

Facteurs métallurgiques	Paramètres technologiques
Composition chimique de l'acier	Rugosité de surface (Ra et Ry)
Microstructure interne de l'acier	Température de dégraissage thermique
Composition chimique du bain	Température de recuit
Microstructure des couches déposées	Type d'atmosphère dans le four de recuit
Epaisseur du dépôt	Le temps d'enfournement
Température du bain	La vitesse de défilement de la bande

II.3. La rugosité

La rugosité d'une surface explique sa sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que ses propriétés d'adhérence, de glissement ou encore de roulement…

Les paramètres d'état de surface sont obtenus au moyen d'appareils dont le plus utilisé est le rugosimétre à palpeur, ou profilométre, qui délivre, à partir de l'exploration suivant une ligne de contact [73] :

-Un enregistrement de profil ;

-Une évaluation des écarts géométriques correspondants.

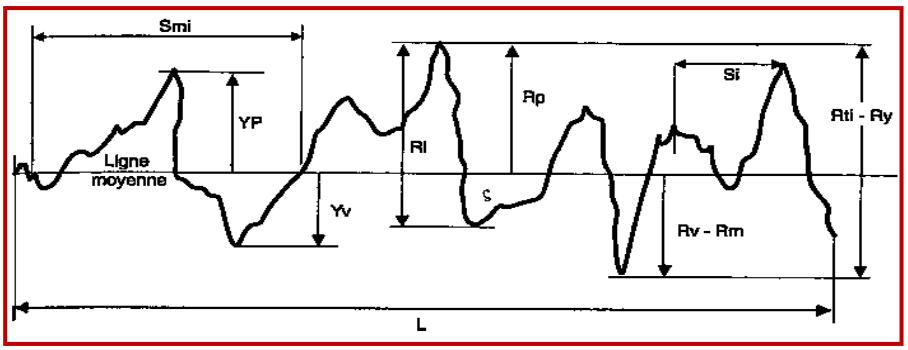

Figure. II.12: *Définition schématique de quelques paramètres de rugosité [74].*

• **L:** Longueur de base sur laquelle sont mesurés ou calcules les paramètres élémentaires.
• **Ligne moyenne :** indique la direction générale du profil.
• **R_a :** Moyenne arithmétique des écarts de profil par rapport à la ligne moyenne.
• **Y_p - Y_v :** Hauteur d'un pic - Profondeur d'un creux, par rapport a la ligne moyenne.
• **R_p - R_v (ou R_m) :** Hauteur - Profondeur maxi des pics et creux, par rapport a la ligne moyenne.
• **R_{ti} (ou R_y) :** Ecart entre le pic le plus haut et le creux le plus profond ($R_y = R_p + R_m$) sur la longueur de base.

• **R_t : R_{ti} (ou R_y):** max sur la longueur totale d'évaluation.
• **R_{tm} :** Moyenne des R_{ti} sur la longueur totale d'évaluation.
• **R_i :** Profondeur élémentaire de la rugosité = distance entre un pic et un creux (ou entre un creux et un pic) consécutifs.
• **R :** Profondeur moyenne de la rugosité = moyenne des Ri sur la longueur d'évaluation.
• **R_{max} :** Profondeur maxi de la rugosité = Ri max.
• **R_z :** Hauteur des irrégularités sur 10 points = moyenne des valeurs absolues des $5Y_p$ et $5Y_v$ les plus grands, sur 5 segments d'évaluation consécutifs.
• **S_i :** Pas de saillies locales du profil - S = moyenne des S_i sur la longueur de base.
• **S_{mi} :** Pas des irrégularités du profil = longueur de la ligne moyenne contenant un pic et un creux consécutifs.
• **S_m =** moyenne des S_{mi} sur la longueur de base.
• **SK ou RSK :** Mesure de l'asymétrie de la densité de distribution des amplitudes.
• **tp :** Rapport de la longueur portante a la longueur de base (exprimé en %).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de l'état de surface, à savoir, les paramètres R_a et R_y (Fig.II.13).

R_a : valeur de la rugosité moyenne en µm qui est une valeur moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances et du profil de rugosité de la ligne moyenne dans la partie à mesurer.

La valeur de rugosité moyenne est égale à la hauteur d'un rectangle dont la longueur est égale au segment total Lm et qui a la même surface que la surface située entre le profil de rugosité et la ligne moyenne [73].

$$R_a = \sum_{i=1}^{n} \left| Yi \right|$$

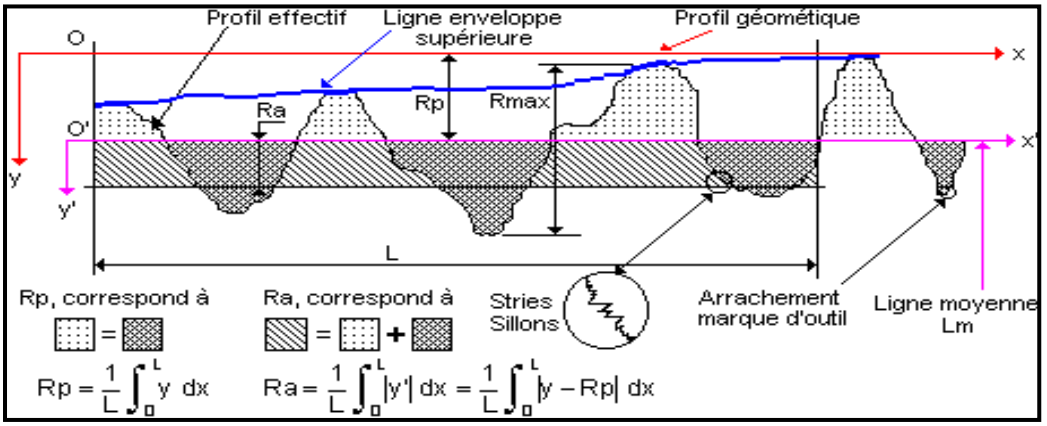

Figure. II.13: *Représentation du paramètre R_a [75].*

R_y représente la somme de la hauteur **Y_p** de la saillie la plus haute par rapport à la ligne moyenne et de la profondeur **Y_v** du creux le plus bas par rapport à la ligne moyenne.

$R_y = Y_p + Y_v$

Le rugosimètre utilisé est de type Mitutoyo Surftest SJ-301, doté d'un enregistreur permettant de donner un profil de rugosité de la surface étudiée.

La distance parcourue est de l'ordre de 1cm et la valeur moyenne représente la valeur de (04) parcours effectués sur différents endroits de l'échantillon.

Figure. II.14: *Schéma du rugosimétre (type Mitutoyo Surftest SJ-301) [74].*

II.4. Nettoyage aux ultrasons

Le nettoyage par ultrasons est mis en œuvre dans de très nombreux secteurs d'activités industrie mécanique, horlogerie, optique, industrie de la transformation et permet la décontamination de pièces, leur dégraissage, leur détartrage ou simplement leur nettoyage.

L'action des Ultrasons dans les milieux liquides repose sur le phénomène de **cavitation***:* Création, Croissance et Implosion de Bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique (Fig.II.15) [76].

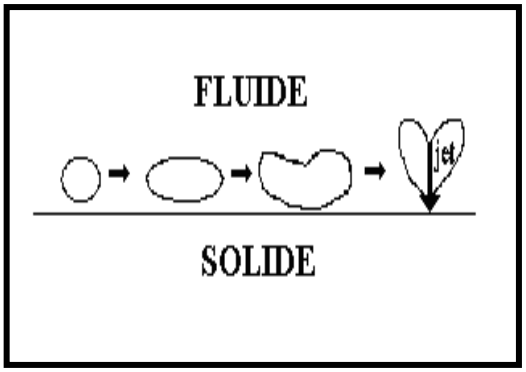

Figure. II.15: *Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide [76].*

L'énergie développée par la cavitation ultrasonore combine plusieurs effets produisant :

- Le développement de forces près de la surface à nettoyer qui induisent l'apparition de violent micro jets liquides orientés vers la surface à nettoyer, le nettoyage dans les pores et crevasses de la surface ;
- La dispersion des contaminants dans le fluide sous l'influence de mouvements turbulents provoqués par le champ ultrasonore.

Pour obtenir les résultats de nettoyage, il faut tenir compte de plusieurs paramètres :

- Les puissances et fréquences ultrasonores engendrant le phénomène de cavitation dans le liquide ;
- La température du bain ;
- La composition du bain ;
- La durée du traitement ultrasons [76].

De manière générale, l'ajout d'un détergent dans l'eau du bain est importante afin d'attaquer chimiquement les salissures et de favoriser leur enlèvement par l'implosion des bulles de cavitation.

Cependant, il faut veiller à ce que le produit n'attaque pas la pièce à nettoyer. La durée nécessaire au nettoyage dépend du bain, de sa température, du type et du degré de salissures. Elle peut varier de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes [76]. Nos échantillons ont été nettoyés dans un bain d'éthanol pendant une durée de 15 minutes.

Figure. II.16: *Bac de lavage par ultrason.*

II.5. Technique de caractérisation

Après refroidissement, l'étude porte sur la caractérisation des échantillons galvanisés (dépôts). La mise en œuvre et le contrôle des propriétés des revêtements nécessitent une bonne connaissance de la nature chimique et structurale de la surface. Les méthodes d'analyse utilisée au cours de cette thèse sont la microscopie optique, microscope électronique à balayage, le DRX, l'XPS, l'indentation interfacial, l'essai de corrosion et l'essai de pliage.

II.5.1. Analyses métallographiques

La technique opératoire de l'analyse métallographique consiste en trois opérations successives:

Au début, un polissage mécanique pour donner à une surface initiale quelconque, le polissage mécanique est réalise souvent en deux étapes : tout d'abord avec un abrasif grossier (ex. carbure de silicium), puis un abrasif fin (ex. alumine ou pâte diamantée). Apres l'étape de polissage, il est souvent nécessaire, surtout en métallographie, de réaliser une légère attaque chimique qui permet de révéler, par exemple, les différentes phases de la structure, les joints de grains et les précipités. Cette révélation de la surface peut aussi être réalisée par voie électrolytique. L'échantillon est alors placé en anode ou en cathode. Un potentiostat permet de contrôler le potentiel de l'échantillon par rapport à la solution électrolytique. Le polissage, dit débouche, s'effectue sous l'eau pour deux raisons :

L'eau entraîne les grains d'abrasifs sur les parties métalliques arrachées au métal, et évite aussi le rayer ;

L'eau évite aussi l'échauffement superficiel qui pourrait modifier la structure de l'échantillon.

On ne doit passer à un disque à grains plus fins qu'après avoir levé l'échantillon sous l'eau de façon d'évité d'entraîner les grains d'abrasifs sur l'autre papier et croiser le sens du polissage qu'entre chaque papier. Et enfin, après sciage ou tronçonnage des pièces revêtue en vue d'avoir les échantillons à analyser, durant cette opération les zones choisies des échantillons sont polies à l'aide de papiers abrasifs, les papiers utilisées sont classés par gravure de grains : 500, 1000, 1200, 2400,4000, les nombres correspondant au nombre de grains par unité de surface (cm). Les faces polies doivent être nettoyées soigneusement à l'aide de l'alcool puis séchée pour faciliter l'attaque. Le réactif d'attaque utilisé est nital qui est composé de 3% acide nitrique et 96% alcool éthylique.

Les échantillons sont abondamment lavés, puis parfaitement séché pour être photographié à l'aide d'un microscope (optique).

II.5.2. Microscope optique

Un microscope métallographique optique universel de type LEICA permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 5X à 100X. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un téléviseur ou micro-ordinateur.

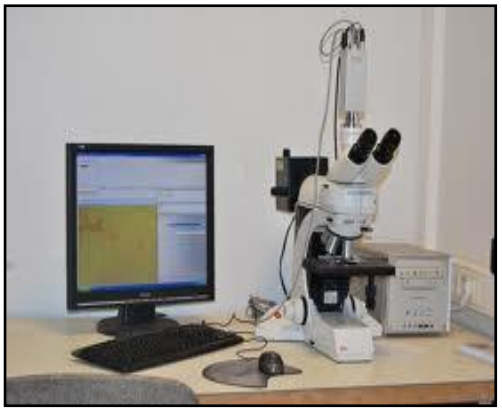

Figure. II.17: *Microscope métallographique optique universel.*

L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

II.5.3. Microscopie électronique à balayage

Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis : Les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et les rayons X.

Chacun de ces rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante. Les électrons secondaires ont des énergies faibles, ils seront donc porteurs d'informations concernant les couches superficielles, les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée, ils proviennent de zones relativement profondes sur laquelle ils peuvent fournir des informations.

Le microscope est équipé aussi d'un détecteur EDS, on peut former une image à l'aide du rayonnement X caractéristique d'un des éléments de l'échantillon (Fig.II.18).

Les échantillons découpés des éprouvettes de pull off test ont étés placés directement dans le porte échantillon, tandis que les autres échantillons ont étés enrobés puis induits avec une peinture d'argent pour une bonne conduction des électrons à travers toute la surface.

Figure. II.18: *Microscope électronique à balayage* de type Carl Zeiss (Université de Siegen, Germany).

Type de MEB : Marque Carl Zeiss

Nous avons travaillé avec les deux modes d'image SEI et BEI, mais essentiellement avec le mode BEI.

- ✓ SEI : Secondary-electron image; image en électrons secondaires.
- ✓ BEI : Backscattered-electron image ; image en électrons rétrodiffusés.

L'analyse est faite par l'analyseur EDS (dispersion d'energie) de marque EDAX.

II.5.4. Identification des phases formees par DRX

Pour mieux élucider la formation des phases constituantes les couches galvanisées depuis l'extrême surface jusqu'au substrat, nous avons utilisé comme moyen d'investigation la diffraction des rayons X à angles d'incidence rasante variables. Les angles utilisés sont de 0.001° et 1°. La diffraction rasante des rayons X a été utilisée comme application à l'étude des surfaces, sous couches et interfaces pour étudier les couches en extrême surface et les sous couches à structure différente. La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre de l'Université de Bejaia présentant les caractéristiques suivantes :

- Diffractometer system XPERT-PRO;
- Type Omega;
- Anticathode (source de rayons X) utilisée est en cuivre Cu Kα (λ = 0,154 nm);
- Voltage du Générateur : 40 KV;
- Courant du tube : 30 mV;
- Balayage : 20 à 120°;
- Pas : 0,016.

Les autres conditions de diffraction sont données par le tableau II.6 L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM (PDF, ICCD).

Tableau. II. 6 : Conditions de diffraction des rayons X.

Kα1 (Å)	1.540
Kα2 (Å)	1.544
Kα2/Kα1 intensity ratio	0.5
Monochromator used	NO
Generator voltage (kV)	45
X-ray tube name	PW3373/00 Cu LFF DK157668
Current (mA)	30
Scan range (°)	1.50 à 100
Scan step size	0.0167113

II.5.5. Analyse par XPS

L'analyse de la surface est faite à SGS Institute Fresenius GmbH à Dresden (Allemagne) par XPS PHI Quantum 2000 (Fig.II.19). Les conditions de l'analyse (XPS) réalisée sont:

- ✓ Ep = 15 keV
- ✓ D = 100 µm
- ✓ P = 25 W
- ✓ E = 117.4 eV, radiation Al-Ka (monochromatic).

Figure. II.19: *XPS PHI Quantum 2000(SGS Institute Fresenius GmbH à Dresden).*

La spectrométrie photo électronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoélectron spectrometry : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique qui était anciennement nommée ESCA (électron spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique).

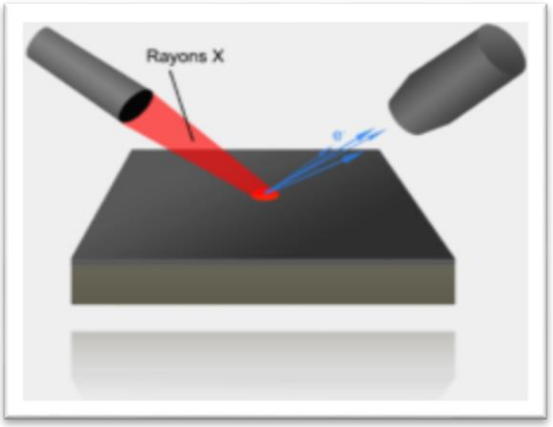

Figure. II.20: *Principe de la spectrométrie photo électronique par rayons X.*

Principe :

Comme montré sur la figure.II.20, l'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique

(Interaction rayonnement-matière). L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot \nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h \cdot v - E_c$$

- ✓ EL=Énergie de liaison [J]
- ✓ E_c=Énergie cinétique électronique [J]
- ✓ h = Constante de Planck [J s] *(~6,626 0 755×10^{-34})*
- ✓ v = Fréquence de radiation [s^{-1}]

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

II.5.6. Essais mécaniques

II.5.6.1. Indentation interfatiale

Essai d'indentation interfaciale est l'une des méthodes utilisées pour évaluer l'adhérence entre un revêtement et son substrat.

Ce test est effectué dans la section transversale, directement à l'interface entre le substrat et le revêtement.

Un schéma de ce test est présenté dans (Fig.II.21) lorsque la charge est appliquée à l'aide d'un pénétrateur Vickers.

Le test consiste en une série de copies avec des valeurs croissantes de la charge afin de produire des fissures sur les bords de la pyramide située le long de l'interface.

La moitié de la diagonale de l'impression et de la longueur de la fissure est alors mesurée par microscopie optique pour chaque niveau de charge.

D'après Choulier et Démarécaux [77], les fissures générées ont une forme semi-circulaire et sont localisés à l'interface. La somme de l'impression est la moitié diagonale et la longueur de la fissure est alors censé être la fissure de rayon a. Les données extraites de ce test sont alors les rayons de fissure en fonction de la charge appliquée.

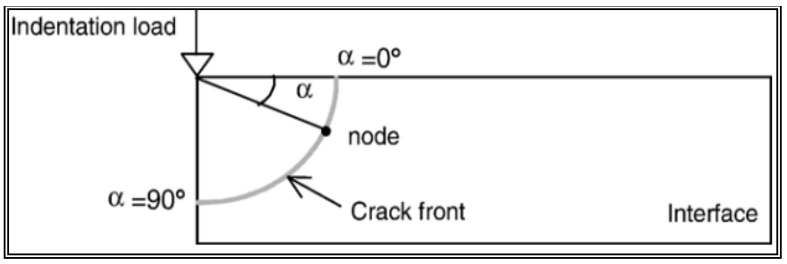

Figure. II.21: Position sur le front de fissure.

Le test d'indentation interfaciale consiste à mesurer la longueur des fissures générées à l'interface revêtement / substrat comme une conséquence de Vickers ou Knoop échancrures. Plusieurs procédés ont été rapportés dans la littérature pour évaluer l'adhérence interfaciale à partir d'expériences d'indentation interfaciale [77].

Lesage a proposé une ténacité interfaciale apparente $\mathbf{K_{ca}}$ pour caractériser l'adhérence. Richard a étudié les effets des contraintes résiduelles sur l'adhérence à l'aide d'une ténacité $\mathbf{K_{int}}$ interfaciale [77]. Néanmoins, le mécanisme de la fissure d'ouverture et les effets du mode fracture mixité n'a pas été étudié dans ces modèles.

Le test d'indentation interfaciale permet de déterminer la ténacité à la rupture d'indentation des revêtements Fe-Zn. Pendant l'essai, une empreinte Vickers (Fig. II.22) est réalisée sur la section transversale de l'échantillon. Afin de déterminer le pénétrateur de microdureté Vickers Shimadzu HMV-2000 avec des charges de 0,25, 0,5, 1,00, 2,00, 5,00, 10,00 et 20N ont été utilisés. Parmi les modèles existants et permettant de calculer la ténacité à la rupture (K_{Ic}) du revêtement Fe-Zn sur le substrat, nous avons choisi le modèle de fissure de palmqvist traditionnel correspondant [78].

$$kc = 0{,}0319\ \frac{P}{a\ l^{1/2}}$$

Où P (charge appliquée), c = l + a, l (longueur de fissure générée sur les bords des marques d'indentation à la charge maximale appliquée), demi-diagonale de la marque d'indentation [78].

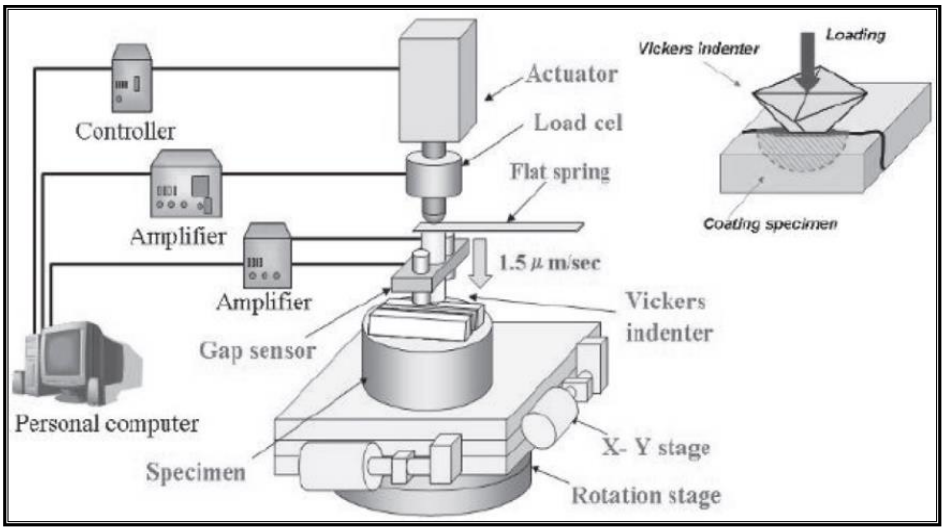

Figure. II.22: *Présentation du test d'indentation interfaciale.*

Figure. II.23: *Pénétrateur à microdureté Vickers* Shimadzu HMV-2000.

II.5.6.2. Essai de traction

Parmi tous les essais mécaniques. L'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction.

Son exécution est facile et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes de pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans la recherche, on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques.
Cet essai a comme objectif :

- De mesurer des courbes de traction sur des alliages d'aluminium, de cuivre et des aciers, d'interpréter les résultats obtenus (déterminer la limite élastique, l'allongement à rupture… etc);
- D'estimer la précision de mesure.

1) Diagramme de traction :

Les valeurs mesurées directement lors d'un essai de traction sont la force F et allongement ΔL, plutôt que les contraintes et la déformation. La contrainte a, rapportée dans un diagramme de traction est la force divisée par la section initiale S_0 de l'éprouvette (contrainte nominale).

$$\sigma = \frac{F}{S0}$$

De même, la deformation ε se réfère à la longueur initiale L_0 de la partie délimitée par l'extensomètre (déformation nominale).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L0}$$

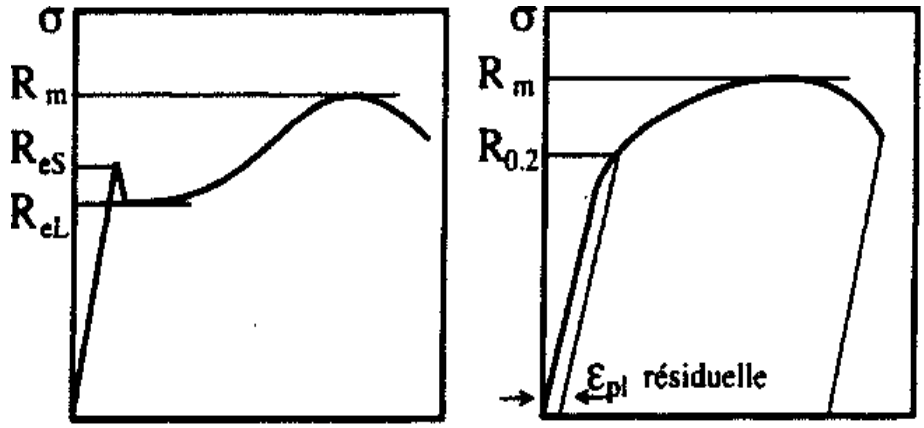

Figure. II.24: *Schéma représentant deux types différents de courbes de traction.*

2) Déroulement de l'essai :

L'essai est pratiqué sur une machine de traction **(ZWICK/ROELL Z050)** (Fig.II.25), une fois l'éprouvette est placé, nous appliquons une légère précharge afin d'être sûr que l'on n'a pas de jeu. Puis, nous effectuons un déplacement de la travée qui a pour effet d'étirer l'éprouvette jusqu'à sa rupture.

Nous avons utilisés dans cet essai deux types d'éprouvettes galvanisés et non galvanisés d'épaisseurs 0,35 mm, 0,8 mm, 2 mm et d'une longueur de 25 cm (F5 mm) et les résultats sont représentés sous forme d'une courbe de traction.

Les valeurs obtenues de cet essai sont décrit comme suit :

- E : Module de young;
- Re : Limite d'élasticité (MPa);
- Rm : Résistance à la traction (MPa);
- A % : Allongement à la rupture.

Figure.II.25: *Machine de traction ZWICK/ROELL Z050.*

II. 5.6.3. Essai de pliage

II.5.6.3.1. Principe de l'essai de pliage

L'essai de pliage consiste à soumettre une éprouvette rectiligne de section pleine, polygonale à une déformation plastique par pliage. L'éprouvette est pliée jusqu'à l'obtention d'un angle spécifique.

L'essai de pliage est régit par la norme NF EN 910 : 1996

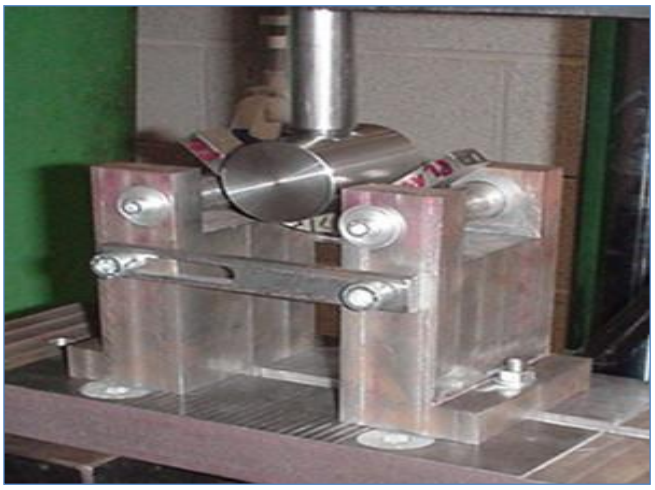

Figure. II.26: *Machine de pliage.*

II.5.6.3.2. Différents essais de pliage:

1) Essai de pliage transversal endroit :

Lors du pliage transversal endroit, le poinçon est mis en contact directement avec la racine du cordon, alors que l'allongement maximal est observé sur la finition du cordon.

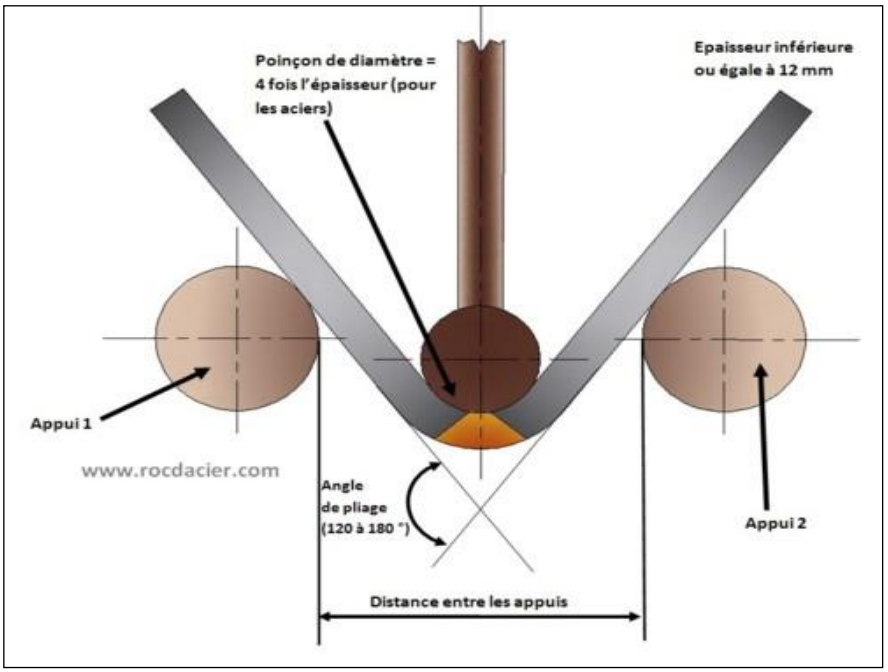

Figure. II. 27: *Essai de pliage endroit.*

2) Essai de pliage transversal envers :

Le poinçon sera en contact avec la finition du cordon, et l'allongement maxi sera sur la racine du cordon.

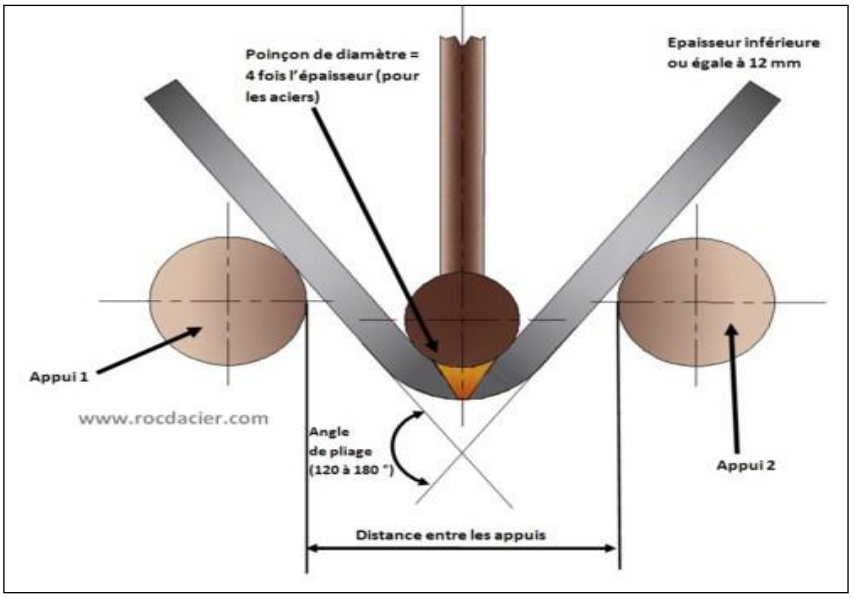

Figure. II.28: *Essai de pliage envers.*

3) Essai de pliage transversal de coté :

Lors du pliage envers, l'objectif essential de ce type d'essais est de tester la section de la soudure à la tenue pendant de l'allongement.

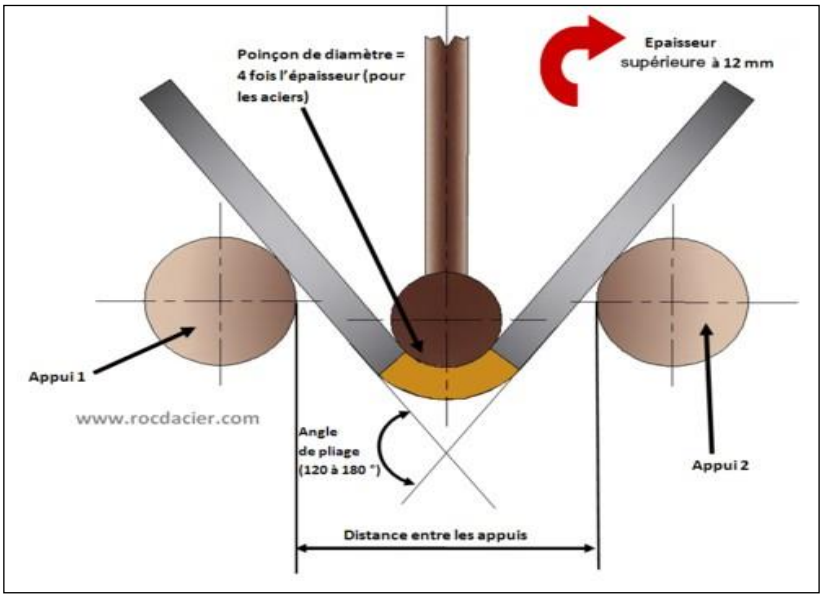

Figure. II.29: *Essai de pliage de coté.*

4) Essai de pliage longitudinal :

Dans le cas du pliage longitudinal, l'éprouvette est prélevée parallèlement au cordon de soudure.

II.5.6.3.3. Précautions pour la préparation des éprouvettes:

- Découpe mécanique ou thermique autorisée;
- Modifications des propriétés interdite (effet de trempe par découpe thermique, allongement important pour du cisaillage, par exemple);
- Cisaillage interdit pour les épaisseurs supérieures à 6mm;
- Bords de l'éprouvette arondis (r =0,2x épaisseurs, avec un maxi de 3mm);
- Etat de surface sans entailles ou rayures.

II.5.6.3.4. Dimensions normalisées selon EN 910

1) Longueurs :

La longueur Lt des éprouvettes doit être Lt = l + 2R, avec :

- Lt : longueur totale de l'éprouvette
- l : distance entre les rouleaux
- R : rayon des rouleaux

2) Largeurs :

a) Essais de pliage transversal endroit ou envers :

1) Pour les tôles en acier, la largeur « b » de l'éprouvette ne doit pas être inférieure à 1,5 fois « a », avec un minimum de 20 mm (avec « a » épaisseur de l'éprouvette).

2) Pour les tubes, la largeur b de l'éprouvette doit être au moins égale à :

- Pour les tubes de diamètre 50mm : t + 0,1 D (avec un minimum de 8 mm);
- Pour les tubes de diamètre > 50 mm ; t + 0,05 D (avec un minimum de 8 mm et un maximum de 40 mm).

NOTE : Pour un diamètre extérieur D supérieur à 25 fois l'épaisseur du tube, l'éprouvette peut être prélevé selon les modalités prévues pour les tôles planes.

b) Essais de pliage transversal de côté :

La largeur b de l'éprouvette doit être, en général, égale à l'épaisseur de paroi du matériau de base à proximité de l'assemblage soudé.

c) Essais de pliage longitudinal :

La largeur b de l'éprouvette doit être :

b = Ls + 2 b1 (voir tableau 2 de la norme EN 910 ci-après) [79].

II.5.6.3.5. Résultats de l'essai

Après l'essai les surfaces en compression et celles en extension sont examinées. Sauf spécification contraire, les défauts de moins de 3 mm de long sur les arêtes des éprouvettes ne doivent pas être considérés comme des causes d'échec de l'essai.

Figure. II.30:*Machine de pliage de l'URASM Arcelor mittal Annaba.*

Type de machine Zwick 1476 100KN, avec un mandrin de pliage égal à 10 mm.

II.5.7. Mesures électrochimiques

La galvanisation à chaud offre une protection anticorrosion durable et très efficace aux éléments de construction en acier exposés aux conditions atmosphériques. Dans de nombreux cas d'application, la durée de protection de la couche de zinc coïncide avec la durée de service de l'ouvrage. Les revêtements de zinc sont des protections de surface sans ou pratiquement sans entretien. Sur le plan des coûts de mesures de protection anticorrosion sur la durée de vie des structures, maintenance et entretien compris, la galvanisation à chaud est de loin la méthode de protection anticorrosion la plus rentable pour des structures en acier.

La galvanisation à chaud est un procédé de revêtement anticorrosion traditionnel. Le revêtement 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.
- ***Electrochimique*** : 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.

L'objectif principal des essais électrochimiques préconisés dans notre étude est de vérifier le comportement au corrosion de ces couches galvanisées présentant dans certains cas un mauvais état de surface ou elles peuvent éventuellement caractérisées par une faible ou très mauvaise adhérence ou bien une bonne adhérence et les comparer par rapport aux couches non revêtues.

Nous avons utilisés deux types d'appareils :

- *EGG* model 273
- GAMRY INTERFACE 1000

Les essais ont été réalisés dans un seul milieu : **NaCl 3,5%**

Le but de l'essai électrochimique consiste à tracer les courbes potentio-dynamiques ***E = f (logI)***, des deux types d'acier de nuance (A9), Acier non galvanisé et acier galvanisé pour comparer la vitesse de corrosion.

II.5.7.1. Premier essai :(EGG model 273)

A) Conditions expérimentales :

- Température : T = 25°C
- Densité : 7,8 g/ml
- Un potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence entre : ($E_{initial}$ = - 1,3 v et E_{final} = +1,6 v)
- Vitesse de balayage : V = 5 Mv / s
- Surface de l'échantillon = 1cm^2

Les manipulations de la corrosion sont effectuées sur 03 épaisseurs différentes :

- 0,35 mm,
- 0,8 mm,
- 2 mm brutes et galvanisé

B) Caractérisation électrochimique :

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potensiostat type ***EGG*** model 273 piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel de corrosion M 352.

Le schéma de mesure de corrosion ***EGG*** permet de réaliser plusieurs techniques d'essais pour la mesure de courant de corrosion et la vitesse de corrosion:

- Potentiodynamique : exploration du domaine anodique, essai spécifique aux matériaux passivable;
- Potentiel de corrosion en fonction du temps;
- Tafel : détermination du courant de corrosion (A/cm^2) et par conséquence la vitesse de corrosion (mm/an);
- Polarisation linéaire : détermination de la résistance de polarisation R_p (ohm/cm^2);
- Poteniostatique : imposer un courant et suivre l'évolution du potentiel;
- Galvanostatique : imposer un courant et suivre l'évolution du potentiel, essai représentatif en protection cathodique;
- Polarisation cyclique : faire des balayages en aller et retour pour exploiter et expliquer les différents phénomènes qui se cathodique.

C) Mode d'opération :

La caractéristique électrochimique a pour but de tracer les courbes de polarisations potentiodynamiques et l'exploration de domaine anodique.

Les échantillons préparés sous forme de pastille. La surface exposée des échantillons de la tôle galvanisée et non galvanisée de nuance **(A9)** est 1,00 cm^2 d'épaisseurs : 0,35mm, 0,8mm, 2mm.

Les échantillons sont placé dans un porte échantillon qui constitue l'électrode de travail

est mis dans une cellule contenant l'électrolyte, óu sont introduites également deux autres électrodes, une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode de platine, de telle sorte que les trois électrodes soient alignées et proches l'une de l'autre.

D) Potensiostat :

L'essai électrochimique a été réalisé grâce à un potensiostat, en mode dynamique. La tension a été balayée sur potentiel d'abondons (E) pour (-1,3V $E_{initial}$) et (+ 1,6V E_{final}), à la vitesse de 5 mV et à la température ambiante.

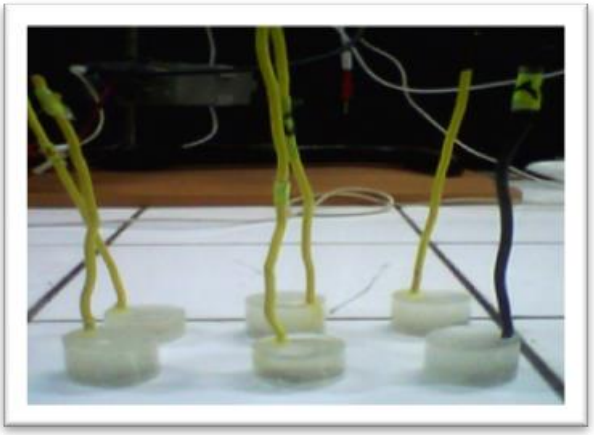

Figure. II.31: *Echantillons enrobés.*

La cellule employée est une cellule à 3 électrodes. L'électrode de travail fixée sur une tige en acier inoxydable, est polarisée par un générateur de tension continue, le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel, saturée en KCL le courant est mesuré entre l'électrode de travail et deux électrodes auxiliaires en graphite, le potentiel et la vitesse de corrosion ont été déterminés à partir de la courbe de polarisation globale potentiel-intensité et ont été effectuées après chaque essai. La cellule électrochimique est constituée de l'électrode de travail (échantillon), l'électrode auxiliaire (contre électrode), et une électrode de référence (Fig. II.32).

Figure. II.32: *Représentation schématique de la cellule électrochimique et l'installation pour essai électrochimique (EGG).*

II.5.7.2. GAMERY INTERFACE 1000

A) Conditions expérimentales :

- Température : T = 25°C
- Densité : 7,8 g/ml
- Vitesse de balayage : V = 5 Mv / s
- Surface de l'échantillon = 1 cm^2

B) Appareillage :

Pour réaliser les essais nous avons besoin du :

- Potentiostat/galvanostat model/ZRA REFRENCE 1000 GAMRY qui est représenté sur la (Fig.II.33).
- Un logiciel (Gamry Instrument Framework) commandé par un ordinateur.

La cellule électrochimique de capacité 200 ml à trois électrodes :

- Une électrode de travail (matériaux à étudier).
- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) permet de mesurer la tension de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (contre électrode) en graphite permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamique).

C) Mode d'opération :

Pour tracer les courbes de polarisations potentiodynamiques, nous avons utilisé les mêmes échantillons précédents.

D) Etapes de travail:

Les étapes à suivre pour la réalisation des essais électrochimiques avec le potentiostat/galvanostat model/ ZRA Référence 1000 (GAMRY).

1- Allumer le potentiostat GAMRY Ref1000, puis nous relions les électrodes à la cellule électrochimique en branchant :

- Les deux câbles vert et bleu à l'électrode de travail.
- Le câble rouge à l'électrode auxiliaire.
- Le câble blanc à l'électrode de référence.

2- Le logiciel (Gamry Instrument Framework) a été utilisé pour lancer la méthode électrochimique désiré (courbe de polarisation, Tafel, Impédance électrochimique, Galvanostatic…etc.).

3- Les résultats ont été enregistrés automatiquement dans le fichier (My Gamry Data).

4- Nous avons utilisé le logiciel (Echem Analyst) pour lire les données et ouvrir les courbes tracées par Gamry ref1000.

Figure. II.33: *Appareil GAMERY INTERFACE 1000.*

Chapitre III
RESULTAT EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

III.1. Micrographies des echantillons de differentes epaisseurs

III.1.1. Etat non revetu

Des échantillons de 0,35 mm, 0,8 mm et 2 mm d'épaisseurs (Fig.III.1) ont été découpé de tôles galvanisées et non galvanisées. Le tableau III.1 de l'acier A9 montre la composition chimique moyenne déterminée par spectrométrie à fluorescence X. L'observation des microstructures a été faite sur des échantillons préalablement polis mécaniquement et attaqués chimiquement (Réactif chimique d'attaque Nital à 3%). Le microscope métallographique utilisé est de type LEICA d'une caméra et un traitement d'images. L'état non revêtu correspond aux échantillons laminés à froid. Toutes les tôles épaisses provenant du laminoir à chaud ont subi un laminage à froid au Tandem. Le laminage à froid réalisé à des grands taux de déformation plastique a induit un fort écrouissage.

L'observation métallographique des trois épaisseurs avant le traitement montre une structure à dominance ferritique et une fraction non négligeable du constituant perlitique (Fig.III.2.(a, b, c)). Les constatations qu'on peut tirer à partir des résultats expérimentaux et que le matériau après laminage à chaud présente une structure fortement écrouie formée de grains allongés de ferrite et une quantité très faible de perlite. Cette structure correspond parfaitement à la composition chimique du matériau mentionné dans le tableau.III.1. La micrographie de la figure.III.2.(c) correspondant à l'échantillon d'épaisseur 2 mm montre les grains de ferrite et de perlite allongés suivant la direction du laminage. Nous tenons à signaler, que les micrographies des échantillons de différentes épaisseurs ont la même forme de grains.

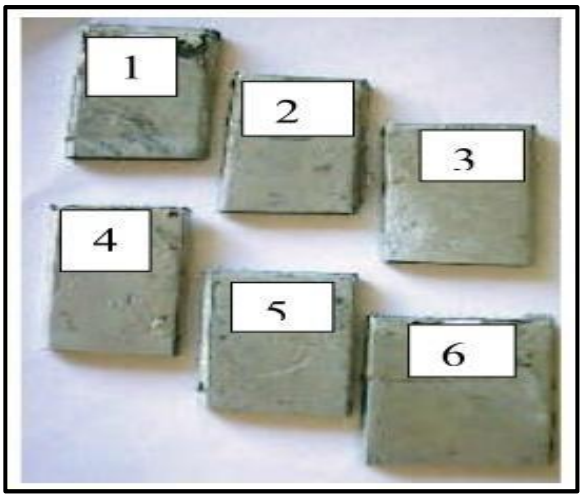

Figure. III.1: *Forme des échantillons galvanisés de différentes épaisseurs.*

Tableau. III.1: Composition chimique moyenne en pourcent poids de l'acier A9.

Acier (NormAFNOR)	C(%)	Mn(%)	Si(%)	S(%)	P(%)	A1(%)
A9	0,06	0,45	0,04	0,02	0,02	0,05

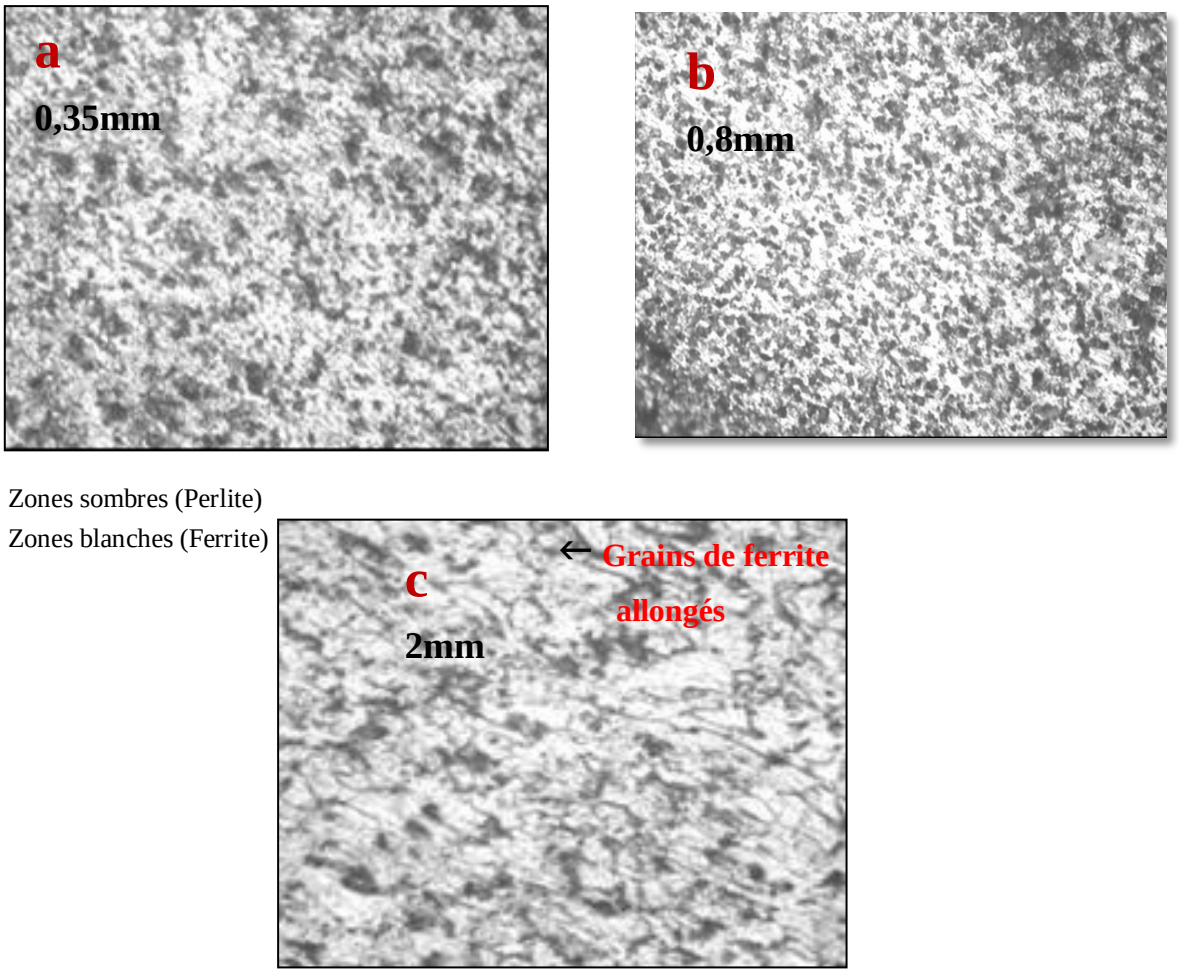

Figure. III.2.(a, b, c): *Micrographies optiques des échantillons en acier A9 ayant subi un laminage à froid, attaqué au nital à 3% (X600).*

III.1.2. Etat revetu

La figure.III.3.(a, b, c) montrent les micrographies des échantillons galvanisés d'épaisseurs 0,8- 0,35 et 2 mm. En générale, le recuit de recristallisation appliqué aux bandes a entrainé une recristallisation non complète des grains, óu on enregistre une petite fraction des grains de ferrite et de perlite non recristallisés, ceci est dû probablement à l'insuffisance du temps de recuit.

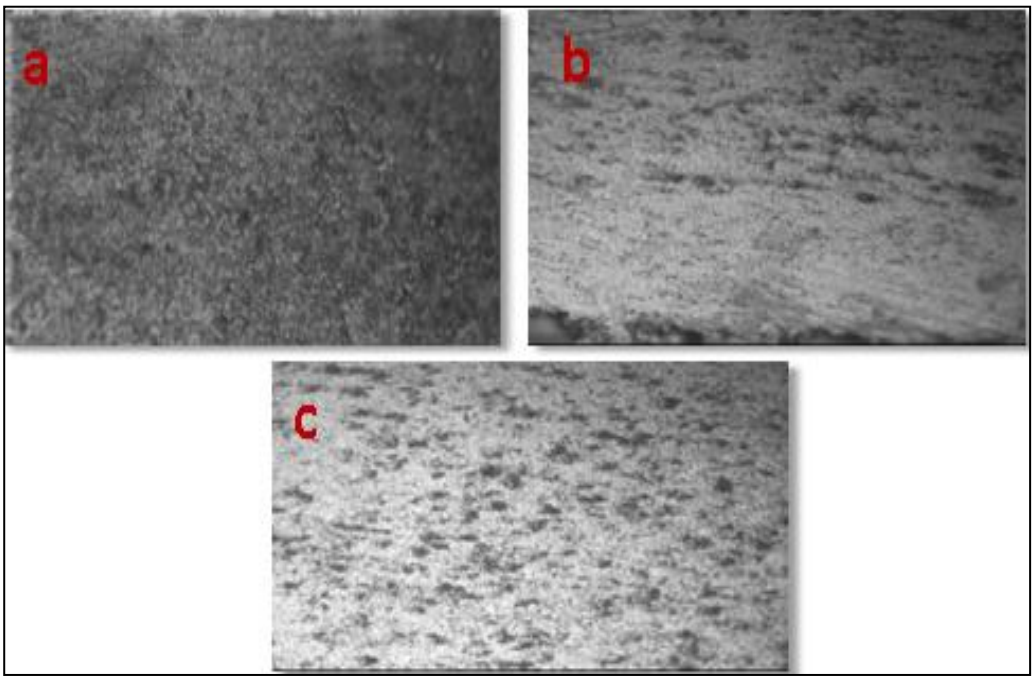

Figure. III.3.(a, b, c): *Micrographies optiques de la matrice des échantillons galvanisés de l'acier A9. (Attaque au nital à 3%).*
a) Épaisseur 0,8mm, b) Épaisseur 0,35mm, c) Épaisseur 2mm.

III.1.3. Aspect macrographique des surfaces galvanisées

Les observations macrographiques effectuées sur les surfaces des échantillons ayant subi la galvanisation montrent un fleurage régulier dans la taille des cristaux varie d'un revêtement à un autre.

Ce fleurage (apparition des cristaux de zinc) est constaté dans tous les échantillons de différentes épaisseurs (Fig.III.4.(a, b, c)).

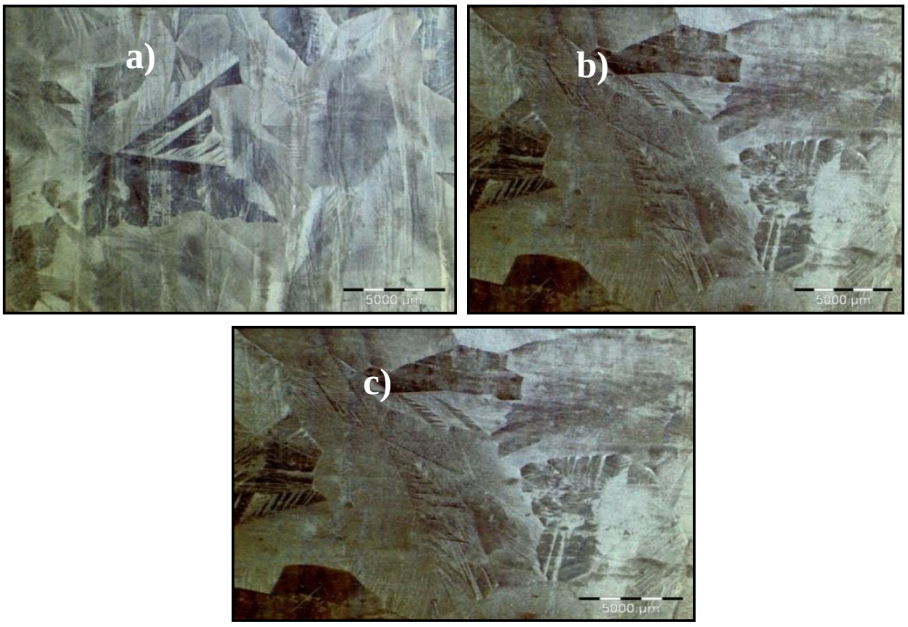

Figure. III.4.(a, b, c): *Macrographies des surfaces des échantillons galvanisés.*
a) Mince, b) Moyen, c) Épais

III.1.4. Influence de l'etat de surface sur l'adherence des couches

L'état de surface joue un rôle très important dans l'adhérence des couches galvanisées au substrat métallique. La meilleure adhérence des couches Fer-Zinc au substrat métallique est assurée si la rugosité est importante. Ainsi, il a été constaté que la rugosité a été fortement affectée suite à l'interaction entre la bande et les cylindres de laminage à froid. Les valeurs de rugosité enregistrées sur les faces supérieures et inférieures sont de l'ordre de 0.22 à 0.40 µm. Cette hétérogénéité peut agir sur la qualité de revêtement. L'état de rugosité final de la tôle revêtue est assuré par le skin-pass qui imprime à la tôle sa rugosité définitive et éventuellement la correction de sa planéité.

En analysant les résultats des états de surface, nous constatons, que la rugosité de surface (Ra) des échantillons de différentes épaisseurs avant qu'ils soient revêtus en zinc est très hétérogène, à titre d'exemple pour l'épaisseur de 0.35 mm, la rugosité Ra de l'échantillon non revêtu varie de 0.18 µm jusqu'à 0.81 µm, et la moyenne est de 0.42 µm, tandis que pour les échantillons revêtus, la rugosité varie dans l'intervalle 0.12 - 0.38 µm, et la moyenne est de 0.27 µm. Les échantillons revêtus présentent un meilleur état de surface par rapport aux échantillons avant la galvanisation

Les tableaux.III.2.(a, b, c) montrent les valeurs de rugosité Ra et Ry mesurées sur des échantillons de différentes épaisseurs suivant le sens de laminage et transversale.

Le tableau.III.2 a résumé les résultats de la rugosité moyenne Ra et Ry des échantillons après le laminage à froid et après le revêtement par galvanisation. Nous avons remarqué que pour les échantillons minces et épais, la moyenne de la rugosité Ra et Ry après revêtement augmente. Conformément aux travaux antérieurs évoquant l'effet de la rugosité sur le comportement électrochimique des couches galvanisées Fe-Zinc, l'augmentation de la rugosité dans un dépôt favorise l'accumulation des produits de corrosion et altèrent les propriétés de corrosion. Il a été aussi vérifié que la présence d'aspérités en surface des métaux augmente la surface réelle de contact avec l'électrolyte. En conclusion l'augmentation de la rugosité induit une augmentation systématique de la vitesse de corrosion.

Une surface rugueuse (dépôts de produits corrosifs plus favorisés) possède une plus grande susceptibilité à la corrosion par piqûres qu'une surface polie. C'est l'exemple du fer en solution chlorurée, la formation des produits de corrosion favorise, par acidification locale, la propagation de la piqure jusqu'à la perforation finale. Nous donnons un exemple de profil de rugosité effectués sur des échantillons avant et après galvanisation (Fig.III.5.(a, b)).

Tableau. III.2.(a, b, c): Les résultats des essais de rugosité des échantillons d'épaisseurs 0.35 mm, 0.80 mm, 2 mm avant et après galvanisation.

Mince (0.35mm) a)		1	2	3	4	5	6	7	8	Moy (µm)
État non revêtu	Ra	0,31	0,36	0,63	0,25	0,25	0,28	0,67	0,81	0,44
	Ry	2,87	1,99	4,86	1,83	2,08	1,68	4,17	4,31	2,97
État galvanisé	Ra	0,73	0,72	0,83	0,68	0,55	0,83	0,56	0,64	0,69
	Ry	3,73	3,75	5,43	3,86	3,38	5,66	3,48	3,85	4,14

Moyen (0,8mm) b)		1	2	3	4	5	6	7	8	Moy (µm)
État non revêtu	Ra	0,19	0,58	0,18	0,19	0,19	0,36	0,32	0,36	0,29
	Ry	1,71	3,91	1,61	1,67	1,74	2,64	3,09	2,50	2,35
État galvanisé	Ra	0,59	0,69	0,45	0,55	0,50	0,55	0,46	0,35	0,51
	Ry	3,56	3,71	2,69	3,35	3,21	3,30	3,44	2,12	3,17

Epais (2mm) c)		1	2	3	4	5	6	7	8	Moy (µm)
État non revêtu	Ra	0,73	0,28	0,18	0,39	0,26	0,34	0,80	0,81	0,42
	Ry	2,46	2,38	1,64	2,63	2,50	2,78	4,78	5,43	3,07
État galvanisé	Ra	0,25	0,32	0,38	0,35	0,28	0,32	0,16	0,12	0,27
	Ry	1,78	1,94	2,04	2,06	1,85	2,40	1,02	0,88	1,74

Tableau. III.3: Moyenne des résultats des états de surfaces Ra et Ry avant et après galvanisation pour différentes épaisseurs.

Epaisseur	2 mm		0,35 mm		0,8 mm	
Etat	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Ra (µm)	0,44	0,69	0,42	0,27	0,29	0,51
Ry (µm)	2,97	4,14	3,07	1,74	2,35	3,17

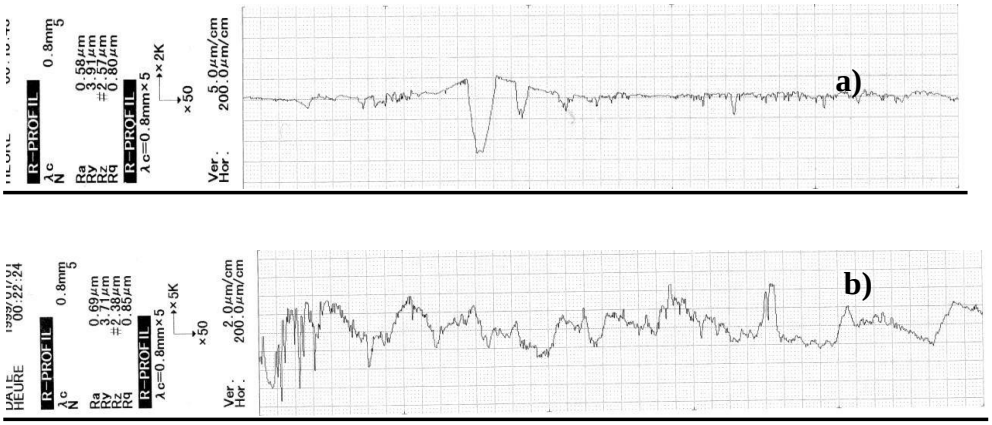

Figure. III.5.(a, b): *Profil de rugosité des échantillons d'épaisseur 0,80 mm*
a) avant et b) après galvanisation.

III.1.5. Interfaces et microstructures des couches galvanisees

L'étude micrographique des coupes transversales polies mécaniquement et attaquées chimiquement au nital à 3% des échantillons galvanisés de différentes épaisseurs montrent clairement les interfaces, les couches galvanisées et le substrat (Fig.III.6.(a, b, c)).

Les caractéristiques importantes du dépôt qui déterminent les propriétés mécaniques et électrochimiques finales sont extrêmement importantes. L'épaisseur de ces couches varient de 5 à 15 µm, à titre d'exemple pour la bande d'épaisseur 2 mm, l'épaisseur du revêtement est de 15 µm. Cette différence d'épaisseur est expliquée par la différence dans le temps d'immersion, la vitesse de défilement des bandes, la température et la composition chimique du bain, et bien évidemment par les exigences techniques demandées par la bande.

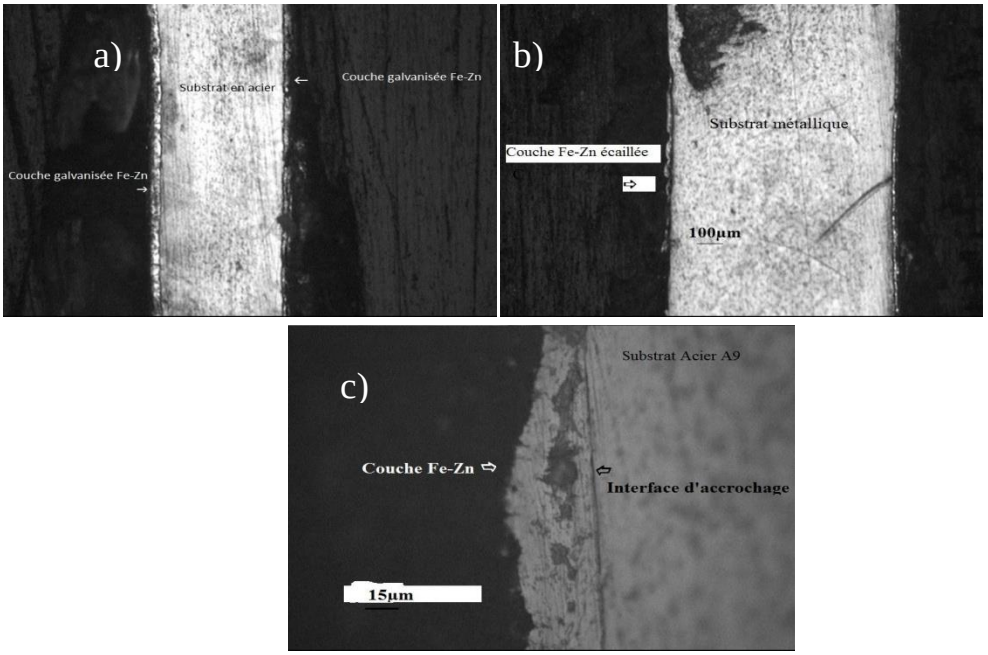

Figure. III.6.(a, b, c): *Micrographies montrant les coupes transversales des échantillons galvanisées.*
a) *tôles minces,* ***b)*** *tôles moyennes,* ***c)*** *tôles épaisses*

Il a été remarqué que suite à l'observation par microscopie optique des coupes transversales des échantillons galvanisées polis mécaniquement et sans attaque chimique, le polissage mécanique appliqué très légèrement a provoqué un écaillage constaté sur les couches galvanisées (Fig. III.6.(b,c)). Ce défaut apparait presque pour toutes les épaisseurs, mise à part pour les couches Fe-Zn minces qui présentent une bonne adhérence.

III.1.6. Effet de l'oxydation et la decarburation des toles lors du recuit de recristallisation et leurs influence sur l'adherence

En constatant l'aspect des surfaces des tôles après galvanisation, nous pouvons dire qu'une ferritisation a eu lieu lors du recuit de recristallisation réalisé dans une atmosphère oxydante et décarburante, malgré la présence du gaz NH_X (Fig.III.7.a). Ceci est confirmé par des essais de microdureté qui ont été réalisés sur coupe transversale de l'échantillon à 0,8 mm approximité de la surface et au cœur et qui ont donné respectivement $160HV_{0,05}$ et 250 $HV_{\mathbf{0,05}}$ voir Figure. III.7.

La valeur qui est de 160 HV correspond à la dureté de la phase de ferrite, et la valeur de 250 HV correspond parfaitement au constituant perlitique qui à une mauvaise adhérence aux couches galvanisées. Nous tenons à signaler que la concentration élevée en carbone dans l'acier ne contribue par à améliorer l'adhérence des couches Fer-Zinc. Pour cette raison la galvanisation s'applique mieux pour les aciers à bas carbone.

La ferritisation comme le montre la figure est très hétérogène, elle touche certaines parties latérales et d'autres non ferritisées cela veut dire non oxydées et décarburées qui montre la présence du constituant perlitique (zones sombres) et de la phase alpha (zones claires) provoquée par l'oxydation et la décarburation des surfaces améliore nettement l'adhérence des couches Fer-Zinc au substrat de l'acier et principalement pour les tôles minces et moyennes.

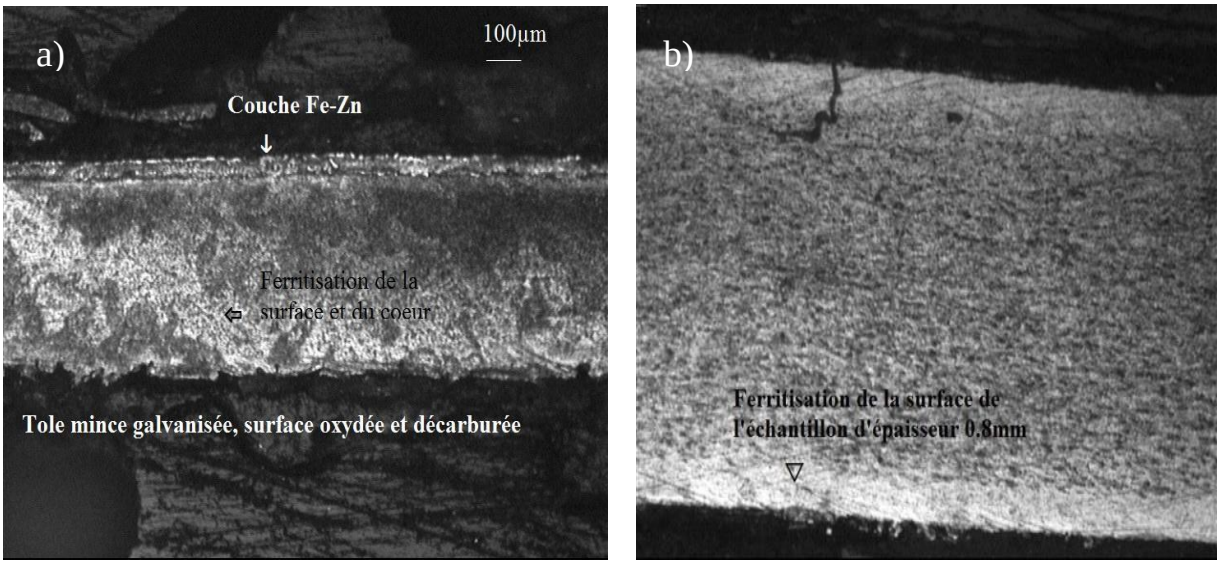

Figure. III. 7.(a, b): *Micrographies optiques montrant la ferritisation des surfaces des échantillons galvanisés de l'acier A9.*

III.2. Analyse par microscopie electronique a balyage et par edx des surfaces galvanisees

La présence des couches d'oxydes formées lors des traitements de recuit utilisés dans le but de recristalliser complètement les grains écrouis et pour volatiliser les graisses et autres dépôts résiduels émanant du processus de décapage et du laminage à froid empêchent considérablement la diffusion du zinc et la formation de la première interface de liaison. Des analyses EDX effectués par M.E.B de type Carl Zeiss (Université de Siegen, Germany) sur des coupes transversales des échantillons galvanisés ayant subi un polissage mécanique, finition et une attaque chimique au Nital à 2% ont montré sur l'interface de liaison substrat-couche Fer-Zinc la présence d'oxygène **(**Fig.III.8.(a, b, c)), ce qui justifie amplement que lors du recuit de recristallisation a eu la formation d'une fine pellicule d'oxydes de fer qui peut jouer un rôle important dans le blocage de la diffusion du zinc au substrat.

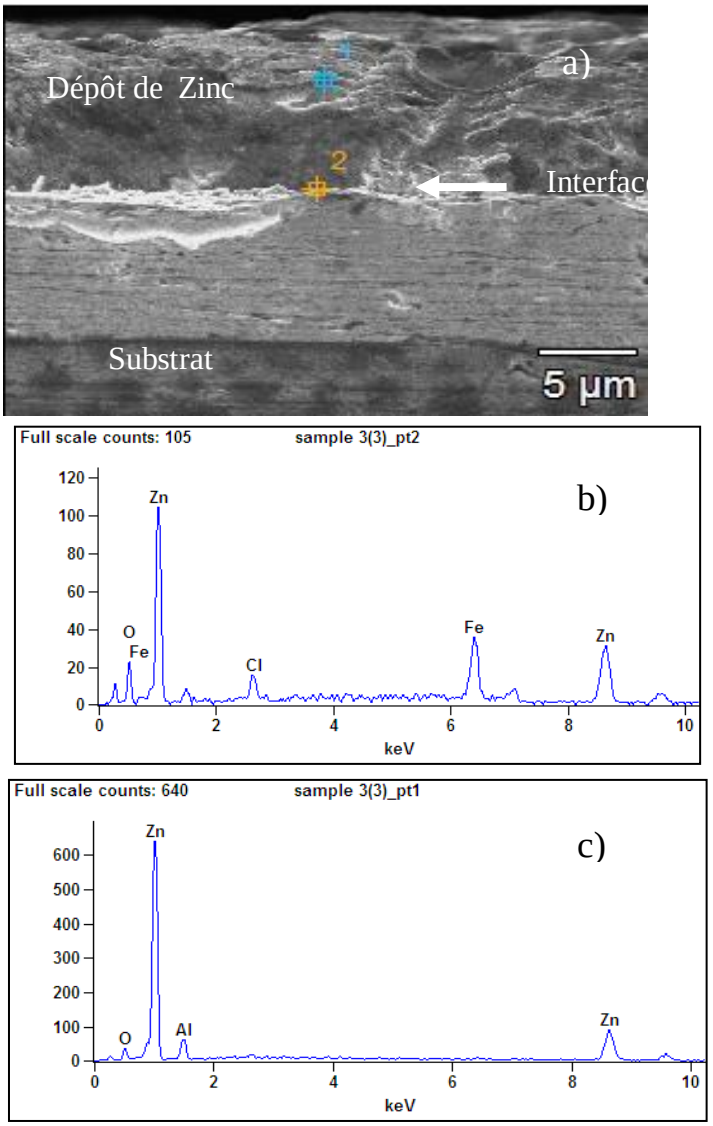

Figure. III.8.(a, b, c): Micrographie par M.E.B (a), et (b, c) Analyse par EDX d'un échantillon galvanisé.

III.3. Identification des phases formees par DRX

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent que tous les échantillons galvanisés à chaud ont les mêmes phases confirmées par l'analyse de diffraction des rayons X (Fig.III.9.(a,b)) tels que les phases Fe_2Al_5 (Fe_2Al_5-Zn_x) et $Fe_{11}Zn_{40}$ à côté du substrat en acier, et $FeAl_3$ ($FeAl_3$- Zn_x) à côté de la surface de revêtement [80]. En réalité, les réactions survenant dans un système de galvanisation et les mécanismes contrôlant la nucléation et la croissance des phases intermétalliques Fe-Zn sont très complexes en raison de l'addition de différents éléments principalement Al dans le bain de Zn (0,5% poids), les impuretés dans les substrats ferreux, la coïncidence de différentes réactions à l'interface, leur cinétique rapide et les conditions de non-équilibre régissant le processus [81].

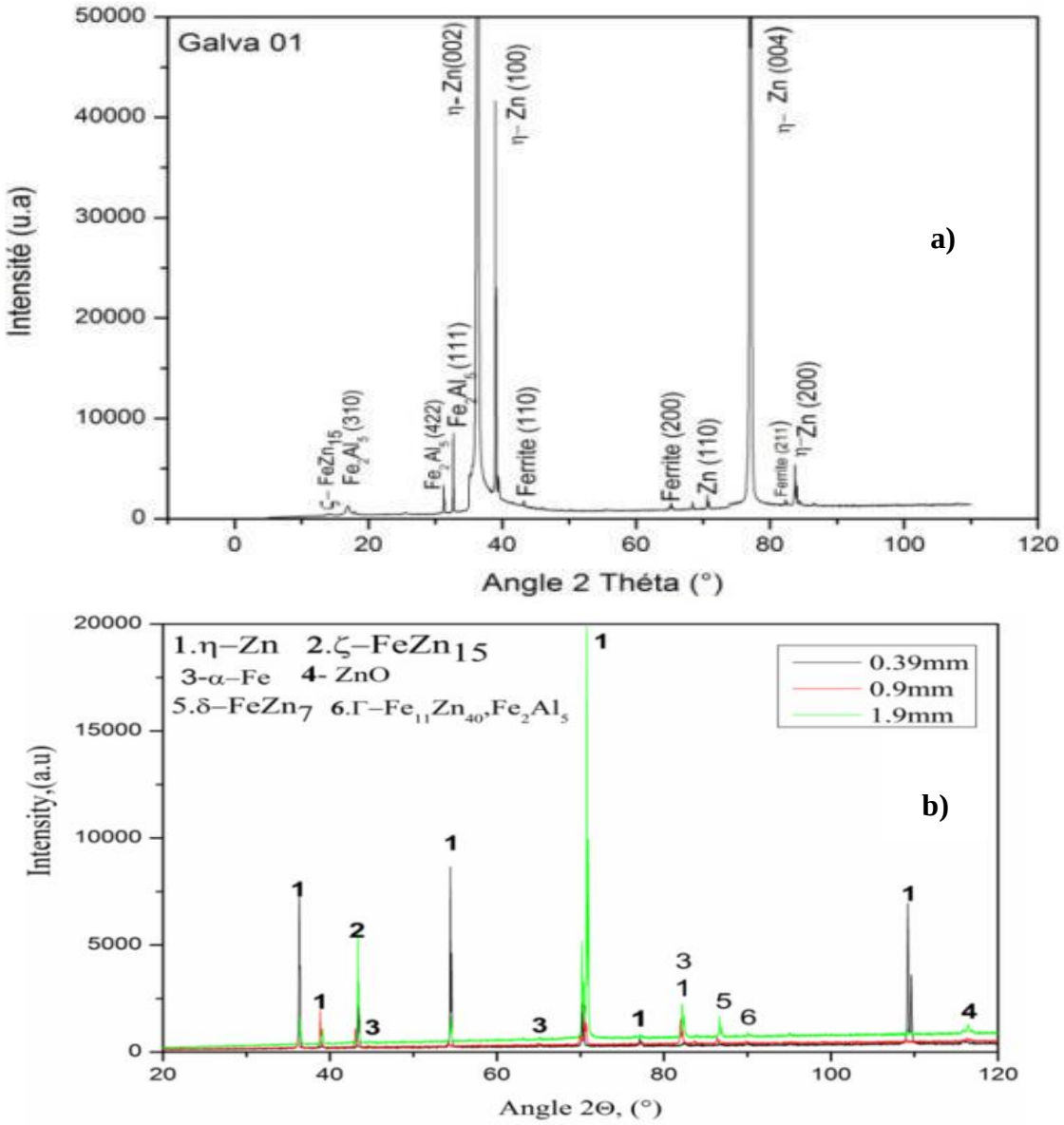

Figure. III.9.*(a, b):* Spectre de diffraction des rayons X de l'acier A9 galvanisé à chaud. a) Angle d'incidence rasante (ω=1°), b) Angle d'incidence rasante (ω=0.001°).

a) Diffraction de l'angle de broutage (ω = 1 °). Dans notre cas, l'introduction de faible teneur en Al (0,5% en poids) dans le bain de Zn empêche la formation des phases intermétalliques Fe-Zn par la formation d'une couche d'inhibition [11]. La quantité minimale d'Al nécessaire pour l'inhibition totale est d'environ 0,15% en poids à 450 ° C [82]. Selon l'étude Tang NY [83], les couches d'inhibition se forment en deux étapes impliquant (a) une absorption d'Al et une nucléation ultérieure de la couche de $Fe_2Al_5Zn_x$ à l'interface du substrat, et (b) la croissance de la couche d'inhibition par la diffusion d'atomes de Zn à travers la couche. La couche d'inhibition de $Fe_2Al_5Zn_x$ a une structure granulaire fine et une structure orthorhombique avec environ 23% en poids de Zn [82].

Les phases intermettaliques constituées par une couche appelée couche d'inhibition très fine (de 50 à 150 nm) se caractérisent par une dureté et une ténacité non acceptable [84]. La couche d'inhibition sera mince et par conséquent, plus de fer (Fe) diffusera dans le zinc liquide pour former des composés Fe-Zn.

L'impact de la pré-oxydation sur la surface et le revêtement de l'acier contenant du C (0,16%), du Mn (1,6%), du Si (1,5%) et de l'Al (<0,05%) a été étudié par Martin Norden et al. [85]. Ils ont découvert que les oxydes de Mn-Si entraînent une détérioration du mouillage du zinc et que des taches nues peuvent apparaître. En outre, l'adhérence du zinc diminue, car la formation de la couche d'inhibition du Fe_2Al_5 est entravée par ces oxydes de Mn-Si.

La couche supérieure de ce que l'on appelle la phase η est constituée pratiquement du zinc pur et formée par simple solidification de la masse fondue de zinc. Du point de vu métallurgique, cependant, cette phase est définie comme une solution de substitution solide de fer dans le zinc (la teneur en fer est d'environ 0,03% en poids).

Le zinc cristallise dans le système hexagonal (hcp) et se caractérise par une ténacité relativement élevée sous des températures communes et une faible dureté [86].

Les résultats de diffraction des rayons X montrent (Fig.III.9.a) en utilisant la diffraction de l'angle de coupure (ω = 1°), la présence de la couche d'interface (Fe-Fe_2Al_5) entre le substrat et le revêtement de zinc.

D'autre part, il est aussi représenté, pour un petit angle de diffraction (ω = 0,001°) pour tous les échantillons d'épaisseur différente (Fig.III.9.b), la formation en contact direct avec le substrat, la même phase Γ-Fe_2Al_5.

Il est bien connu que la formation de la phase Γ est efficacement empêchée par l'addition d'une petite quantité d'aluminium, normalement inférieure à 1%, dans la masse fondue. En présence d'aluminium, le fer réagit préférentiellement avec l'aluminium pour former une fine couche continue de Fe_2Al_5 à l'interface fondu / acier.

Le contact direct entre le zinc fondu et l'acier est maintenant évité et la croissance de la phase Γ est évitée. D'autres couches sont apparues telles que δ-$FeZn_7$, ζ-$FeZn_{15}$, η-Zn et ZnO en surface extrêmement.

Ces composés, habituellement ζ-FeZn15, se nucléent au-dessus de la couche d'inhibition. Par conséquent, Fe diffuse du substrat d'acier dans le bain de zinc à travers la couche d'inhibition solide.

III.4. Analyse de surface par spectrometrie xps

Dans cette étude nous avons planifié la spectroscopie Raman étant une technique d'analyse fine pour identifier la composition des phases situées en extrême surface et les sous couches. Cette technique a été remplacée par une autre technique très utilisée dans l'analyse des surfaces qui est la spectrométrie XPS (X-ray photoelectron Spectroscopy).

Ces essais ont été réalisés à l'institut FRESENIUS (Germany). Préalablement, nous avons procédé à une analyse de la surface galvanisée sans qu'elle soit nettoyée. L'objectif de cette étude est de voir la composition de la surface et en sous couches de la couche galvanisée. Les résultats XPS montrent que les faces galvanisées sont contaminées , ils contiennent de la matière organique. Ces dites phases ont une action directe sur les propriétés physicochimique du matériau.

Nous tenons à signaler que la phase ZnO s'est formée appelée êta qui se recouvre au contact de l'oxygène de l'air d'une couche protectrice d'oxyde de zinc (ZnO). Cet oxyde de zinc, formé de l'air sec, se transforme à l'air humide en hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$. L'action complémentaire du gaz carbonique assure la formation d'un hydroxycarbonate insoluble ($2ZnCO_3$, $3Zn(OH)_2$ très adhérent. Ces phases sont présentées par les spectres XPS (Fig.III.10.(a, b)).

D'autres analyses complémentaires ont été envisagées et qui consistent à faire décaper les contaminations des surfaces galvanisées en la mettant dans un réacteur (Ion sputtering argon) óu nous avons crée un vide poussé et injecté de l'argon pour arracher toutes les contaminations, la vitesse de sputtering est de 15 nm/min. Les résultats XPS présentés par la figures. III.10. (a,b) montrent que le traitement sous vide et l'injection de l'argon a permis de faire décaper les substances déposées lors du processus de la galvanisation à chaud.

Les échantillons investigués par XPS montrent une contamination signifiante des surfaces galvanisées qui sont couvertes de couches organiques à base de carbone, faible concentration en sodium, des phosphates, des couches d'oxydes de chrome (forte concentration) et de Zinc (ZnO). Il a été trouvé aussi du zinc et des oxydes d'aluminium (AlOx).

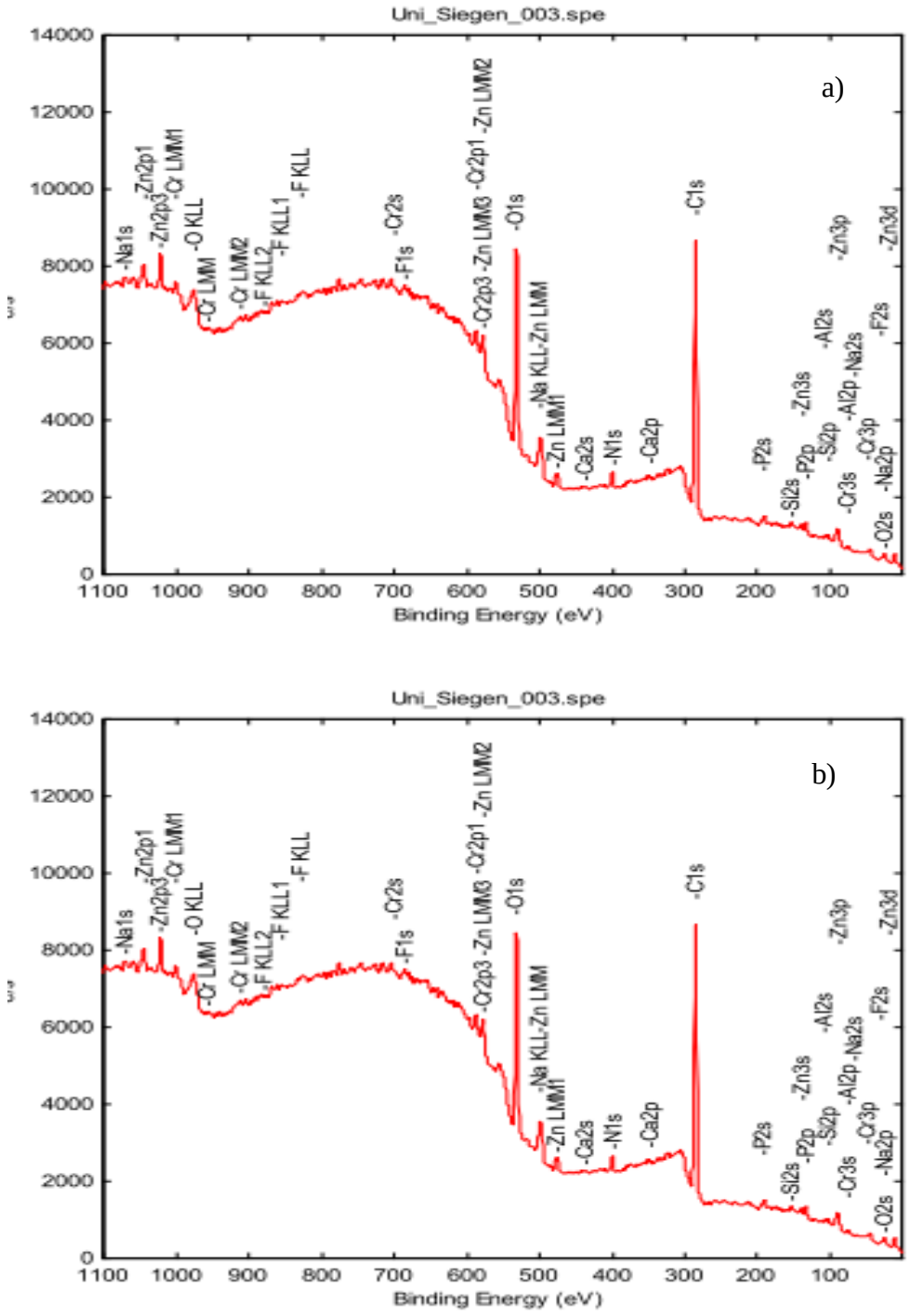

Figure. III.10.*(a, b):* Spectres XPS de l'acier A9 galvanisé à chaud par immersion en continu. a) surface galvanisée, b) surface galvanisée décapée par Ion sputtering utilisant de l'argon.

III.5. Résultats des essais mécaniques

II.5.1. Calcule de la tenacite et l'essai d'indentation interfaciale

Se référant à la littérature, nous avons pu définir la forme des fissures provoquées par le test de Vickers. Nous avons trouvé que le type de fissures obtenues correspond à des fissures de type Palmqvist qui stipule que dans ce modèle, les fissures se propagent sous la surface et seulement sur les bords de l'indentation et suivant l'interface substrat-revêtement [78].

Conformément à ce qui avit été expliqué dans le premier chapitre Poton et Rawlings [71] se réfèrent à quatre modèles associés à la fissuration de Palmqvist mais sous des formes différentes selon le rapport c/a ou l/a. Pour l/a, le rapport va de 0,25 à 2,5.

Parmi ces modèles, trois d'entre eux montrent le rapport entre le module d'Young et la dureté. Un seul modèle des quatre présente l'avantage de n'impliquer que les paramètres déduits directement de l'expérience.

$$Kc = 0.0319 \frac{P}{al^{1/2}}$$

Où P (charge appliquée), c = l + a, l (longueur de fissure générée sur les bords des marques d'indentation à la charge maximale appliquée), a (demi-longueur diagonale de la marque d'indentation).

On 'a calculée d'abord le rapport c⁄ a pour les charges appliquées (25, 50, 100, 200 et 500gf) pour trouver le type des fissures formées:

Pour des fissures de type « médian » des rapports c/a > ≈ 3) et dans le cas d'une géométrie Palmqvist (c/a < ≈ 3).

Ou c = l+a

l: est la longueur de la fissure à partir du sommet de l'empreinte

a: est le demi diagonale

En observant les micrographies (Figs.III.11-15), on voit clairement qu'avec l'augmentation de la charge appliquée; on obtient une augmentation systématique de la longueur de fissure qui passe de 7,7 µm pour une charge de 50 gf et de 51,19 µm pour une charge de 500gf. Sinon, l'amorçage de la fissure est obtenu pour une charge de 50 gf. Pour des charges de l'ordre de 50 gf -100 gf, on observe une légère augmentation de la fissure; d'autre part, au-delà de cette charge, la fissure devient très importante.

Pour mieux comprendre cette variation, nous présentons l'évolution de la courbe de la fissure de longueur par rapport à la charge appliquée (Fig.III.16).

Dans le cas de la charge 25 gf (pas de fissure) :

a = 9,95 µm, l = 0

c= 0 + 9,95 c =9,95µm

c/a =9,95 / 9,95 c/a = 1 < 3 **Fissure de type Palmqvist**

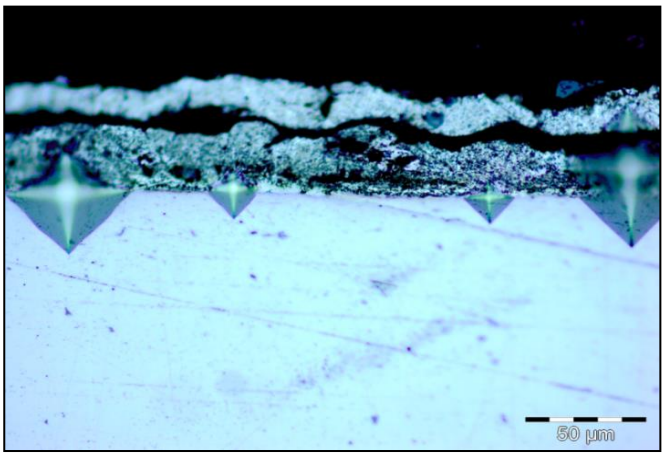

Figure. III.11: *Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 25gf.*

Dans le cas de la charge 50 gf (fissuration) :

a = 15,68µm, l = 7,77µm

c= 15,68 + 7,77 c = 23,45 µm

c/a = 23,45 / 15,68 c/a = 1,495 < 3 **Fissure de type Palmqvist**

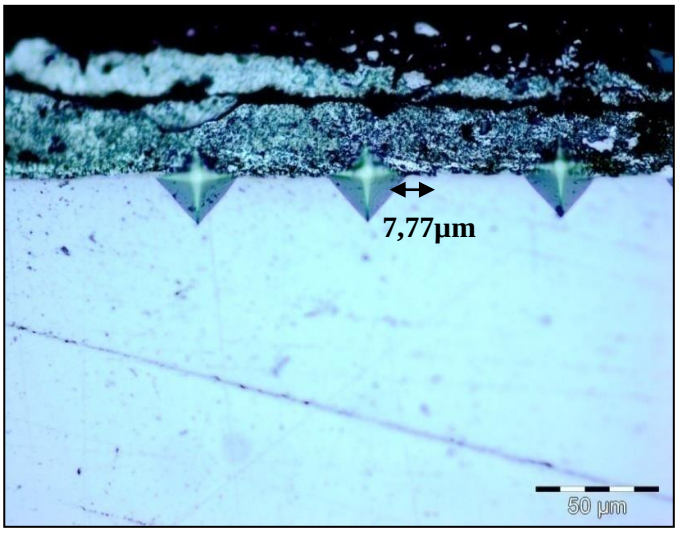

Figure. III.12: *Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 50gf.*

Dans le cas de la charge 100 gf :

a = 27,62µm, l = 14,40µm

c= 27,62 + 14,40 c = 42,02µm

c/a = 42,02 / 27,62 c/a = 1,521 < 3 **Fissure de type Palmqvist**

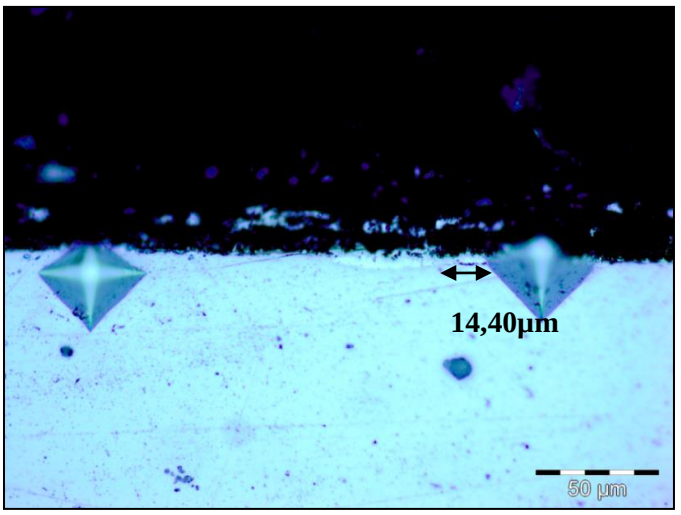

Figure. III.13: *Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 100gf.*

Dans le cas de la charge 200 gf :

a = 39,4µm, l = 34,74µm

c= 39,4 + 34,74 c = 74,11µm

c/a = 74,11 / 39,4 c/a = 1,880 < 3 **Fissure de type Palmqvist**

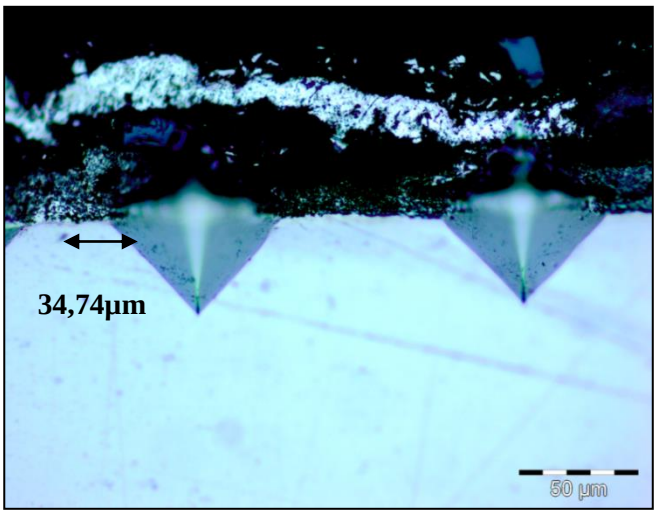

Figure. III.14: *Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 200gf.*

Dans le cas de la charge 500 gf :

a = 60,71µm, l = 51,19µm

c= 60,71 + 51, 19 c = 111,9µm

c/a = 111,9 / 60,71 c/a = 1,843 < 3 **Fissure de type Palmqvist**

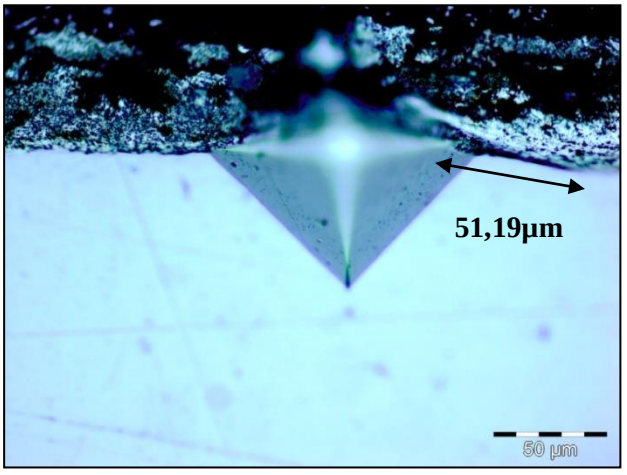

Figure. III.15: *Micrographie montrant le test d'indentation interfaciale avec une charge de 500gf.*

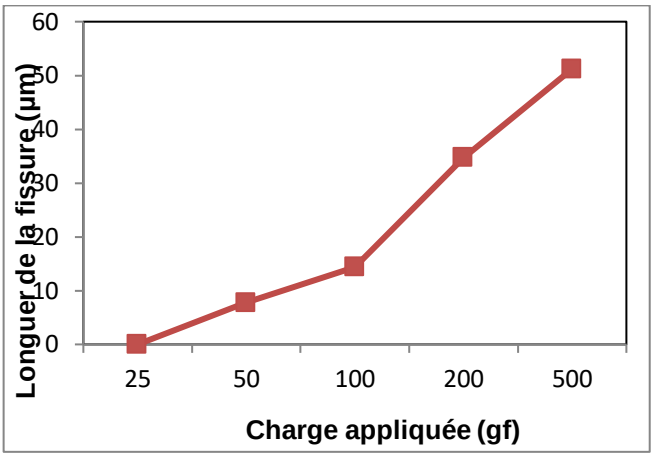

Figure. III.16: *Illustration schématique de la longueur de la fissure (l) et de la charge appliquée (F).*

Calcul de K_c :

$$\mathbf{kc = 0,0319\ \frac{P}{a\ l^{1/2}}}$$

Ou P est la charge appliquée

Tableau. III.4: Calcule du K_c en fonction des charges appliquées.

Charge (gf)	**La demi-diagonale a(µm)**	**Langueur de fissure l(µm)**	**K_c (MPa.m$^{1/2}$)**
50	15,68	7,77	0,35786
100	27,62	14,40	0,29847
200	39,4	34,74	0,26942

Il est clair que la ténacité à la rupture de l'indentation diminue avec l'augmentation de la charge appliquée. Dans la gamme de 0,5 N à 2 N, la ténacité à la rupture de l'indentation varie entre 0,35 et 0,26 MPa.m$^{1/2}$ (Tab. III.4). Le travail précédent réalisé par Iost A. et al. [87] a constaté que la ténacité à la rupture des couches galvanisées Fe-Zn est de l'ordre 2 MPa.m$^{1/2}$ dans les mêmes conditions, à savoir l'indentation interfaciale utilisant le test de Vickers sous faibles charges et le modèle de Palmqvist. Cette valeur correspond à la ténacité à la rupture d'indentation des revêtements mous.

Nous attribuons cette faible valeur à la mauvaise adhérence des couches de Fe-Zn au substrat. La faible adhérence est probablement due à l'effet des couches d'oxydes de fer et d'aluminium et à la faible mouillabilité du zinc liquide qui bloque la diffusion du zinc [88].

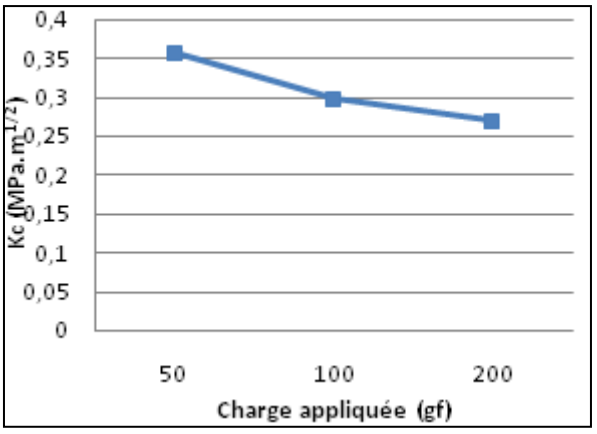

Figure. III.17: *Variation du K_c en fonction de la charge appliquée.*

Fondamentalement, la formation de la couche interfaciale Fe-Al est fortement entravée par la faible mouillabilité des oxydes qui se forment sur la surface pendant le processus de recuit [89] et cela peut provoquer l'explosion de Fe-Zn indésirable.

III.5.2. Essai de traction

La connaissance des propriétés de l'acier est la base pour une bonne conception de structures en acier prévues pour la galvanisation. Lors du dimensionnement des éléments de construction, la limite d'élasticité constitue en général la valeur de résistance déterminante par rapport aux sollicitations quasi-statiques. Elle est déterminée en même temps que la résistance à la traction, le module d'élasticité E, l'allongement de rupture A, dans un essai de traction uniaxiale à température ambiante et à faible vitesse de mise en charge.

Le diagramme contrainte-déformation de cet essai de traction révèle que des déformations substantielles apparaissent au-delà de la limite d'élasticité et avant la rupture.

Par conséquent, la rupture est annoncée par d'importantes déformations dans l'élément de construction. Cette ductilité a une influence déterminante sur l'évaluation de la tenue aux contraintes, sur le choix de la méthode et des modèles de calcul ainsi que sur la détermination des coefficients de sécurité de la structure en acier. Une ductilité suffisante de l'acier est également indispensable pour pouvoir mettre en œuvre la plupart des techniques de parachèvement.

Tous les résultats d'essais de traction sont représentés par des tableaux et des courbes Effort-Déformation. En analysant ces courbes de traction, nous avons remarqué que les échantillons galvanisés offrent plus de ductilité au matériau comme le montre les résultats de traction. Ceci est valable pour toutes les épaisseurs minces, moyennes et épaisses. Nous avons utilisé dans cet essai deux types d'éprouvettes galvanisées et non galvanisés d'épaisseurs 0,35 mm, 0,8 mm, 2 mm et d'une longueur de 25 cm (5 mm) et d'une largeur de 2 cm (2 mm).

Nous pouvons conclure que les échantillons non galvanisés sont plus résistants, les propriétés de résistance varient comme suite: la limite élastique (σ_e) varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon de 0.35 à 2 mm, elle varie de 789 à 960 MPa **(**Tab. III.5-6-7), et la résistance à la traction (σ_m) varie 851 à 982 MPa, avec un allongement avoisinant 1% (très

faible aptitude au formage, comme l'emboutissage, pliage et autres sollicitations mécaniques).Cependant les échantillons galvanisés accusent de très faible résistance à la traction (σ_e) varie de 324 à 411MPa et (σ_m) varie de 373 à 472MPa avec un allongement variant de 23 à 43% et qui est favorable à une meilleure emboutissabilité (propriétés technologiques très exigée par les tôles galvanisées).

Tableau. III.5: Résultats des essais de traction pour l'échantillon de 0,35mm d'épaisseur.

Etat	Module de Young E(GPa)	Limite d'élasticité σ_e (MPa)	Résistance à la Traction σ_m (MPa)	Allongement A %)
Non galvanisé	230	960	982	1,02
galvanisé	208	411	472	23,35

Tableau. III.6: Résultats des essais de traction pour l'échantillon de 0,8mm d'épaisseur.

État	Module de Young, E(GPa)	Limite d'élasticité,σ_e (MPa)	Résistance à la traction σ_m (MPa)	Allongeme A(%)
Non galvanisé	208	838	851	0,8
Galvanisé	178	362	373	42,97

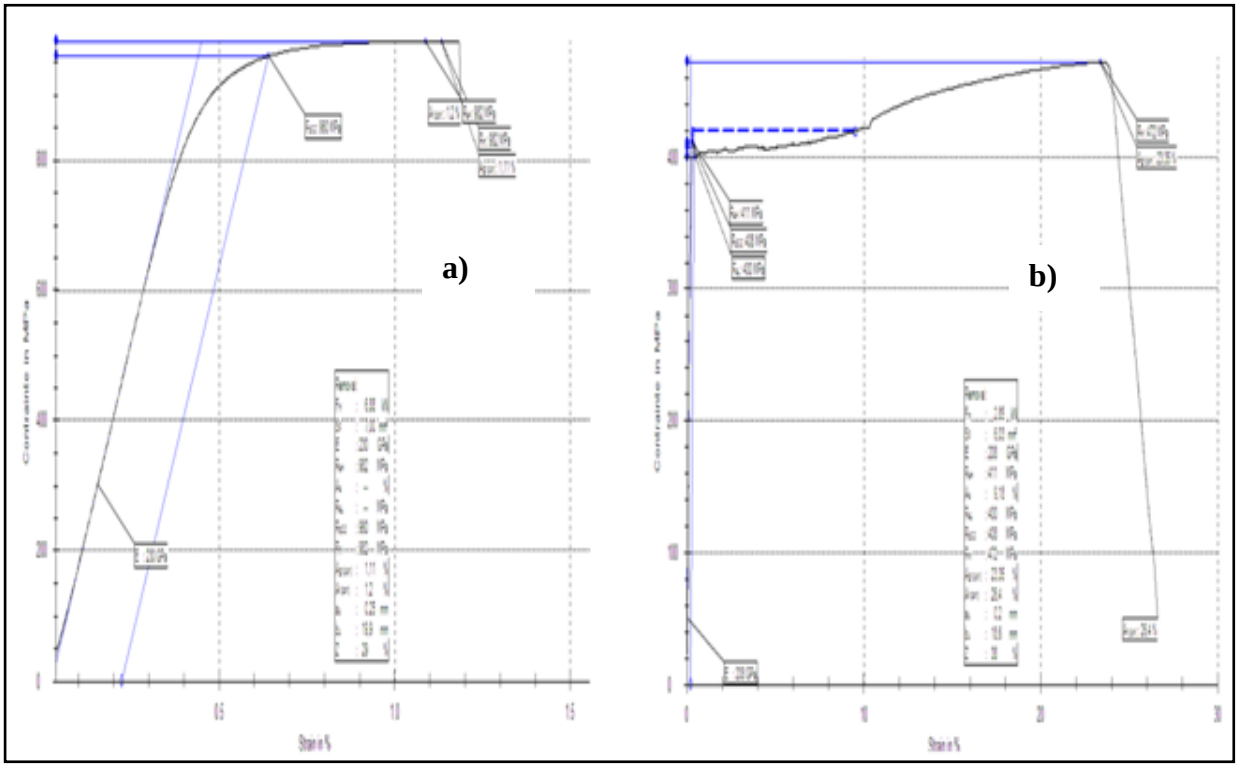

Figure. III.18.(a, b): *Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 0,35mm. a) après laminage à froid, b) après galvanisation.*

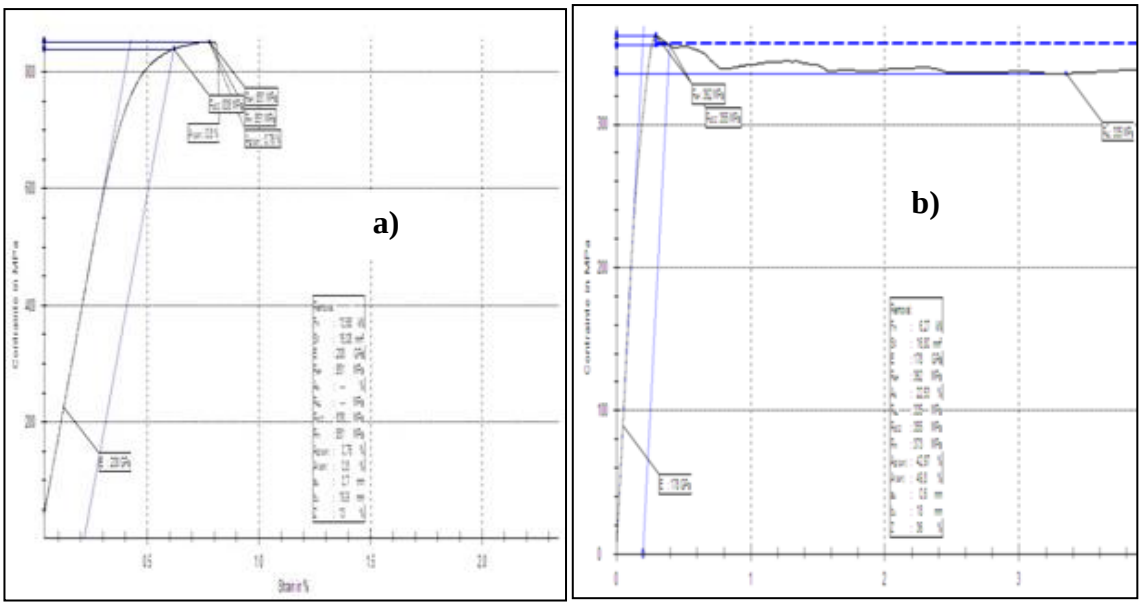

Figure. III.19.(a, b): *Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 0,80 mm. a) après laminage à froid, b) après galvanisation.*

Tableau. III.7: Résultats d'essais de pour l échantillon de 2mm d'épaisseur.

État	Module de Young, E(GPa)	Limite élastique, Re (MPa)	Résistance à la traction; Rm(MPa)	Allongement A (%)
Non galvanisé	214	789	982	1,1
galvanisé	180	324	394	39,3

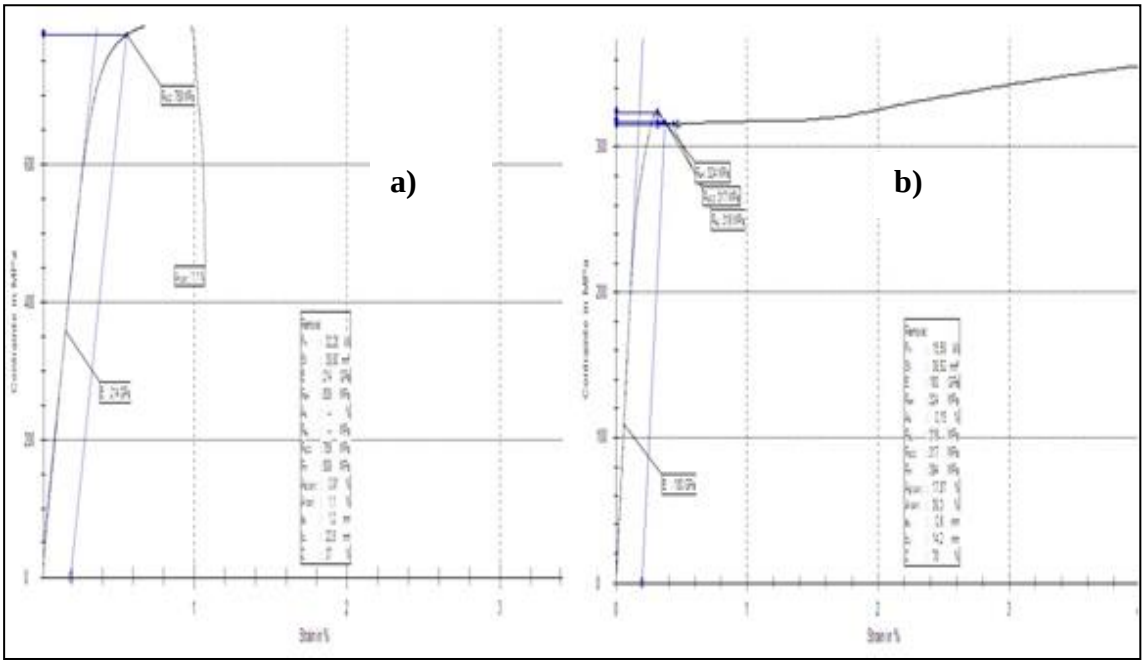

Figure. III.20.(a, b): *Courbes de traction des échantillons d'épaisseur 2mm. a) après laminage à froid, b) après galvanisation.*

III.5.3. Essais de Pliage

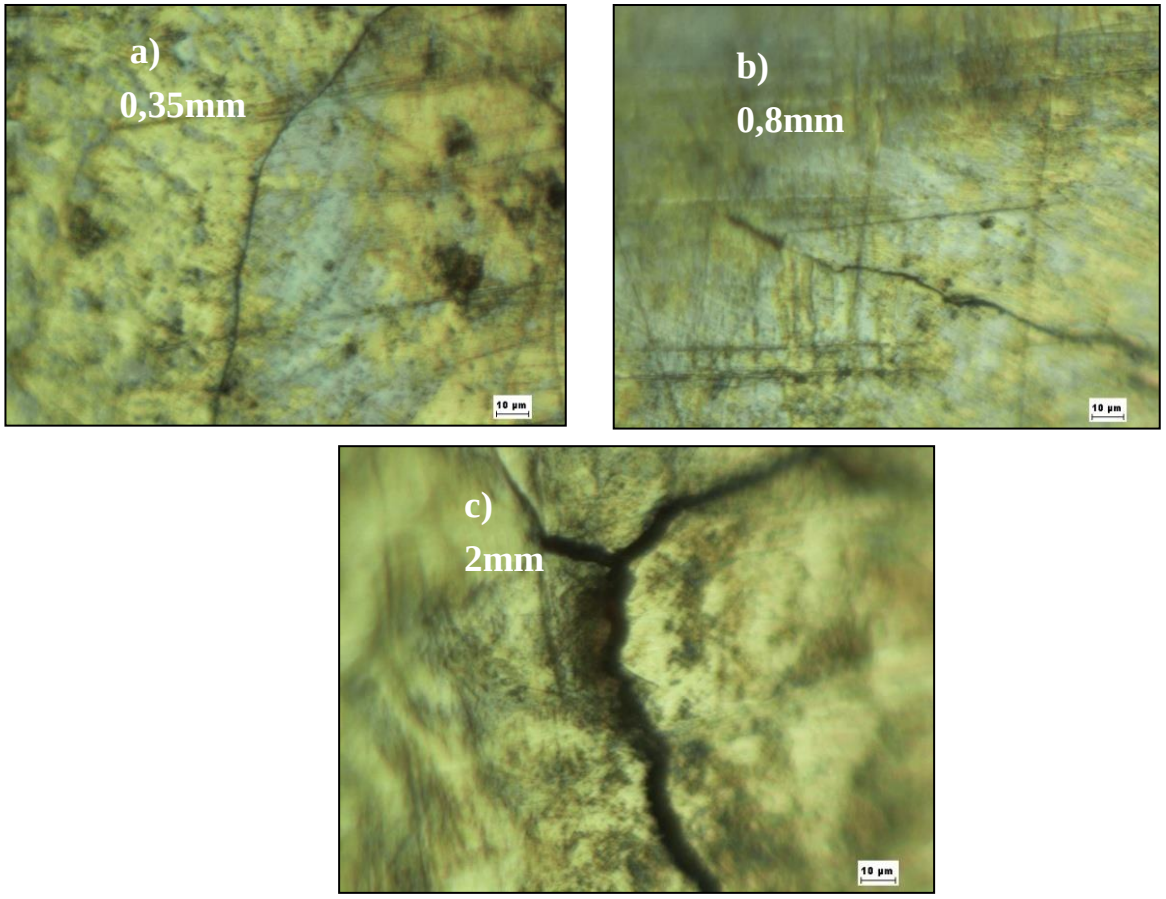

Figure. III.21.(a, b): *Micrographie montrant le test de pliage pour les trois épaisseurs.*

L'opération de pliage à été réalisée sur des échantillons galvanisés en continu avec pour objectif, de leurs imposer une déformation importante de pliage donc de compression et de traction suivant le même angle de pliage. L'objectif principal de ce test, est de compléter la baterie de caractérisation à laquel a été soumis le matériau après galvanisation. Nous avons fait, le pliage pour voir si le matériau résiste à une déformation plastique et tester l'adherence du revétement suite à une déformation.

Les résultats sont différents et très significatifs pour les trois épaisseurs, en effet, nous avons constaté apres observation au microscope optique, la présence de nombreuses fisures de caractère fins réparties sur toute la surface de l'échantillon. Sur les échantillons d'épaisseur médiane, nous avons constaté que l'adhérence est la meilleur, puisque, suite au pliage, nous avons observés la présence de très peu de fissures fines alors que sur les échantillons de grande épaisseurs, le caractére de la fissuration est spécifique, les fissures sont très nombreuses, profondes et se propages dans tous les sens.

Il est important de noter que lors de nos observations des échantillos à l'œil nu, aucune fissure n'est visible, se n'est qu'après observation sur un microscope optique avec un impotant grossissement que nous avons commencé à constater la présence de fissures plus ou moins profondes pouvant dégradés le matériau de façon domageable et inconvenante pour la qualité du produit fini. Les fissures peuvent générer un arrachement du revétement et donc rendre le matériau non conforme aux normes de qualité et protection contre la corrosion. Les matériaux galvanisés par continu sont déstinés à subir une déformation importante après la galvanisation lors de leurs mise en forme définitive, contrairement aux matériaux ayant subis une galvanisation par immersion qui eux sont déstinés à étre utilisés à l'état juste après l'opération de galvanisation.

III.6. Comportement a la corrosion des couches galvanisees

Dans certains cas, la résistance à la corrosion des couches galvanisées est affectée, cet endommagement par rapport à l'état brut est probablement lié à l'effet de l'état de surface, à l'hétérogénéité de la rugosité, à la mauvaise adhérence des couches et à d'autres phénomènes phénomènes physico-chimiques qui nécessitent plus de techniques d'exploration.

Certaines faces des couches galvanisées présentent un meilleur comportement à la corrosion que le substrat. Les performances du revêtement galvanisé à chaud sur acier ne dépendent pas seulement de la composition de l'alliage de la couche extérieure, mais aussi de la composition des couches d'alliage internes du substrat / interface de revêtement [90].

III.6.1. Resultats des essais electrochimiques par EGG model 273

D'après les courbes de polarisation tracées, nous pouvons noter que les courbes potentio- dynamiques relatives à l'état avant et après galvanisation sont différentes. Afin de comparer les propriétés de corrosion des différents échantillons galvanisés et non revêtues, nous avons regroupés tous les résultats électrochimiques de corrosion dans les tableaux suivants:

Tableau. III.8: Résultats de la corrosion de l'échantillon d'épaisseur 0,35mm.

Échantillon / Résultats	**Galvanisé**	**Non revêtu**
Vitesse de corrosion (mm / année)	1,390	2,358
Potentiel de corrosion E (i=0), (V)	-1,098	-0,657
Densité du courant de corrosion $i_{corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	106,7	18,09

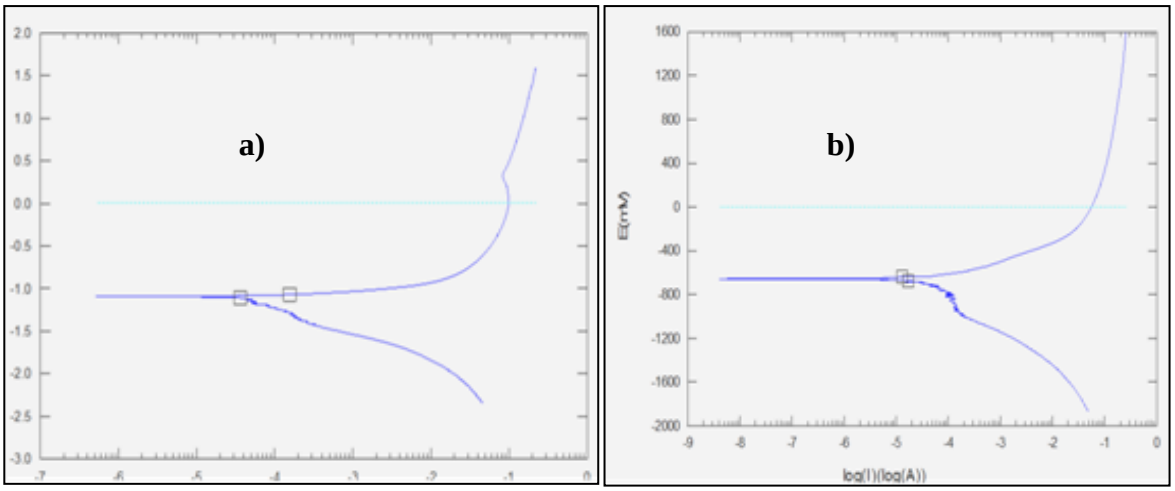

Figure. III.22.(a, b): *Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 0.35mm. a) galvanisé, b) non revêtu.*

Tableau. III.9: Résultats de corrosion de l'échantillon d'épaisseur 0,8mm.

Échantillon / Résultats	**Galvanisé**	**Non revêtu**
Vitesse de corrosion (mm / année)	2,029	3,797
Potentiel de corrosion E (i=0), (V)	-1,118	-0,785
Densité du courant de corrosion i corr. (µA/cm^2)	15,65	29,13

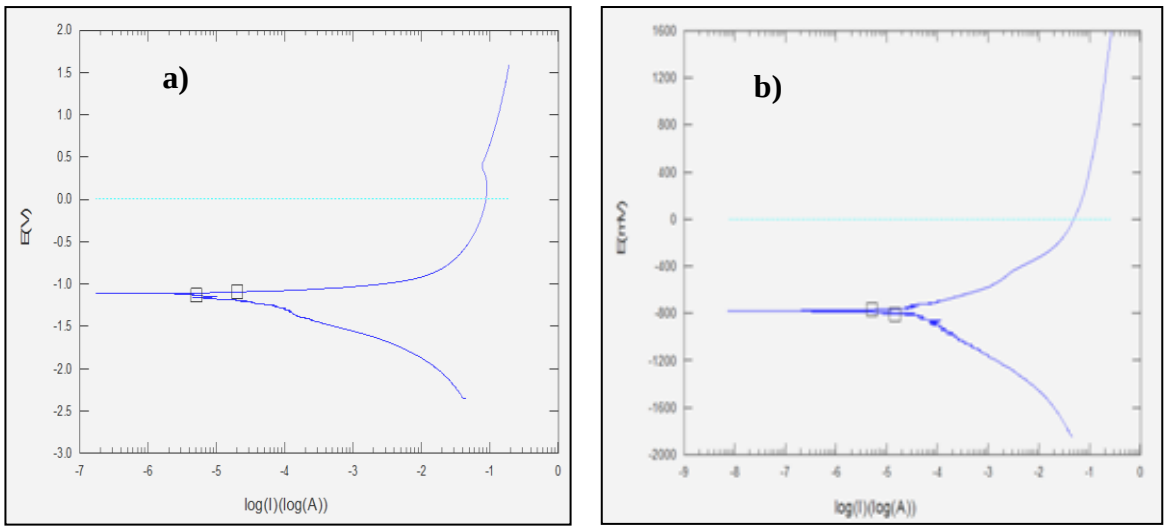

Figure. III.23.(a, b): *Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 0.8mm. a) galvanisé, b) non revêtu.*

Tableau. III.10: Résultats de corrosion de l'échantillon d'épaisseur 2mm.

Échantillon / Résultats	Galvanisé	Non revêtu
Vitesse de corrosion (mm / année)	0,640	1,185
Potentiel de corrosion E (i=0), (V)	-1,185	-1,055
Densité du courant de Corrosion $i_{corr.}$ ($\mu A/cm^2$)	4,915	90,88

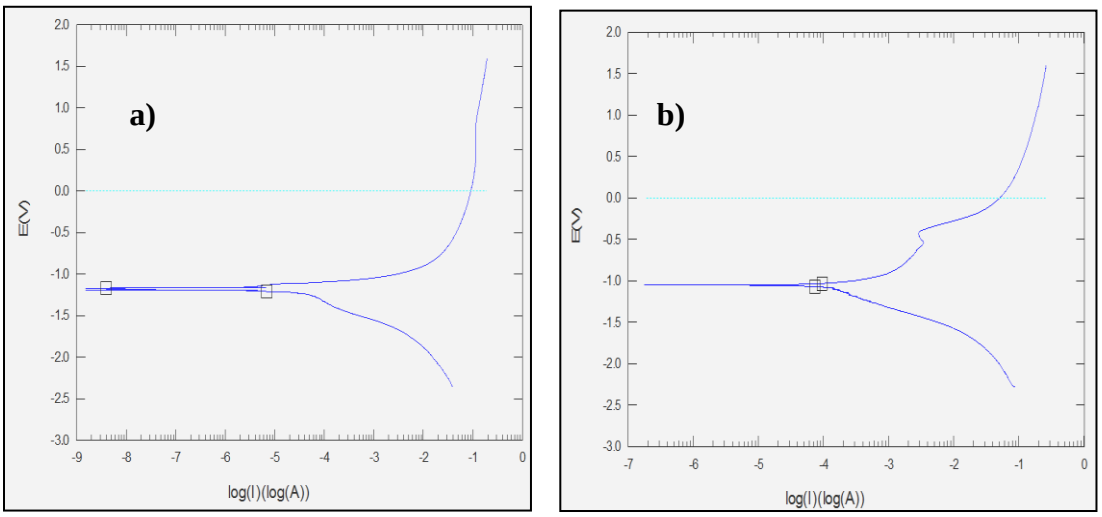

Figure. III.24.(a, b): *Courbes de polarisation logarithmique de l'acier A9 d'épaisseur 2mm. a) galvanisé., b) non revêtu.*

III.6.1.1. Conclusion sur les courbes potentiodynamiques

Les courbes potentiodynamiques ont presque la même allure sauf pour les échantillons galvanisés, ou nous remarquons une perturbation au niveau de la branche cathodique qui est due probablement à la rupture de la couche passive. En générale nous pouvons conclure que les échantillons revêtus en zinc sont caractérisés par une meilleure résistance à la corrosion ou la vitesse de corrosion des échantillons non revêtus est supérieur à celle des échantillons revêtus (les couches fer-Zinc résiste mieux).

III.6.1.2. Analyse par microscopie optique des surfaces endommagees par corrosion

L'observation par microscopie optique des échantillons non galvanisés et galvanisés montre la forme d'attaque qu'ils subissent après le test de corrosion électrochimique dans la solution NaCl à 3,5% (Figs.III.25, 26). Nous donnons un exemple d'un échantillon galvanisé d'épaisseur 0.8 mm. Les piqûres de corrosions observées dans le cas de l'échantillon non

galvanisé sont plus intenses par rapport à celles observées dans le cas de l'échantillon galvanisé où on constate des zones du revêtement qui ont résisté.

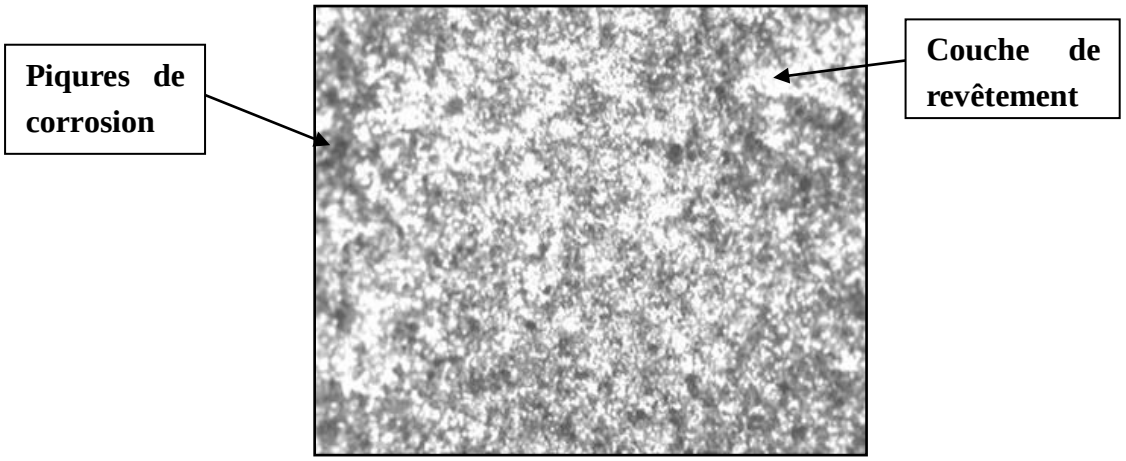

Figure. III.25: *Micrographie montrant la corrosion de l'échantillon 0,8 mm galvanisé dans une solution de NaCl à 3.5% (X100).*

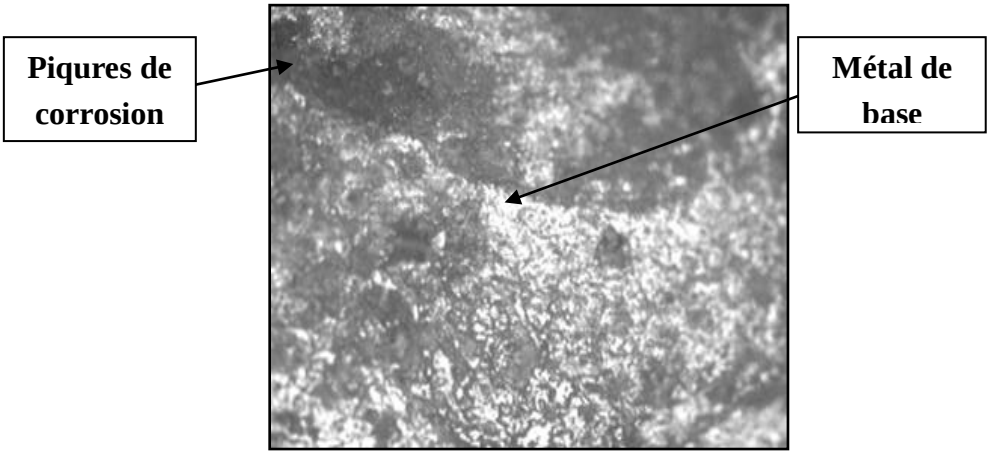

Figure. III.26: *Micrographie montrant la corrosion de l'échantillon 0,8 mm brute dans une solution de NaCl à 3.5% (X100).*

III.6.2. Resultats des essais electrochimiques par Gamry ref1000

La figure.III.27 montre l'évolution de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence des échantillons avant et après la galvanisation. Il a été constaté que pour les basses fréquences, l'acier A9 non galvanisé présente une résistance à la corrosion élevée caractérisée par l'impédance "Z", cette augmentation étant liée à l'état de surface formé par la corrosion des oxydes de fer hautement résistants et une bonne adhérence au substrat.

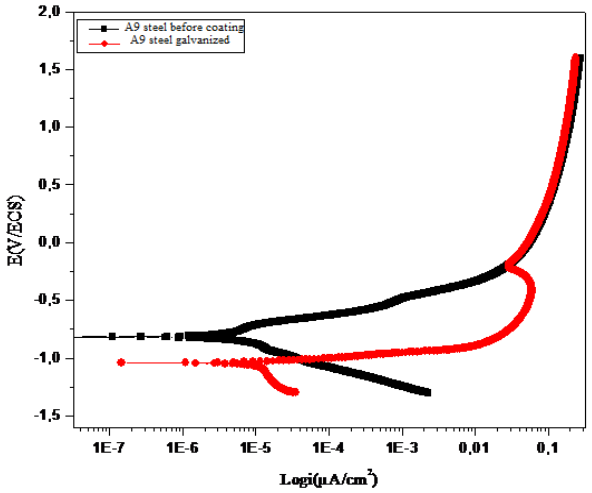

Figure. III.27: *Courbes de Tafel de l'acier A9 avant et après galvanisé à chaud.*

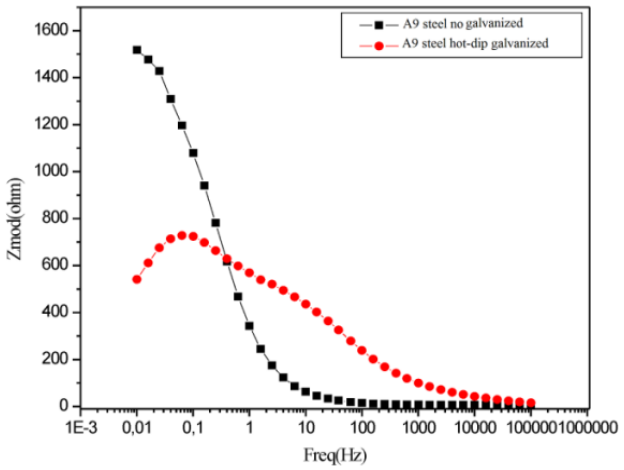

Figure. III.28: *Variation de l'impédance électrochimique à une fréquence de Aciers A9 avant revêtement et après galvanisation à chaud.*

Aux hautes fréquences, nous avons enregistré une diminution très importante de l'impédance suite à la rupture du film d'oxyde de fer. Pour les couches Fe-Zn, on a constaté que pour les basses fréquences l'impédance est faible par rapport à l'état non galvanisé, mais à forte impédance, la diminution de l'impédance est moins accentuée, probablement due à l'effet des couches Fe-Zn qui ont une meilleure résistance à la corrosion et la destruction a lieu progressivement. Ces résultats sont confirmés par les courbes de Tafel (Fig.III.27) où elles montrent que les couches de Fe-Zn ont un meilleur comportement à la corrosion par rapport à l'état non galvanisé.

Au-delà des courants, la branche cathodique se caractérise par la formation d'un palier stable, ce qui explique la formation d'un film passif très résistant à la corrosion. De nombreux travaux ont montré que les couches de Fe-Zn se caractérisent par une meilleure résistance à la corrosion dans des milieux tels que le NaCl [91].

Conclusion

Le travail que nous l'avons mené dans le cadre de notre thése de doctorat " **Etude de l'adhérence par indentation interraciale et du comportement électrochimique des couches galvanisées Fe-Zn de l'acier de type A9** " nous a permis de mieux comprendre le processus technologique de galvanisation, les mécanismes qui se déroulent lors du passage de la tôle dans le bain de zinc ainsi que les paramètres qui sont responsables de la mauvaise adhérence des tôles galvanisées.

Pour palier à ce problème, plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage munis du système d'analyse EDX, les essais mécaniques (Traction et pliage), la rugosité, la diffraction des rayons X à angle d'incidence rasante, la technique de pulvérisation ionique (Ion Sputtering), XPS (X-Ray Photoélectron Spectrometry), l'indentation interfacial et les essais électrochimiques.

Trois types de tôles de différentes épaisseurs (mince, moyenne et épaisse) prélevées au niveau de la section RPA d'Arcelor-Mittal Annaba, ont été étudiées avant et après galvanisation.

L'analyse spectrale par fluorescence X a déterminé la composition chimique de l'acier A9 qui renferme les éléments chimiques conformément à la norme AFNOR. Le laminage à froid appliqué à ces tôles a imposé une géométrie de la déformation, un allongement dans la direction du laminage, amincissement dans la direction normale au plan de laminage et pratiquement pas de déformation dans la direction transverse. A l'échelle macroscopique, toutes les surfaces galvanisées présentent un fleurage. De point de vue microscopique, les grains s'allongent dans la direction de laminage tandis que, dans la direction perpendiculaire au plan de laminage, la taille des grains diminue. La microstructure de l'acier A9 est caractérisée par des grains de ferrite et une petite proportion du constituant perlitique et cela fonction de la teneur en carbone.

La bonne adhérence du revêtement de zinc à l'acier A9 implique la livraison d'une surface propre et non oxydée. En analysant les états de surface, nous avons constaté que la rugosité de surface des échantillons de différentes épaisseurs avant qu'ils soient revêtus en zinc est très hétérogène. Cette différence de rugosité a un effet considérable sur l'adhérence des couches Fe-Zn.

Le recuit de recristallisation des bandes appliqué selon le régime décrit précédemment a engendré une recristallisation partielle de phases. De l'autre coté, le non respect d'utilisation des paramètres adéquats dans le four de recuit à savoir l'utilisation d'une atmosphère qui doit protéger la bande contre toutes éventualités d'oxydation et de décarburation altère systématiquement l'adhérence. Les résultats de microscopie optique ont bien mis en évidence le phénomène d'oxydation et de décarburation des zones adjacentes aux couches Fe-Zn. Nous avons remarqué que certaines zones sont ferritisées et qui améliorent d'avantage, par contre d'autres zones qui présentent un enrichissement en carbone qui altèrent à notre avis l'adhérence.

Étant donné que les tôles laminées à froid ne subissent aucun décapage chimique constituent un problème pour l'adhérence des couches Fe-Zn au substrat métallique, le temps de recuit n'était pas suffisant pour créer un décapage. Pour cela, l'opération de dégraissage est nécessaire avant le recuit de recristallisation.

La microscopie électronique à balayage et l'analyse par EDX des éléments légers nous ont permis de révéler une importante information qui consiste à la détection de l'oxygène situé dans l'interface revêtement-substrat. Nous pouvons conclure les régions caractérisées par une mauvaise adhérence sont dues probablement à la formation d'oxydes de fer et les graisses non décapées qui constituent une barrière pour la diffusion du zinc.

La microscopie optique et les techniques fines d'analyses comme la diffraction des rayons X et la technique XPS nous ont permis respectivement d'identifier la nature des phases de la couche galvanisée et la composition chimique de phases qui sont situées en extrême surface et dans les sous couches. Nous avons noté que le revêtement de zinc ainsi obtenu comporte plusieurs phases métallurgiquement lié au substrat d'acier.

Ces phases se présentent sous forme de couches formées lors de la diffusion. La couche extérieure de zinc pur, entrainée lors de l'émersion hors du bain de zinc appelée η. Entre η et le substrat d'acier on compte des couches intermétalliques. Chacune d'entre elles a des propriétés différentes en termes de composition, morphologie, propriétés mécaniques et chimiques. La diffraction des rayons X à incidence rasante (ω_1=0.001°, et ω_2 = 1°) nous ont permis de révéler les couches d'oxydes ZnO et AlO_X qui sont en extrême surface et qui sont d'une couche très fine de l'ordre nanométrique. Les résultats XPS ont montré que ces couches galvanisées sont contaminées par des substances organiques et qui ont une influence sur le comportement à la corrosion de ces couches.

Après galvanisation à chaud par immersion en continu, les propriétés mécaniques en conditions quasi-statiques évoluent que la résistance à la rupture baisse de 9%, tandis que la limite élastique est augmentée de 15% et l'allongement totale de 8%. La galvanisation améliore donc la ductilité (favorable à l'emboutissage) de l'acier A9 laminé à froid en entrainant une baisse de la résistance mécanique. Ceci est dû à deux paramètres importants, dont le premier est le processus de recuit des tôles et le second est le revêtement qui augmente le domaine d'allongement et améliore parfaitement les propriétés mécaniques des tôles revêtues.

Dans l'essai de pliage les résultats sont différents et très significatifs pour les trois épaisseurs, en effet, nous avons constaté apres observation au microscope optique, la présence de nombreuses fisures de caractère fins réparties sur toute la surface des l'échantillons.

Les essais électrochimiques (essais de corrosion) nous montrent que les tôles revêtues résistent bien à la corrosion que les tôles non revêtues. Les piqûres de corrosions observées dans le cas de l'échantillon non galvanisé sont plus intenses par rapport à celles observées dans le cas de l'échantillon galvanisé où on constate des zones du revêtement qui ont bien résisté.

Enfin, nous pensons que pour améliorer l'adhérence des couches de zinc, il est nécessaire d'appliquer ce qui suit :

1- Le décapage électrolytique pour éliminer les huiles et les oxydes résiduels.

2- Une bonne rugosité à la tôle pour avoir une bonne adhérence.

3- Le four de recuit doit être doté d'une atmosphère composée de gaz (HN_X et d'argon) nécessaire pour empêcher le phénomène d'oxydation et de décarburation des bandes en acier A9 avant quelles soient revêtues en zinc.

4- Un recuit convenable (temps et atmosphère contrôlées) pour donner un achèvement complet de la recristallisation des grains.

5- Un système de contrôle du point de rosée (humidité) au niveau de la dernière chambre de refroidissement pour éviter la formation des oxydes secondaires.

Références bibliographiques

[1] D. Quantin, "Galvanisation à chaud", *Technique de l'ingénieur*, pp.1-28, (2003).

[2] A.T. Alpas, " Effet de la microstructure sur les mécanismes de fracture dans les revêtements galvanisés ",*ISIJ International*, Vol. 40, N°2, pp. 172-181, (2000).

[3] M. Dubois, " Teneur en Al de la couche de composé intermétallique et de la couche de zinc des tôles galvanisées ", Texte présenté au colloque Galvatech 04 organisé par l'AIST, *La Revue de Métallurgie*, 2005.

[4] H. HOCQUAUX, "Caractérisation des surfaces par SDL", *Techniques de l'Ingénieur, (2012)*.

[5] J. Lamésch, Journée des ingénieures Saar-Lox à Dilling, le 18/ 09/ 2004.

[6] A.P. Yadav, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda, A. Nishikata, T. Tsuru, " Effet de la couche d'alliage Fe-Zn sur la résistance à la corrosion de l'acier galvanisé dans contenant du chlorure environnements ", *Corrosion Science*,Vol. 49, pp. 3716–3731, (2007).

[7] B. Wolf, "Inférence des propriétés mécaniques de l'indentation de détection de profondeur instrumentée à des charges minimes et des profondeurs d'indentation", *Cryst.Res.Technology*, vol35 (4), pp.377, (2000).

[8] FBB, "La protection de l'acier par le zinc", Fédération Française du bâtiment guide technique, Juin 2005.

[9] D.Tabor, "Dureté d'indentation, Cinquante ans sur un point de vue personnel", Philos Mag, Vol 74 pp.1207-1996.

[10] A. Iost, "Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l'essai d'indentation", *Revue de Métallurgie*, pp.215-233, (2013).

[11] A.G. Evans, T.R. Wilshaw, "Dégâts de particules solides quasi-statiques solides", *Acta Metall, Vol* 24, pp.939, (1976).

[12] B.R. Lawn, M.V. Swain, "Microfracture sous des indentations ponctuelles en cassant Solides", *Journal of materials science*, Vol 10 (1), pp.113-122, (1975).

[13] X.D. Li, B. Bhushan, "Une revue de la raideur continue de la nanoindentation technique de mesure et ses applications", *J. Mater. Charac*, Vol 48, pp.11,(2002).

[14] N.X. Randall, R. Consiglio, "Testeur nanoscratch pour les propriétés mécaniques des couches mince", *Rev. Sci. Instrum*, Vol 71 (7), pp. 2796, (2000).

[15] Galvazinc, "Recommandation sur le choix des aciers", 13/09/2012.

[16] Association française indépendante composée d'experts en galvanisationà chaud., "la galvanisation à chaud".

[17] S. Audisio**,** G. Béranger**,** "Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels", chapitre 01, pp.25-30, (2010).

[18] G. Beranger, Le livre de l'acier, "les aciers revêtus", chapitre 49, pp. 160, (1994).

[19] Faynot, "Etude technique qualité, La galvanisation à chaud" pp.2.

[20] Gary W. Dallin, " Galvanisation à chaud continue - processus et produits ", *Galvinfo Center* –Un programme de l'association internationale du zinc, (2012).

[21] R. Fourmentin, "Modélisation thermodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr A 460 °C et son impact sur les procédés de galvanisation", (2004).

[22] HEF, Groupe sous la direction de Michel Cartier, "Guide d'emploi des traitements de surface appliqués aux problèmes de frottement", (2000).

[23] G. Béranger, H. Mazille, "Phénomènes de corrosion, Corrosion des métaux et alliages- Mécanismes et phénomènes", Hermés Science publications (2002).

[24] L. GHILANI, " Tenue a la corrosion d'un depôt de chrome electrolytique sur un substrat en acier XC45 ", Présenté pour l'Obtention du Diplôme de Magistère, Spécialité Mécanique, Option Sciences des Matériaux, (2008).

[25] S. Gyurov, Y. Kostova, S. Parshorov, "Etude sur la possibilité de formation de phase fe-zn pendant le trempage à chaud en zn 5% al fondre à 450 ° C", *Journal de l'Université de Technologie Chimique et de Métallurgie*, Vol 47 (2), pp. 211-216 (2012).

[26] M. VANGHELUWE, " Revetements metalliques a base de poudres sur acier a bas carbone : application a des depots de zinc, d'aluminium et d'alliages zinc-aluminium ", pp. 15-20, Soutenue le 5 Juillet 1995.

[27] G. Ghosh, "Aluminium -Fer-Zinc", Rapport interne, *Max Planck Institute de recherche sur les métaux*, (1991).

[28] G.F. Bastin, F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck, "Sur la texture de la couche de δ (Fe-Zn) formée lors de la galvanisation à chaud", Temps pour la métallographie, Vol. 67, pp. 694-698, (1996).

[29] F. Bastain, F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck, "Un nouveau composé dans le système Fer-Zinc", Z. Metallkunde, Vol 65, pp. 656-660, (1974).

[30] N. Dreullen, "Influence de l'aluminium dans la protection par le zinc de l'acier contre la corrosion atmosphérique", *Matériaux et techniques*, fév.-mars 1985.

[31] A. Ferrier, "Contribution à la connaissance des phases Fe-Zn dans le domaine intéressant la galvanisation à chaud", *Mémoires Scientifiques de la revue de Métallurgie"*, pp. 80- 86, (1983).

[32] " Le rôle de l'aluminium dans la galvanisation à chaud en continu ", *GalvInfoNote*, (2009).

[33] W.Gary, Dallin, " Continuous hot---dip galvanizing – process and products", GalvInfoCenter, (2013).

[34] G Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, D. Tsipas, "L'effet des éléments d'alliage sur le comportement de cristallisation et sur les propriétés des revêtements galvanisés",*Crystal Research and Technology, Vol* 39 (1), (2004).

[35] J. Foct, A. Iost, G. Reumont, "Comportement mécanique du revêtement de zinc, La métallurgie physique de l'acier zingué", Edité par A. R. Marder, pp. 21-30, (1993).

[36] J. Schramm, Z. Metallkde, pp. 30-122, (1938).

[37] O. Kubaschewski, "Diagrammes binaires basés sur le fer", *Springer Verlag Ed*, Berlin, (1982).

[38] I. Hertveldt, "Galvanisation à chaud et galvannealing des aciers à haute résistance sans interstitiel stabilisés par Ti et Nb", Thèse, Universite de Gent, (2000).

[39] C. E. Jordan, A. R. Marder, "Formation de phase Fe-Zn dans des aciers sans interstitiels galvanisés à chaud à 450 ° C", partie I 0,00% en poids de bains Al-Zn, *J Mater Sci*, pp. 5593, (1997).

[40] J. Foct, P. Perrot, G. Reumont, "Interprétation du rôle du silicium sur la réaction de galvanisation basée sur la cinétique, la morphologie et la thermodynamique", *Scripta Met. Mat*, Vol 28, pp. 1195-1200 (1993).

[41] G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, D. Tsipas, "L'effet des éléments d'alliage sur le comportement de cristallisation et sur les propriétés des revêtements galvanisés".

[42] M. Bretez, "Rôle du silicium et de l'aluminium dans la réaction Fe-Zn application à la galvanisation des aciers", Thèse Université de Lille (1986).

[43] P.G Caceres, "Mécanismes de formation et de croissance de la couche intermétallique pendant le trempage à chaud du fer dans les bains Zn-3 Al et Zn-6 Al", *Mat. Sci. Technol*, pp. 871 -877, (1986à.

[44] Q. Daniele, "Galvanisation à chaud", *Technique de l'ingénieur*, vol 1534. 2005.

[45] S. El Sebakhy, D.J. Malik, "Effet de la galvanisation après immersion à chaud sur la structure de carrosserie automobile", *publ. SIRPE* (1991).

[46] A. Yoshitaka, A. Masahiro, "Transformation de la phase Fe-Al en phase Fe-Zn sur fer pur pendant la galvanisation", *Materials Science and Engineering A254*, pp. 305–310, 1998.

[47] A. Nishimoto, "Effets de la microstructure de surface et des compositions chimiques des aciers sur la formation de composés Fe-Zn lors de la galvanisation continue", *Itans ISIJ*, Vol 26, pp. 807- 813 (1986).

[48] J. M. Georges, "Frottement et usure, Aspect macroscopique, Frottement, Usure et Lubrification", *Eyrolls et CNRS Editions* (2000).

[49] Manuel du rugosimètre (type Mitutoyo Surftest SJ-301).

[50] J.Hancok, "Nettoyage par ultrasons", *Surface Engineering ASM Handbook V5*.

[51] E. Darque-Ceretti, E. Felder. "Adhésion et adhérence", CNRS édition, *Siences et Technique de l'ingénieur*, 388 (2003).

[52] D. Maugis, "Examiner la croissance de la fissure sous-critique, l'énergie de surface, la ténacité à la fracture, le glissement des bâtons et la fragilisation", *Journal of Materials*, vol 20, pp. 3041-3073 (1985).

[53] P. Laval, E. Felder, "Caractérisation de l'adhérence des revêtements par indentation normale", *Matériaux et Technique*, vol 1-2-3, pp. 93-105 (1993).

[54] K. L. Mittal, "Adhésion de mesure de films et de revêtements: un commentaire, Mesure d'adhérence de films et de revêtements", *K. L. Mitall Ed*, pp.1-13 (1995).

[55] H. Haidara, "Mécanismes fondamentaux du mouillage et de l'adhésion, 12émes journées d'étude sur l'adhésion", session de formation, (2003).

[56] Cognard Science et technologie du collage presses polytechniques et universitaires romandes, 322 (2000).

[57] S. ZHANG, D. SUND, FU. YONGQUING, DU. HEJUN, V. TEIXEIRA, "Dureté mesure des couches minces: un examen critique", *Surface and Coatings Technology*, vol 198, Issue 1-3, pp.74-84, (2005).

[58] K. HOLMBERG, A. LAUKKANEN, H. RONKAINEN, K. WALLIN, S. VARJUS, "Modèle pour les contraintes, la génération de fissures et le calcul de la ténacité à la fracture en TiN- rayé surfaces en acier revêtues", *VTT Industrial Systems, FIN-02044*, VTT, Finland.

[59] C.B. PONTON, R.D. RAWLINGS, "Essai de ténacité à la rupture par indentation Vickers. Partie 1: Revue de la littérature et formulation d'équations standardisées de ténacité à l'indentation", *Materials Science Technology*, vol 5, pp. 865-872, (1989).

[60] S. PALMQUIST, "Procédé de détermination de la ténacité de matériaux fragiles, en particulier carbures frittés", *Translation N° BISI 1865*, of Jernkontorets Annaler, vol 141, Issue 5, pp.300-307, (1961).

[61] TANJA LUBE, "Profils de fissures d'indentation en nitrure de silicium", Journal de l'Europe Société de céramique, vol 21, Issue 2, pp. 211-218, (2001).

[62] H. AGEORGES, D. CHICOT, "Étude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection thermique: Mise au point d'une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation ", Ecole doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energie et Aéronautique-SIMMEA, pp.43-56, (15 décembre 2016).

[63] W. DAWILH, G. ALTEMEYER, *Journal de la métallurgie*, vol 55, Issue 5, pp. 231-237, (1964).

[64] A. BEHNAMGHADER, D. NAJJAR, A. IOST, "Mesure de la tenacite de l'hydroxyapatite par indentation",Dijon, France, (13-17 Novembre 2006).

[65] K. NIIHARA, R. MORENA, D.P.H. HASSELMAN, "Evaluation de K IC de solides cassants par méthode d'indentation avec de faibles rapports fissure-indent", *Journal des lettres sciences des matériaux*, vol 1, pp.13-16, (1982).

[66] D. CHICOT, A. PERTUZ, F. ROUDET, M.H. STAIA, J. LESAGE, "Nouveaux développements pour la détermination de la ténacité à la rupture par indentation Vickers", *Science des matériaux et La technologie*, vol 20, pp.877-884, (2004).

[67] K. NIIHARA, "Une analyse de la rupture de la fissure de Palmquist induite par indentation céramique", *Journal des lettres sciences des matériaux*, vol 2, pp. 221-223, (1983).

[68] D.K. SHETTY, I.G. WRIGHT, P.N. MINCER, A.H. CLAUER, "Fracture d'indentation de

Cermets WC-CO", *Journal de la science des matériaux*, vol 20, pp. 1873-1882, (1985).

[69] H.E. EXNER, "L'influence de la préparation des échantillons sur la méthode de Palmqvist pour tester la ténacité des carbures cémentés", *Trans. AIME.*, vol 245, pp.677-683, (1969).

[70] M.T. LAUGIER, "Détermination de la ténacité de certains matériaux d'outils en céramique en utilisant méthode de fracture d'indentation hertzienne", *Journal des lettres sciences des matériaux*, vol 4, pp.1539-1541, (1985).

[71] C.B. PONTON, R.D. RAWLINGS, "Essai de ténacité à la rupture par indentation Vickers. Partie 2 : Application et évaluation critique des équations de ténacité normalisées par indentation", *Technologie des sciences des matériaux*, vol 5, pp.961-976, (1989).

[72] Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, H.B. Hassan, A. Shaaban, "Processus de science de la surface appliquée et performance des revêtements de zinc par immersion à chaud contenant du ZnO et du Ni-P comme couche de protectionAppliquée", *Science de surface, Vol* 256, pp.4166–4170, (2010).

[73] R. K. Morton, Rank Taylor Hobson Inc, "Topographie des surfaces", ASM Handbook V5.

[74] Manuel du rugosimètre (type Mitutoyo Surftest SJ-301).

[75] Hennebella, M. Bilgerelle et T. Coorevits, "La rugosité arithmétique (Ra), la rugosité quadratique moyenne (Rq) et les normes L α", Workshop Rugosité, Université de Poitiers, (2007).

[76] J. Hancock, "Nettoyage à ultrasons", *Surface Ingineering ASM Handbook V5.*

[77] G. Liu, A. Mouftiez, J. Lesage, S. Panier, "Analyse de fracture numérique d'une fissure d'interface semi-circulaire stationnaire lors d'un essai d'indentation interfaciale", *Technologie de surface et de revêtement*, Vol 201, pp.2086–2091,(2006).

[78] B. Etcheverrym, "Adhésion, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP - Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite", Thèse de doctorat en sciences et ingénierie des matériaux. L'institut national polytechnique de Toulouse, France, pp. 126, (2006).

[79] Rocdacier, "Cours de soudage, chaudronnerie, découpe, tôlerie, tuyauteri", (2017).

[80] S. Gyurov, Y. Kostova, S. Parshorov, "Etude sur la possibilité de formation de phase Fe-Zn pendant le trempage à chaud dans Zn 5% al fondre à 450OC S", *Journal de l'Université de Technologie Chimique et de Métallurgie*, Vol 47(2), pp. 211-216, (2012).

[81] M. Guttmann, Y. Lepretre, Y. Aubry, M.-J. Roche, T. Moreau, P. Drillet, J. M. Mataigne, H. Baudin, "GALVATECH '95", *Société du fer et de l'acier*, Chicago, IL 295, (1995).

[82] A. R. Marder, "Progrès dans les matériaux", *Science*, Vol 45, pp. 191-271, (2000).

[83] N.Y. Tang, *Met Materials Transactions. A*, Vol 26, pp.1669-1704, (1995).

[84] J. Elias, E. Petit, J.S. Lecomte, B. Gay, V. Pitchon, "Tem étude de la couche d'inhibition des aciers commerciaux galvanisés à chaud", *Traitement des matériaux et texture. Transactions de céramique*, Une collection de documents Edité par A.D. Rollette présenté à la 15ème Inter.Conf sur les textures de matériaux (ICOTOM15, Pittsburg, Pensylvania, Vol 200, (2008).

[85] M. Norden, M. Blumenau, R. Schönenberg, "Les tendances récentes dans la galvanisation à chaud d'acier à haute résistance avancé chez ThyssenKrupp Steel Europe", *Actes publiés par l'association Iron & Steel Technology, Conference AISTech*, Atlanta, pp.67-73, (2012).

[86] G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam, "Étude microstructurale des revêtements galvanisés formés dans des bains de zinc purs et de qualité commerciale Mehrotra", *Transactions de l'Indian Institute of Metals*, Vol 62, Issue 1, pp. 35-40, (2009).

[87] A. IOST, FOCT J, "Ténacité et contraintes résiduelles dans la galvanisation", *Journal de la science des matériaux*, Vol 12, pp. 1340-1343(1993).

[88] C.E. Jordan, A.R. Marder, "L'effet de l'oxyde de fer en tant que couche d'inhibition sur les réactions fer-zinc pendant la galvanisation à chaud", *Métallurgiques et matériaux*, Vol. 29B, pp. 479-484, (1998).

[89] S. Prabhudev, S. Swaminathan, "Effet des oxydes sur la cinétique de la réaction lors de la galvanisation à chaud des aciers à haute résistance", *Corrosion Science*, Vol 53, pp. 2413 – 2418, (2011).

[90] A.Z Hamid, Abdel A Aal, HB. Hassan, A. Shaaban, "Procédé et performance des revêtements de zinc H.B à trempage à chaud contenant du ZnO et du Ni-P en couche comme barrière, protection", *Applied Surface Science*, Vol 256, pp. 4166–4170, (2010).

[91] M.E.P. SOUZA, E. ARIZA, M. BALLESTER, L.A. ROCHA, C.M. FREIRE, "Comportement comparatif en termes de résistance à l'usure et à la corrosion des aciers galvanisés et zingués", *Revista Matéria*, Vol 12 (4), pp. 618 – 623, (2007).