

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR  
-ANNABA-



جامعة باجي مختار  
-عناية-

Faculté de Technologie  
Département de Métallurgie

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
DOCTORAT en sciences

Élaboration et caractérisation de revêtements  
polyconstitués.

Par

Mr. Abdelaziz MEDJALDI

Soutenue le 07/02/2023

Devant le jury

Directeur de Thèse:	Pr. Abdelaziz HIMOUR	Université Badji Mokhtar Annaba
Président:	Pr. Moussa ZAHZOUH	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineurs:	Pr. Mohamed LABAÏZ	Université Badji Mokhtar Annaba
	Pr Omar ALLAOUI	Université de Laghouat
	Dr. Louardi YANDJAH (MCA)	Université de Souk Ahras
	Dr. Hana FERKOUS (MCA)	Université de Skikda

Année Universitaire : 2022 - 2023

# Résumé

---

## Résumé

Les aciers ordinaires sont connus jadis par leur mauvais comportement électrochimique dans des environnements agressifs. De ce fait ils se voient leur longévité diminuer de façon d'autant plus grande que l'agressivité du milieu est prononcée. Afin de pallier ce problème, de nombreuses méthodes de protection sont mises en œuvre. Hormis les procédés déjà utilisés, ce travail de recherche se fixe comme objectif de tenter d'apporter des éléments de réponse nouveaux au problème posé par le biais d'un dépôt, par galvanisation au trempé à une température de 460°C, d'une couche de zinc à des temps d'immersion de 5, 10 et 15 min. Le substrat étant une tôle en acier à bas carbone ASTM A283M-98.

En première étape on a procédé à la caractérisation des couches déposées d'un point de vue aspect et état de surface dont le rôle est déterminant vis à vis du comportement à la corrosion. Il convient de signaler aussi que les aspects mécaniques et structuraux ne sont pas à négliger dans cette étude.

Des techniques d'investigation et de caractérisation à différentes échelles ont été utilisées à savoir la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'EDS, l'AFM et la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés mécaniques des dépôts, notamment la dureté, ont été estimés par mesure de dureté Rockwell (HRA). Les tests électrochimiques ont été réalisés dans les solutions NaCl 0,5M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0,4M.

A la lecture des résultats il en ressort que la prolongation du temps d'immersion favorise l'épaississement des couches déposées allant de 102,67µm pour 5mn à 159 µm pour 15mn. La microdureté diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches.

Les microstructures révélées par MO, MEB et DRX sont du type ferrito perlitique avec une faible quantité de perlite pour le substrat, la couche de revêtement est formée de quatre phases intermétalliques à base de Fe-Zn, éta (η), zêta (ζ), delta(δ) et gamma (Γ).

Les mesures électrochimiques dans la solution de NaCl 0,5M mettent de façon évidente l'amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier revêtu comparativement au substrat nu. Les vitesses de corrosion varient de 1,88.10<sup>-4</sup> à 0,42 mm / an pour les échantillons revêtus et elle est de 1,18mm / an pour le substrat. Il a été constaté également que la résistance à la corrosion du substrat après revêtement s'est nettement améliorée dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4M par rapport au substrat avant revêtement. Cette amélioration est caractérisée par une diminution de la vitesse de corrosion de 1,05 mm / an pour 5mn à 3,55 X 10<sup>-6</sup> mm / an pour 15 mn par rapport à celle du substrat nu (V<sub>corr</sub> =11,67 mm / an). Les temps d'immersion prolongés sont davantage favorables à l'amélioration de la résistance à la corrosion.

**Mots-clés :** galvanisation au trempé, corrosion, composés intermétalliques Fe-Zn, méthodes électrochimiques.

# Abstract

---

## Abstract

Ordinary steels have long been known for their poor electrochemical behavior in aggressive environments. As a result, their longevity decreases all the more as the aggressiveness of the environment is pronounced. In order to overcome this problem, many protection methods are implemented. Apart from the processes already used, this research work sets itself the objective of trying to provide new answers to the problem posed by means of a deposit, by dip galvanizing at a temperature of 460°C, of a zinc layer at immersion times of 5, 10 and 15 min. The substrate being an ASTM A283M-98 low carbon steel sheet.

In the first step, we proceeded to the characterization of the deposited layers from the point of view of appearance and surface condition, the role of which is decisive with regard to the corrosion behavior. It should also be noted that the mechanical and structural aspects are not to be neglected in this study. Investigation and characterization techniques at different scales were used, namely optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), EDS, AFM and X-ray diffraction (XRD). The mechanical properties of the deposits, in particular the hardness, were estimated by measuring Rockwell hardness (HRa). The electrochemical tests were carried out in 0.5M NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.4M solutions.

On reading the results, it appears that the extension of the immersion time promotes the thickening of the deposited layers ranging from 102.67 μm for 5 min to 159 μm for 15 min. Microhardness decreases with increasing layer thickness. The microstructures revealed by MO, SEM and DRX are of the pearlitic ferrite type with a small amount of pearlite for the substrate, the coating layer is formed of four intermetallic phases based on Fe-Zn, eta (η), zeta (ζ), delta(δ) and gamma (Γ). Electrochemical measurements in the 0.5M NaCl solution clearly show the improved corrosion resistance of the coated steel compared to the bare substrate. The corrosion rates vary from 1.88.10<sup>-4</sup> to 0.42 mm / year for the coated samples and it is 1.18 mm / year for the substrate. It was also found that the corrosion resistance of the substrate after coating was significantly improved in the 0.4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium compared to the substrate before coating. This improvement is characterized by a decrease in the corrosion rate from 1.05 mm / year for 5 min to 3.55 X 10<sup>-6</sup> mm / year for 15 min compared to that of the bare substrate (V<sub>corr</sub> = 11.67 mm / year). Prolonged immersion times are more conducive to improving corrosion resistance.

**Keywords:** hot dip galvanizing, corrosion, Fe-Zn intermetallic compounds; electrochemical methods.

لطالما عُرف الفولاذ العادي بسلوكه الكهروكيميائي السيئ في البيئات العدوانية، نتيجة لذلك يتناقص طول عمره مع ظهور عدوانية البيئة. للتغلب على هذه المشكلة، يتم تنفيذ العديد من طرق الحماية. بصرف النظر عن التقنيات المستخدمة سابقا ، فإن هذا العمل البحثي يضع لنفسه هدفاً يتمثل في محاولة تقديم إجابات جديدة للمشكلة التي تطرح عن طريق الترسيب لطبقة من الزنك ، عن طريق الغمس عند درجة حرارة 460 درجة مئوية ، في أوقات الغمر. 5 و 10 و 15 دقيقة. الركيزة عبارة عن لوح فولاذي منخفض الكربون . ASTM A283M-98.

في الخطوة الأولى، قمنا بتوصيف الطبقات المتشكلة من وجهة نظر المظهر وحالة السطح، ودورها الحاسم فيما يتعلق بسلوك التآكل الكهروكيميائي. وتجدر الإشارة أيضاً إلى عدم إهمال الجوانب الميكانيكية والبنوية في هذه الدراسة.

تم استخدام تقنيات التحقيق والتوصيف على مستويات مختلفة ، وهي الفحص المجهرى الضوئي (OM) ،المسح المجهرى الإلكتروني (SEM) المزود بEDS و كذلك AFM وحيود الأشعة السينية (DRX). تم تقدير الخواص الميكانيكية للرواسب ، وخاصة الصلابة ، عن طريق قياس صلابة روكويل (HRa). تم إجراء الاختبارات الكهروكيميائية في محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 0.5M و كذلك H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بتركيز 0.4M.

عند قراءة النتائج ، يبدو أن تمديد وقت الغمر يعزز سماكة الطبقات المترسبة من 102.67 ميكرومتر لمدة 5 دقائق إلى 159 ميكرومتر لمدة 15 دقيقة. تتناقص الصلابة مع زيادة سماكة الطبقة.

إن الهياكل المجهرية التي كشفت عنها بواسطة MO و SEM و DRX هي من النوع الحديدي البرليني مع كمية صغيرة من البرليت للركيزة. وتتكون طبقة الطلاء من المركبات الأربعة بين المعادن القائمة على الحديد و الزنك و المتمثلة في eta (η) و zeta (ζ) و delta (δ) و gamma (Γ) .

تُظهر القياسات الكهروكيميائية في محلول كلوريد الصوديوم 0.5 مولار بوضوح مقاومة التآكل المحسنة للفولاذ المطلي مقارنةً بالركيزة العارية. تختلف معدلات التآكل من  $1.88 \cdot 10^{-4}$  إلى 0.42 مم / سنة للعينات المطلية وتبلغ 1.18 مم / سنة للركيزة. وجدنا أيضاً أن مقاومة التآكل للركيزة بعد الطلاء تحسنت بشكل ملحوظ في وسط 0.4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> مقارنةً بالركيزة قبل الطلاء. يتميز هذا التحسن بانخفاض سرعة التآكل من 1.05 مم / سنة لمدة 5 دقائق إلى  $3.55 \cdot 10^{-6}$  مم / سنة لمدة 15 دقيقة مقارنةً مع الركيزة العارية ( 11.67 مم / سنة) . تكون أوقات الغمر المطولة أكثر ملاءمة لتحسين مقاومة التآكل الكهروكيميائي.

**الكلمات الرئيسية:** الجلفنة بالغمس الساخن ، التآكل ، مركبات بين المعادن حديد-زنك ؛ الطرق الكهروكيميائية.

## Remerciements

---

### Remerciements

*Cette thèse est le fruit du travail qui a été réalisé au sein du département de métallurgie et aux Laboratoires d'ingénierie de surface (L.I.S), et LMGM Université **BADJI MOKHTAR-Annaba**. Au terme de ces années d'études :*

*Je tiens à remercier, à titre posthume, mon cher et regretté frère aîné **Salah** qui nous a quittés tôt pour un monde meilleur qui, de son vivant, n'a eu de cesse de me soutenir et de m'encourager durant toutes mes années d'études.*

*Mes vifs remerciements vont également à mon épouse **Sabrina PES** en langues françaises pour sa compréhension, ses sacrifices, sa disponibilité et son aide durant toute cette période de préparation de la thèse.*

*J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de thèse **Pr Abdelaziz HIMOUR**, qui n'a épargné aucun effort pour m'encadrer et pour m'avoir suivi et dirigé.*

*J'adresse mes vifs remerciements et mon éternelle reconnaissance à monsieur **Pr. Moussa ZAHZOUH** de l'Université **BADJI MOKHTAR-Annaba** pour le temps qu'il m'a accordé, pour les discussions précieuses et enrichissantes et d'avoir bien accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*Je tiens également à remercier monsieur **Pr. Mohamed LABAIZ** de l'université **BADJI MOKHTAR-Annaba** pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.*

*J'exprime aussi mes sincères gratitudes à monsieur **Pr.Omar ALLAOUI** de l'université de Laghouat qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de participer au Jury de l'examen de cette thèse.*

*Mon profond respect et mes remerciements vont également à monsieur **Dr. Louardi YANDJAH**, maître de conférences classe (A) à l'université Med cherif Messaadia - Souk Ahras qui a bien accepté d'examiner ce travail.*

## Remerciements

---

*J'exprime ma profonde gratitude à madame **Dr. Hana FERKOUS**, maitre de conférences classe (A) à l'université de SKIKDA pour sa généreuse contribution et pour avoir bien voulu juger mon travail et de participer au Jury.*

*J'adresse ma profonde gratitude à mon ami **Dr. Saïd BOUKERCHE**, maitre de conférences classe (B) à l'université Mohamed Cherif Messaadia -Souk Ahras- pour sa disponibilité et ses précieuses collaborations durant toute la période de préparation de cette thèse.*

*Je remercie également **Dr. Mohamed HASSINI**, maitre de conférences à l'université BADJI MOKHTAR-Annaba, qui m'a ouvert les portes du laboratoire de fonderie et d'avoir mis à ma disposition tous les équipements pour l'élaboration des échantillons.*

*Mes vifs remerciements s'adressent au **Pr. Mohamed BOUOUDINA** de l'université de Bahrain, pour m'avoir encouragé, aidé et dirigé afin de réaliser ce travail.*

*Mes remerciements les plus profonds s'adressent au **Dr. Amel GHARBI**, maitre de recherche à l'Unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie du Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI Annaba pour son aide et ses encouragements et surtout pour l'analyse spectrale des échantillons.*

*Mes remerciements les plus sincères au **Dr. Amina GRAIRIA** de l'unité de recherche CRTI-URMA Annaba qui m'a beaucoup aidé pour la caractérisation des échantillons.*

*Je présente mes plus grands remerciements à **Melle Sihem LAMARI** ingénieur du laboratoire au département de métallurgie à l'université BADJI MOKHTAR-Annaba pour sa disponibilité, son sérieux et son aide durant toute cette période de préparation de cette thèse.*

*Je remercie **Pr. Nouredine OUELAA** de l'Université 8 mai 45 Guelma pour son encouragement et pour les discussions scientifiques enrichissantes.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude envers :*

*-Monsieur **Nouar HOUAMRIA, PES** en retraite pour son aide concernant l'informatique.*

*- Tous ceux qui m'ont aidés et d'avoir contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Je cite en particulier messieurs : **Amar REZAIGUIA, Hakim BENHMAIDA, Ahmed REHAMNIA, Abdellah KIBOUB, Mekki YOUSFI et Zouhir HOUAMRIA** ingénieurs à ARCELOR METAL Annaba.*

# Remerciements

---

*Enfin, j'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants et chercheurs, qui ont contribué à travers les discussions à cette réussite.*

*Mes remerciements vont également à tous mes amis et à tous mes collègues pour leur aide et encouragement.*

## Dédicaces

---

### *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

- *la mémoire de mes très chers parents, mon frère aîné Salah et mon neveu Abderrahmane;*
- *Ma femme Sabrina et mes filles Takoua , Safa et Isra;*
- *Mes frères et leurs familles ;*
- *Ma sœur Malika et sa famille ;*
- *Toute la famille et tous les amis que j'aime et que je n'ai pas pu les citer.*

*Abdelaziz MEDJALDI*



# Sommaire

---

---

## Sommaire

	Page
Résumé	02
Abstract	03
ملخص	04
Remerciements	05
Dédicaces	08
Sommaire	09
Liste des figures	12
Liste des tableaux	15
Nomenclature	17
INTRODUCTION	18
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. Corrosion des aciers et modes de protection	21
I.1.1. Définition	21
I.1.2. Mécanismes et types de corrosion	21
I.1.2.1. Corrosion uniforme	21
I.1.2.2. Corrosion par piqures	22
I.1.2.3. Corrosion caverneuse	22
I.1.2.4. Corrosion intergranulaire	22
I.1.2.5. Corrosion galvanique	23
I.1.2.6. Corrosion sélective	23
I.1.2.6. Corrosion sous contrainte	23
I.1.3. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure sur la corrosion	23
I.1.4. Protection anticorrosion des aciers par le zinc	24
I.1.4.1. Propriétés physiques du zinc	24
I.1.4.2. Corrosion du zinc	25
I.1.4.3. Produits de corrosion du zinc	26
I.1.4.4. Protection de l'acier par le zinc	27
I.1.4.4.1. Protection cathodique de l'acier par le zinc	27
I.1.4.4.2. Protection par revêtement du zinc	28
I.2. La galvanisation à chaud	30
I.2.1. Historique	30

# Sommaire

---

I.2.2. Généralités	30
I.2.3. Préparation de surface	30
I.2.4. La galvanisation au trempé (à façon)	31
I.2.4.1. Le procédé	31
I.2.4.2. La couche de galvanisation	32
I.2.4.3. Présentation du système Fe-Zn	32
I.2.4.4. Phases intermétalliques Fe-Zn	33
I.2.4.5. Formation des phases intermétalliques Fe-Zn	35
I.2.4.6. Cinétique de croissance des phases Fe-Zn	36
I.2.5. La galvanisation en continu	38
I.2.5.1. Le procédé	38
I.2.6. Paramètres influençant la réactivité du zinc dans l'opération de galvanisation	40
I.2.6.1. Composition de l'acier	40
I.2.6.2. Influence des éléments chimiques dans le bain	41
I.2.6.3. Température du bain	44
I.2.6.4. Durée d'immersion des pièces	44
I.3. Conclusion	45
CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES D'INVESTIGATION	46
II.1. Matériaux	46
II.2. Trempage	47
II.3. Caractérisation microstructurale	48
II.3.1. Microscopie optique	48
II.3.2. Diffraction des rayons X	49
II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB /EDS	51
II.3.4. Microscopie à force atomique AFM	52
II.4. Les essais de dureté	53
II.5. Caractérisations électrochimiques	54
II.5.1. Préparation des échantillons	54
II.5.2. Dispositif expérimental	55
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION	58
III.1. Caractérisation microstructurale	58
III.1.1. Microscopie optique	58
III.1.2. Diffraction des rayons X	64

# Sommaire

---

III.1.3. Microscopie électronique à balayage MEB /EDS	71
III.1.4. Microscopie à force atomique AFM	73
III.2. Essai de dureté	80
III.3. Caractérisations électrochimiques	81
III.3.1. Dans le milieu NaCl, 0,5M	81
III.3.2. Étude comparative du comportement électrochimique, galvanisation au trempé et en continu	89
III.3.3. Dans le milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,4M	92
Conclusion et Perspectives	95
Références bibliographiques	98

# Liste des figures

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C	25
Figure I.2	Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du zinc dans des conditions abritées	27
Figure I. 3	Formation des différents produits de corrosion du zinc on fonction du temps et de l'atmosphère	28
Figure I. 4	Protection active ou sacrificielle de l'acier par le zinc	29
Figure I. 5	Diagramme de phase Fe-Zn	32
Figure I. 6	Coin riche en zinc du diagramme de phase binaire Fe-Zn	32
Figure I.7	Aspect morphologique des phases intermétalliques Fe-Zn obtenue par galvanisation au trempé	34
Figure I. 8	Représentation schématique de la formation des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain à 0,00 masse% en aluminium	35
Figure I.9	Cinétique de croissance des phases intermétalliques Fe-Zn $\zeta$ et $\delta$ pour un acier hypo-sandelin (0,04%Si) immergé à chaud à 450°C	37
Figure I. 10	Ligne de galvanisation en continu de Florange	39
Figure I. 11	Revêtement galvanisé :bain zinc+0,16% Al (grossissement1000)	40
Figure 1. 12	Effet du silicium sur la structure des revêtements galvanisés	41
Figure II.1	Protocole expérimental pour l'élaboration des dépôts	47
Figure II. 2	Microscope optique « OPTIKA »	48
Figure II.3	Principe de diffraction des rayons X	50
Figure II.4	Diffractomètre Rigaku Ultima IV	50
Figure II.5	Microscope électronique à balayage JSM-6510LV – EDS	51
Figure II.6	Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM)	52
Figure II.7	Machine utilisée pour les essais de dureté	54
Figure II.8	Schéma de l'échantillon enrobé, représentant l'électrode de travail	55
Figure II.9	Montage électrochimique utilisé	56
Figure II.10	Potentiostat-galvanostat Gamry référence 600 <sup>+</sup> utilisé pour les essais électrochimiques	57

## Liste des figures

Figure III.1	Aspect de surface des couches de zinc après galvanisation par immersion à 460°C, temps d'immersion : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min	59
Figure III.2	Aspects de surface après attaque au NITAL : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min	60
Figure III.3	Micrographies: a- substrat nu, b- substrat revêtu (5min d'immersion)	61
Figure III.4	Micrographies des couches formées.(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min	62
Figure III.5	Histogrammes des épaisseurs des couches de revêtement en fonction du temps d'immersion	63
Figure III.6	Spectre de diffraction des rayons X de l'acier ASTM A283M-98 avant revêtement	65
Figure III.7	Spectres de diffraction des rayons X de l'acier après revêtement à 460°C, t 5 min	65
Figure III.8	Spectre de diffraction après immersion pendant 10 min	66
Figure III.9	Spectre de diffraction après immersion pendant 15 min	67
Figure III.10	Variation du taux de Fe <sub>4</sub> Zn <sub>9</sub> (gamma) en fonction du temps d'immersion	69
Figure III.11	Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 5 minutes	69
Figure III.12	Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 10 minutes	70
Figure III.13	Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 15 minutes	70
Figure III.14	Micrographies MEB du substrat en acier (a) substrat nu, (b) substrat revêtu (5min d'immersion)	71
Figure III.15	Spectres EDS (a) substrat nu, (b) substrat revêtu (5min d'immersion)	72
Figure III.16	Image AFM en mode grain de l'acier ASTM A283M-98 avant revêtement	74
Figure III.17	Image AFM en mode grain du substrat, temps d'immersion 5 minutes	75
Figure III.18	Images AFM 3D de l'état de surface de l'acier : (a) avant revêtement, (b) après revêtement (5min)	76

## Liste des figures

Figure III.19	Topographie bidimensionnelle AFM et profil de rugosité du substrat	78
Figure III.20	Topographie bidimensionnelle AFM et profil de rugosité du substrat revêtu, Temps d'immersion 5 minutes	79
Figure III.21	Histogrammes de la dureté HRa (60 Kgf) en fonction du temps d'immersion	80
Figure III.22	Courbes de polarisation dans une solution 0,5M NaCl du substrat nu et revêtu 5, 10, 15 minutes	81
Figure III.23	Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist du substrat et de l'acier revêtu, bain de zinc 460°C, t= 5, 10, 15 mn, solution NaCl, 0,5M	84
Figure III.24	Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Bode du substrat et de l'acier revêtu 5, 10 et 15 minutes, dans 0,5M NaCl	86
Figure III.25	Circuit électrique typique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances du substrat avant et après immersion à 460°C/5 minutes	88
Figure III.26	Circuit électrique équivalent typique utilisé pour l'analyse des impédances du substrat après immersion à 460°C /10 et 15 minutes	88
Figure III.27	Courbes de polarisation du substrat, du revêtement par immersion et de la galvanisation en continu, dans 0,5M NaCl	90
Figure III.28	Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist du substrat et de l'acier revêtu par immersion et par galvanisation en continu dans 0,5M NaCl	91
Figure III.29	Courbes de polarisation du substrat et de l'acier revêtu par immersion dans le bain de zinc fondu à 460°C pendant 5, 10, 15 minutes dans 0,4M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés physiques du zinc	24
Tableau I.2.	Potentiel normal d'électrode $E_0$ rapporté à l'électrode normale à hydrogène pour quelques métaux à 25°C	28
Tableau I.3	Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn	33
Tableau I. 4	Constante n définie pour chaque intermétalliques	38
Tableau II.1	Composition chimique de l'acier ASTM A 283M-98	46
Tableau II.2	Composition chimique du bain de zinc	47
Tableau III.1	Épaisseur des revêtements pour différents temps d'immersion	63
Tableau III.2	Proportions des phases constitutives du substrat	65
Tableau III.3	Proportions des phases formées, après immersion pendant 5 min	66
Tableau III.4	Proportions des phases après immersion pendant 10 min	66
Tableau III.5	Proportions des phases après immersion pendant 15 min	67
Tableau III.6	Récapitulatif des résultats de diffraction	67
Tableau III.7	Résultats de microanalyse X par EDS sur MEB du substrat avant revêtement	73
Tableau III.8	Microanalyse X par EDS sur MEB de l'acier revêtu (5min d'immersion)	73
Tableau III.9	Valeurs de dureté Rockwell (HRa) 60 kgf; avant et après revêtement	80
Tableau III.10	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ASTM A283-98 nu et revêtu dans 0,5M NaCl	83

## Liste des tableaux

Tableau III.11	Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes d'impédances dans 0,5M NaCl	89
Tableau III.12	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu dans 0,5M NaCl	90
Tableau III.13	Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes des impédances dans 0,5M NaCl	92
Tableau III.14	Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ASTM A283-98 nu et revêtu dans 0,4M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94



# Nomenclature

## Nomenclature

Symbole	Désignation
SHE	Electrode hydrogène standard
CC	Cubique centré
CFC	Cubique à face centrée
HCP	hexagonal compact
$d_{hkl}$	Distance entre deux plans réticulaires (hkl) adjacents
$\theta$	Angle d'incidence du faisceau avec le plan (hkl)
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement X
n	Ordre de diffraction
EDS	Spectromètre à dispersion d'énergie
ECS	Électrode au calomel saturé
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
LPR	Résistance de polarisation linéaire
OCP	potentiel de circuit ouvert
Imm 5 min	Immersion du substrat dans le bain de zinc pendant 5 minutes
Imm 10 min	Immersion du substrat dans le bain de zinc pendant 10minutes
Imm 15 min	Immersion du substrat dans le bain de zinc pendant 15 minutes
Ecorr	Potentiel de corrosion
icorr	Densité de courant de corrosion
$\beta_c$	Pente cathodique de Tafel
$\beta_a$	Pente anodique de Tafel
Rp	Résistance de polarisation
CPE	Élément à phase constante
IZI	Module
H	Dureté
F	Force appliquée
S	Surface de l'empreinte
HRA	Dureté Rockwell

# Introduction

---

## INTRODUCTION

L'acier est utilisé, sous différentes formes, dans le bâtiment, la construction mécanique en raison de sa disponibilité bon marché et ses caractéristiques mécaniques et sa durabilité élevées [1]. Malgré la mise au point de nouveaux matériaux de substitution, l'acier reste toujours prisé par beaucoup de secteurs industriels à l'image du secteur de l'automobile, de l'électroménager, de l'industrie mécanique pour n'en citer que quelques-uns. [2]. Toutefois les matériaux à base de fer ont tendance à revenir à l'état natif sous forme d'oxyde, un phénomène produit par la corrosion en général. Cet état de fait altère leurs propriétés et réduit leur durée de vie dont l'impact sur l'économie n'est pas à négliger.

Pour pallier cet inconvénient majeur, les scientifiques n'ont eu de cesse de mener des travaux de recherche à l'effet de stopper ce phénomène ou à la limite le ralentir. L'action est menée à différents niveaux, soit en agissant sur la composition chimique par ajout d'éléments d'alliages plus nobles ou en élaborant des moyens de protection sous forme de revêtement. Le grand volume de publications dédiées à ce phénomène ainsi que les nombreuses applications témoignent de tout l'intérêt accordé à cette thématique [3-9]. En dépit de toute la panoplie de mesures déjà mise en application pour endiguer ce phénomène, la possibilité d'amélioration des techniques déjà utilisées ou de trouver d'autres moyens de protection demeure d'actualité. Le dépôt de couches minces ou épaisses de différentes natures communément appelé revêtement fait encore l'objet de travaux de recherche relativement récents. Dans ce cadre d'idée, de nombreuses technologies ont été développées, à savoir l'immersion à chaud [10-15], l'électrodéposition [16-19] et la pulvérisation [20-22]. La galvanisation à chaud est l'une des méthodes les plus utilisées pour appliquer des revêtements du zinc sur de grandes surfaces assurant une protection sacrificielle contre la corrosion [23]. Cette méthode est largement utilisée pour les pièces automobiles, les appareils électriques, les systèmes de traitement des eaux usées et les toitures [24]. Ce procédé offre plusieurs avantages, notamment un faible coût, la possibilité de recyclage, la légèreté, et surtout possibilité de mise en forme des tôles revêtues [1]. Dans le procédé de galvanisation à chaud classique, la pièce en acier préalablement préparée est immergée dans un bain de zinc fondu à 450 ° C environ [25]. Trois principaux phénomènes se produisent, le mouillage de l'acier par le zinc; l'attaque du fer par le bain avec dissolution et les réactions de diffusion conduisant à la formation de phases intermétalliques [26]. La couche de revêtement est souvent formée d'un ensemble hétérogène de phases différentes qui peuvent être des intermétalliques à base de Fe et de Zn

# Introduction

---

telles que zêta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ) et gamma ( $\Gamma$ ) [1, 24, 27, 28], avec une couche externe à 100% Zn (couche  $\eta$ -êta). Les règles de formation des composés intermétalliques Fe-Zn sont régies par deux aspects, un aspect thermodynamique, selon le diagramme d'équilibre Fe-Zn; et un aspect cinétique lié aux réactions chimiques aux interfaces solide-liquide, solide-solide et la diffusion des éléments chimiques dans les deux milieux liquide et solide. Le revêtement de zinc assure à l'acier une double protection, l'une physico-chimique qui aboutit à la formation de sels de zinc protecteurs, chimiquement stables, isolant l'acier de l'atmosphère [26], et l'autre électrochimique par un effet sacrificiel du zinc lors de l'apparition de discontinuités en surface [1, 29, 30]. Une bonne qualité du revêtement ne peut être assurée que par le contrôle et l'optimisation des paramètres tels que la nature du substrat, la température et la composition chimique du bain, la vitesse et la durée d'immersion des pièces dans le bain. Des travaux relativement récents se sont penchés sur l'influence combinée ou séparée de ces paramètres sur la réactivité du zinc. **Peng Bicao et al**, **Ruba Hussien Al-Shamry et al** ont étudié l'influence du temps d'immersion et de la température du bain sur les revêtements galvanisés [11, 31], **J.D. Culcasi et al**, **Henryk Kania et al**, **Lu Jintang et al** l'effet du temps d'immersion et de la composition chimique du bain [28, 32, 33], **Choukri Lekbir et al** l'action combinée du temps d'immersion et du mode de refroidissement sur le comportement électrochimique de l'acier galvanisé à chaud dans de l'acide sulfurique [34].

Les travaux qui ont fait l'objet de cette thèse s'inscrivent dans cette optique dans le cas de l'immersion à chaud au trempé. L'accent est mis sur l'influence du temps d'immersion sur l'évolution microstructurale en matière de nature et d'épaisseur des strates et son impact sur les propriétés électrochimiques du revêtement dans son ensemble. Le substrat étant une tôle d'acier à bas carbone recuite, ASTM A283M-98. Il a été tenu compte de la micro-géométrie des surfaces du substrat avant revêtement et celle de la couche déposée après. Un aspect non négligeable lié à la croissance des grains de différentes phases en épitaxie avec la surface du substrat. Effectivement, leur orientation cristallographique pourrait modifier de façon localisée ou généralisée le comportement à la corrosion. Dans notre cas, on s'est intéressé à l'aspect apparent qui donne des grandeurs mesurables permettant de mener une étude comparative en fonction des paramètres variables.

La caractérisation à différentes échelles de ces revêtements a nécessité l'utilisation de nombreux moyens d'investigation tels que la microscopie optique (MO), le microscope électronique à balayage (MEB) couplé au système d'analyse spectrale par énergie dispersive

# Introduction

---

des rayons X (EDS), la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction des rayons X (DRX).

La caractérisation électrochimique des revêtements a été réalisée dans deux milieux NaCl (0,5M) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,4M), en utilisant les méthodes stationnaires et non stationnaires.

Trois chapitres résument l'essentiel des travaux réalisés avec une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique axée sur les aspects afférents à la thématique à savoir , la corrosion des aciers, les moyens et les méthodes de protection, la galvanisation à chaud ainsi que la cinétique de formation et de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn, la réactivité du zinc et l'influence des paramètres qui lui sont liés.

Le deuxième chapitre résume les techniques d'investigations et de recherche pour les différents aspects de caractérisation. Leur principe de fonctionnement et les paramètres expérimentaux ont été passés en revue.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus avec commentaire, discussion et interprétation.

Une conclusion générale termine ce manuscrit, mettant en exergue l'originalité de ce travail et ses perspectives de développement.

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. Corrosion des aciers et modes de protection

#### I.1.1. Définition

La corrosion est définie par la norme ISO8044 comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Au contact d'eau ou de solutions aqueuses, nombre de matériaux métalliques sont thermodynamiquement instables, particulièrement en présence d'oxydants, et leur tendance naturelle à s'oxyder donne lieu à la corrosion dite « aqueuse ».

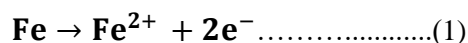
L'étude de la corrosion aqueuse des matériaux métalliques est donc l'étude des réactions et processus associés qui conduisent, suivant les circonstances, à la résistance ou à la dégradation des matériaux au contact de milieux aqueux, dans leurs conditions de service ou en situations transitoires ou accidentelles[35].

#### I.1.2. Mécanismes et types de corrosion

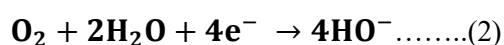
##### I.1.2.1. Corrosion uniforme :

Ce type de corrosion est le plus répandu mais loin d'être le plus dangereux car facilement détectable et prévisible. La principale caractéristique de la corrosion généralisée est la suivante : les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu en tout point du métal avec une égale intensité. Pour illustrer ce phénomène, considérons le cas le plus simple : une structure en acier immergée dans l'eau de mer suffisamment aérée. Deux réactions se mettent alors en place [36] :

La réaction anodique d'oxydation du métal :



La réaction de réduction de l'oxygène dissous :



# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

La corrosion uniforme se traduit par une perte d'épaisseur régulière. Elle se caractérise par la vitesse d'attaque qui s'exprime soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [37].

## **I.1.2.2. Corrosion par piqures :**

C'est une dissolution localisée qui peut être très rapide et provoque la formation de trous en général millimétriques, distribués aléatoirement sur les surfaces métalliques [35]. Ce type de corrosion est rencontré en particulier dans le cas des tuyauteries enterrées en acier non allié ou des tuyauteries en acier inoxydables en présence de l'eau de mer [37].

## **I.1.2.3. Corrosion caverneuse :**

En service, les contacts entre des surfaces supposées planes forment des interstices très étroits. Il n'y a alors aucun renouvellement possible de la solution emprisonnée, créant ainsi une pile d'aération différentielle entre le petit interstice désaéré et la surface extérieure en milieu aéré. Cette très faible pile réunit progressivement les ions métalliques dans l'interstice, et elle les équilibre par des anions venus de l'extérieur par électromigration. D'où un processus d'incubation plus ou moins long qui débouche en final sur un milieu local différent de celui initial et souvent très corrosif. La corrosion caverneuse est donc le résultat d'un couplage galvanique final beaucoup plus important entre le milieu d'origine et le milieu altéré [38].

## **I.1.2.4. Corrosion intergranulaire :**

La corrosion intergranulaire peut provenir de n'importe quel phénomène de corrosion élémentaire si les deux conditions suivantes sont réunies :

- Existence d'une hétérogénéité de la zone des joints entre les grains microscopiques du métal engendrée par des phénomènes métallurgiques.
- Existence d'un milieu corrosif permettant de différencier les comportements respectifs de cette zone du joint de grain et de l'intérieur du grain. La présence d'un couplage galvanique entre le grain résistant et le joint de grain non résistant provoque une très grande vitesse de pénétration de la corrosion intergranulaire [38].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

## **I.1.2.5. Corrosion galvanique :**

Cette forme de corrosion est due à un contact entre des matériaux métalliques de nature différente, exposés au même milieu. Ce phénomène est appelé couplage galvanique. La corrosion d'un matériau peut être accélérée par le contact avec un autre matériau plus noble dont la corrosion se trouve au contraire ralentie. La plupart des bateaux, des plates formes installées en mer, de nombreuses canalisations enterrées sont protégés à l'aide d'anodes sacrificielles en zinc, en aluminium ou encore en alliage de magnésium [35].

## **I.1.2.6. Corrosion sélective :**

C'est un type de corrosion très dangereux parce que la pièce corrodée reste irréprochable alors que sa résistance diminue considérablement. Ce type de corrosion consiste en la dissolution sélective d'un élément d'alliage, les autres éléments restant non attaqués et le matériau devient poreux et perd sa résistance. Dans l'industrie, ce genre de corrosion est rencontré surtout dans les alliages contenant du zinc, tels que le bronze ou le laiton, ou le zinc subit cette attaque sélective dans le milieu acide [37].

## **I.1.2.7. Corrosion sous contrainte :**

La corrosion sous contrainte est une forme de corrosion assistée par l'environnement qui conduit à la rupture fragile de matériaux ductiles sous l'effet conjoint de la contrainte et du milieu. Ces trois paramètres (matériau, environnement, contrainte) doivent donc être réunis afin que la fissuration par CSC soit possible [39].

## **I.1.3. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure sur la corrosion**

La microstructure d'un matériau joue un rôle important pour la détermination de son comportement électrochimique. La vitesse de corrosion d'un matériau est plus petite s'il est pur et homogène. Dans l'industrie, la plupart des matériaux sont utilisés sous forme d'alliage avec une structure hétérogène. La présence des impuretés et des éléments d'addition dans les solutions solides peuvent influencer leur comportement à la corrosion. L'effet de ces hétérogénéités peut être parfois bénéfique, par exemple le cas du zinc qui est utilisé dans la

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

protection cathodique comme anode sacrificielle, parfois l'effet peut être néfaste, comme dans le cas des aciers ou le carbone forme des carbures, qui ont un rôle déterminant dans la corrosion. Du point de vue des propriétés électrochimiques, les éléments : Cr, Mg, Mn apportent un effet bénéfique, tandis que les éléments : Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Co sont néfastes, alors que les éléments : Si, Ti, Zn, Zr sont sans effet [40].

## I.1.4. Protection anticorrosion des aciers par le zinc

### I.1.4.1. Propriétés physiques du zinc

Le zinc est un métal argenté bleu-gris avec un point de fusion relativement bas de 419.5 C°. Il est fragile à température ambiante et devient malléable aux alentours de 100C°; Sa résistance mécanique et sa dureté sont plus importantes que l'étain ou le plomb mais nettement moins importantes que l'aluminium ou le cuivre [41]. Les propriétés physiques du zinc sont présentées dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1** Propriétés physiques du zinc [42]

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 g.mol <sup>-1</sup>
Densité à 20°C	7,14 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	419,5 °C
Point d'ébullition	907 °C
Enthalpie de fusion	7,28 KJ.mol <sup>-1</sup>
Capacité thermique spécifique à 25°C	25,4 J.mol <sup>-1</sup>



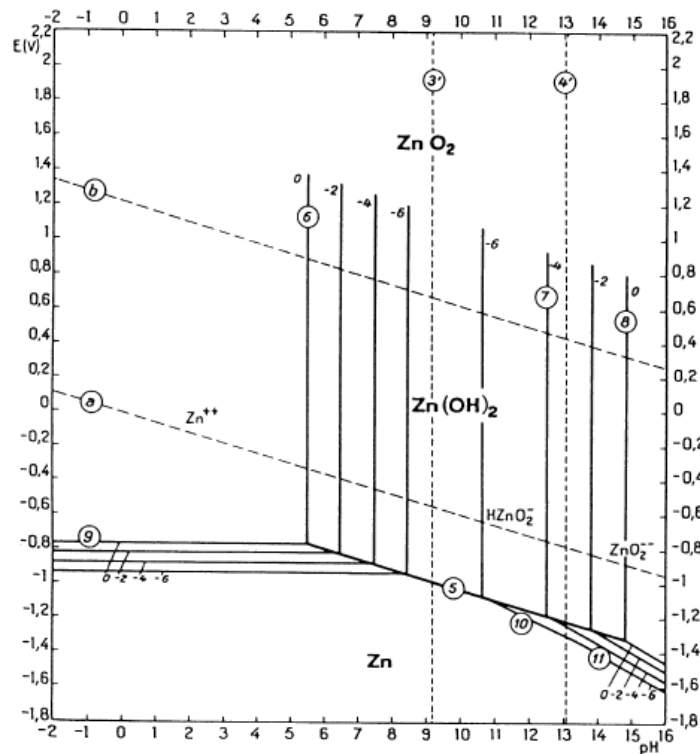
# Chapitre I : Étude Bibliographique

## I.1.4.2. Corrosion du zinc

Comme le fer, le zinc est thermodynamiquement instable en présence d'oxygène et/ou de l'eau et s'oxyde facilement. Le potentiel standard de la réaction de dissolution du zinc

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(s)}$  est  $-0,763V_{SHE}$  [43]. Sur le diagramme potentiel-pH de Pourbaix du système zinc-H<sub>2</sub>O à 25°C (**figure I.1**), on distingue trois domaines [44]:

- **Un domaine de corrosion** : en solution acide ou en présence d'agents oxydants, le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques  $Zn^{2+}$ . En solution alcaline, le zinc s'oxyde sous forme d'ions zincates  $HZnO_2^-$ , ou bizincates  $ZnO_2^{2-}$ .
- **Un domaine de passivité** : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et /ou d'hydroxydes sur un étroit domaine de passivation (entre pH=8.5 et pH=10.5). La formation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal ralentit le processus de corrosion.
- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le zinc à l'état métallique.



**Figure I.1.** Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [45]

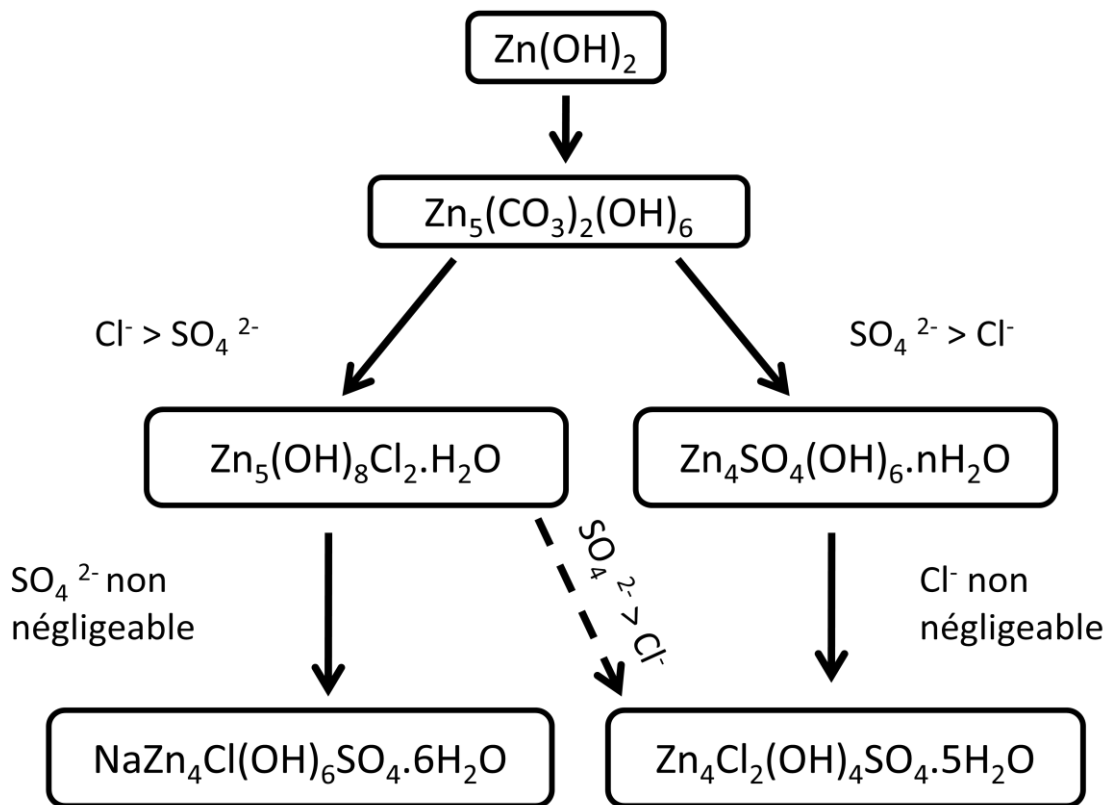
# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

## I.1.4.3. Produits de corrosion du zinc

La corrosion atmosphérique du zinc s'accompagne d'une transformation des produits de corrosion au cours du temps en fonction des types de polluants et des cycles d'humidité-séchage [46]. Un film de ZnO (zincite) est la première couche mince à se former à partir de la réaction du zinc avec l'oxygène de l'atmosphère. Cet oxyde, qui a peu d'effet protecteur, se transforme spontanément et très rapidement en hydroxyde  $Zn(OH)_2$ . Au cours de l'exposition, ce film se transforme en d'autres produits de corrosion qui dépendent fortement des paramètres climatologiques et de la composition chimique de l'atmosphère. Des chercheurs [47-49] ont décrit la cinétique de formation de produits de corrosion du zinc (**figure I.2 et I.3**) dans des environnements différents. Dès les premiers instants d'exposition, la zincite et l'hydroxyde de zinc se sont formés. En présence de  $CO_2$ , la transformation  $Zn(OH)_2$  permet la formation d'hydrozincite ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ). Ensuite, elle peut se transformer en Simonkolleite ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) en présence d'une concentration majoritaire de chlorures. En présence de  $Cl^-$ ,  $Na^+$  et  $SO_4^{2-}$ , la Simonkolleite donne un produit de corrosion à structure cristalline appelé Gordaïte ( $NaZn_4Cl(OH)_6 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ ). Dans les atmosphères riches en sulfures, l'hydrozincite se transforme en hydrosulfate de zinc  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$  après un jour d'exposition, puis, au cours du temps, en présence de chlorures, ce produit se transforme en  $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$ .

# Chapitre I : Étude Bibliographique



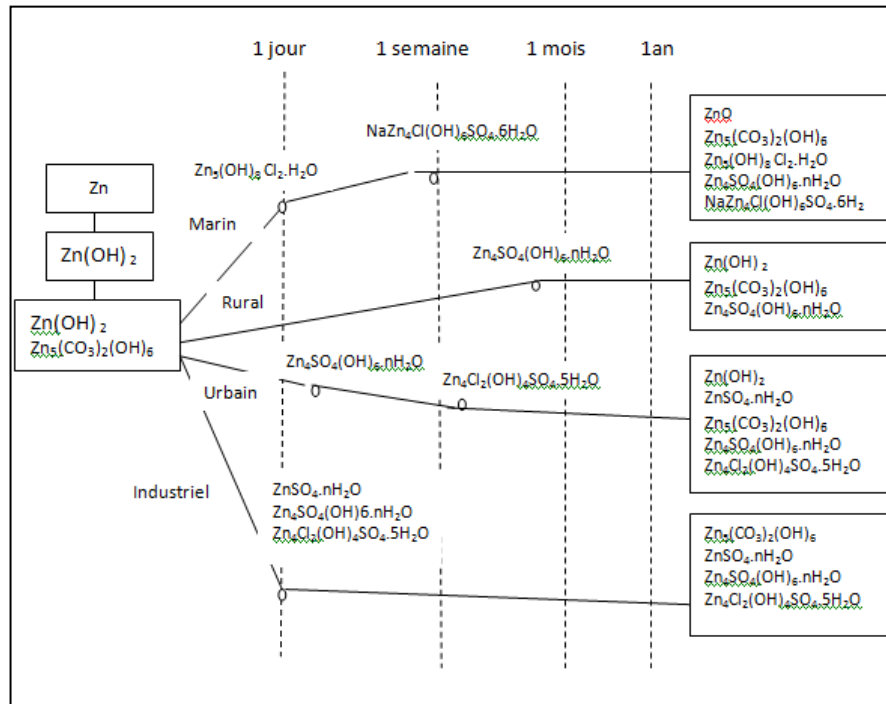
**Figure I.2.** Schéma réactionnel général pour la formation des principaux produits de corrosion du zinc dans des conditions abritées [42].

## I.1.4.4. protection de l'acier par le zinc

### I.1.4.4.1. protection cathodique de l'acier par le zinc

La protection cathodique assure le contrôle de la corrosion en faisant de la structure à protéger la cathode d'une cellule de corrosion. Il s'agit de la création envisagée d'une cellule locale. Le potentiel de la structure à protéger est abaissé par rapport à une anode auxiliaire, et généralement amené dans ou à proximité de la région d'immunité. En cas de protection cathodique de l'acier avec du zinc, le substrat est protégé cathodiquement par le revêtement de zinc moins noble (**tableau I.2**). L'anode en zinc est oxydée de manière sacrificielle et se dissout, tandis que l'acier plus noble sert de cathode pour la réduction de l'oxygène [43].

# Chapitre I : Étude Bibliographique



**Figure I.3.** Formation des différents produits de corrosion du zinc on fonction du temps et de l’atmosphère [42].

Le potentiel normal d’électrode  $E_0$  rapporté à l’électrode normale à hydrogène pour quelques métaux à 25°C sont répertoriés dans le tableau suivant :

**Tableau I.2.** Potentiel normal d’électrode  $E_0$  rapporté à l’électrode normale à hydrogène pour quelques métaux à 25°C [37].

Métal	Au	Pt	Ag	Hg	Cu	H <sub>2</sub>	Pb	Sn	Ni
$E_0(V)$	+ 1,50	+ 1,19	+ 0,78	+ 0,79	+ 0,34	0	- 0,13	- 0,14	- 0,25

Cd	Fe	Cr	Zn	Ti	Al	Mg
- 0,40	- 0,44	- 0,74	- 0,76	- 1,63	- 1,66	- 2,37

## I.1.4.4.2. Protection par revêtement du zinc

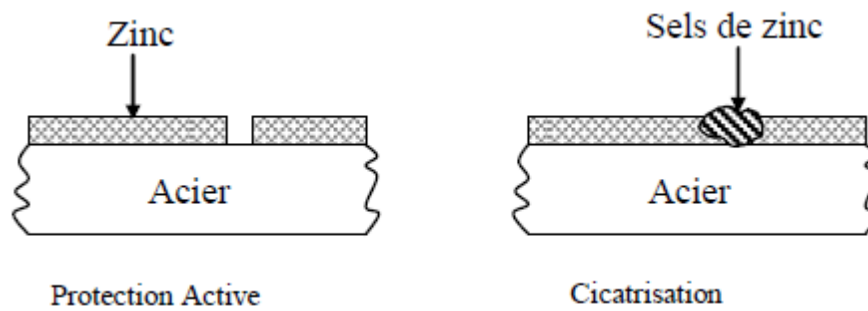
L’acier s’oxyde lorsqu’il n’est pas protégé dans presque tous les environnements. L’application d’une fine couche de zinc sur l’acier est un moyen efficace et économique de le

# Chapitre I : Étude Bibliographique

protéger contre la corrosion. Le revêtement de zinc (**figure I.4**) protège l'acier de la manière suivante :

**Effet barrière :** Le revêtement de zinc fournit une barrière imperméable qui ne permet pas à l'humidité d'entrer en contact avec l'acier. Sans humidité (l'électrolyte) il n'y a pas de corrosion. Les produits de corrosion qui se forment sur le zinc constituent une couche protectrice, sa vitesse de corrosion est 7 à 10 fois plus lente que celle du fer [50].

**Effet sacrificiel :** dans ce cas, le métal à protéger est la cathode. Si une destruction locale du revêtement de zinc se produit, c'est le revêtement qui sera attaqué et le métal restera ainsi protégé [37].



**Figure I.4.** Protection active ou sacrificielle de l'acier par le zinc [44].

Les revêtements de zinc peuvent être appliqués par plusieurs méthodes à savoir [51] :

- La galvanisation à chaud par immersion (HDG-Hot Dip Galvanized). Qui fera l'objet de notre étude.
- L'électrodeposition ou électro-galvanisation (EG) est une méthode qui permet de recouvrir un objet d'une couche métallique en provoquant la réduction d'ions en solution à l'aide d'une différence de potentiel.
- La projection thermique (thermal spray) est une technique de traitement de surface par voie sèche.
- La shérardisation est un procédé de diffusion, dans lequel de petites pièces sont secouées dans un mélange de poudre de zinc dans un caisson fermé en rotation et à une température comprise entre 380 °C et 400 °C. Du fait de la diffusion, des couches d'alliages fer-zinc se forment à la surface du matériau [52].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

## I.2. La galvanisation à chaud

### I.2.1. Historique

La protection anti corrosion du fer par le zinc obtenue par immersion a fait son apparition vers la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. En 1837, Stanislas Sorel a introduit le terme de « galvanisation » dans ses brevets avec son associé Hector Lerdu. Le mot de galvanisation fait référence aux découvertes de Galvani dont le nom est associé à l'action d'un courant électrique. Sorel proposa le principe de protection du fer par le zinc en s'inspirant des observations de Davy qui constata que dans la pile Volta, composée d'électrodes de zinc et de cuivre, il y en avait une qui était toujours protégée. Chaque fois que l'on a besoin d'une protection anticorrosion de longue durée et que l'état de surface ne présente pas une régularité parfaite, on peut utiliser la galvanisation au trempé. Les pièces ainsi revêtues sont recouvertes d'une couche de zinc et d'alliages fer-zinc leur attribuant une grande longévité [53].

### I.2.2. Généralités

Malgré que la galvanisation à chaud soit une méthode plus ancienne, elle reste l'un des procédés les plus modernes pour lutter contre la corrosion [44,54]. La galvanisation est par définition l'action de recouvrir une pièce d'une couche de zinc dans le but de la protéger contre la corrosion. Dans le procédé de galvanisation à chaud classique, la pièce en acier préalablement préparée est immergée dans un bain de zinc fondu à une température d'environ 450 ° C [25]. Il existe deux techniques différentes pour galvaniser à chaud des pièces, selon leur utilisation finale [54] :

- La galvanisation au trempé ou à façon, batch galvanizing
- La galvanisation en continu, continuous galvanizing

### I.2.3. Préparation de surface

La préparation de la surface est nécessaire dans le processus de galvanisation à chaud, car le zinc ne réagit pas métallurgiquement avec un acier quand il n'est pas bien propre [1]. La préparation de la surface pour la galvanisation par immersion dans le bain du zinc fondu se compose en général des traitements chimiques suivants :

**1. Dégraissage** : ce traitement est nécessaire, il a pour objectif d'éliminer la matière grasse susceptible d'empêcher la mouillabilité des pièces par les solutions aqueuses lors des traitements suivants (décapage, fluxage). Il existe le dégraissage alcalin et le dégraissage

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

acide. Actuellement le dégraissage alcalin est la méthode la plus utilisée. L'opération de dégraissage doit être suivie d'un rinçage à l'eau pour éliminer toute trace de corps gras [53].

**2. Décapage :** le décapage du substrat permet de mettre à nu la surface de l'acier, en éliminant les oxydes qui recouvrent la surface à revêtir car d'une part, les oxydes de fer sont incapables de réagir avec le zinc pour former les couches d'alliages du recouvrement. D'autre part le zinc n'étant pas mouillant des oxydes même si les zones oxydées sont de petites tailles [55].

**3. Fluxage :** le fluxage consiste à déposer sur la surface des échantillons un mélange de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium. L'opération de fluxage a trois objectifs :

- Dissolution des oxydes de fer réformés à la surface après le rinçage
- Isolation de la surface pour la protéger contre toute oxydation avant son immersion dans le bain de zinc.
- Assurer une bonne mouillabilité de la surface par le zinc fondu.

Dans la galvanisation par voie sèche, les pièces sont plongées dans une solution concentrée de flux dans de l'eau, puis étuvées pour former une couche de flux à la surface du métal. Pour la galvanisation par voie humide, le flux fondu constitue une couche liquide à la surface du bain de zinc [53].

## I.2.4. La galvanisation au trempé (à façon)

### I.2.4.1. Le procédé

La galvanisation au trempé (à façon) c'est la plus ancienne méthode, elle consiste à plonger une pièce aux formes géométriques définitives, et préalablement préparée dans une cuve de zinc en fusion à environ 450°C pendant 3 à 15min. L'épaisseur du revêtement ainsi formé est de l'ordre 50 à 150µm [56]. Les bains de zinc sont en général alliés et contiennent en faibles quantités du plomb, de l'aluminium, de l'étain, du nickel. Le rôle de ces éléments est, d'une part de maîtriser la croissance des intermétalliques Fe-Zn qui se développent pendant l'immersion des pièces, et d'autre part de contrôler la taille des grains après solidification [46]. L'immersion des pièces dans le bain de zinc déclenche les réactions de

# Chapitre I : Étude Bibliographique

galvanisation, au cours de cette étape, les pièces commencent à monter en température, le flux fond et commence à se décomposer et les réactions Fe-Zn s'initient [29].

## I.2.4.2. La couche de galvanisation

Le revêtement galvanisé n'est pas un simple dépôt de zinc à la surface de l'acier comme pourrait l'être par exemple une peinture [26]. Lorsque la pièce est trempée dans le bain de zinc, il se produit une double diffusion entre le fer et le zinc conduisant à la constitution de plusieurs couches d'intermétalliques [57]. Le revêtement galvanisé est donc formé: d'une ou plusieurs couches de composés intermétalliques de Fe et Zn telles que zeta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ) et gamma ( $\Gamma$ ) et d'une couche finale de zinc externe ( $\eta$ -eta) entraîné au retrait de la pièce par capillarité [1, 24, 26, 28]. L'épaisseur des sous-couches dépend de la composition du bain ainsi que du temps d'immersion. Un contrôle du refroidissement peut également permettre de maîtriser la formation des composés intermétalliques [54].

## I.2.4.3. Présentation du système Fe-Zn

Le diagramme de phase entre le fer et le zinc décrit et prévoit les structures intermétalliques susceptibles de se former à la surface de la pièce [55]. De nombreux chercheurs [58-63] ont étudié le système Fe-Zn et le diagramme de phase a été modifié plusieurs fois [64]. Le diagramme de phase Fe-Zn (figure I.5) et sa partie riche en zinc (figure I.6) le plus largement accepté est celui de Kubachewski [65]. Les phases trouvées dans ce diagramme sont décrites dans le tableau I.3

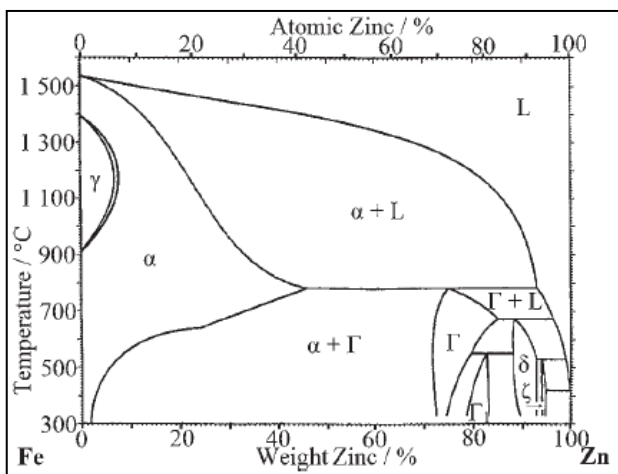


Figure I.5. Diagramme de phase Fe-Zn [66]

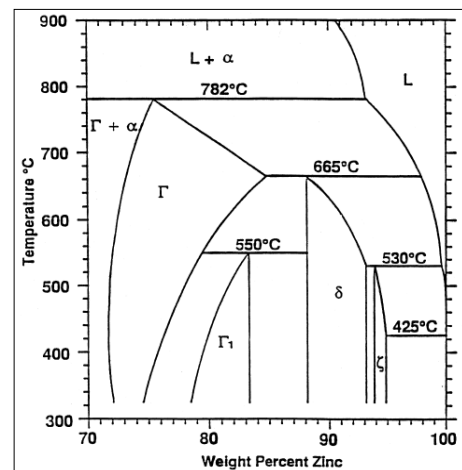


Figure I.6. Coin riche en zinc du diagramme de phase binaire Fe-Zn [64]



# Chapitre I : Étude Bibliographique

**Tableau I.3.** Caractéristiques des différentes phases du système Fe-Zn [64]

Phases	Formule	Structure cristalline	VHN (25 mg)	VHN (25 g)
Fe( $\alpha$ )	Fe(Zn)	CC	104	86
gamma ( $\Gamma$ )	Fe <sub>3</sub> Zn <sub>10</sub>	CC	326	-
gamma <sub>1</sub> ( $\Gamma_1$ )	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	CFC	505	-
Delta( $\delta$ )	FeZn <sub>10</sub>	Hexagonal	358	273
zêta ( $\zeta$ )	FeZn <sub>13</sub>	Monoclinique	208	118
Zn( $\eta$ )	Zn(Fe)	Hexagonal	52	41

## I.2.4.4. Phases intermétalliques Fe-Zn

Les phases primaires formées lors d'une immersion de longue durée (ou recuit post-immersion) sont zeta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ), gamma<sub>1</sub> ( $\Gamma_1$ ) et gamma ( $\Gamma$ ) [64]. Les phases intermétalliques Fe-Zn diffèrent non seulement par la composition et la morphologie du grain, mais aussi par les caractéristiques mécaniques [66]. Sur un revêtement du type de la **figure I.7**. On distingue successivement les phases suivantes :

**Phase Eta( $\eta$ ) :** Bien que la phase Eta ( $\eta$ ) ne soit pas représentée dans le diagramme d'équilibre (**figures I.5 et I.6**) [64], Cette couche est constituée pratiquement du zinc pur et se forme par solidification du zinc en fusion. Du point de vue métallurgique, Cette phase est définie comme une solution solide de substitution du fer dans le zinc (la teneur en fer est d'environ 0,03% en poids) [66]. Le zinc cristallise dans le système hexagonal compact(HCP), les paramètres de sa maille sont :  $a = 0,2659$  nm et  $c = 0,4936$  nm,  $c/a = 1,856$  [41]. La phase Eta se caractérise par une ténacité aux températures courantes et par une faible dureté [66].

**Phase Zêta ( $\zeta$ ) :** Sous forme de bâtonnets perpendiculaires au substrat. Cette dernière phase peut atteindre 50% du revêtement [26]. La Phase Zêta est formée à partir de la réaction péritectique entre la phase delta ( $\delta$ ) et le zinc liquide à la température de  $530 \pm 10^\circ$  C. Sa

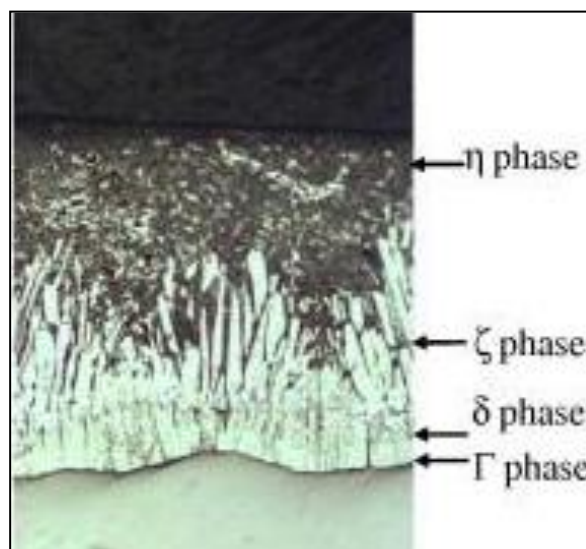
# Chapitre I : Étude Bibliographique

formule chimique est  $\text{FeZn}_{13}$ , la teneur en fer dans cette phase est d'environ 5-6% en poids, l'intermétallique  $\text{FeZn}_{13}$  cristallise dans le système monoclinique [64].

**Phase Delta ( $\delta$ )** : Pour cette phase, il existe deux structures cristallines différentes  $\delta_{1k}$  (ou bien  $\delta$ ) de formule chimique  $\text{FeZn}_7$  et  $\delta_{1p}$  (ou bien  $\delta_1$ ) de formule chimique  $\text{FeZn}_{10}$  et  $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$  [66]. La teneur en fer est de 7 à 11,5% en poids. Cette phase est formée d'une autre réaction péritectique entre la phase gamma ( $\Gamma$ ) et le liquide à la température de 665°C [53], sa température d'apparition abaisse vers 500°C en présence d'aluminium [26].

**Phase Gamma1( $\Gamma_1$ )** : La phase gamma1( $\Gamma_1$ ) de formule chimique  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  dont la teneur en fer est de 17 - 19,5% en poids cristallise dans le système cubique à faces centrées. Elle se forme à la suite d'une réaction péritectoïde entre la phase gamma( $\Gamma$ ) et la phase delta ( $\delta$ ) à la température de  $550 \pm 10$ .

**Phase Gamma ( $\Gamma$ )** :  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$  cristallise dans le système cubique centré, le pourcentage du fer est de 23,5 - 28% en poids [64].

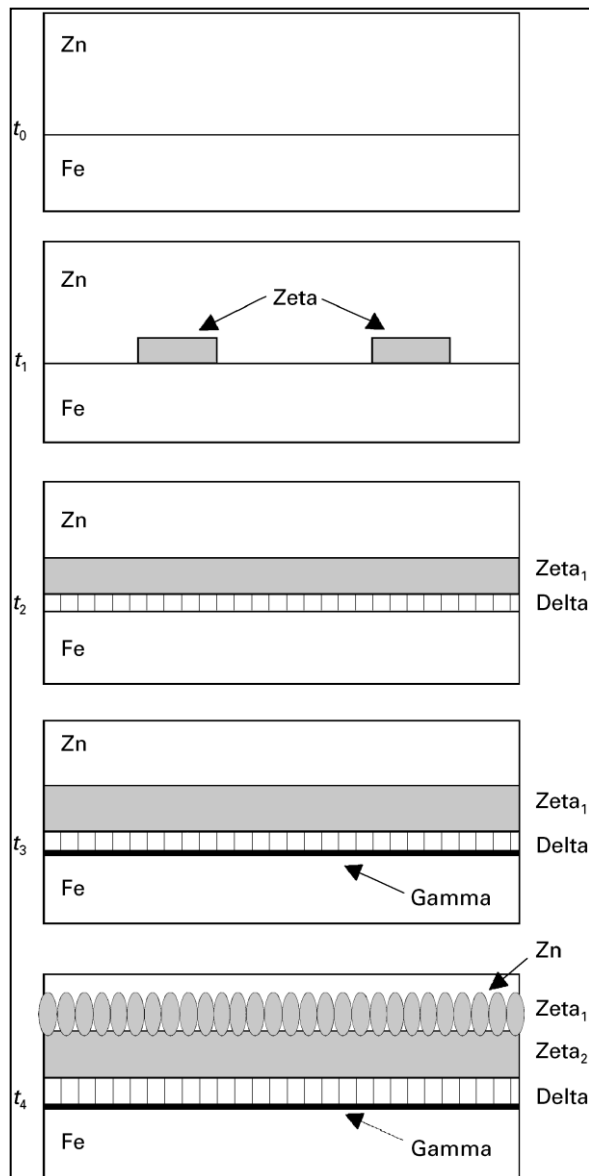


**Figure I.7.** Aspect morphologique des phases intermétalliques Fe-Zn obtenue par galvanisation au trempé [67].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

## I.2.4.5. Formation des phases intermétalliques Fe-Zn

Les règles de formation des composés intermétalliques Fe-Zn sont liées à deux aspects: (i) un aspect thermodynamique, c'est-à-dire les possibilités de combinaison des deux éléments données par le diagramme d'équilibre Fe-Zn; et (ii) un aspect cinétique déterminé par les réactions chimiques aux interfaces (solide-liquide et solide-solide) ainsi que la diffusion dans le liquide et dans le solide [26].



**Figure 1.8.** Représentation schématique de la formation des couches des composés intermétalliques Fe-Zn dans un bain à 0,00 masse% en aluminium [68].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

**La figure I.8** montre la chronologie de formation des composés intermétalliques Fe-Zn en fonction du temps, 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 zêta ( $\zeta$ ) se forme au niveau du substrat en fer, suivie juste après, par la formation de la phase delta ( $\delta$ ) à l'interface fer $\alpha$ /  $\zeta$  à  $t_2$ . Après 5 secondes d'immersion, les deux phase  $\zeta$  et  $\delta$ , forment alors une couche continue. Après un temps d'incubation de 30 secondes ( $t_3$ ), une fine couche de Gamma ( $\Gamma$ ) se forme à l'interface  $\delta$ / fer  $\alpha$  [54,68]. A  $t_4$ , entre 30 et 60 secondes, une seconde couche zêta (zêta2) se forme à l'interface zeta1/delta [68]. La succession de ces composés intermétalliques Fe-Zn est caractéristique d'une galvanisation au trempé [54].

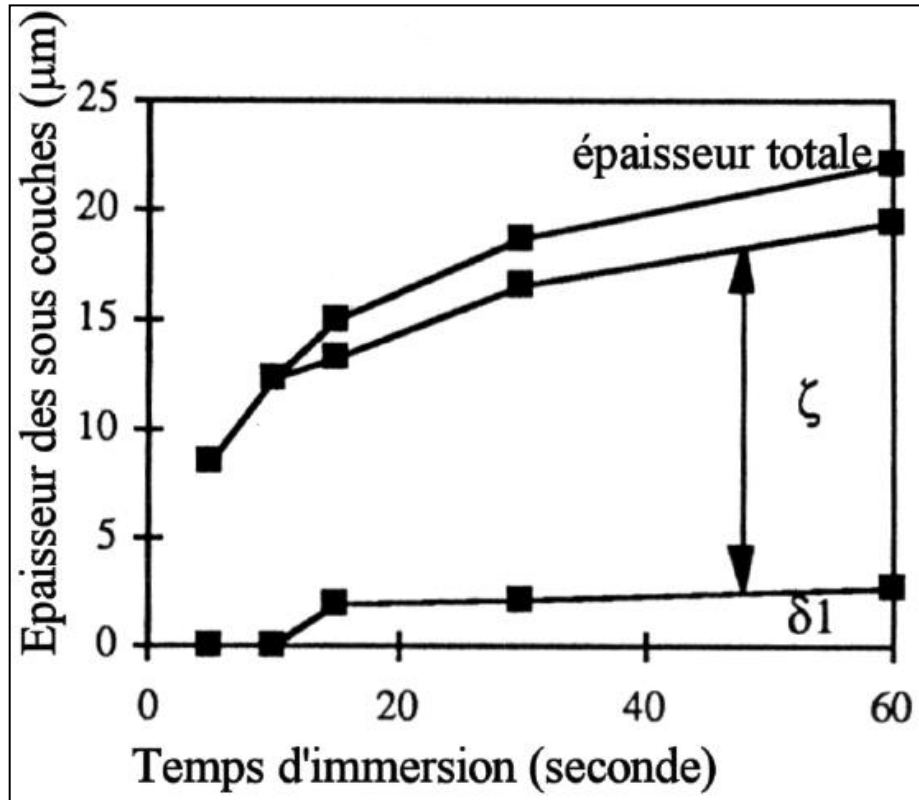
## I.2.4.6. Cinétique de croissance des phases Fe-Zn

Le comportement de croissance des phases intermétalliques Fe-Zn lors de la galvanisation est très compliqué et est encore en discussion [69]. La cinétique de croissance de ces derniers dépend des principaux paramètres suivants [26,54] :

- ✓ Caractéristique de l'acier,
- ✓ Composition et température du bain de galvanisation,
- ✓ Durée d'immersion,
- ✓ Vitesse d'émersion,
- ✓ Traitements thermiques post galvanisation.

**P.Pokorny et al [70]** ont étudié la cinétique de formation du revêtement de haute qualité contenant toutes les phases intermétalliques Fe-Zn. A la température de galvanisation de 450°C et pour un temps d'immersion de 300S, seule la phase zêta ( $\zeta$ ) croît rapidement dès le départ mais finit par s'arrêter de croître, suivie de la phase delta ( $\delta$ ) qui croît lentement, mais l'augmentation de l'épaisseur de cette phase dans les conditions favorables accélère progressivement (**figure I.9**). Le groupement de phase gamma ( $\Gamma + \Gamma_1$ ) se produit lentement et ne contribue pratiquement pas à l'épaisseur du revêtement.

## Chapitre I : Étude Bibliographique



**Figure I.9.** Cinétique de croissance des phases intermétalliques Fe-Zn  $\zeta$  et  $\delta$  pour un acier hypo-sandelin (0,04%Si) immergé à chaud à 450°C [54,71].

La croissance des composés intermétalliques Fe-Zn est généralement interprétée par la loi [68,72] :

$$X = k.t^n \dots\dots\dots(3)$$

Ou : x est l'épaisseur de la sous- couche d'une phase,

K : une constante de cinétique de croissance,

t : le temps d'immersion,

n : est l'exposant.

L'indice n nous donne une bonne indication sur le type de cinétique de croissance de différents composés intermétalliques constituant 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 représente une cinétique linéaire pour laquelle la croissance est contrôlée par l'interface [54]. Les valeurs de n pour la formation des couches  $\Gamma$  et  $\zeta$  dans le

# Chapitre I : Étude Bibliographique

système binaire Fe-Zn à 450°C sont comprises entre 0,1 et 0,4, tandis que celle de la phase  $\delta$  est proche de 0,5. De plus, alors que la phase  $\zeta$  domine dans la couche de revêtement pour un court temps d'immersion, la phase dominante devient la phase  $\delta$  à  $t > 300$  s [69]. Les valeurs de  $n$  en fonction de l'intermétallique Fe-Zn sont présentées dans le **Tableau I.4**. Il faut signaler que l'épaisseur du zinc pur ( $\eta$ ) ne dépend pas d'une loi de diffusion, mais de la façon selon laquelle la pièce sort du bain et du temps avant solidification du zinc pur, lors du refroidissement de la pièce [57].

**Tableau I.4.** Constante  $n$  définie pour chaque intermétalliques [57].

Phase	gamma( $\Gamma$ )	delta ( $\delta$ )	zêta ( $\zeta$ )	Total
Valeur de $n$	$0.24 \pm 0.06$	$0.51 \pm 0.11$	$0.32 \pm 0.03$	$0.35 \pm 0.02$

## I.2.5. La galvanisation en continu

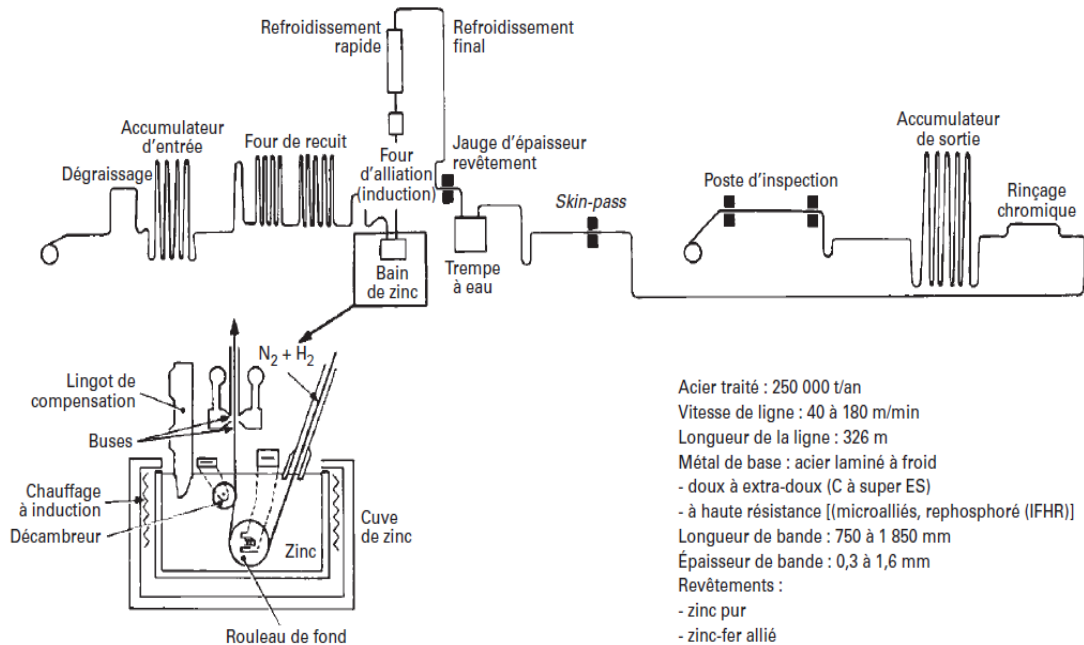
### I.2.5.1. Le procédé

La galvanisation à chaud en continu se fait à partir de bobines d'acier laminé à froid (épaisseurs inférieures à 3 mm) ou laminé à chaud (épaisseurs supérieures à 3mm) [46]. Les caractéristiques techniques de ce procédé sont tout d'abord d'être continues puis d'associer, d'une manière automatisée, plusieurs opérations dans la même ligne industrielle [53]. Les différentes étapes du processus de galvanisation en continu sont schématisées (**figure I.10**). On distingue les phases suivantes :

**La section d'entrée :** les tôles d'acier, qui arrivent sous forme de bobines, y sont déroulées, soudées entre elles, puis nettoyées. Le nettoyage consiste en un dégraissage alcalin par brosse ou par spray d'hydroxyde de sodium et un décapage pour les tôles laminées à chaud à l'état brut de laminage. Ce traitement permet d'obtenir une surface propre qui assure une meilleure adhérence du zinc sur la tôle d'acier [54].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

**La section centrale:** le traitement thermique de la tôle d'acier est réalisé sous atmosphère protectrice ( $N_2 + 5$  à  $20\%$  de  $H_2$ ). Cette étape comprend plusieurs opérations à savoir: le préchauffage, le chauffage et le maintient en température, le refroidissement lent et le refroidissement rapide [54]. L'immersion de la tôle dans le bain du zinc fondu dure environ 3 secondes. Le réglage de l'épaisseur du revêtement dès la sortie de la cuve est assuré par essorage à l'aide des lames d'air ou d'azote sous pression [53].



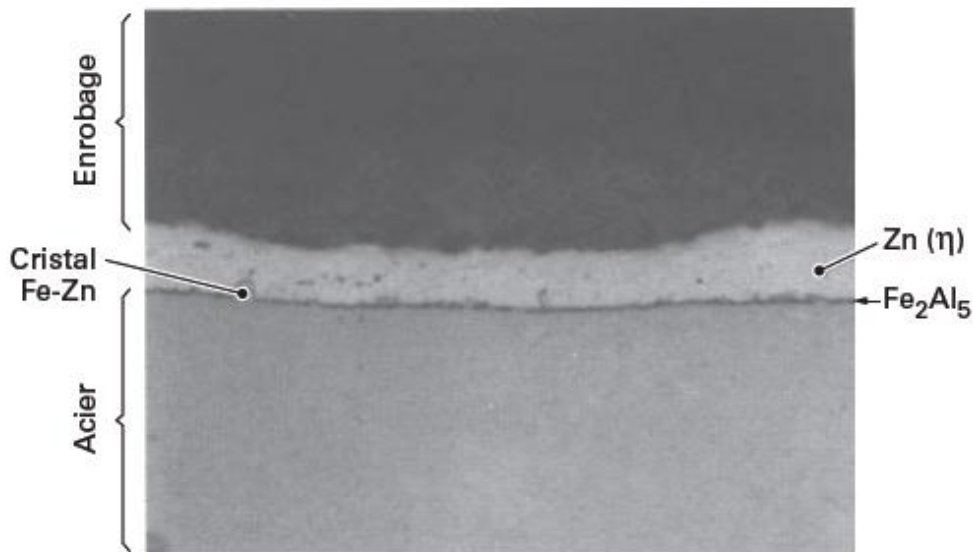
**Figure I.10.** Ligne de galvanisation en continu de Florange [53].

**La section finale :** Après un refroidissement final de la tôle, une opération de Skin-Pass peut être réalisée. Cette opération de laminage donne à la bande sa planéité et son degré de rugosité finale selon le type d'emploi de la tôle. Enfin, d'autres traitements complémentaires qui sont la chromatation et l'huilage peuvent être pratiqués dans le but de protéger temporairement les tôles galvanisées contre la rouille blanche [46].

Pour un bain de galvanisation en continu ( $Zn + [0,1 \text{ à } 0,2\%]Al$ ), on distingue, en général, seulement deux phases :  $Fe_2Al_5$  et  $\eta$  (Zn) (figure I.11). En effet, on a formation préférentielle d'une couche discontinue intermétallique entre le fer et l'aluminium  $Fe_2Al_5$ , servant de barrière de diffusion entre le fer et le zinc. L'épaisseur des revêtements obtenus par

# Chapitre I : Étude Bibliographique

galvanisation en continu sont de l'ordre de 5 à 60  $\mu\text{m}$  [56].



**Figure I.11.** Revêtement galvanisé : bain zinc+0,16% Al (grossissement 1000) [26].

## I.2.6. Paramètres influençant la réactivité du zinc dans l'opération de galvanisation

### I.2.6.1. Composition de l'acier

La réactivité de l'acier dans le zinc liquide dépend de sa composition chimique. Le silicium est l'élément d'alliage qui a un impact important sur le processus de galvanisation [73]. Il a été aussi montré que le phosphore a un effet similaire et que l'effet des deux éléments est cumulatif, ils conduisent à la formation de couches de galvanisation très épaisses (**figure I. 12**) avec une structure de phases à grains fins non stratifiée [26]. C'est l'effet Sandelin [74] En fonction de la teneur en silicium et phosphore, on distingue trois domaines [57].

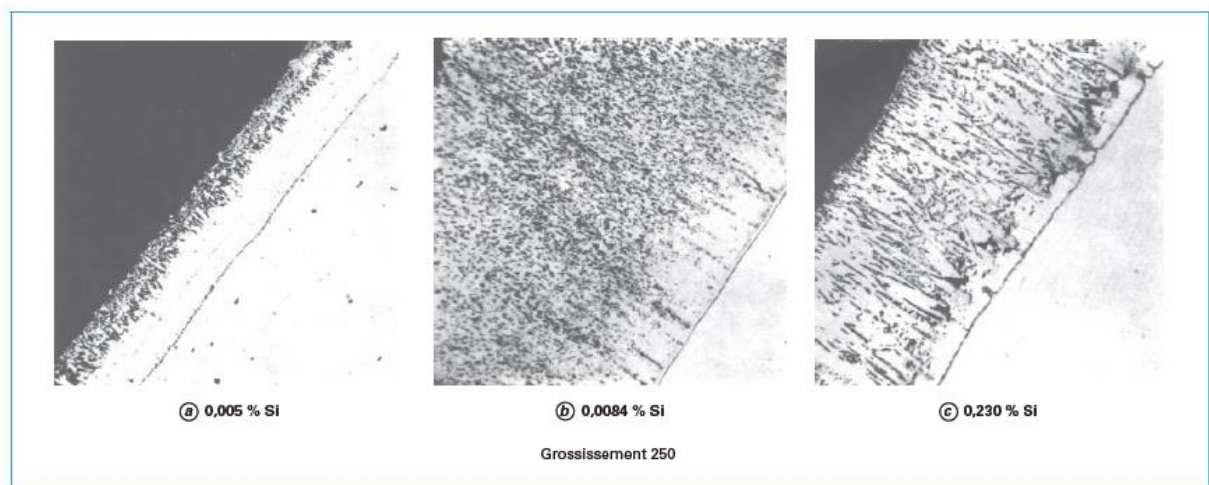
- Les aciers hypo-Sandelin : avec  $\text{Si} \leq 0,04\%$  et  $\text{P} \leq 0,05\%$ . La croissance des intermétalliques se déroule selon une loi parabolique.
- Les aciers Sandelin : avec  $0,04\% < \text{Si} < 0,15\%$  et  $0,05\% < \text{P} < 0,12\%$ , la croissance des intermétalliques est chaotique et suit une loi linéaire. L'épaisseur du revêtement est alors très importante, de l'ordre de plusieurs centaines de microns. La phase  $\zeta$  domine, et la phase  $\delta$  reste faible.



# Chapitre I : Étude Bibliographique

- Les aciers hyper-Sandelin : avec  $\text{Si} \geq 0,15\%$  et  $\text{P} \geq 0,12\%$ , la croissance des intermétalliques devient moins chaotique. La phase  $\zeta$  reste majoritaire sous forme de gros cristaux.

En pratique, tous les revêtements obtenus sur des aciers contenant plus de 0,03% en poids de Si ont une épaisseur beaucoup plus grande que nécessaire. Cela contribue à une augmentation injustifiée de la consommation de zinc. De plus, la plus grande part de la structure des phases intermétalliques Fe-Zn est fragile, ce qui réduit l'adhésion des revêtements à l'acier et donc la résistance des revêtements à des dommages mécaniques [73].



**Figure 1.12.** Effet du silicium sur la structure des revêtements galvanisés [26]

## I.2.6.2. Influence des éléments chimiques dans le bain

La consommation du zinc dépend non seulement de l'épaisseur du revêtement, mais aussi des pertes résultant de la spécificité de la technologie, c'est-à-dire la formation de zinc dur et de cendres de zinc, l'oxydation de la surface du bain, la formation de gouttelettes de zinc solidifiées [73]. Depuis de nombreuses années, des recherches ont été effectuées [75-78], sur l'effet de divers éléments d'alliages dans le bain de zinc pour réduire la réactivité de l'acier dans le zinc liquide et d'optimiser le processus de galvanisation.

- a) **Le plomb** : son rôle est d'améliorer la mouillabilité de l'acier par le zinc et de donner avec l'étain une cristallisation à fleurs. La limite de solubilité du plomb dans le zinc à

## Chapitre I : Étude Bibliographique

---

la température ambiante est de l'ordre de 0,0002%. Dans le bain de zinc faiblement allié, la limite à partir de laquelle il n'y aura pas de plomb ségrégué est de 0,018%. Au-dessus de cette valeur, le plomb se solidifie sous forme de petits nodules sphériques aux joints de grains du zinc [53]. Des études ont montré que les propriétés optimales du bain sont obtenues à une teneur de 0,4% à 0,5% en poids de Pb. Cependant, le plomb est nocif pour l'environnement et la santé humaine [75].

b) **Étain, cadmium** : ces deux éléments se retrouvent dans le bain de galvanisation lors de l'utilisation du zinc de deuxième fusion. L'étain et le cadmium améliorent le pouvoir mouillant et augmentent le fleurage. L'étain et le cadmium, comme le plomb, sont responsables d'un phénomène de corrosion intergranulaire, dû à leur présence où ils ségréguent dans les joints de grain. La corrosion intergranulaire se manifeste par une diminution rapide des caractéristiques mécaniques et l'apparition d'une fragilité qui rend ces éléments néfastes dans le bain de galvanisation en continu [79,80].

c) **L'aluminium** : Les quantités d'aluminium ajoutées aux bains de zinc traditionnels (jusqu'à 0,01 % en poids) n'affectent pas la structure du revêtement. Des teneurs plus élevées en Al dans le zinc liquide entraînent une modification des conditions d'équilibre dans le Système Fe-Zn-Al [73]. Les effets de l'addition de l'aluminium sont les suivants [56]:

- L'aluminium est ajouté pour supprimer ou ralentir la croissance des phases intermétalliques fragiles du système Fe-Zn. Ainsi, l'aluminium permet d'obtenir une couche inhibitrice de  $Fe_2Al_5$  et la seule couche  $\eta$  de zinc dans le cas de la galvanisation en continu, ce qui donne une meilleure adhérence du revêtement.
- L'aluminium en présence de l'oxygène forme une couche fine d' $Al_2O_3$ . Cette couche empêche alors une oxydation plus grande, ce qui augmente la brillance du revêtement.
- L'aluminium augmente la résistance à la corrosion, mais ceci reste valable pour les taux d'aluminium très élevés 5% Al(GALFAN) et 55% Al(GALVALUME).
  - L'aluminium diminue le poids du zinc déposé, par rapport au poids déposé sans addition d'aluminium.

De plus l'addition d'aluminium, même inférieure à 0,5% dans le zinc, provoque l'augmentation de la ductilité de ce métal par suite de l'affinage des grains dans le processus de solidification [61].

## Chapitre I : Étude Bibliographique

---

- d) Le fer:** La solubilité du fer dans le zinc liquide est de l'ordre de 0,03 % à 450° C et augmente avec l'accroissement de la température. Le bain de zinc liquide se sature donc très vite en Fe au contact du substrat .On a alors formation de mattes intermétalliques. En l'absence d'aluminium dans le bain de zinc, ces mattes sont plus denses que le zinc et migrent vers le fond de la cuve. L'excès de mattes de fond conduit à des revêtements épais [56].
- e) Le bismuth :** le bismuth (Bi) à une concentration de 0,1 à 0,5% en poids a un effet bénéfique, car il abaisse la tension superficielle du zinc liquide, par conséquent la consommation du zinc est réduite et le processus de galvanisation devient plus économique. L'addition du Bi rend également l'ajout du plomb dans le zinc fondu inutile, de sorte que la galvanisation à chaud devient plus respectueuse de l'environnement [78]. **N. Pistofidis et al [78]** ont rapporté que l'addition de bismuth jusqu'à 2% en poids n'affecte pas la morphologie du revêtement. Le bismuth est principalement accumulé dans la phase éta ( $\eta$ ) et dans la partie supérieure de la phase zêta ( $\zeta$ ) sous forme d'inclusions. Ces inclusions pourraient accélérer la corrosion du revêtement, car le Bi est plus cathodique que le zinc.
- f) Le cuivre :** à la température de fusion du zinc, la solubilité du cuivre dans celui-ci n'atteint pas 3% en poids et elle tombe à 0.3% à la température ambiante. Le cuivre n'est jamais ajouté seul, cet élément n'influence pas la réaction Fe-Zn. Son intérêt réside dans le fait qu'il retarde l'influence des impuretés qui provoquent la corrosion fissurante (plomb, cadmium, et étain) [80].
- g) Le magnésium :** comme le cuivre, le magnésium est ajouté pour lutter contre les effets indésirables des impuretés qui causent la corrosion fissurante, mais cet élément joue aussi un rôle très important de durcisseur de l'alliage. Par ailleurs, aux faibles teneurs, il abaisse le seuil de fragilisation de l'alliage aux basses températures. A très forte teneur, le magnésium provoque la fragilité à chaud [80].
- h) Le manganèse, le nickel :** ces deux éléments sont ajoutés au bain pour atténuer les influences néfastes d'une forte teneur en silicium de l'acier. Ceci est vrai essentiellement dans la galvanisation au trempé [81].

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

- i) **L'antimoine** : L'antimoine est ajouté au bain de zinc à quelques pourcents pour améliorer la qualité des revêtements. Il diminue la tension superficielle du zinc fondu, ce qui mène à la réduction de l'épaisseur du revêtement. L'antimoine a été ajouté au bain de zinc en quantités ne dépassant pas 0,5% pour développer la structure cristalline étoilée [31]. L'antimoine est utilisé comme élément de substitution du plomb, il 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 [80].

## I.2.6.3. Température du bain

Dans le domaine de température de galvanisation compris entre 490 et 530° C, les réactions Fe-Zn sont très intenses avec formation de mattes importante et donnent un revêtement épais et fragile. Pour un bain de zinc classique le meilleur compromis se situe entre 445 et 460° C [53]. **Peng Bicao et al [11]** ont étudié l'influence de la température du bain de zinc, dans le domaine de 450 à 530°C sur la morphologie et l'épaisseur du revêtement de galvanisation à chaud. Lorsque la température de galvanisation varie de 450 à 470 °C, le revêtement présente une couche  $\zeta$  cohérente et compacte au-dessus d'une couche  $\delta$ . La phase  $\zeta$  coexiste avec une poche de zinc liquide vers 480 °C. Il a été constaté que l'épaisseur du revêtement atteint son maximum à 480 °C. Lorsque la température est supérieure à 500 °C, le revêtement change pour être principalement la phase  $\delta$ . **A.R.B. Verma et al [83,84]** ont étudié les revêtements formés par galvanisation au trempé à haute température. Dans la plage de température de 520 à 555°C, l'épaisseur du revêtement atteint un maximum à 530°C (80-90 $\mu$ m), ce qui fournit une protection prolongée de l'acier contre la corrosion par rapport à celui à 555°C (20-30 $\mu$ m). Les valeurs de dureté des revêtements formés à hautes températures sont plus élevées par rapport aux revêtements classiques.

## I.2.6.4. Durée d'immersion des pièces

Les réactions Fe-Zn débutent après environ 20s d'immersion du substrat dans le bain de zinc en fusion. La durée d'immersion conventionnelle est de 4 à 5 minutes. Dans certains cas où les articles lourds doivent être galvanisés, ils sont maintenus immergés pendant des durées plus longues pour améliorer la pénétration du zinc ainsi que l'épaisseur globale du revêtement [1]. **Ruba Hussien Al-Shamry et al [31]** ont rapporté que, dans le processus de galvanisation

# Chapitre I : Étude Bibliographique

---

à chaud par lots à basse température (450 à 550°C), l'augmentation du temps d'immersion conduit à une couche de galvanisation épaisse. Et en plus, à haute température de galvanisation, l'augmentation du temps d'immersion n'aide pas à augmenter l'épaisseur du revêtement, mais elle peut réduire la couche de revêtement en raison de la dissolution des phases générées et faire de la couche de revêtement un composé de phases complexes de fer et de zinc au lieu de la couche de zinc pur. **Choukri Lekbir et al [34]** ont étudié l'effet du temps d'immersion et du mode de refroidissement sur le Comportement électrochimique de l'acier galvanisé à chaud en milieu acide sulfurique, Ils ont trouvé que, l'épaisseur des revêtements de zinc augmente avec l'augmentation du temps d'immersion et les épaisseurs des revêtements refroidis à l'air sont plus grandes que celles des revêtements refroidis à l'eau. Et en plus, les revêtements de zinc refroidis à l'air présentent une haute protection de l'acier contre la corrosion comparativement aux revêtements de zinc refroidis à l'eau. **A A Hakim et al [85]** ont étudié l'effet du temps d'immersion (3, 6, 9 et 12 min) sur la dureté et la microstructure des revêtements galvanisés à chaud sur un substrat en acier à faible teneur en carbone. Plus le temps d'immersion est long, plus la valeur de dureté est petite. Plus le temps d'immersion est long, plus l'épaisseur de la couche est grande. Les différents temps d'immersion ne modifient pas la microstructure des échantillons.

## I.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit une synthèse bibliographique portant sur la corrosion et les modes de protection des aciers par les revêtements du zinc et spécialement par le procédé de galvanisation à chaud, la cinétique de formation et de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn ainsi que les paramètres influençant la réactivité du zinc dans l'opération de galvanisation. Dans le chapitre suivant, nous présenterons en détail les moyens et les méthodes expérimentales permettant la préparation du substrat et la réalisation des revêtements. Tous les équipements et les techniques de caractérisation utilisés lors de l'analyse des échantillons seront exposés dans ce chapitre.

# Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

## CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES D'INVESTIGATION

### II.1. Matériaux

#### a- Substrat

Le substrat est un acier à faible teneur en carbone (ASTM A283M-98) sous forme de tôle d'épaisseur 2 mm, laminée à froid. Compte tenu de l'influence des éléments chimiques silicium et phosphore sur la réactivité de l'acier dans le bain de zinc fondu ces éléments sont présents en faible quantité, 0,014% de Phosphore et 0,006% de silicium ce qui le rend apte à la galvanisation. La composition chimique est donnée dans le **tableau II.1**.

**Tableau II.1.** Composition chimique de l'acier ASTM A 283M-98

Elements	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cu	Nb	Cr
(%)	0.07	0.014	0.35	0.006	0.005	0.028	0.013	0.046	0.002	0.02

#### b- Revêtement

L'élaboration des revêtements dont le protocole expérimental est indiqué sur la **figure II.1** a été réalisée au laboratoire de fonderie de l'université Badji Mokhtar Annaba. Les échantillons, destinés au trempé dans le bain de zinc fondu, de dimensions 5x5 cm<sup>2</sup> ont subis au préalable les traitements chimiques suivants :

- a- **Le dégraissage** qui consiste à immerger les échantillons dans une solution de KOH (20 g/l) pendant 5 minutes à une température de 80 ° C, suivi d'un rinçage à l'eau distillée et séchage.
- b- **Le décapage chimique par une** solution d'acide chlorhydrique HCl (50%) pendant 15 minutes à la température ambiante puis un rinçage à l'eau distillée et séchage.
- c- **Le Fluxage par immersion dans une** solution composée de ZnCl<sub>2</sub> (200g/l) et de NH<sub>4</sub>Cl (200g/l) pendant 5minutes à une température de 80°C puis séchage à l'air chaud.

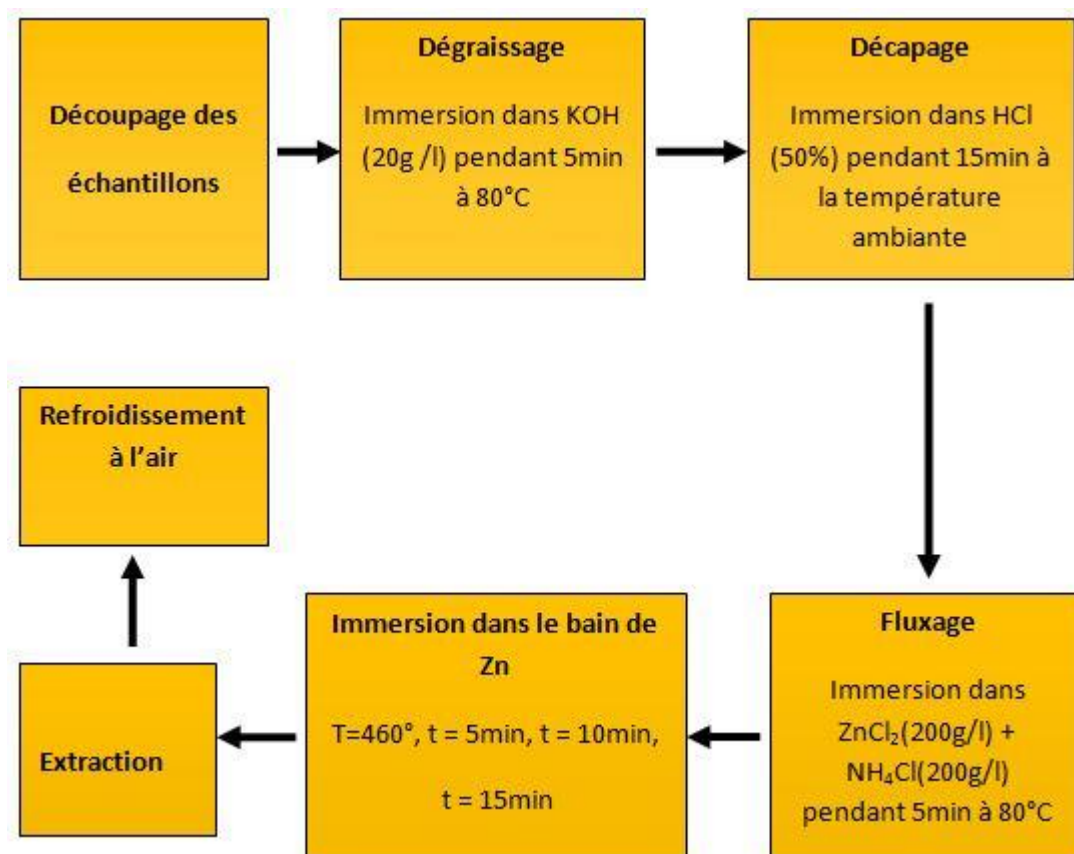
## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

### II.2. Trempage

L'opération de trempage a été réalisée pendant 5, 10, 15 minutes dans un bain de zinc porté à la température de 460 °C. Le détail de la composition chimique est donné dans le **tableau II.2** Le refroidissement des échantillons trempés s'est fait à l'air ambiant.

**Tableau II.2.** Composition chimique du bain de zinc

Element	Zn	Al	Fe	Pb	Sn
(%)	98.74	0.06	0.06	0.05	0.05



**Figure II.1.** Protocole expérimental pour l'élaboration des dépôts.

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

---

### II.3. Caractérisation microstructurale.

La caractérisation microstructurale demeure une étape indispensable pour la compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Pour ce faire plusieurs techniques d'observation et d'investigation ont été utilisées à savoir la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique par énergie dispersive (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX) [86].

#### II.3.1. Microscopie optique

L'examen micrographique au microscope optique a pour but principal la mise en évidence de la structure de l'échantillon, et des inclusions non métalliques [87,88]. Les observations microstructurales du substrat nu et revêtu ont été réalisées en utilisant un microscope optique de marque OPTIKA (**figure II.2**), doté d'une caméra vidéo assistée par ordinateur. Les grossissements sont de 100 X et 200 X.

Les échantillons observés ont subis un polissage mécanique au papier abrasif de N° 120 au N° 4000. La finition est obtenue par polissage à l'alumine. L'attaque chimique est effectuée dans une solution du nital (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 4/100).



**Figure II.2.** Microscope optique « OPTIKA »



## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

---

### II.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer la nature du réseau cristallin et de ce fait la nature des phases présumées se former connaissant au préalable la composition chimique du matériau et les traitements subis. L'empilement des atomes dans l'intimité de leur architecture détermine le comportement du matériau aux diverses sollicitations qu'elles soient d'ordre mécanique, chimique ou autre.

Le principe est, quand on arrose l'échantillon avec un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , chaque atome devient centre de rayonnements diffusés. Les rayonnements émanant de ces centres interfèrent entre eux en un point de l'espace donnant le rayonnement diffracté. La condition d'existence de ce rayonnement diffracté est exprimée par la relation de Bragg suivante [89]:

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(4)$$

Où :

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques voisins d'une même famille (hkl).

$\theta$ : angle de diffraction

$n$  : l'ordre de diffraction.

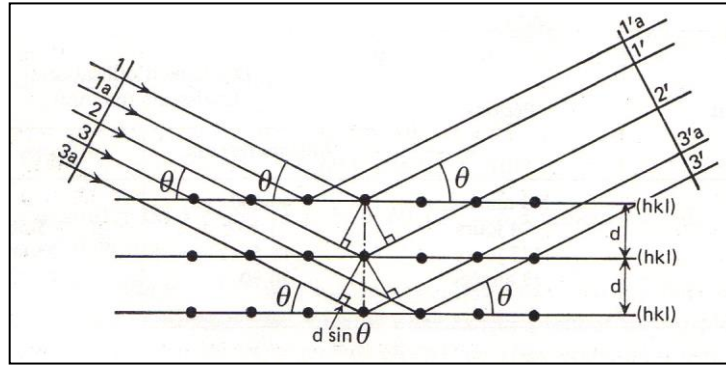
$\lambda$  : la longueur d'onde incidente.

La différence de marche  $2 d_{hkl} \cdot \sin\theta$  doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde. Les ondes sont ainsi en phase.

L'intensité des faisceaux diffractés est tributaire d'un certain nombre de paramètres.

Parmi eux le motif cristallin, le facteur de structure, le facteur de multiplicité et entre autre la température, le facteur de polarisation et le facteur de Lorentz.

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation



**Figure II.3** Principe de diffraction des rayons X [89].

Un diffractomètre de marque Rigaku Ultima IV avec un tube à anticathode en cuivre a été utilisé (**figure II.4**). La monochromatisation du rayonnement est obtenue en utilisant un filtre en nickel ne laissant passer que la raie caractéristique  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  du cuivre. La zone d'exploration angulaire  $2\theta$  se situe entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$  en mode step by step avec un pas de  $0,02^\circ$ .



**Figure II.4.** Diffractomètre Rigaku Ultima IV

Les résultats sont enregistrés sous forme de diffractogramme  $I = f(2\theta)$  où  $I$  est l'intensité du faisceau diffracté en unité arbitraire. L'intensité représente le nombre de photons par unité de temps et par unité de surface.

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

Les analyses qualitative et quantitative des phases existantes dans la section transversale (substrat +dépôt) ont été faites au moyen du logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld.

### II.3.3. Microscopie électronique à balayage MEB /EDS

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique qui présente plusieurs avantages par rapport à la microscopie optique ; elle est très adaptée à l'observation de la topographie des surfaces. Elle ne nécessite pratiquement aucune préparation préalable de la surface. Le MEB utilise un faisceau d'électron de forte énergie avec une résolution inférieure à 5 nm, un fort grossissement et une grande profondeur de champ. L'image est formée point par point en mode électrons secondaires (SE) ou en mode électrons rétrodiffusés (BSE).

La MEB utilise, entre autre, l'analyse par énergie dispersive des rayons x caractéristiques des éléments chimiques présents dans la surface explorée (EDS) [90].

Les observations ont été effectuées en utilisant un MEB de type JSM-6510LV, couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse chimique élémentaire des éléments existants (**figure II.5**).



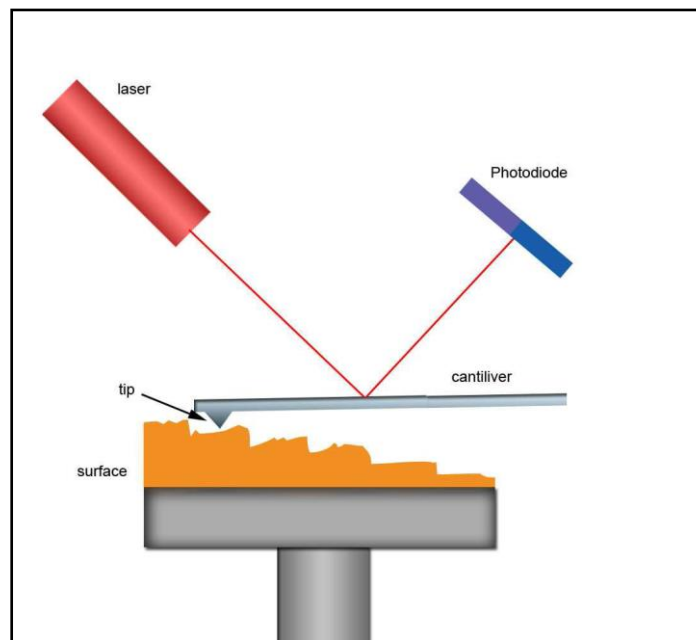
**Figure II.5.** Microscope électronique à balayage JSM-6510LV – EDS.

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

### II.3.4. Microscopie à force atomique AFM

La Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy) est l'une des méthodes d'observation et d'analyse aisée d'atomes et de structures atomiques superficielles, dans une grande variété d'environnements (ultra vide, air, huile, eau, etc...), pour une large gamme de températures et dans l'espace réel direct. Il s'agit d'une analyse détaillée de la morphologie de surface de l'échantillon. Le principe de l'AFM consiste à balayer une surface à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface.

La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités [91].



**Figure II.6.** Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM) [92].

La **figure II.6** illustre le principe de fonctionnement de l'AFM. L'élément principal qui constitue un microscope à force atomique est le cantilever, il s'agit d'une poutre longue de quelques centaines de micromètres, large de quelques dizaines de micromètres et épaisse de quelques micromètres.

A l'extrémité de cette poutre se situe une pointe de la taille d'un atome. L'interaction entre cette pointe et la surface de l'échantillon étudié modifie la position du cantilever s'il est

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

---

statique ou son comportement dynamique quand il est en mouvement. Un laser émet une lumière qui se réfléchit sur le cantilever puis capté par une photodiode qui enregistre chaque mouvement du cantilever. Finalement un scanner piézo-électrique permet de contrôler la distance de l'échantillon par rapport à la pointe [92].

Le microscope à force atomique peut être utilisé selon plusieurs modes :

**Mode contact** : la pointe touche la surface comme un dispositif palpeur, ce mode est cependant facile à utiliser, rapide et il est souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact.

**Mode résonnant** ou mode résonnant linéaire : dans ce mode de fonctionnement, on fait osciller le cantilever à sa fréquence de résonance, loin de la surface de l'échantillon et avec une petite amplitude.

**Mode tapping**, ou contact intermittent : c'est un mode résonnant non linéaire, dans le quel les amplitudes d'oscillation sont plus grandes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface étudiée. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être réduites et le temps de contact très court pour ne pas induire de force de frottement sur l'échantillon [93].

Les observations en deux et trois dimensions des échantillons nu et revêtus ont été réalisées en utilisant un microscope à force atomique (AFM) de type XE-series avec un park systems SPM controller (n° de série EA77600195).

### II.4. Les essais de dureté

La dureté est une caractéristique fondamentale pour les matériaux soumis aux frottements d'où l'intérêt de leur détermination. De façon générale l'essai de dureté consiste à enfoncer un pénétrateur (bille, cône, prisme) dans le métal à essayer sous une charge constante  $F$ . Après décharge on mesure la dimension de l'empreinte.

La dureté  $H$  est exprimée par le rapport de la force sur la surface de l'empreinte sans dimension:

$$H = F/S \dots\dots\dots (5)$$

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

Les essais les plus classiques sont les essais Brinell, Vickers et Rockwell [88]. Dans notre cas nous avons utilisé l'essai de dureté Rockwell HRA, les essais ont été réalisés sur une machine de type ZWICK/Roell ZHV10 (figure II.7) avec un pénétrateur en diamant de forme conique de section circulaire à pointe arrondie sphérique, la charge appliquée est de 60 kgf. Les valeurs de la dureté est la moyenne de 5 mesures.

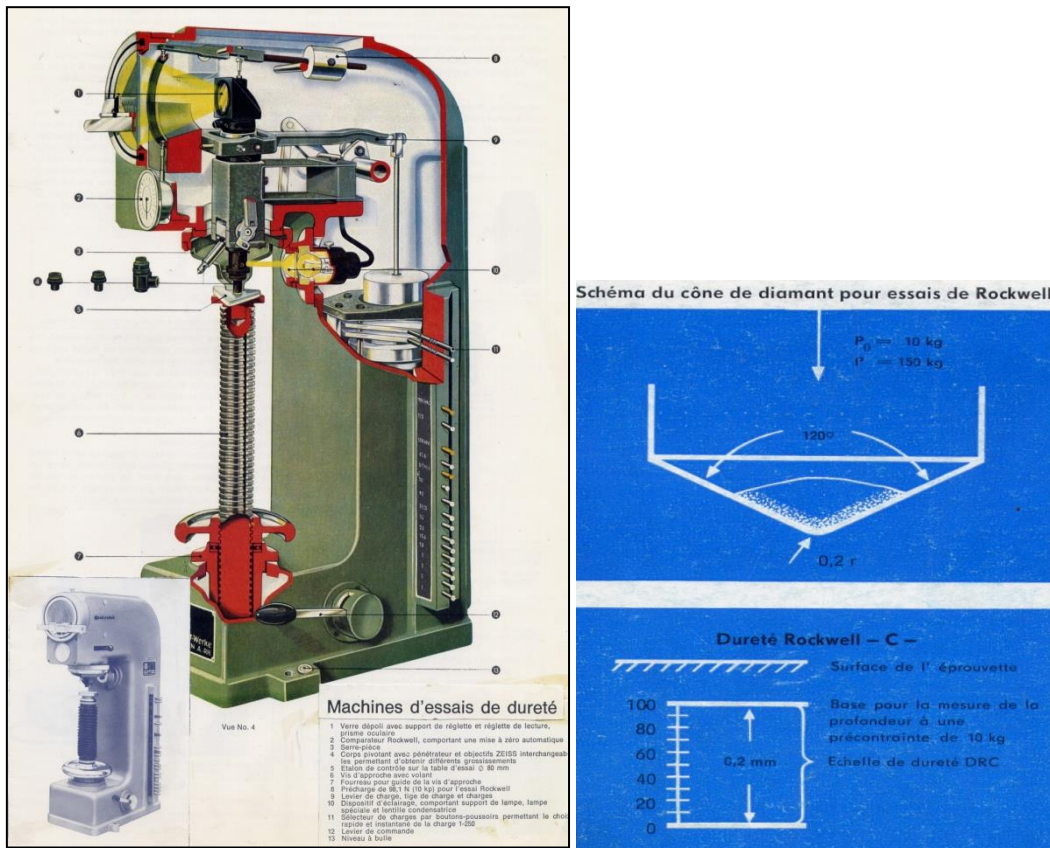


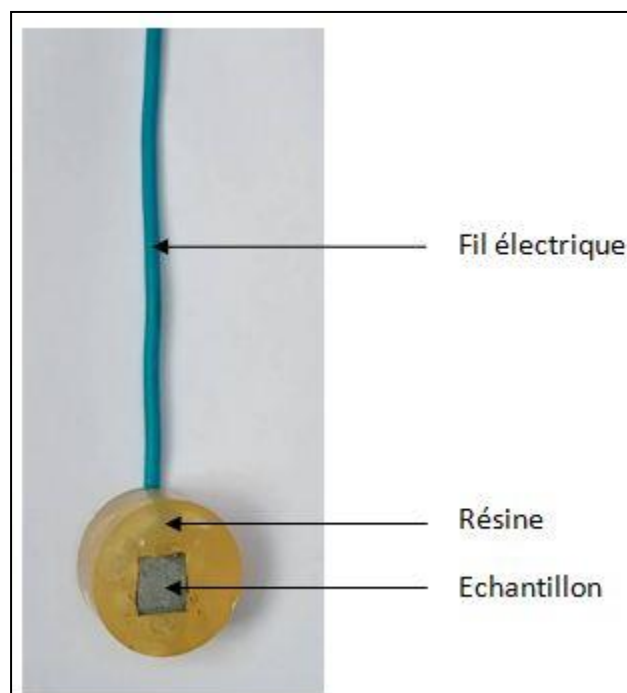
Figure II.7. Machine utilisée pour les essais de dureté.

### II.5. Caractérisations électrochimiques

#### II.5.1. Préparation des échantillons

Les échantillons de section carrée  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  destinés à la caractérisation électrochimique sont reliés à un fil conducteur en cuivre et enrobés de résine pour ne laisser nu que la section de travail qui est de un centimètre carré (figure II.8).

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation



**Figure II.8.** Schéma de l'échantillon enrobé, représentant l'électrode de travail.

Les échantillons non revêtus sont polis mécaniquement au papier abrasif à différentes granulométries jusqu'au N° 4000, la finition est obtenue par polissage à l'alumine. Les échantillons sont ensuite lavés successivement à l'acétone et à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

### II.5.2. Dispositif expérimental

L'essai électrochimique a été réalisé à l'aide d'une chaîne électrochimique (**figure II.9**), qui comprend :

-Une unité de traitement informatique dotée d'un logiciel Gamry Framework permettant de tracer les courbes de polarisation ainsi que les diagrammes d'impédance électrochimique et de déterminer certains paramètres,

-Une cellule d'électrolyse conventionnelle à trois électrodes reliées à un potentiostat-galvanostat Gamry référence 600 (**figure II.10**). La cellule est composée d'un béccher sur lequel est posé un couvercle muni de trois orifices permettant l'introduction des électrodes :

## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

- **Électrode de travail:** c'est l'échantillon à analyser, qui est l'acier ASTM A283M-98 avant et après revêtement. Cette électrode, qui présente une surface de  $1\text{cm}^2$ , est placée juste à proximité de l'électrode de référence.
- **Contre électrode:** C'est une électrode en platine, dont le rôle est d'assurer le passage du courant. Sa surface doit être au moins égale à celle de la partie active de l'électrode de travail, le choix de la contre électrode est justifié par le fait qu'elle est parfaitement inattaquable.
- **Électrode de référence:** est une électrode au calomel saturé par KCl (ECS).

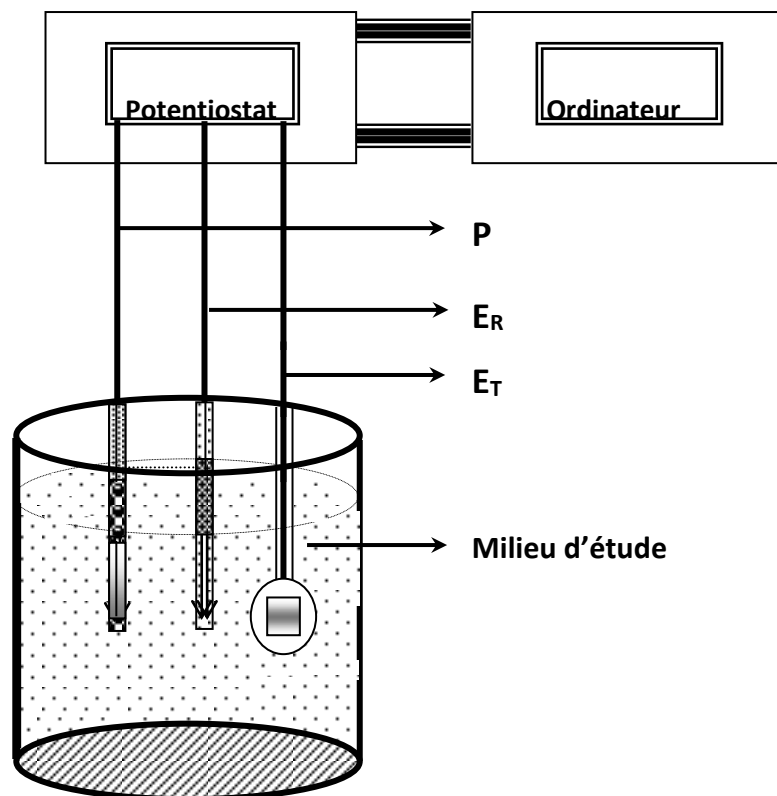


Figure II.9 .Montage électrochimique utilisé



## Chapitre II : Matériaux et Techniques d'Investigation

---



**Figure II.10.** Potentiostat-galvanostat Gamry référence 600<sup>+</sup> utilisé pour les essais électrochimiques.

### Bain et solutions

Deux solutions corrosives : NaCl à 0,5 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,4 M ont été utilisées.

Les tests de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisés dans la gamme de fréquences de 100 kHz–0,001 Hz au potentiel de circuit ouvert (OCP). L'amplitude était de 0,005 V.

Les mesures de résistance de polarisation linéaire (LPR) ont été effectuées en enregistrant le potentiel d'électrode  $\pm 0,010$  V autour de l'OCP avec une vitesse de balayage de 0,001 V/s à partir du potentiel négatif vers le potentiel anodique.

Les courbes potentiodynamiques de polarisation ont été obtenues avec une vitesse de balayage de 0,005 V/s. Avant tout essai, l'électrode de travail est immergée dans des solutions d'essai pour une durée d'une heure indispensable à l'obtention de l'état stable. Les tests sont effectués à température ambiante, sans agitation. La valeur prise en considération est la moyenne de trois itérations d'essai.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

### CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### III.1. Caractérisation microstructurale

Plusieurs techniques d'investigation ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons à l'échelle microscopique à savoir la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par énergie dispersive (EDS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM).

Outre cela, des tests électrochimiques ont été utilisés afin d'apprécier l'amélioration de la résistance à la corrosion du matériau de base qui constitue le but ultime de ces travaux.

Quant au comportement mécanique du revêtement il a été évalué par des essais de dureté.

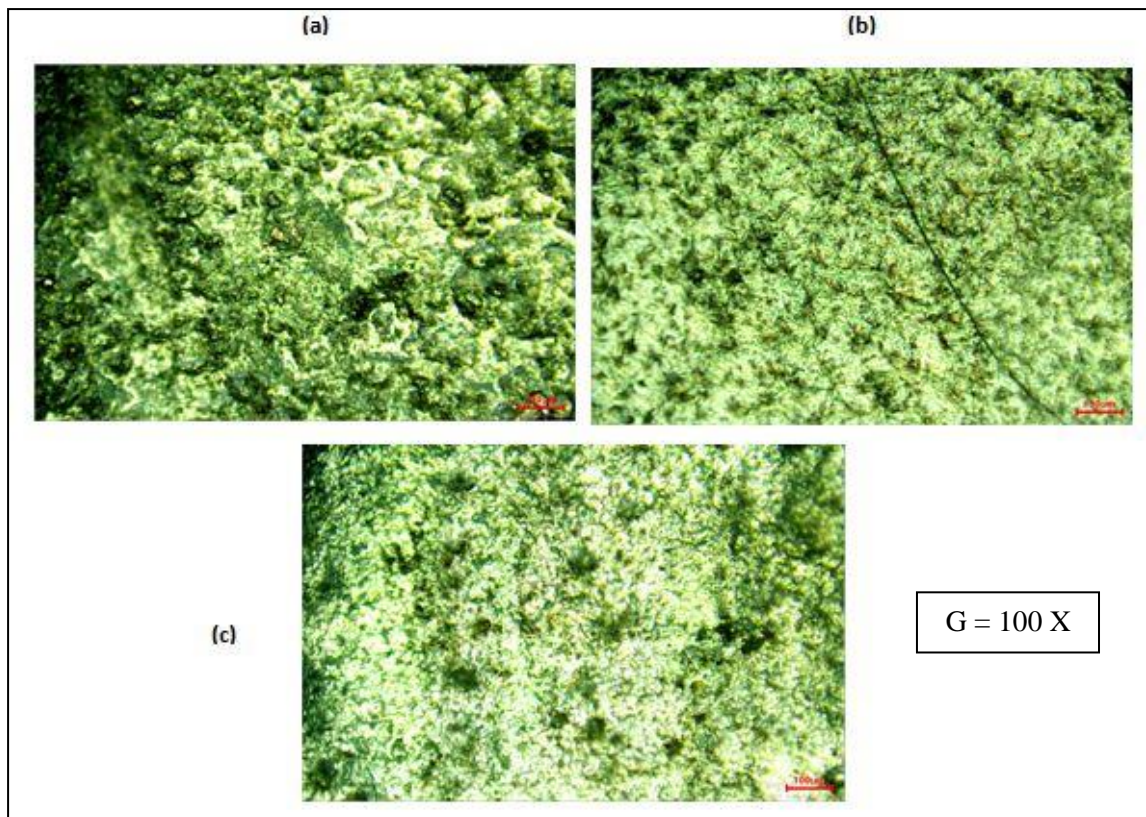
Les résultats obtenus ainsi que les paramètres expérimentaux spécifiques à chacune des techniques sont mentionnés dans ce qui suit dans chacun des paragraphes y afférents.

##### III.1.1. Microscopie optique :

Les observations en microscopie optique des surfaces des échantillons juste après revêtement ont pour but de contrôler l'uniformité des couches formées et de s'assurer qu'elles sont exemptes de perforations. Ces observations effectuées à un grossissement de cent fois sur microscope OPTIKA sont un préalable nécessaire pour la réalisation des tests électrochimiques sans artefacts. En effet, la présence d'un quelconque défaut aurait un impact négatif sur les résultats des tests.

La **figure III.1**, représentative de l'ensemble des échantillons traités, donne un aperçu des aspects de surface des couches de revêtement. On observe que la surface du substrat est revêtue dans sa totalité d'une couche de zinc régulière et uniforme. Ces échantillons sont donc éligibles aux tests électrochimiques.

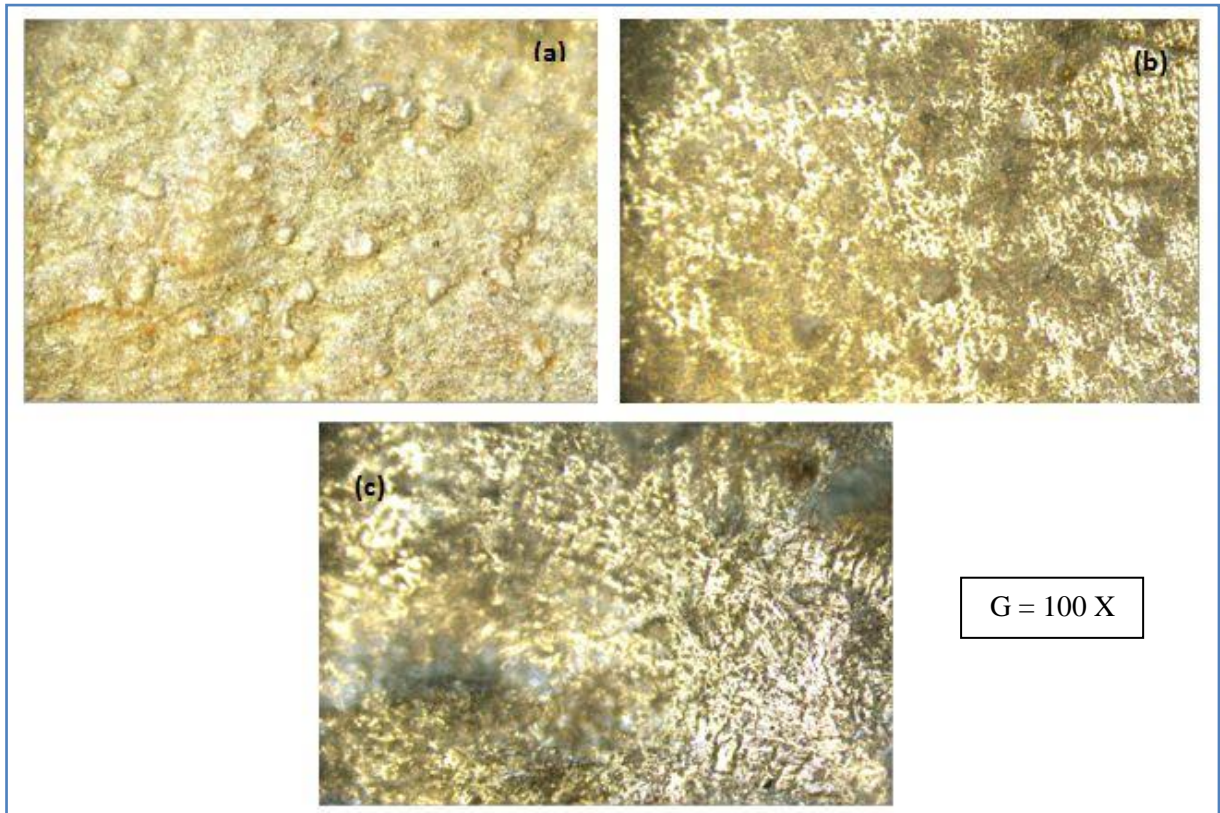
## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.1.** Aspect de surface des couches de zinc après galvanisation par immersion à 460°C, temps d'immersion : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min.

Outre cela, afin de s'assurer de l'intégrité physique des revêtements, un test complémentaire a été effectué. Il consiste à plonger les échantillons traités dans une solution de NITAL pendant quelques secondes et à observer l'aspect de surface après attaque chimique. Effectivement, cette opération nous a permis, de mettre en évidence l'homogénéité et l'uniformité des couches comme le montrent les micrographies de la **figure III.2**.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

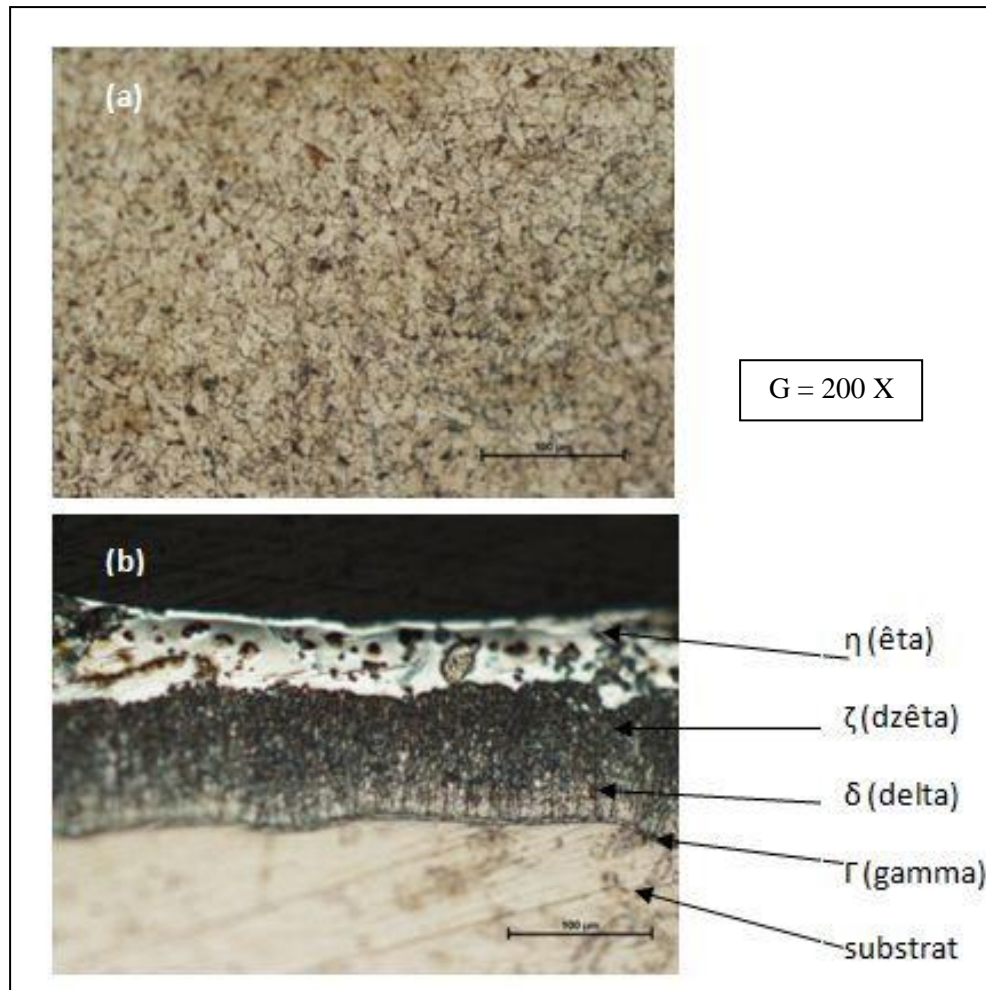


**Figure III.2.** Aspects de surface après attaque au NITAL : (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min.

La mise en évidence des phases constitutives des revêtements selon la section transversale a été réalisée par microscopie optique après polissage et attaque chimique au NITAL (**figure III.3b**)

L'acier de base dont la composition chimique est donnée au **Tableau II.1**, présente une microstructure biphasée (**Figure III.3.a**) constituée d'une matrice de ferrite brillante (phase  $\alpha$ ) et des îlots de perlite sombre (P). La ferrite est évidemment la phase prépondérante avec une fraction et une granulométrie élevées par rapport à la phase perlitique. Le revêtement est composé de, quatre couches distinctes déposées en strates sur l'épaisseur du revêtement. On a, en partant de la surface externe vers l'interface revêtement-substrat, dans l'ordre les phases intermétalliques Fe-Zn distinctes:  $\eta$  (êta),  $\zeta$  (dzêta),  $\delta$  (delta) et  $\Gamma$  (gamma).

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.3.** Micrographies: **a-** substrat nu, **b-** substrat revêtu  
(5min d'immersion)

Les microstructures et l'évolution des épaisseurs des revêtements de zinc en fonction du temps d'immersion ( $t=5, 10, 15\text{min}$ ) ( $460^{\circ}\text{C}$ ) sont indiquées à la **figure III.4**.

La chronologie de nucléation et de croissance des composés intermétalliques Fe-Zn en fonction du temps,  $t_0$  étant le temps de départ d'immersion du substrat dans le bain de zinc et  $t_i$  le temps d'apparition de la phase formée,  $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$  se présentent comme suit :

Au temps  $t_1$ , la phase zêta( $\zeta$ ) se forme au niveau du substrat en fer,

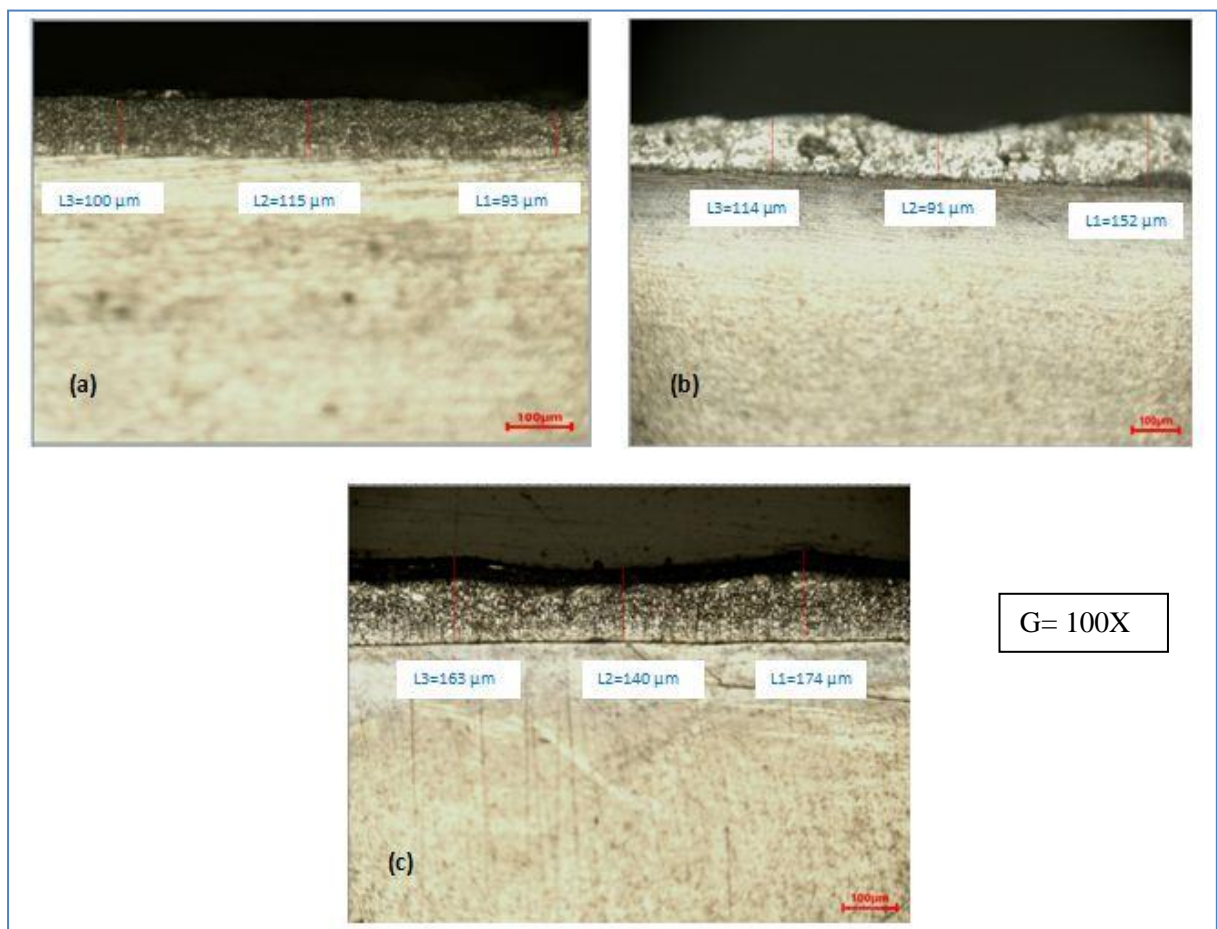
Au temps  $t_2$  se forme la phase delta ( $\delta$ ) à l'interface  $\text{Fe}/\zeta$  juste après 5 secondes d'immersion.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Après un temps d'incubation de 30 secondes ( $t_3$ ), une fine couche de Gamma ( $\Gamma$ ) se forme à l'interface  $\delta$ / fer  $\alpha$  [54,68].

A  $t_4$ , entre 30 et 60 secondes, une seconde couche zêta ( $\zeta_2$ ) se forme à l'interface zeta1/delta.

Les épaisseurs des couches intermétalliques Fe-Zn formées en fonction du temps d'immersion sont indiquées dans le **tableau III.1**. La **figure III.4** représente les micrographies des couches formées.



**Figure III.4.** Micrographies des couches formées.

(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III.1. Épaisseur des revêtements pour différents temps d'immersion

Echantillon	Épaisseurs ( $\mu\text{m}$ )			Épaisseur Moyenne ( $\mu\text{m}$ )
Imm 5 min	100	115	93	102,67
Imm 10 min	114	91	152	119
Imm 15 min	163	140	174	159

A la lecture du tableau, on remarque que l'épaisseur de la couche de revêtement augmente avec l'augmentation du temps de séjour dans le bain. La valeur moyenne des épaisseurs pour des immersions de 5 mn est de l'ordre de 102,67  $\mu\text{m}$  (figure III.5).

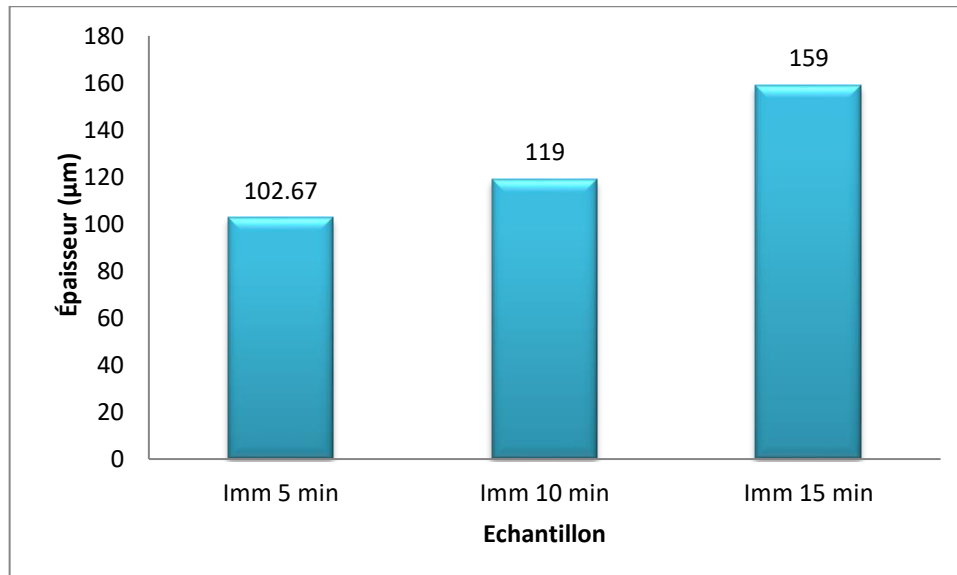


Figure III.5. Histogrammes des épaisseurs des couches de revêtement en fonction du temps d'immersion.

Avec l'augmentation du temps d'immersion, l'épaisseur de la couche des composés intermétalliques Fe-Zn croît et atteint les valeurs de 119 et 159  $\mu\text{m}$  pour les durées d'immersion de 10 et 15 min respectivement. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Ruba Hussien Al-Shamry et al [31], de Choukri Lekbir et al [34], et de A A Hakim et al [85].

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

Il convient de signaler l'invariance de l'architecture en strates et en phases de la section transversale du revêtement quel que soit le temps d'immersion. Elle se présente comme décrite précédemment.

### III.1.2. Diffraction des rayons X

La DRX permet de mettre en évidence le type de réseau cristallin et donc de la phase formée sachant au préalable la composition chimique du matériau. La longueur d'onde du rayonnement utilisé est celle du cuivre  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

L'analyse des spectres obtenus a mis en évidence les phases formées lors de chacun des traitements.

Le logiciel MAUD basé sur la méthode de Rietveld a été utilisé pour les analyses qualitative et quantitative permettant de déterminer la nature et la quantité des phases.

Les spectres de diffraction représentent l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$ .

On remarque que le spectre du substrat (**figure III.6**) est formé essentiellement des pics de ferrite et de cémentite avec des quantités respectives de 96,6% et de 3,4%. Sachant bien que la perlite est un agrégat de ferrite et de cémentite [94].

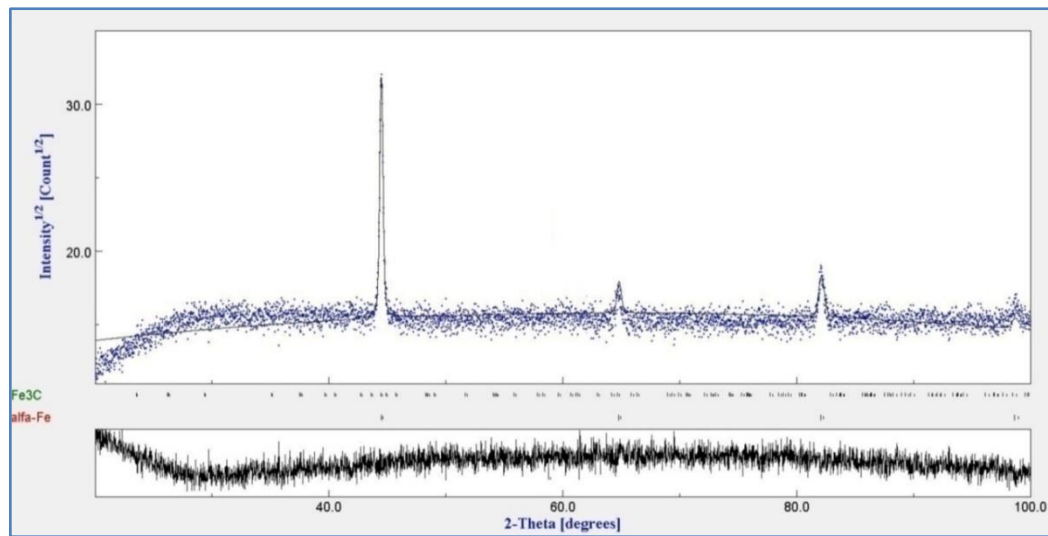
Les **figures III.7, III.8, III.9** représentent respectivement les spectres de diffraction des substrats revêtus à des temps d'immersion différents. Ces spectres, révèlent la présence des phases intermétalliques Fe-Zn constituant la couche de galvanisation mise en évidence préalablement par microscopie optique. La phase  $\eta$  constitue le zinc pur quant aux composés intermétalliques,  $\text{FeZn}_{10}$  est formé de la phase  $\delta$  et  $\text{FeZn}_{13}$  de la phase  $\zeta$ . La phase intermétallique  $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ , gouvernée par la diffusion interfaciale, se forme à l'interface Zn-Fer [95], constitue la couche  $\Gamma$ .

La phase  $\eta$ , formée essentiellement de Zn après solidification du zinc en fusion, cristallise dans le système hexagonal compact (HCP) (groupe d'espace P63mc) [66,70] tout comme le composé intermétallique  $\text{FeZn}_{10}$ . Les paramètres de la maille de la phase  $\eta$ , sont :  $a = 0,2659 \text{ nm}$  et  $c = 0,4936 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1,856$  [41]. L'intermétallique  $\text{FeZn}_{13}$  cristallise dans le système monoclinique centré de groupe de symétrie C2/m [64, 66, 96]. Le composé



## Chapitre III : Résultats et Discussion

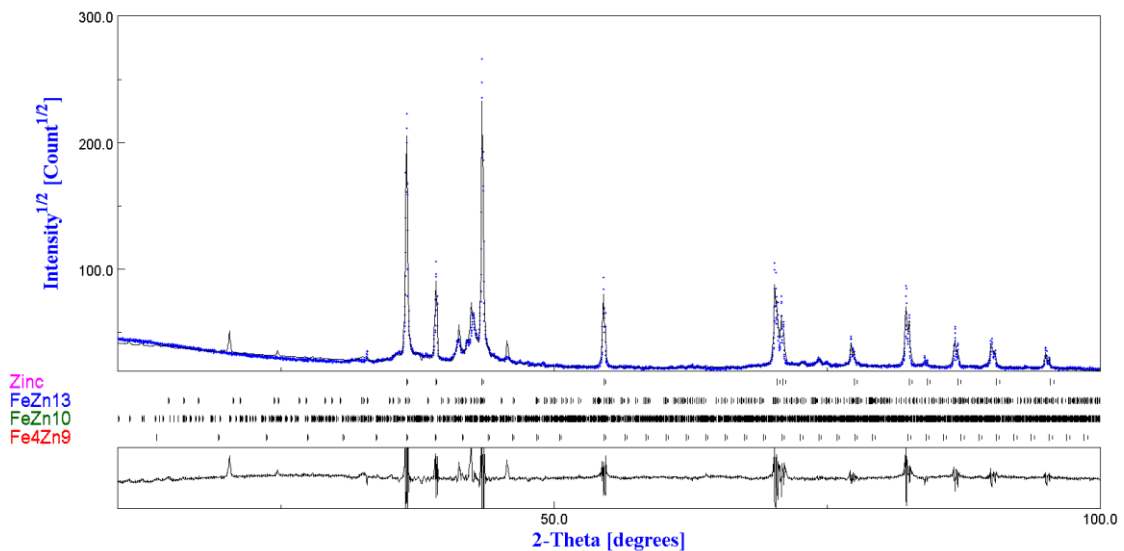
intermétallique  $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$  constituant la phase gamma( $\Gamma$ ) cristallise dans le système cubique à faces centrées CFC [97].



**Figure III.6.** Spectre de diffraction des rayons X de l'acier ASTM A283M-98 avant revêtement.

**Tableau III.2.** Proportions des phases constitutives du substrat.

Phase	Fe $\alpha$	Fe <sub>3</sub> C
Fraction, %	96,6	3,4

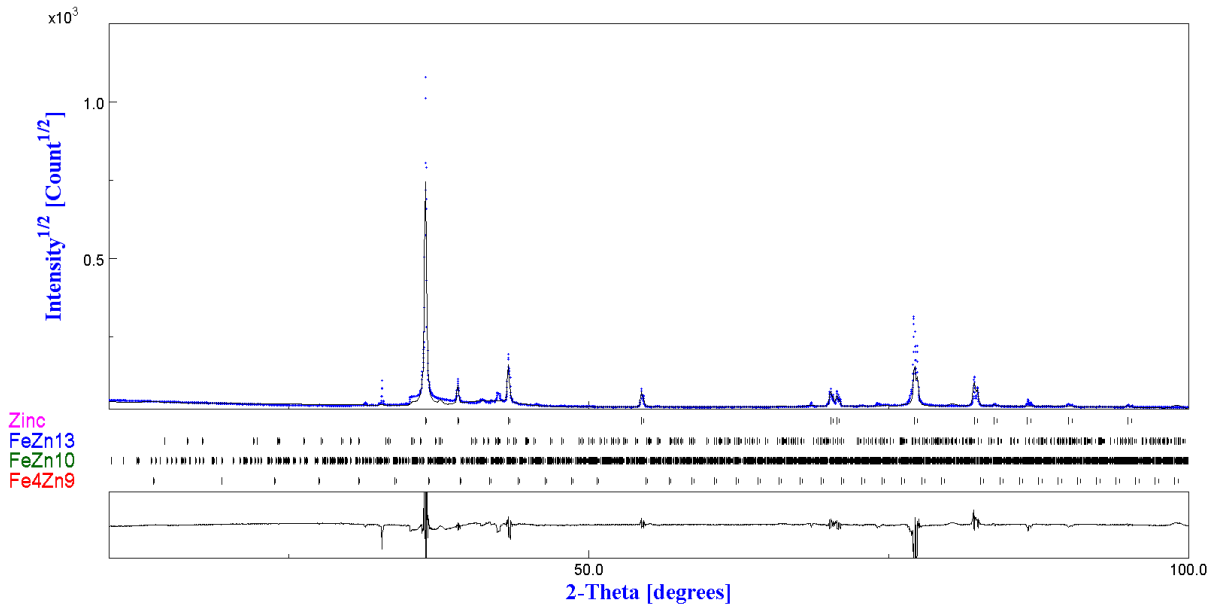


**Figure III.7.** Spectre de diffraction des rayons X de l'acier après revêtement à 460°C, t 5min.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

**Tableau III.3.** Proportions des phases formées, après immersion pendant 5 min

Phase	Zn	FeZn13	FeZn10	Fe4Zn9
Fraction, %	28,4	2,7	68,7	0,1

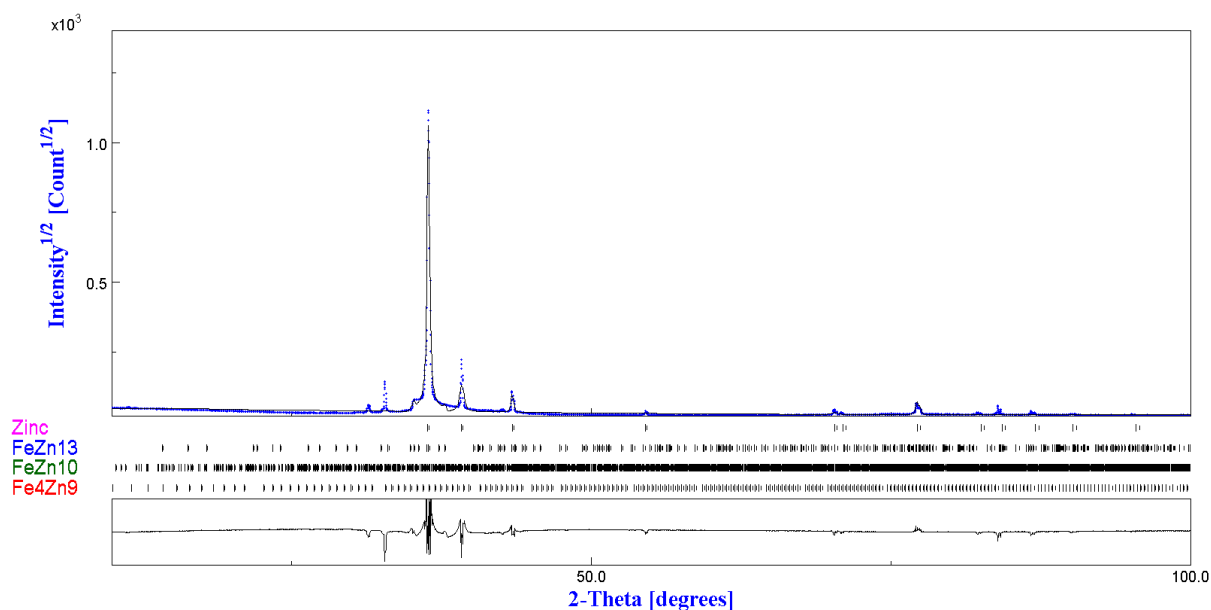


**Figure III.8.** Spectre de diffraction après immersion pendant 10 min.

**Tableau III.4.** Proportions des phases après immersion pendant 10 min.

Phase	Zn	FeZn13	FeZn10	Fe4Zn9
Fraction, %	20,7	75,4	3,5	0,4

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.9.** Spectre de diffraction après immersion pendant 15 min.

**Tableau III.5.** Proportions des phases après immersion pendant 15 min

Phase	Zn	FeZn13	FeZn10	Fe4Zn9
Fraction, %	61,2	0,5	35	3, 2

**Tableau III.6.** Récapitulatif des résultats de diffraction.

Échantillon / Phase, %	Zn	FeZn13	FeZn10	Fe4Zn9	Fe $\alpha$	Fe <sub>3</sub> C
substrat					96,6	3,4
5 min	28,4	2,7	68,7	0,1		
10 min	20,7	75,4	3,5	0,4		
15 min	61,2	0,5	35	3, 2		

Le **tableau III.6** regroupe l'ensemble des résultats de l'analyse quantitative des phases formées en fonction du temps d'immersion.

L'essentiel des résultats peut être résumé comme suit :

- Tous les échantillons étudiés sont marqués par la présence de l'intermétalliques Fe-Zn qui est la couche de revêtement, caractéristique de la galvanisation au trempé.
- Un faible taux du composé Fe<sub>4</sub>Zn<sub>9</sub> qui constitue la couche gamma( $\Gamma$ ) est enregistré pour l'ensemble des échantillons tout en enregistrant une légère augmentation avec le temps

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

d'immersion (**figure III.10**). Il est de 0,1% pour un temps d'immersion de 5 minutes, et de 3,2 % pour 15 minutes. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les travaux de **P.Pokorny et al [70]** qui stipulent que la phase gamma a une cinétique de formation très lente et ne contribue pratiquement pas au grossissement de l'épaisseur du revêtement.

- Le temps d'immersion de 5 minutes (**figure III.11**) est marqué par la prédominance de la phase intermétallique  $\text{FeZn}_{10}$  qui forme la couche delta avec un taux de 68,7%, et de la couche  $\delta$  formée du zinc pur avec un taux de 28,4%. Par contre les couches zêta et gamma présentent des taux faibles (2,7% et 0,1%).

- le temps d'immersion de 10 minutes, quant à lui est marqué par la prédominance du composé intermétallique  $\text{FeZn}_{13}$  (zêta) avec un taux de 75,4% (**figure III.12**), suivie de la phase  $\delta$ (Zn) avec 20,7%. Les phases delta et gamma présentent toujours de faibles quantités (3,5% et 0,4%).

- Le temps d'immersion de 15 minutes (**Figure III.13**) donne un taux élevé du zinc pur qui forme la couche  $\delta$  (61,2%), avec 35% de la phase delta ( $\text{FeZn}_{10}$ ). Les phases zêta et gamma, restent faibles (0,5% et 3,2%).

Il en ressort que les quantités des phases delta, zêta et  $\delta$  sont impactées par la durée d'immersion. La croissance des phases intermétalliques Fe-Zn étant très complexe [69]. D'autres paramètres rentrent aussi en ligne de compte tels que le type de substrat ( l'acier), la vitesse d'émersion, et les traitements thermiques post galvanisation [26, 54].

## Chapitre III : Résultats et Discussion

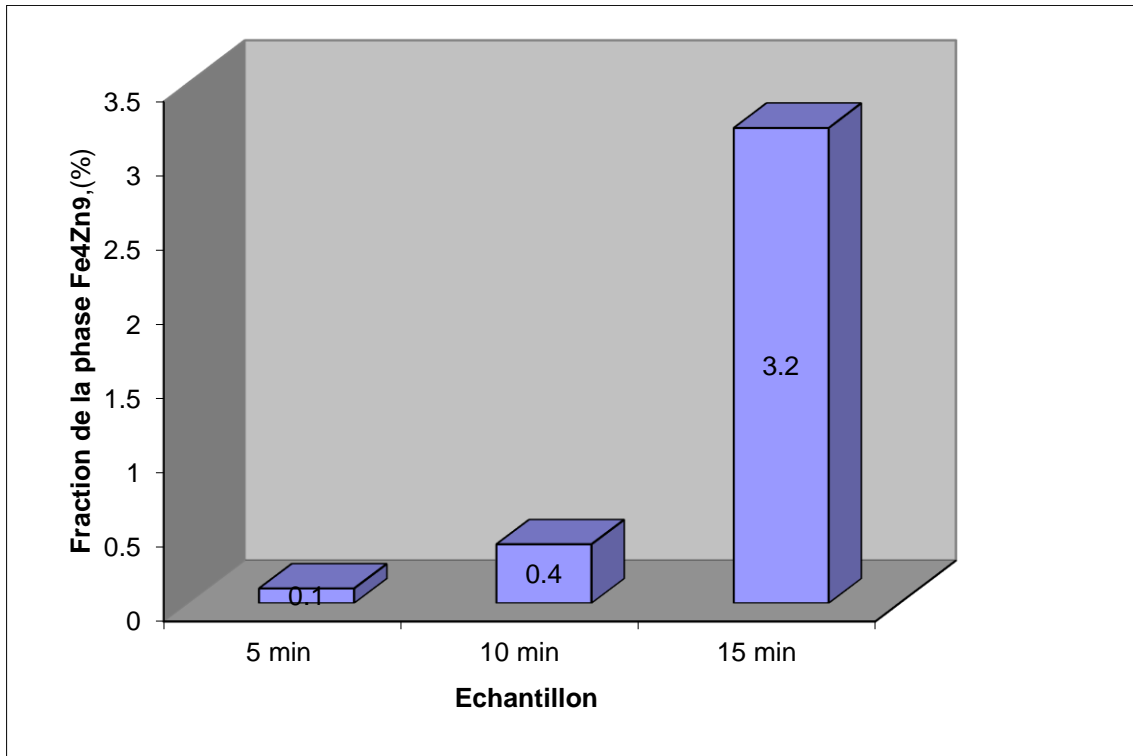


Figure III.10. Variation du taux de Fe<sub>4</sub>Zn<sub>9</sub> (gamma) en fonction du temps d'immersion.

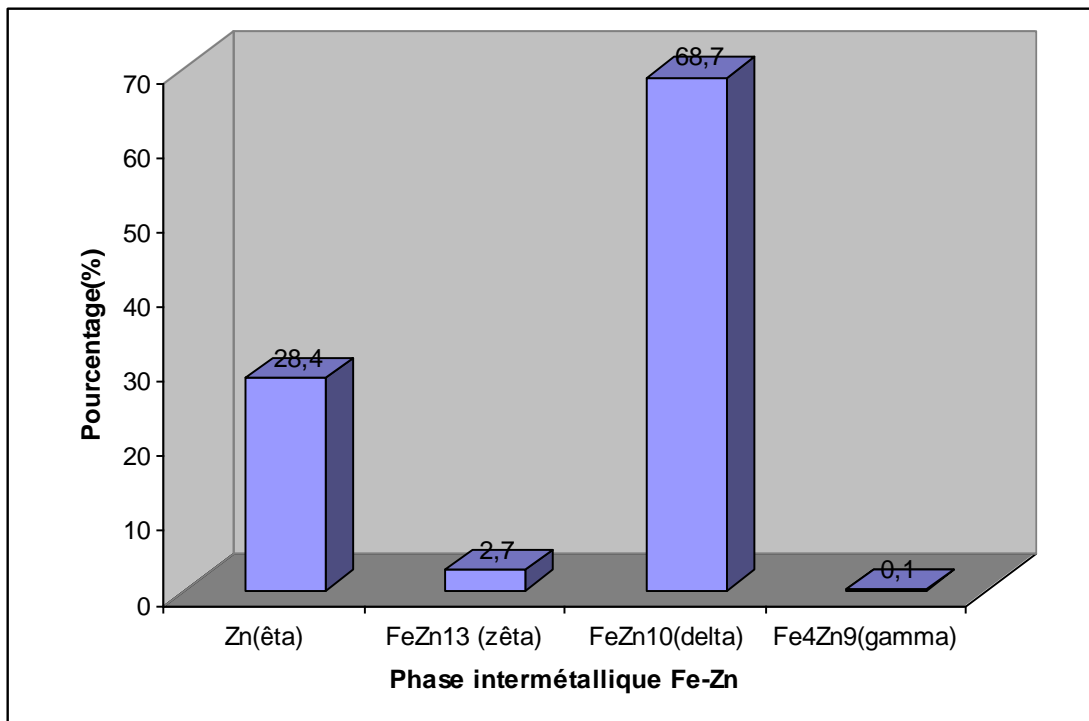
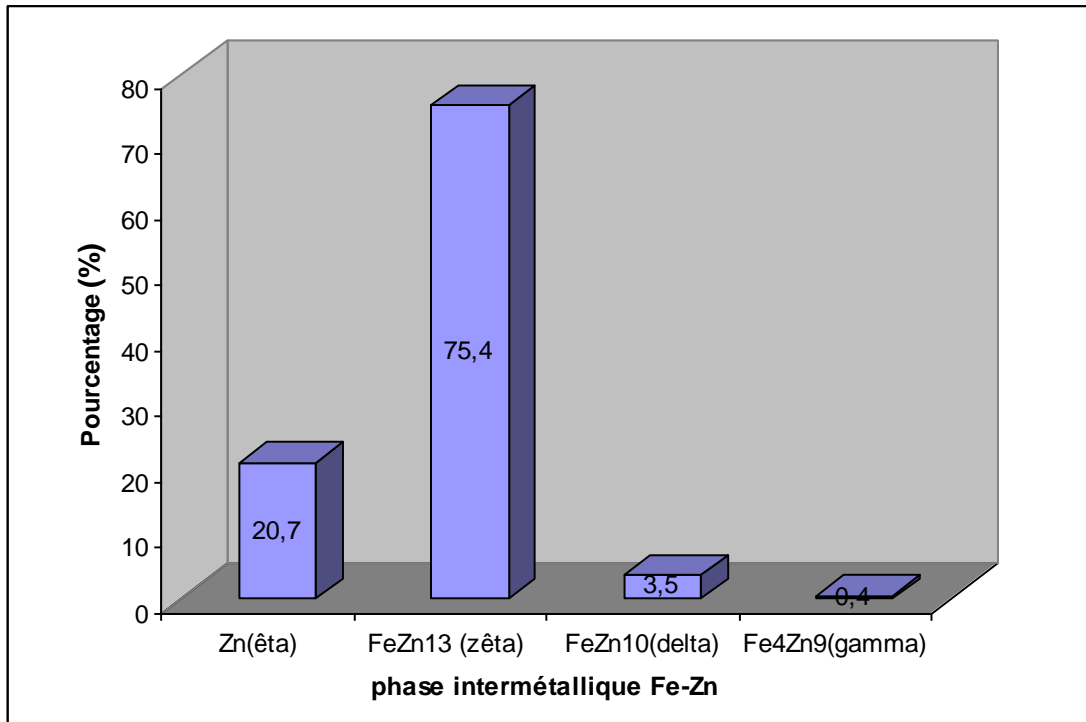
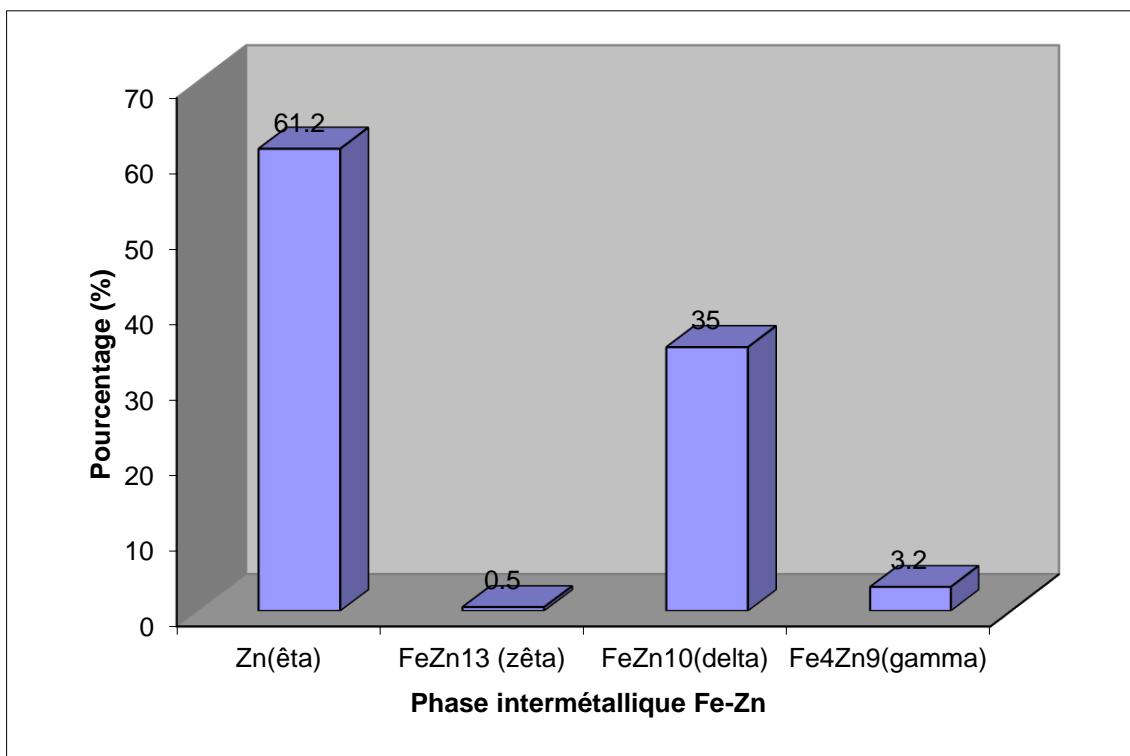


Figure III.11. Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 5 minutes.

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.12.** Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 10 minutes.

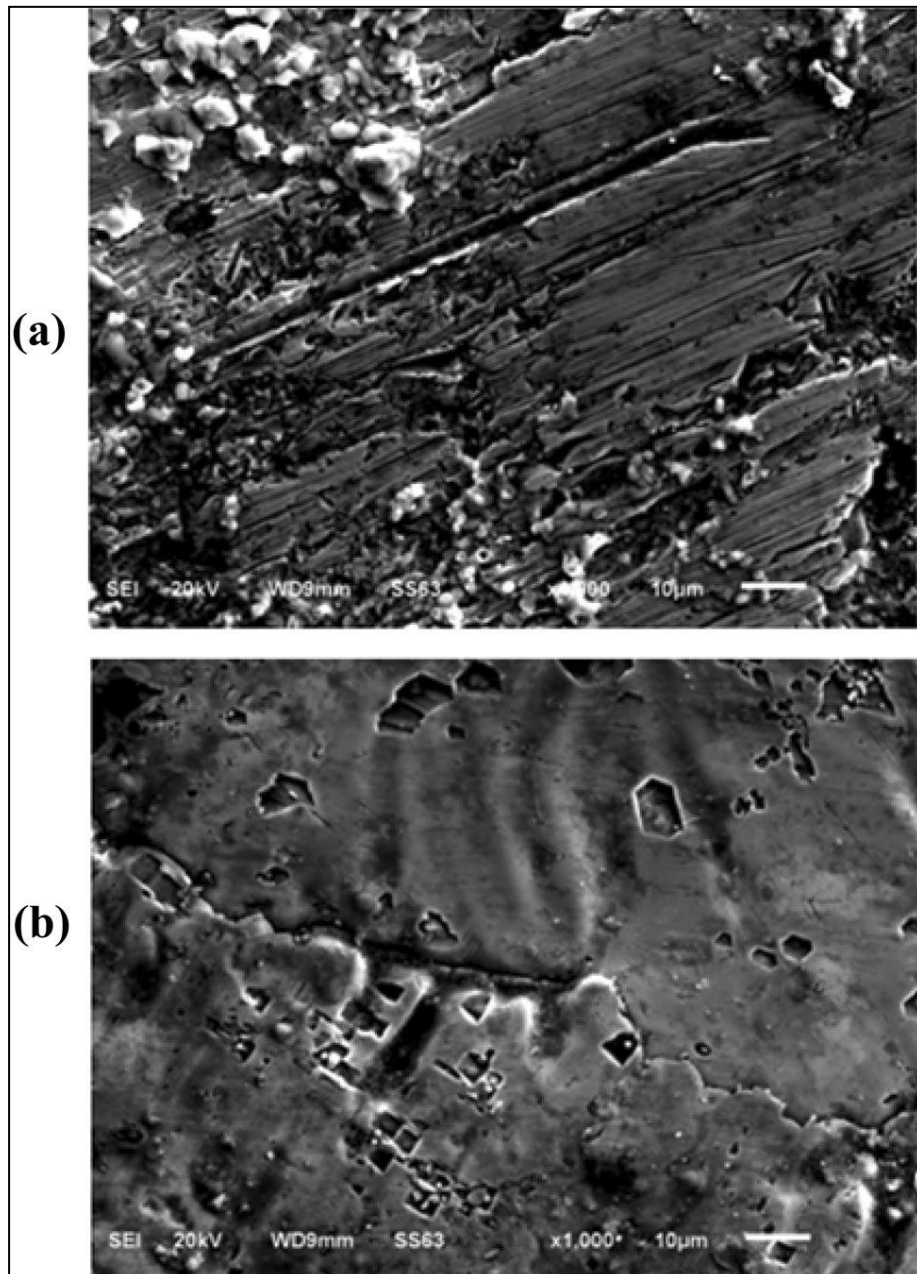


**Figure III.13.** Variation des fractions massiques des intermétalliques Fe-Zn, temps d'immersion 15 minutes.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### III.1.3. Microscopie électronique à balayage MEB /EDS :

Les observations en microscopie électronique à balayage du substrat confirment la présence d'une microstructure ferritique avec présence de faible quantité de perlite finement dispersée (**Figure III.14.a**). La micrographie (**Figure III.14.b**) correspondant au temps d'immersion de 5 minutes montre une répartition homogène du revêtement de zinc.

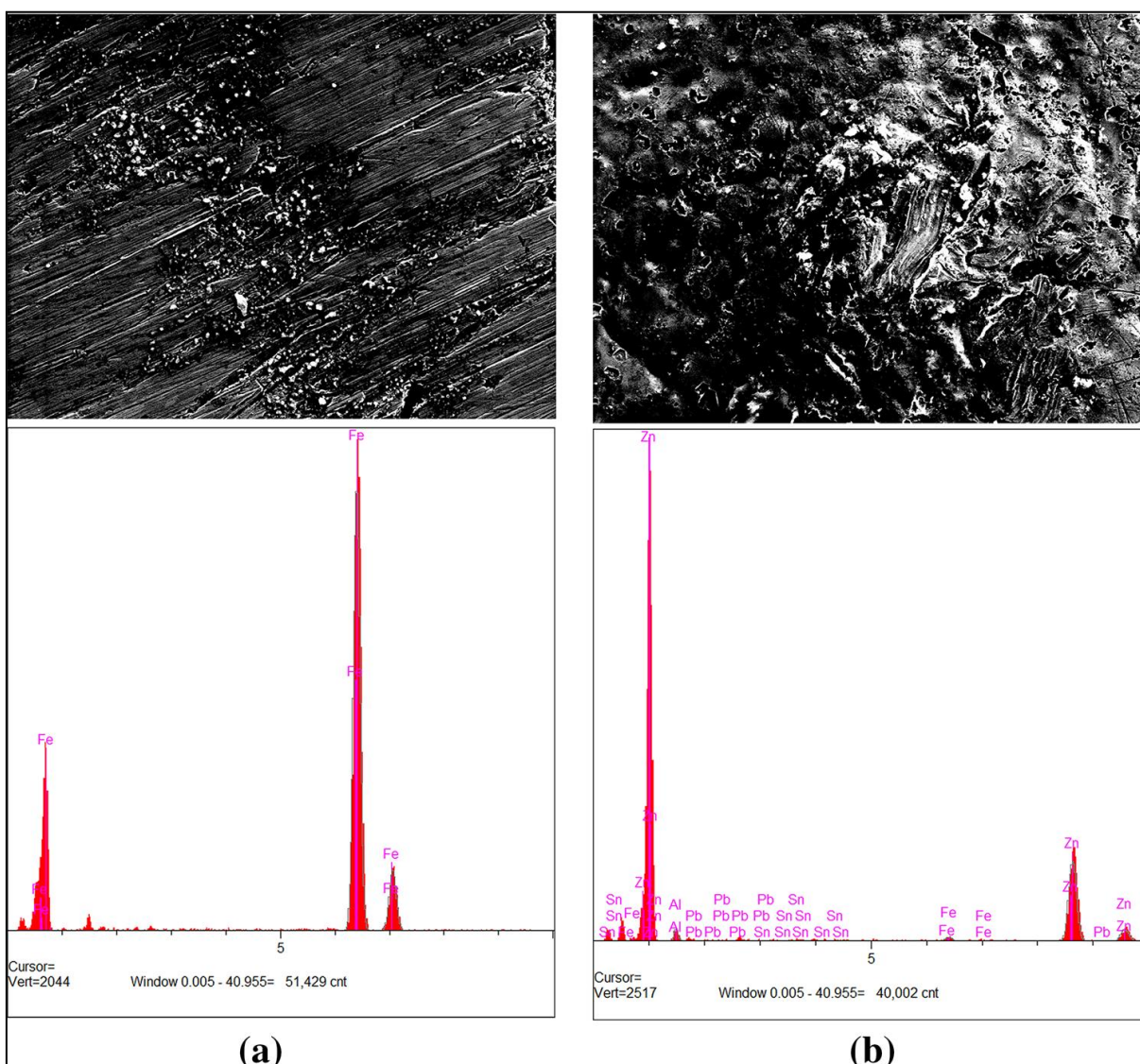


**Figure III.14.** Micrographies MEB du substrat en acier  
(a) substrat nu, (b) substrat revêtu (5min d'immersion).

## Chapitre III : Résultats et Discussion

L'analyse chimique qualitative et quantitative a été réalisée par EDS. Le substrat est constitué essentiellement de Fe (**tableau III.7**).

Après revêtement (**Figure III.15.b**), l'analyse révèle la prédominance du Zn avec une quantité d'environ 90% avec la présence de traces de Fer, d'aluminium, d'étain et de plomb. (**Tableau III.8**).



**Figure III.15.** Spectres EDS

(a) substrat nu, (b) substrat revêtu (5min d'immersion).



## Chapitre III : Résultats et Discussion

**Tableau III.7.** Résultats de microanalyse X par EDS sur MEB du substrat avant revêtement.

Élément	Ligne	Intensité (c/s)	Erreur 2-sig	Concentration	Unités	
Fe	K $\alpha$	460.66	5.619	100.000	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

**Tableau III.8.** Microanalyse X par EDS sur MEB de l'acier revêtu (5min d'immersion).

Élément	Ligne	Intensité (c/s)	Erreur 2-sig	Concentration	Unités	
Al	K $\alpha$	9.92	1.062	4.729	wt.%	
Fe	K $\alpha$	5.16	0.883	1.454	wt.%	
Zn	K $\alpha$	114.76	2.839	89.727	wt.%	
Sn	L $\alpha$	0.93	0.897	0.742	wt.%	
Pb	L $\alpha$	0.47	0.477	3.348	wt.%	
				100.000	wt.%	Total

### III.1.4. Microscopie à force atomique AFM

L'image obtenue par microscope à force atomique (AFM) en mode grain (**figure III.16**) montre que le substrat présente une texture cristallographique orientée dans le sens longitudinal du laminage à froid de la tôle d'acier.

Les détails relatifs aux grains détectés sont présentés dans le tableau des statistiques (**figure III.16**),

où : - Area : est l'aire projetée du grain détecté,  $\mu\text{m}^2$  ;

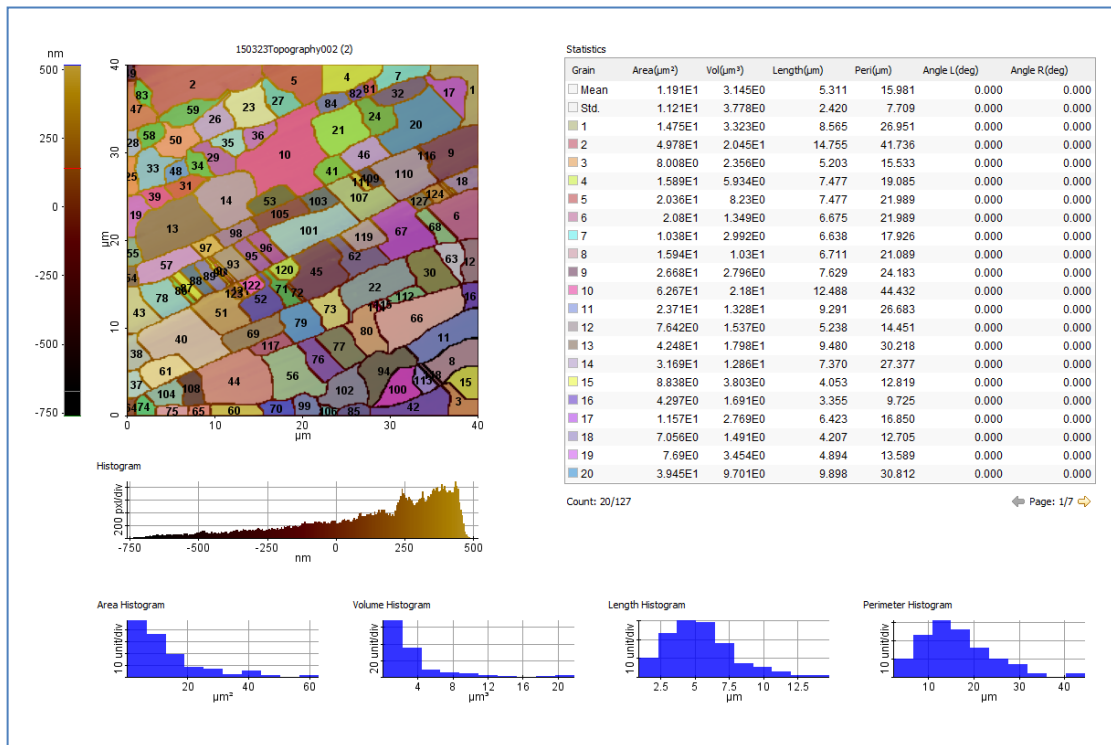
- Vol : est le volume du grain détecté,  $\mu\text{m}^3$

- Length : distance entre deux points les plus éloignés dans la zone projetée du grain,  $\mu\text{m}$  ;

## Chapitre III : Résultats et Discussion

- Peri : Périmètre de la zone projetée,  $\mu\text{m}$ .

Sur une surface mesurée de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , la majorité des grains détectés a une surface inférieure à  $20 \mu\text{m}^2$  et un volume inférieur à  $4 \mu\text{m}^3$ . Pour la longueur des grains, elle est inférieure à  $7,5 \mu\text{m}$  pour la plupart des grains.



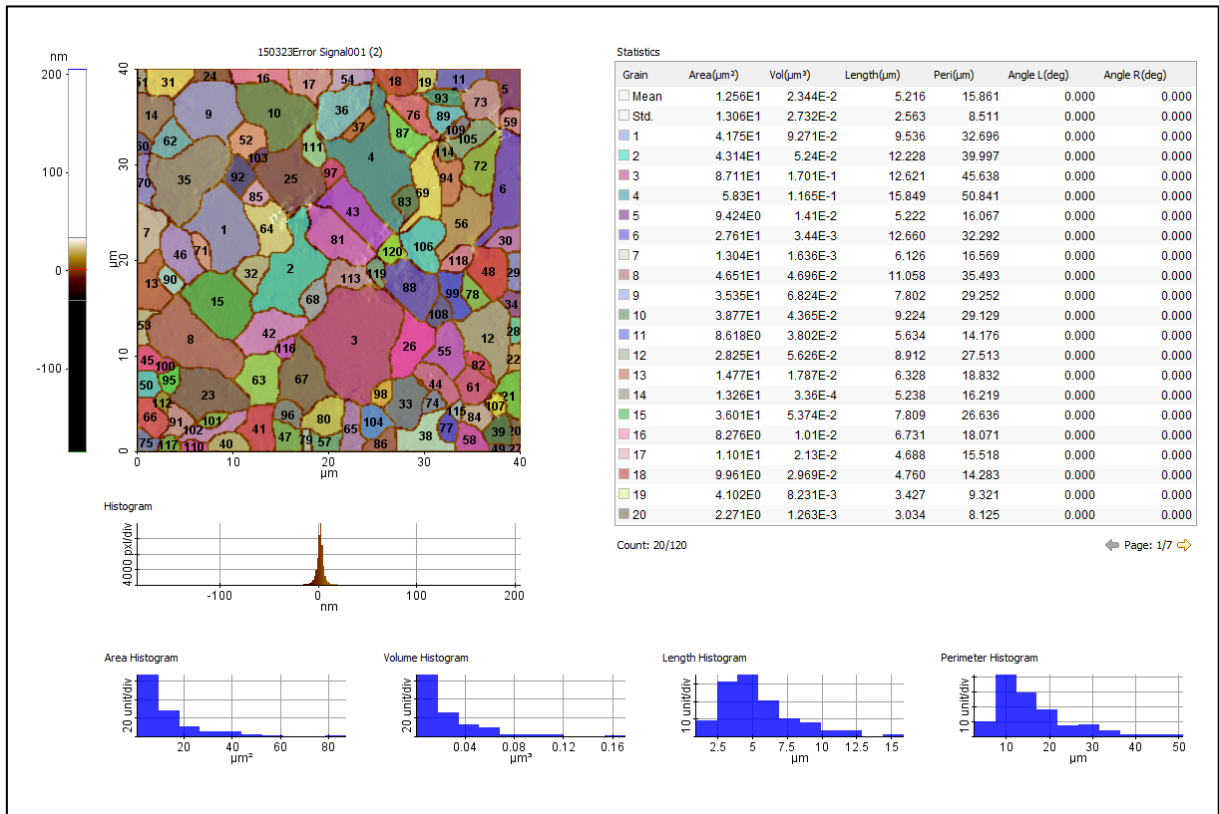
**Figure III.16.** Image AFM en mode grain de l'acier ASTM A283M-98 avant revêtement.

L'image AFM en mode grain du substrat en acier ASTM A283M-98 après immersion pendant 5 minutes (**figure III.17**) montre que le revêtement de zinc ainsi formé est constitué des grains qui se sont développés en épitaxie avec la texture du substrat. Ceci est expliqué par le fait que les grains du substrat servent de support de germination et de croissance des grains de l'acier revêtu du zinc avec la présence des éléments chimiques dans le bain de galvanisation tel que l'aluminium, l'étain et le plomb à faibles concentrations. L'histogramme de surface montre que plus de 60 % des grains détectés ont une surface de  $10 \mu\text{m}^2$  et le reste une surface un peu plus grande mais inférieure à  $20 \mu\text{m}^2$ .

D'après l'histogramme des volumes, on constate que le volume, le plus fréquent, des grains est inférieur à  $0,04 \mu\text{m}^3$  et plus de 60 grains ont un volume égal à  $0,02 \mu\text{m}^3$ .

## Chapitre III : Résultats et Discussion

D'après l'histogramme de longueur, la longueur des grains le plus fréquente est comprise entre 2,5 et 7,5  $\mu\text{m}$ .



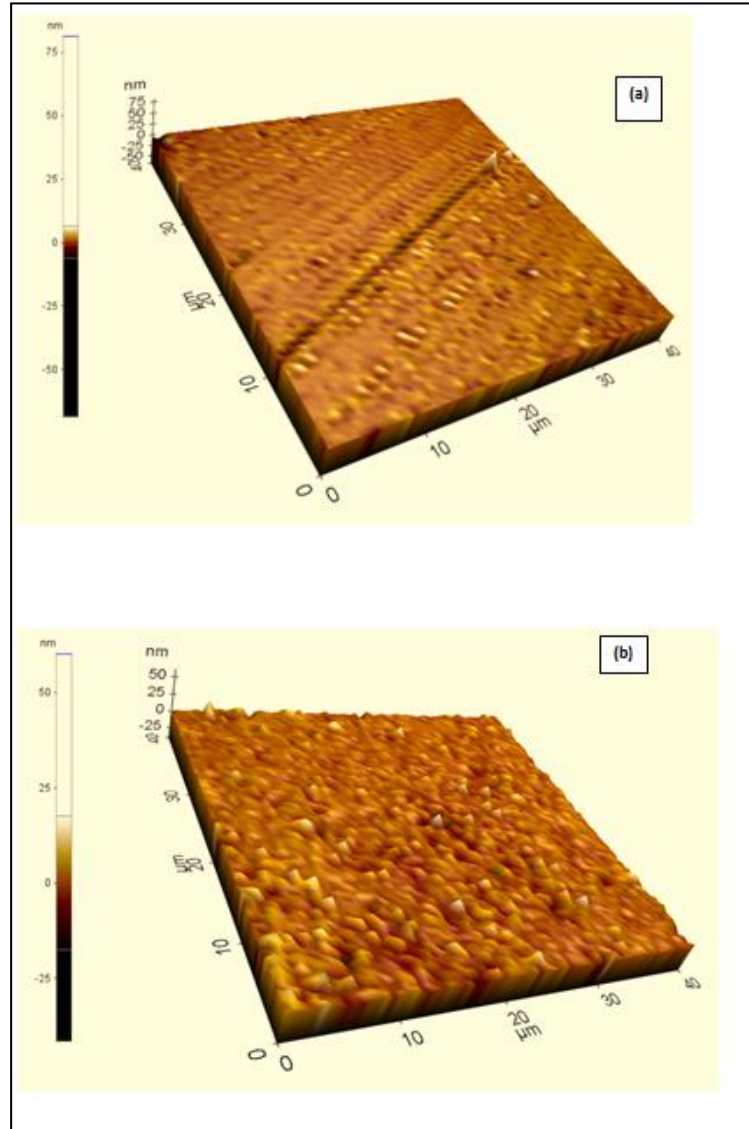
**Figure III.17.** Image AFM en mode grain du substrat après revêtement, temps d'immersion 5 minutes.

La figure III.18 montre la topographie tridimensionnelle obtenue par microscopie à force atomique du substrat avant et après revêtement (5 minutes).

Sur une surface de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , le substrat nu brut (figure III.18.a) présente une microgéométrie rugueuse. Après revêtement (figure III.18.b), l'échantillon présente une certaine irrégularité géométrique de la surface avec la présence de pores. Ceci est propre à la technique d'émersion utilisée où le phénomène de capillarité n'est pas contrôlé. Il faut dire que cette technique n'est pas complétée par des traitements permettant d'assurer une certaine planéité et améliorer ainsi leur état de surface. La galvanisation par immersion est destinée aux pièces finies ou semi-finies pour les protéger contre la corrosion. Cependant, cette

## Chapitre III : Résultats et Discussion

technique ne permet pas un contrôle complet de l'état de surface des pièces par rapport au processus de galvanisation en continu [54].



**Figure III.18.** Images AFM 3D de l'état de surface de l'acier : (a) avant revêtement, (b) après revêtement (5min).

Les **figures III.19** et **III.20** montrent la topographie bidimensionnelle du substrat avant et après immersion pendant 5 minutes. La cartographie 2D permet de calculer les paramètres de rugosité conventionnels ( $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_z$ ,  $R_{pv}$ ). Le profil de rugosité des échantillons avant et après revêtement a été extrait le long de la ligne rouge présentée dans la cartographie

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

2D. Les valeurs Ra pour le substrat et le dépôt de zinc données par ces profils de rugosité sont de 2,35 nm et 1,57 nm respectivement. Les valeurs Rq pour le substrat est de 3,71 nm et elle est de 2,16 nm pour l'acier revêtu. On constate que les valeurs des paramètres de la rugosité de l'acier revêtu sont inférieures à celles du substrat. Outre la protection contre la corrosion le revêtement permet quelque peu d'améliorer l'état de surface des échantillons après galvanisation au trempé.

Il est à signaler que les valeurs des paramètres caractéristiques de la rugosité, présentées dans les tableaux des statistiques, figure **III.18** et **III.19** sont déterminées par le logiciel Park Systems, où :

Min : est la hauteur minimale du profil de ligne, nm;

Max : est la hauteur maximale du profil de ligne, nm;

Mid : la moyenne entre la hauteur minimale et maximale dans la ligne sélectionnée, nm;

Mean : hauteur moyenne de la ligne. C'est la somme de la hauteur de chaque point divisée par le nombre de points, nm;

Rpv : Pic à la vallée de la ligne. C'est la différence entre le minimum et le maximum, nm;

Rq : La rugosité quadratique moyenne. Il s'agit de l'écart type de la valeur de la hauteur dans la ligne sélectionnée, nm;

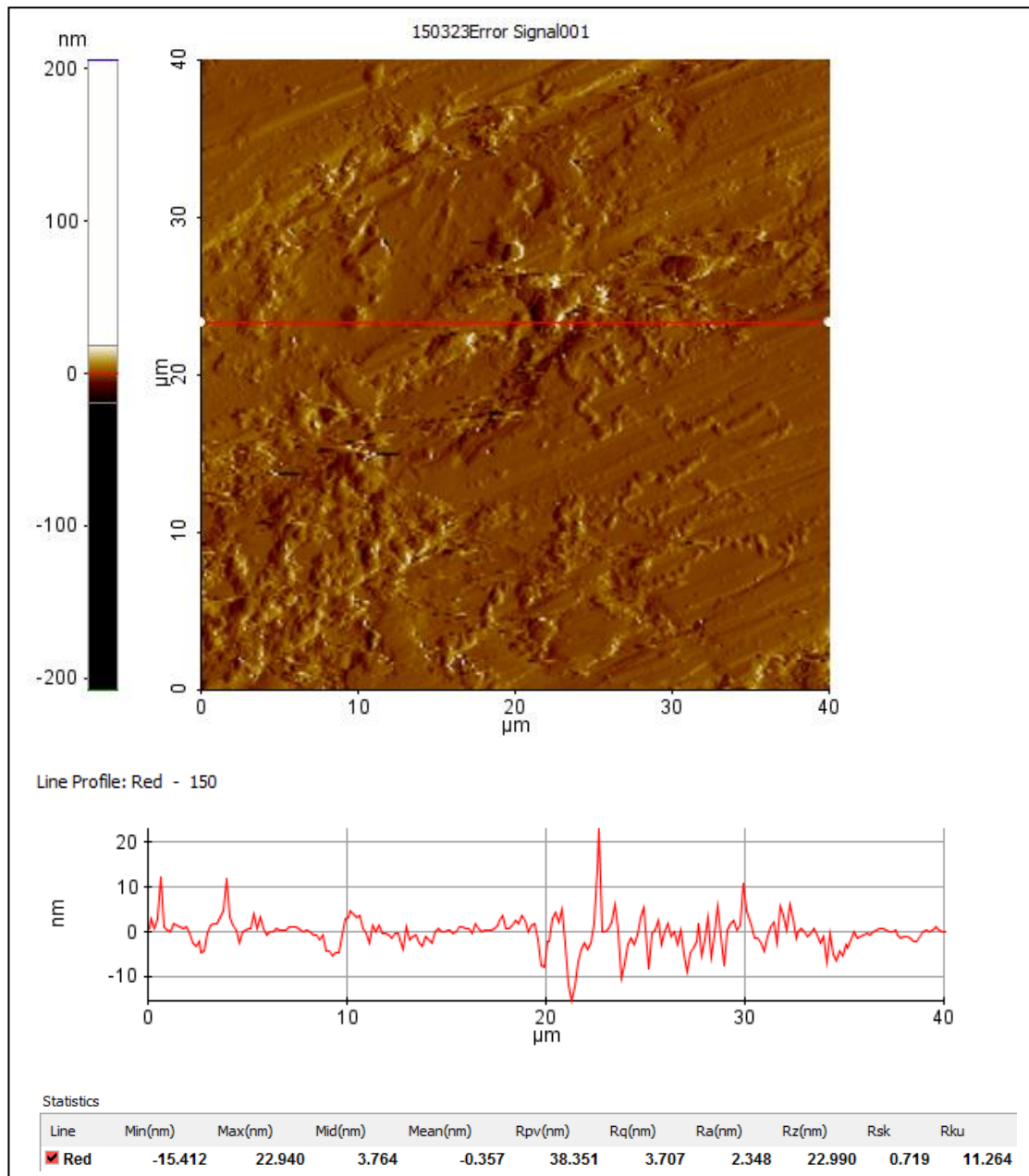
Ra : est la moyenne de la rugosité, nm;

Rz : Rugosité moyenne en dix points. C'est la moyenne arithmétique des cinq sommets les plus élevés et des cinq vallées les plus basses de la ligne, nm;

Rsk : Facteur d'asymétrie du profil;

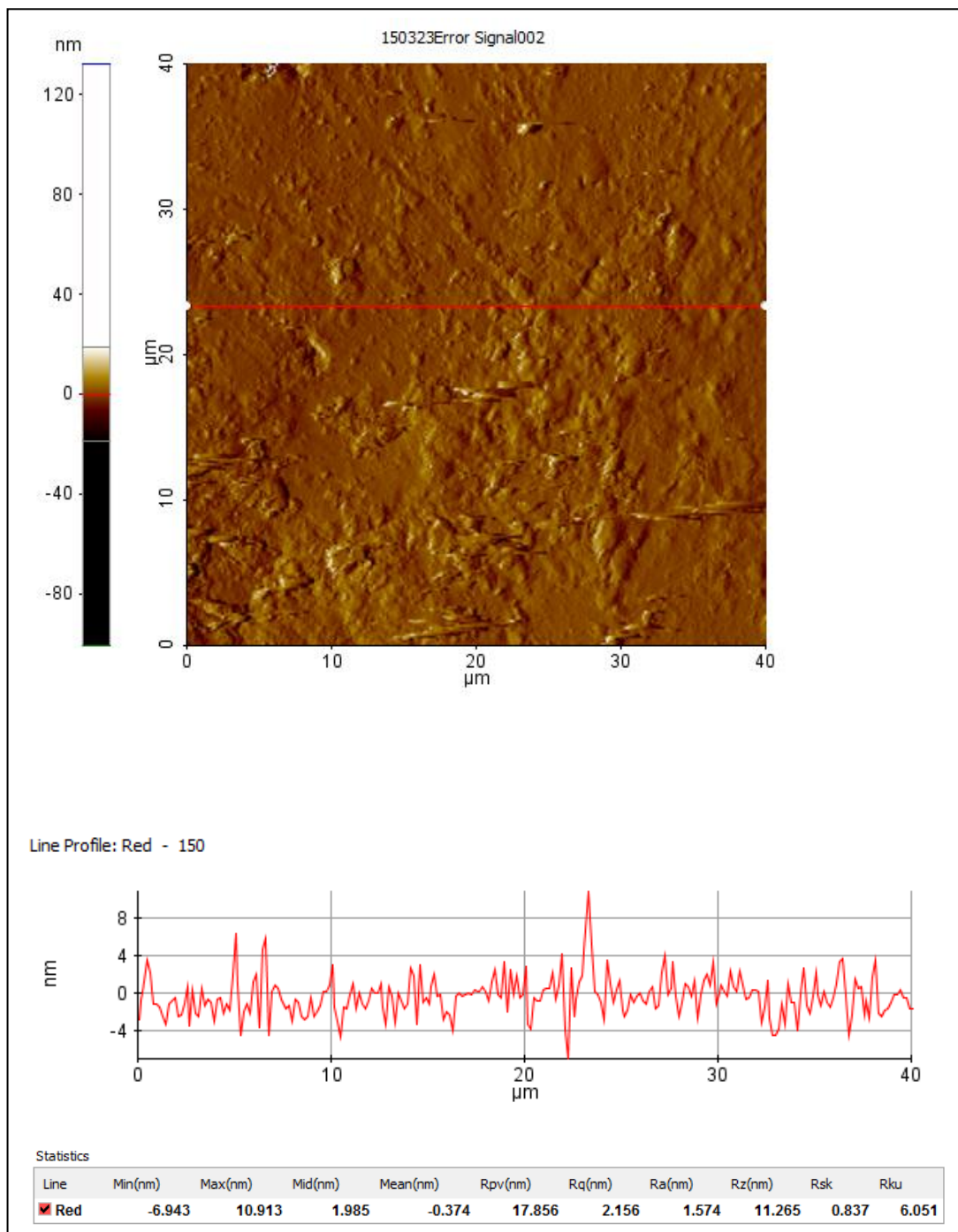
Rku : Facteur d'aplatissement du profil évalué [98].

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.19.** Topographie bidimensionnelle AFM et profil de rugosité du substrat.

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.20.** Topographie bidimensionnelle AFM et profil de rugosité du substrat revêtu, Temps d'immersion 5 minutes.

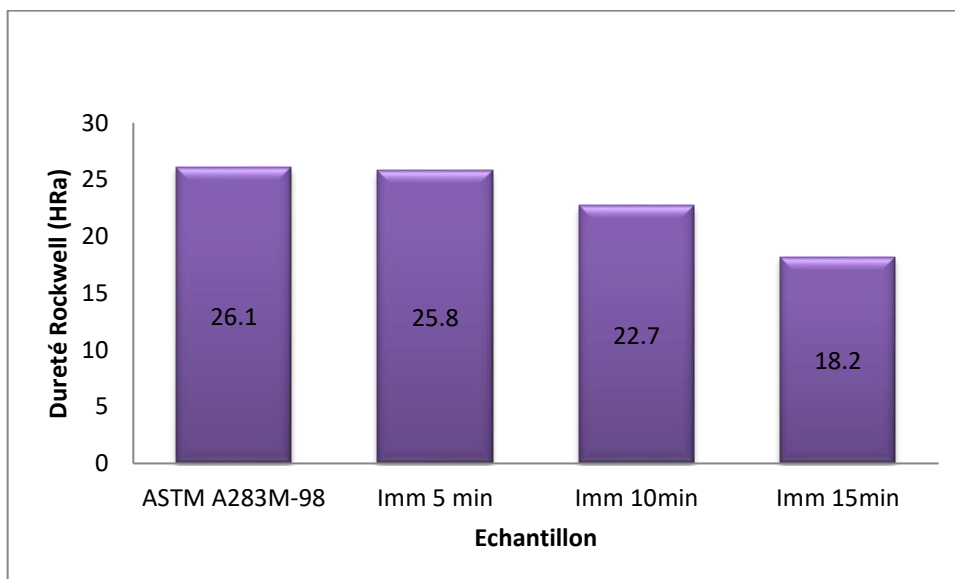
## Chapitre III : Résultats et Discussion

### III.2. Essai de dureté

Le **tableau III.9** regroupe les résultats des tests de dureté Rockwell (HRa) 60 kgf, du substrat avant et après revêtement 5min, 10 min et 15 min. La valeur moyenne de dureté du substrat est de 26,1 kg/mm<sup>2</sup>. Après revêtement de l'acier par le zinc, on constate une légère diminution des valeurs de dureté en fonction du temps d'immersion et la variation de ces valeurs n'est pas significative d'un échantillon à un autre. Les valeurs moyennes de dureté des échantillons trempés 5, 10 et 15min sont respectivement de 25,8 kg/mm<sup>2</sup>, 22,6 kg/mm<sup>2</sup>, 18,2 kg/mm<sup>2</sup>. La valeur de la dureté est d'autant plus faible que le temps d'immersion est long, (**figure III.21**). Ceci s'explique par l'épaississement de la couche du revêtement avec l'augmentation du temps d'immersion, et par conséquent le substrat devient protégé par du zinc qui a une valeur de dureté inférieure à celle du substrat en acier.

**Tableau III.9.** Valeurs de dureté Rockwell (HRa) 60 kgf; avant et après revêtement.

Echantillon	Valeurs de dureté (HRa)					Valeurs moyenne de dureté (HRa)
ASTM A283M-98	22,7	24,4	25,7	28,1	29,8	26,1
Imm 5 min	26,9	20,5	26,2	27,2	28,4	25,8
Imm 10min	23	22	24	22,7	21,7	22,7
Imm 15min	22,5	25	8,6	17	18	18,2



**Figure III.21.** Histogrammes de la dureté HRa (60 Kgf) en fonction du temps d'immersion.



## Chapitre III : Résultats et Discussion

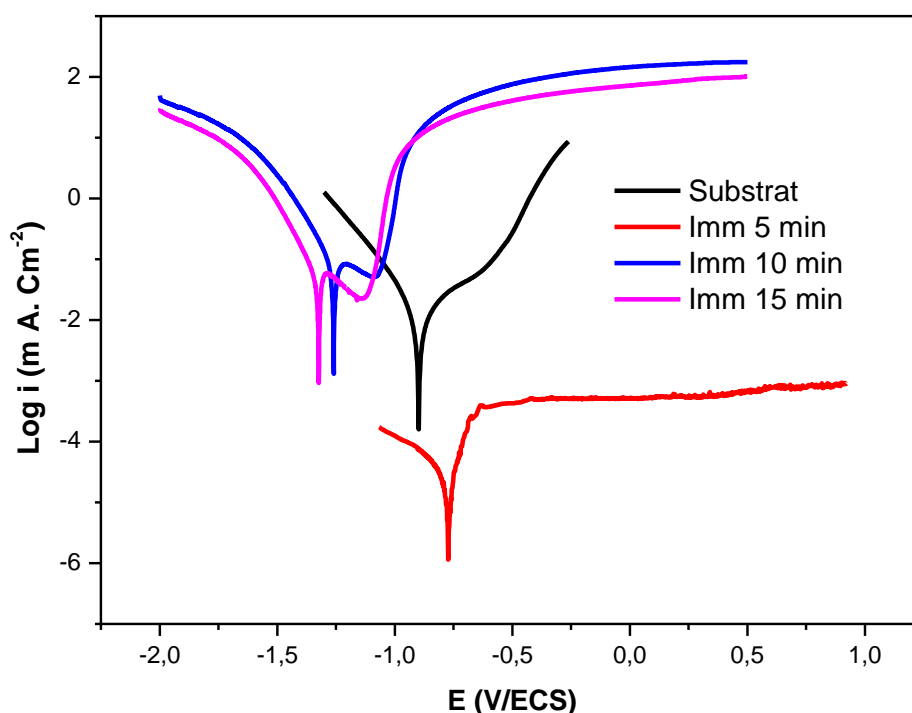
### III.3. Caractérisations électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été effectués dans deux milieux différents constitués d'un bain de NaCl, 0,5M et un bain de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,4M.

#### III.3.1. Dans le milieu NaCl, 0,5M

##### a) Courbes de polarisation potentiodynamique

La figure III.22 représente les courbes de polarisation potentiodynamique cathodique et anodique du substrat avant et après revêtement 5, 10 et 15 minutes obtenues dans la solution NaCl à 0,5M. Les courbes ont été tracées après 1 heure d'immersion. Les courbes de Tafel en mode stationnaire consiste à porter le logarithmique décimal de la valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension.



**Figure III.22.** Courbes de polarisation dans une solution 0,5M NaCl du substrat nu et revêtu 5, 10, 15 minutes.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

Les paramètres électrochimiques, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la densité de courant ( $i_{corr}$ ), ainsi que la vitesse ( $V_{corr}$ ) sont résumés dans le **tableau III.10**. Ils ont été déduits des courbes de polarisation expérimentales en utilisant la méthode d'extrapolation linéaire de Tafel des branches cathodique et anodique.

L'allure des courbes de Tafel de l'ensemble des échantillons reste inchangée signe révélateur d'un comportement électrochimique identique. La présence du palier de passivation sur la branche anodique caractérise la formation temporaire d'un film passif, produits de corrosion.

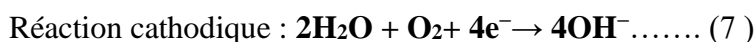
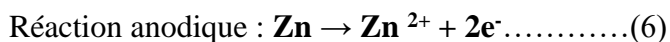
On constate, sur la **figure III.22**, que les échantillons revêtus pour des temps d'immersion 10 et 15 minutes présentent un décalage du potentiel de corrosion dans le sens cathodique vers des valeurs plus négatives, par contre celui de l'échantillon galvanisé 5 min se déplace dans le sens anodique vers une valeur plus noble. D'après **M.A. Arenas et al [99]** le potentiel de corrosion n'est pas un paramètre qui permet de caractériser le phénomène de corrosion car sa variation est déterminée par différents facteurs, tels que la nature du métal, l'environnement ou les réactions dans l'électrode. En général, un potentiel plus noble est associé à une plus grande résistance à la corrosion, mais ce n'est pas tout le temps vérifié. Il peut se produire un déplacement vers des valeurs plus négatives lorsque l'inhibition de la réaction cathodique a lieu.

On constate, en comparant les valeurs des constantes de Tafel anodique et cathodique  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une diminution de ces dernières après revêtement. Elles sont de 555,30 mV/SCE ; 222,20 mV/SCE pour le substrat nu et de 78,20 mV/SCE ; 150,40 mV/SCE pour l'acier revêtu, 5 minutes. Les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont de 84,30 mV/SCE ; 132,10 mV/SCE et 61,10 mV/SCE ; 132,20 mV/SCE pour les échantillons immergés pendant 10 et 15 minutes.

Les densités de courant cathodique diminuent pour les échantillons revêtus. En effet, le processus de corrosion est sous contrôle cathodique. Ce constat est similaire aux résultats des travaux de **ShuPeng et al [100]** mettant en évidence le fait que la corrosion du revêtement galvanisé à la surface de la couche de zinc dans le milieu NaCl aéré est sous contrôle cathodique (diffusion d'oxygène). Les travaux de **M.A. Arenas et al [99]** soulignent aussi que le processus de corrosion de la couche galvanisée à chaud dans les échantillons non implantés d'ions de terres rares est contrôlé cathodiquement par la réduction d'oxygène.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Le palier observé dans la branche anodique de l'ensemble des échantillons revêtus est lié à la formation d'un film passif selon les réactions suivantes :



Le  $\text{Zn}^{2+}$  se combine avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former des hydroxydes de zinc et les oxydes complexes avec les chlorures présents dans la solution, favorisant la corrosion [101].

La petitesse des valeurs de  $V_{\text{corr}}$  montrent une diminution remarquable de la vitesse de corrosion des échantillons revêtus. La valeur de  $V_{\text{corr}}$  pour le substrat est de 1,18 mm/an et elle est de  $1,88 \cdot 10^{-4}$  mm/an ; 0,42 mm/an ; 0,34 mm/an pour les échantillons revêtus à des temps de 5, 10 et 15 minutes. Il est évident d'après les travaux antérieurs référencés [57,64], la protection des pièces contre la corrosion s'améliore avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de revêtement. Dans notre cas, la plus faible valeur de  $V_{\text{corr}}$  est celle de l'acier revêtu 5 minutes. Ce qui pourrait être imputé probablement aux aspérités de surface pour les échantillons revêtus pendant 10 et 15 minutes d'immersion.

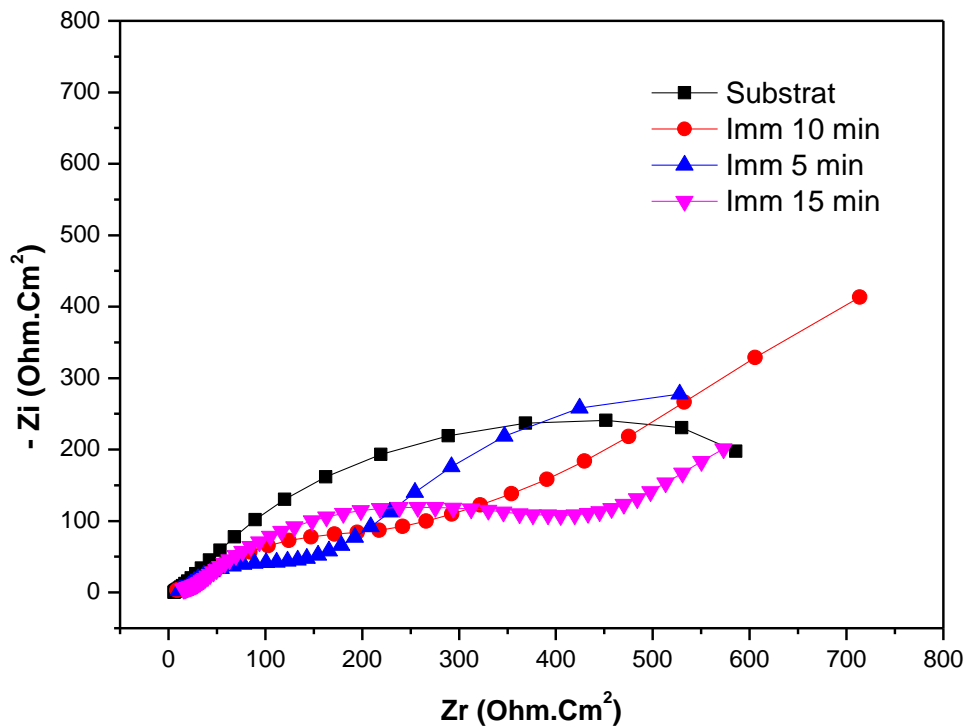
**Tableau III.10.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ASTM A283-98 nu et revêtu dans 0,5M NaCl.

Echantillon	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/SCE)	$\beta_c$ (mV/SCE)	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega$ )
<b>ASTM A283-98</b>	-897,70	20,15	555,30	222,20	1,18	3,41
<b>Imm 5 min</b>	-770,70	0,016	78,20	150,40	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,92
<b>Imm 10min</b>	-1 244,31	50,08	84,30	132,10	0,42	0,29
<b>Imm 15min</b>	-1 312,55	34,31	61,10	132,20	0,34	0,41

### b) Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique couramment utilisée en corrosion. Elle sert à établir une corrélation directe entre le comportement d'un matériau à la corrosion et un circuit électrique modèle idéalisé [102].

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.23.** Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist du substrat et de l'acier revêtu, bain de zinc 460°C, t= 5, 10, 15 mn, solution NaCl, 0,5M.

Il est possible de représenter la variation de l'impédance complexe selon deux types:

- dans le plan de Bode, sous la forme de deux courbes : le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence;
- sous forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de Nyquist : on trace alors  $-Z_{im}$  en fonction de  $Z_{Re}$ . Dans ce cas la fréquence apparaît indirectement sur le diagramme.

L'étude de l'impédance électrochimique en terme de fréquence permettrait de différencier les différents phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) se produisent dans les domaines des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences. Les différents processus se

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent, simulant le plus possible le comportement de l'interface électrochimique [44].

Les **figures III.23 et III.24** montrent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et Bode du substrat avant et après revêtement. Sur toutes les gammes de fréquences explorées, les spectres d'impédance en représentation de Nyquist (**figures III.23**) sont constitués de deux boucles capacitives aussi bien pour le substrat que pour l'ensemble des échantillons revêtus.

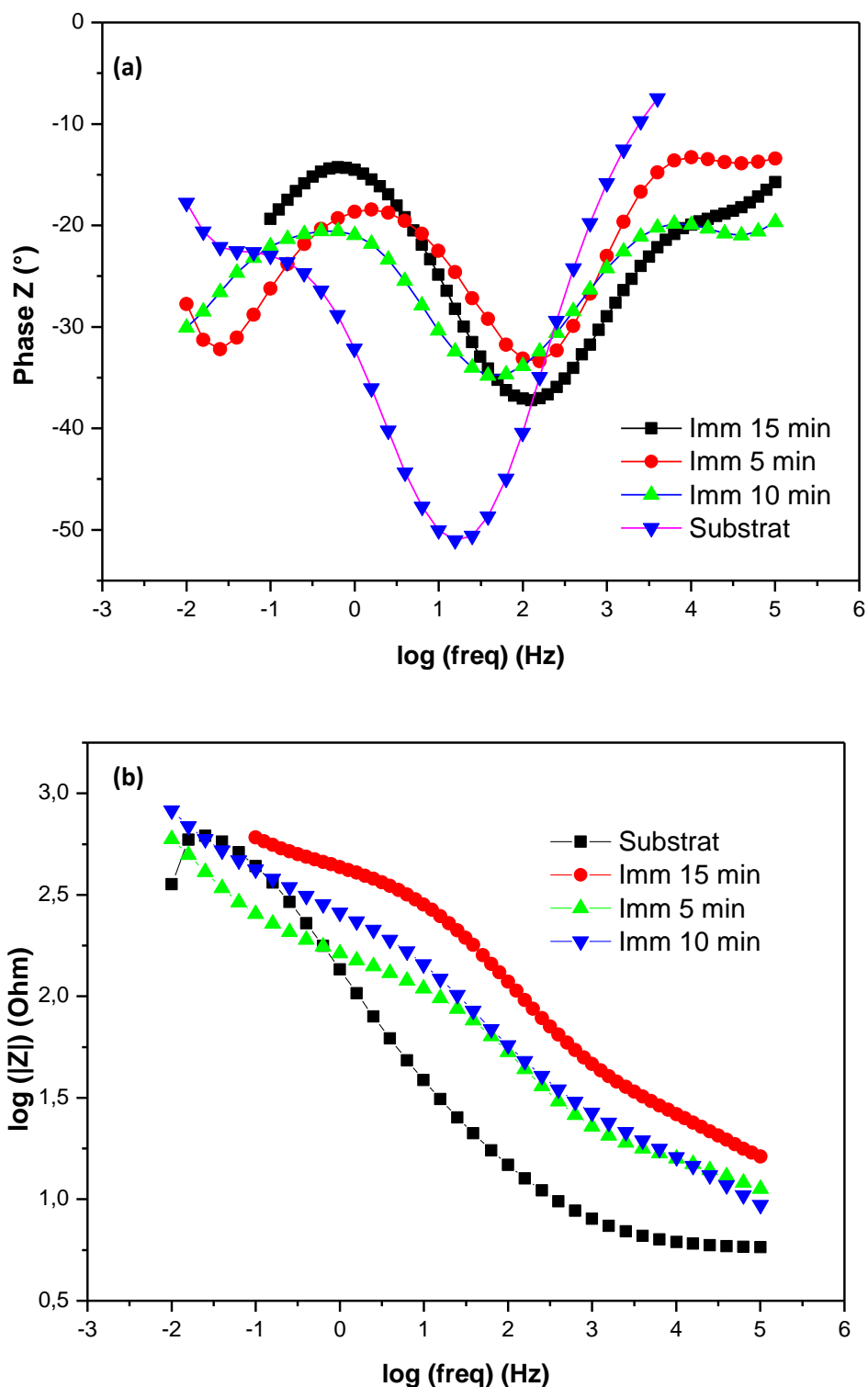
- La première boucle capacitive, à haute fréquence, pourrait être attribuée au processus de transfert de charge pouvant se produire à travers la couche passive (ou de corrosion), ou directement à l'interface métal / électrolyte à travers les pores de la couche de corrosion.
- la deuxième boucle capacitive, à basse fréquence, est attribuée à un phénomène lent induit par un processus de diffusion à travers la couche passive ou à proximité de l'interface électrochimique.

On constate que la taille des boucles capacitives des échantillons revêtus augmente par rapport à celle du substrat nu, leurs diamètres augmentent avec l'augmentation du temps d'immersion. Ceci peut s'expliquer par le blocage de la réaction de transfert de charge. Le potentiel d'équilibre du Zn (-0,762 V/SHE) étant plus faible que celui du Fe (-0.441 V/ SHE), une cellule pourrait se former où le Zinc constitue l'anode et le Fe la cathode. Ainsi, le substrat sera protégé par du Zn oxydé, dissout selon une réaction cathodique lente avec la formation de sels protecteurs de Zn tels que l'hydroxyde de zinc  $Zn(OH)_2$ , hydroxycarbonate  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , hydroxychlorure  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  [26,103] carbonate basique de zinc hydraté  $Zn_4 \cdot CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ , chlorure de zinc basique hydraté  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$  et oxyde de zinc ZnO [104]. La formation d'un film inhibiteur par les produits de corrosion du zinc améliore la protection de l'acier contre la corrosion.

Les boucles capacitives obtenues dans 0,5M NaCl ne sont pas parfaites. Ceci est dû en général, à l'évolution du courant et du potentiel de corrosion stationnaires pendant le tracé du diagramme [105], et/ou à une dispersion de la constante de temps en raison de l'inhomogénéité de l'état de surface de l'électrode [106,107]. Dans ce cas, il est préférable

## Chapitre III : Résultats et Discussion

d'utiliser un élément à phase constante (CPE) au lieu de modéliser la double couche par une capacité  $C_{dl}$  [108].



**Figure III.24.** Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Bode du substrat et de l'acier revêtu 5, 10 et 15 minutes dans 0,5M NaCl.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

---

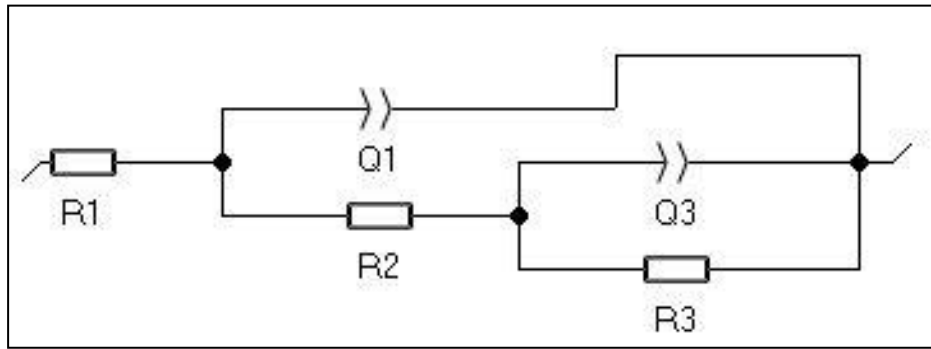
La **figure III.24** montre les diagrammes d'impédance en représentation de Bode de l'acier nu et revêtu après 1 heure d'immersion dans une solution de chlorure de sodium à 0,5 M. Sur ces diagrammes, on constate que l'angle de phase(**figure III.24.a**) augmente après revêtement de l'acier par immersion à chaud dans le bain de zinc à 460°C. Cette augmentation est due à l'effet barrière du revêtement en raison de la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique.

La **figure III.24.b** montre une augmentation progressive du module  $|Z|$  avec l'augmentation du temps d'immersion. C'est un signe révélateur d'une bonne protection du substrat dans la solution corrosive NaCl à 0,5M. Comme rapporté dans la littérature [31,85] et confirmé par les observations en microscopie optique, plus le temps d'immersion du substrat dans le bain de zinc est long, plus l'épaisseur de la couche du revêtement est grande. L'épaisseur du revêtement a donc un rôle déterminant sur la durée de vie de la pièce à protéger [57]. D'après **Marder [64]** le nombre d'années de service des pièces revêtues augmente en fonction de l'épaisseur du revêtement sous différentes atmosphères.

Les données relatives à la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été analysées par le modèle de circuit électrique équivalent représenté sur les **Figures III.25, III.26**. Les valeurs des différents paramètres déduites à partir du logiciel Ec-Lab 11.21 sont présentées dans le **Tableau III.11**.

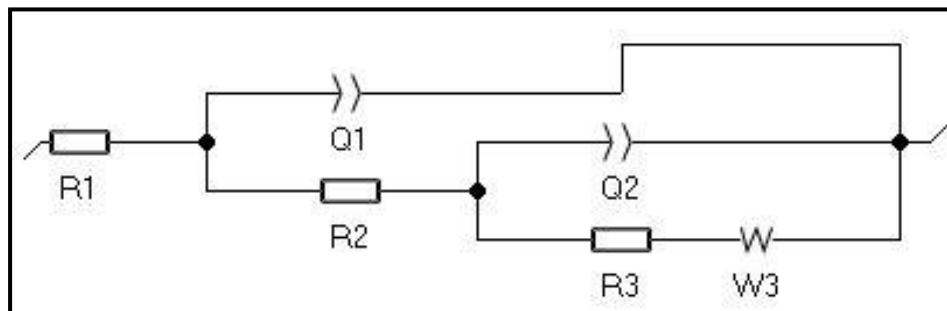
Le circuit électrique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances du substrat avant et après immersion à 460°C/ 5 minutes (**figure III.25**) est constitué d'une résistance électrique de solution (R1), d'un élément à phase constante CPE(Q1), de la résistance électrique du revêtement (R2), d'un élément à angle de phase constante CPE(Q3) lié à la capacité de la double couche et d'une résistance électrique de transfert de charge (R3).

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.25.** Circuit électrique typique équivalent utilisé pour l'analyse des impédances du substrat avant et après immersion à 460°C/5 minutes.

Pour les temps d'immersion 10 et 15 minutes (**Figure III.26**), le circuit est constitué d'une résistance de solution (R1), d'un élément à phase constante CPE(Q1), d'une résistance de revêtement (R2), d'un élément à angle de phase constante CPE(Q2) lié à la capacité de la double couche et d'une résistance de transfert de charge (R3) et d'une impédance de Warburg(W3), correspondant à un processus de diffusion de masse à l'interface solution/acier.



**Figure III.26.** Circuit électrique équivalent typique utilisé pour l'analyse des impédances du substrat après immersion à 460°C /10 et 15 minutes.

Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues à partir des diagrammes d'impédances dans 0,5M NaCl sont présentées dans **le tableau III.11** où :

$R_s$  : résistance de la solution,



## Chapitre III : Résultats et Discussion

$R_c$  : résistance du revêtement,

$Q_c$  : constante de phase (CPE) du revêtement,

$Q_{dl}$  : l'élément à angle de phase constant (CPE), qui est lié à la capacité de la double couche.

**Tableau III.11.** Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes des impédances dans 0,5M NaCl.

Echantillon	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_c$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$Q_c$ ( $\mu F$ )	$n_1$	$Q_{dl}$ ( $\mu F$ )	$n_2$
ASTM A283-98	15,16	682,50	$0,524 \cdot 2.10^{-3}$	0,6879	$2,959 \cdot 10^{-3}$	0,4347
Imm 5 min	13,03	389,10	$0,798 \cdot 9.10^{-3}$	0,3328	$1,002 \cdot 10^{-3}$	0,8317
Imm 10min	-130,60	167,80	$0,357 \cdot 2.10^{-3}$	0,0927	$0,390 \cdot 5.10^{-3}$	0,5929
Imm 15min	12	21,30	$15,79 \cdot 10^{-6}$	0,6874	$0,127 \cdot 1.10^{-3}$	0,633

### III.3.2. Étude comparative du comportement électrochimique, galvanisation au trempé et en continu

Une étude comparative a été menée afin d'étudier l'influence du procédé de galvanisation sur les propriétés électrochimiques des couches de galvanisation obtenues selon les deux méthodes au trempé qui est notre cas et celles obtenues sur de la ligne de galvanisation en continu au niveau d'Arcelor Mittal- Annaba. La solution NaCl. 0,5M a été utilisée.

#### a) Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de Tafel obtenues pour les deux types de couche (**Figure III.27**) présentent la même allure. Elles présentent un palier sur la branche anodique caractérisé par la formation temporaire d'un film passif constitué des produits de corrosion et donc le même comportement à la corrosion. La seule différence réside dans l'apparition tardive du palier de passivation pour l'échantillon galvanisé en continu.

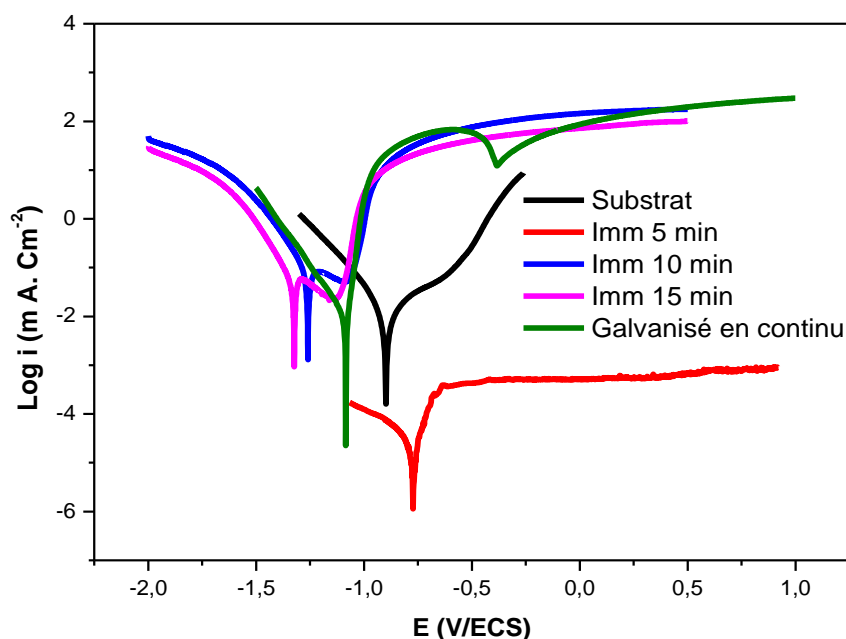
L'échantillon galvanisé en continu présente un décalage du potentiel de corrosion dans le sens cathodique, vers une valeur négative à l'identique des échantillons revêtus à des temps d'immersion de 10 et 15 minutes,

Pour les revêtements à 5 minutes d'immersion et galvanisés en continu, la densité de courant et la vitesse de corrosion ont sensiblement diminué par rapport au métal de base

## Chapitre III : Résultats et Discussion

(Tableau III.12). Les valeurs de  $i_{corr}$  sont de  $1,32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $0,016 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour les échantillons galvanisés en continu et par immersion pendant 5 minutes respectivement, celle du substrat est de  $20,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

La valeur de  $V_{corr}$  pour le substrat est de  $1,18 \text{ mm}/\text{an}$ , celle du revêtement en continu est de  $4,86 \cdot 10^{-3} \text{ mm}/\text{an}$ ; par contre celle de l'échantillons revêtus 5 minutes est de  $1,88 \cdot 10^{-4} \text{ mm}/\text{an}$ .



**Figure III.27.** Courbes de polarisation du substrat, du revêtement par immersion et de la galvanisation en continu, dans 0,5M NaCl.

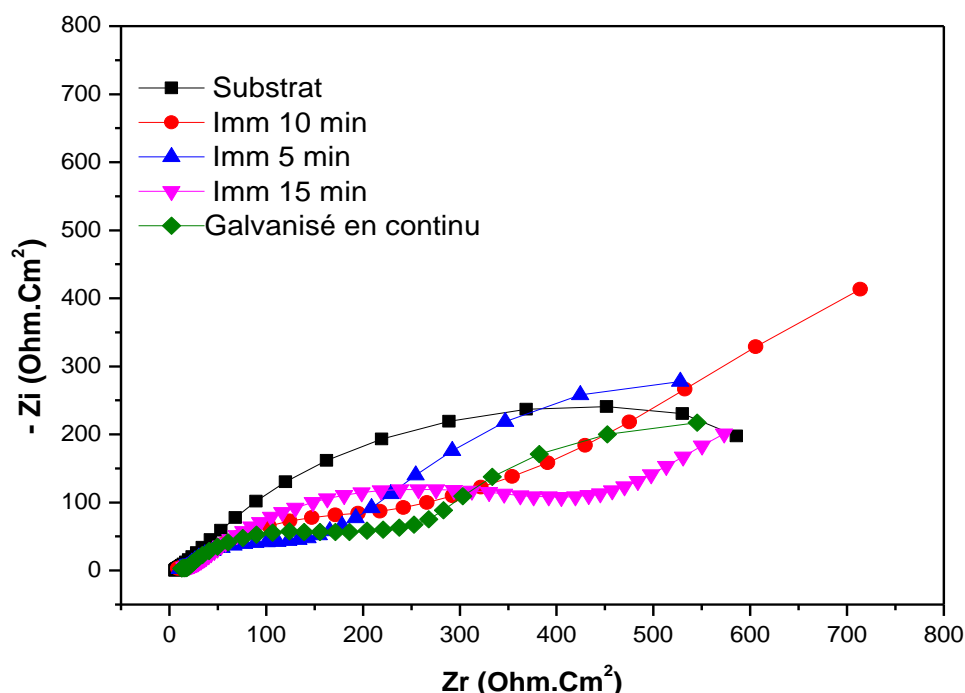
**Tableau III.12.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier nu et revêtu dans 0,5M NaCl.

Echantillon	$E_{corr}$ (mV/SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/SCE)	$\beta_c$ (mV/SCE)	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega$ )
ASTM A283-98	-897,70	20,15	555,30	222,20	1,18	3,41
Imm 5 min	-770,70	0,016	78,20	150,40	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,92
Imm 10min	-1 244,31	50,08	84,30	132,10	0,42	0,29
Imm 15min	-1 312,55	34,31	61,10	132,20	0,34	0,41
Galvanisé en continu	-983,14	1,32	9,10	138,50	$4,86 \cdot 10^{-3}$	0,99

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### b) Spectroscopie d'impédance électrochimique

La **figure III.28** montre les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist du substrat avant et après revêtement par immersion et celle de la galvanisation en continu. Tous les spectres enregistrés pour l'ensemble des échantillons sont constitués de deux boucles capacitives. La taille des boucles des échantillons revêtus par immersion ou en continu a augmenté par rapport à celle du substrat nu. Ce type de comportement est dû au blocage de la réaction de transfert de charge. Les valeurs des différents paramètres déduits en utilisant le logiciel Ec-Lab sont présentées dans le **Tableau III.13**. En conclusion, les échantillons élaborés par les deux procédés présentent un comportement électrochimique similaire dans le milieu 0,5M NaCl sachant que le procédé de galvanisation en continu donne un meilleur état de surface par rapport à la galvanisation par immersion.



**Figure III.28.** Diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist du substrat et de l'acier revêtu par immersion et par galvanisation en continu dans 0,5M NaCl.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

**Tableau III.13.** Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes des impédances dans 0,5M NaCl.

Echantillon	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rc ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Qc ( $\mu\text{F}$ )	n1	Qdl ( $\mu\text{F}$ )	n2
ASTM A283-98	15,16	682,50	$0,524 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$	0,6879	$2,959 \cdot 10^{-3}$	0,4347
Imm 5 min	13,03	389,10	$0,798 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$	0,3328	$1,002 \cdot 10^{-3}$	0,8317
Imm 10min	-130,60	167,80	$0,357 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$	0,0927	$0,390 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	0,5929
Imm 15min	12	21,30	$15,79 \cdot 10^{-6}$	0,6874	$0,127 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$	0,633
Galvanisé en continu	13,79	275,9	$0,561 \cdot 10^{-3}$	0,542 3	0,022 38	1

### III.3.3. Dans le milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,4M

#### Courbes de polarisation potentiodynamique

La **figure III.29** représente les courbes de polarisation potentiodynamique cathodique et anodique du substrat avant et après revêtement par immersion à  $460^\circ\text{C}$  pendant 5, 10 et 15 minutes dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,4M.

Les courbes ont été tracées après 1 heure d'immersion. Les courbes de Tafel en mode stationnaire consiste à porter le logarithmique décimal de la valeur absolue de la densité de courant en fonction de la tension.

Les paramètres électrochimiques relatifs au potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) ainsi que la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) déduits des courbes de polarisation expérimentales des branches cathodique et anodique enregistrés en utilisant la méthode d'extrapolation linéaire de Tafel sont présentés dans le **tableau III.14**.

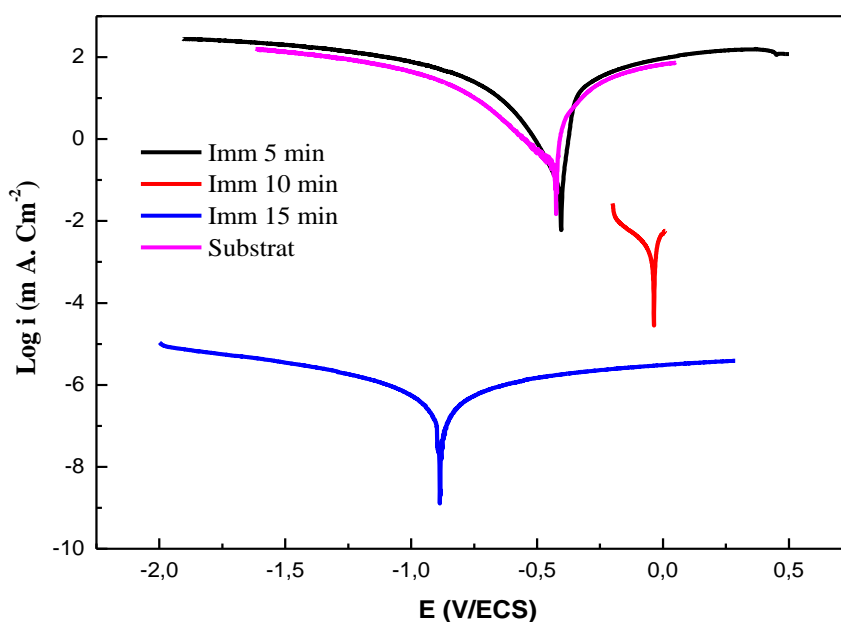
L'allure des courbes de Tafel des échantillons avant et après revêtement à  $460^\circ\text{C}$  à différents temps d'immersion 5, 10, 15 minutes présentent un comportement électrochimique identique. Un fait marquant est l'absence de la région passive.

Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  de l'acier avant revêtement est de  $-424,17 \text{ mV/SCE}$  avec une densité de courant de corrosion égale à  $198,85 \mu\text{A/cm}^2$ . La comparaison des valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  des échantillons étudiés indique un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles pour les échantillons revêtus 5 et 10 minutes d'immersion. Par

## Chapitre III : Résultats et Discussion

contre, il se produit une très grande diminution de la densité de courant de corrosion pour tous les échantillons revêtus. Cette diminution s'effectue de manière progressive et elle est influencée par la durée du temps d'immersion. Les échantillons revêtus du zinc pendant 10 et 15 minutes d'immersion donnent de très faibles valeurs de  $i_{corr}$ ,  $1,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (10mn) et  $2,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (15mn). En général, un potentiel de corrosion positif et une densité de courant faible traduisent une meilleure résistance à la corrosion [109, 110].

La vitesse de corrosion  $V_{corr}$  du substrat nu est de  $11,67 \text{ mm}/\text{an}$  (**tableau III.14**). Par contre elle diminue considérablement pour les échantillons revêtus. Cette diminution est d'autant plus grande que le temps d'immersion est élevé  $V_{corr} = 1,05 \text{ mm}/\text{an}$  (5mn),  $9,49 \cdot 10^{-3} \text{ mm}/\text{an}$  (10mn),  $3,55 \cdot 10^{-6} \text{ mm}/\text{an}$  (15mn).



**Figure III.29.** Courbes de polarisation du substrat et de l'acier revêtu par immersion dans le bain de zinc fondu à  $460^\circ\text{C}$  pendant 5, 10, 15 minutes dans  $0,4\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

## Chapitre III : Résultats et Discussion

**Tableau III.14.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier ASTM A283-98 nu et revêtu dans 0,4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Echantillon	E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (mV/SCE)	β <sub>c</sub> (mV/SCE)	Taux de Corrosion (mm/an)	R <sub>p</sub> (KΩ)
ASTM A283-98	-424,17	198,85	21,50	181,50	11,67	2,46.10 <sup>-2</sup>
Imm 5 min	-411,43	134,06	34,8	113,2	1,05	3,4. 10 <sup>-2</sup>
Imm 10min	-34,27	1,01	31,8	90,5	9,49. 10 <sup>-3</sup>	7,6.10 <sup>3</sup>
Imm 15min	-878,47	0,000 24	369,8	337,1	3,55. 10 <sup>-6</sup>	1,99.10 <sup>5</sup>

La résistance de polarisation (R<sub>p</sub>) est inversement proportionnelle à la densité de courant de corrosion (i<sub>corr</sub>). Les valeurs de R<sub>p</sub> (**Tableau III.14**) obtenues à partir des mesures LPR montrent une très grande augmentation de la résistance de polarisation au fur et à mesure que le temps d'immersion dans le bain de zinc augmente. La valeur de R<sub>p</sub> de l'acier nu est de 2,46.10<sup>-2</sup> KΩ et elle est de 3,4. 10<sup>-2</sup> KΩ, 7,6.10<sup>3</sup> KΩ, 1,99.10<sup>5</sup> KΩ pour les échantillons revêtus du zinc respectivement 5 min, 10 min, 15 min d'immersion. Dans tous les cas de figure la galvanisation confère au matériau une résistance à la corrosion accrue même dans une solution si agressive que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Conclusion et Perspectives

---

### Conclusion

Des revêtements de zinc sur substrats en acier à bas carbone de norme ASTM A283M-98 ont été élaborés par galvanisation au trempé à différents temps d'immersion à des températures de l'ordre de 500°C.

Les caractérisations physico-chimique et mécanique ont été réalisées en utilisant différentes techniques en l'occurrence la métallographie, la diffraction des rayons X, les tests électrochimiques. Le paramètre déterminant est le temps d'immersion et son influence sur la microstructure, l'évolution de l'épaisseur et la nature des phases formées.

Outre la caractérisation physico-chimique une étude complémentaire dédiée au comportement à la corrosion de ces revêtements a été effectuée dans deux milieux différents NaCl 0.5mol. et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4mol.

Au terme de cette étude les conclusions suivantes ont été tirées :

- Les observations en microscopie optique des surfaces révèlent que la surface du substrat est revêtue dans sa totalité d'une couche de zinc régulière et uniforme pour tous les échantillons étudiés.
- Les observations métallographiques et l'analyse par diffraction des rayons X ont montré que le substrat est constitué d'une microstructure homogène biphasée composée essentiellement de ferrite (phase  $\alpha$ ) et de perlite en petite quantité.
- Tous les échantillons galvanisés par immersion sont marqués par la présence de l'intermétalliques Fe-Zn qui est la couche de revêtement, caractéristique de la galvanisation au trempé, une couche externe à 100% Zn (couche  $\eta$ -eta) et une couche intermédiaire formée de zêta ( $\zeta$ ), delta ( $\delta$ ) et gamma ( $\Gamma$ ).
- Un faible taux du composé Fe<sub>4</sub>Zn<sub>9</sub> qui constitue la couche gamma( $\Gamma$ ) est enregistré pour l'ensemble des échantillons revêtus.
- Les quantités des phases delta, zêta et éta sont impactées par la durée d'immersion. La croissance des phases intermétalliques Fe-Zn étant très complexe. D'autres paramètres rentrent aussi en ligne de compte tels que le type de substrat (l'acier), la vitesse d'émersion, et les traitements thermiques post galvanisation.
- Le temps d'immersion du substrat dans le bain de zinc fondu a un rôle déterminant sur les réactions Fe-Zn et par conséquent sur l'épaisseur de la couche du revêtement.

## Conclusion et Perspectives

---

L'épaisseur de la couche du revêtement augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Elle est de 102,67  $\mu\text{m}$  pour 5 min d'immersion et 159  $\mu\text{m}$  pour 15 min).

- La formation des composés intermétalliques Fe-Zn est liée à deux aspects: un aspect thermodynamique gouverné par les possibilités de combinaison des deux éléments donnés par le diagramme d'équilibre Fe-Zn; et un aspect cinétique déterminé par les réactions chimiques aux interfaces (solide-liquide et solide-solide) ainsi que la diffusion dans le liquide et dans le solide.
- L'analyse chimique élémentaire quantitative et qualitative par EDS indique que l'acier de base est constitué essentiellement de Fe tandis que les revêtements sont composés principalement de Zn (90%) et le reste d'oligo-éléments Fe, Al, Sn et Pb.
- Une légère diminution des valeurs de dureté Rockwell (HRA) en fonction du temps d'immersion a été constatée et la variation de ces valeurs n'est pas significative d'un échantillon à un autre. La valeur de la dureté est d'autant plus faible que le temps d'immersion est long.
- L'image AFM en mode grain montre que le substrat présente une texture cristallographique orientée dans le sens longitudinal du laminage à froid de la tôle d'acier. Après immersion le revêtement est constitué des grains qui se sont développés en épitaxie avec la texture du substrat.
- La topographie bidimensionnelle par AFM a montré que l'état de surface des échantillons s'est quelque peu amélioré après immersion. Les valeurs Ra et Rq sont respectivement de 1,57 nm, 2,16 nm pour l'acier revêtu et elles sont de 2,35 nm et 3,71 nm pour le substrat. Bien que la galvanisation à façon soit une méthode adéquate pour les pièces finies ou semi-finies de formes géométriques complexes, cette technique ne permet pas un contrôle complet de l'état de surface des pièces par rapport au processus de galvanisation en continu.
- Une nette amélioration de la résistance à la corrosion a été constatée après revêtement dans les solutions NaCl 0,5M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4M. La galvanisation assure une meilleure protection des aciers à bas carbone. Elle confère au matériau une résistance à la corrosion accrue même dans une solution si agressive que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- sachant que le procédé de galvanisation en continu donne un meilleur état de surface par rapport à la galvanisation par immersion les échantillons élaborés par les deux



## Conclusion et Perspectives

---

procédés présentent un comportement électrochimique similaire dans le milieu 0,5M NaCl).

- Le revêtement de zinc assure à l'acier une double protection, l'une physico-chimique qui aboutit à la formation de sels de zinc protecteurs, chimiquement stables, isolant l'acier de l'atmosphère, et l'autre électrochimique par un effet sacrificiel du zinc lors de l'apparition de discontinuités en surface.

## Perspectives

L'étude pourrait être complétée par:

- Une caractérisation mécanique fine des revêtements par des tests d'indentation et de scratch test;
- Une caractérisation des phases intermétalliques (nature, épaisseur et orientation);
- Influence des éléments d'alliage sur les propriétés des revêtements (Elaboration des revêtements Zn-Al, Zn-Al-TR, Zn-Mg-X, Zn-TR) ;
- Modélisation mathématique du processus de formation des composés intermétalliques Fe-Zn.
- Caractérisation électrochimique des dépôts dans différents milieux agressifs et en présence d'inhibiteurs de corrosion.

## Références Bibliographiques

---

### Références bibliographiques

[1] S.M.A. Shibli, B.N. Meena, R. Remya, «A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanising process». *Surface & Coatings Technology* 262 (2015) 210-215.

[2] A. Amadeh, B. Pahlevani, S. Heshmati-Manesh, «Effects of rare earth metal addition on Surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings», *Corros. Sci.* 44(2002) 2321-2331.

[3] Ph. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, «Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics», *Corrosion Science* 90(2015)375–382.

[4] J. García-Antón, R.M. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar, C. Escrivà-Cerdán, R. Leiva García, V. García, A. Urtiaga, «Improvement of the electrochemical behaviour of Zn-electroplated steel using regenerated Cr (III) passivation baths», *Chemical Engineering Science* 111(2014)402–409.

[5] Shan Liu, Zhefeng Xu, Jianhong Yi, «Effect of Curing Temperature on Corrosion Resistance of a Chromium-free Coating on Hot Dip Galvanized Steel Sheet», *Int. J. Electrochem. Sci.* 13(2018)6684 – 6692.

[6] R. Jain, R. Pitchumani, «Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings», *Surface & Coatings Technology* 337 (2018) 223–231.

[7] Saad E. Kaskah, Marcus Pfeiffer, Heiner Klock, Helmut Bergen, Gitta Ehrenhaft, Paulo Ferreira, Jörg Gollnick, Christian B. Fischer, «Surface protection of low carbon steel with N-acyl sarcosine derivatives as green corrosion inhibitors», *Surfaces and Interfaces* 9 (2017) 70–78.

[8] René Hausbrand, Beatriz Bolado-Escudero, Annick Dhont, Jan Wielant, “Corrosion of flame-assisted CVD silica-coated steel sheet”, *Corrosion Science* 61 (2012) 28–34.

[9] A.A.M.D.B. Alexander, “Evaluation of corrosion inhibitors for component cooling water systems”, *Corrosion* 49 (1993) 921–928.

[10] A. A. Hakim, T. O. Rajagukguk, S. Sumardi, «The effect of immersion time to low carbon steel hardness and microstructure with hot dip galvanizing coating method», *Materials Science and Engineering* 285 (2017) 012019.

## Références Bibliographiques

---

- [11] Peng Bicao, Wang Jianhua, Su Xuping, Li Zhi, Yin Fucheng, «Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing», *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 1785–1788.
- [12] Xuping Su, Jie Zhou, Jianhua Wang, Changjun Wu, Ya Liu, Hao Tu, Haoping Peng, «Thermodynamic analysis and experimental study on the oxidation of the Zn-Al-Mg coatingbaths», *Applied Surface Science* 396 (2017) 154–160.
- [13] Monojit Dutta, Arup Kumar Halder, Shiv Brat Singh, “Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet”, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2578–2584.
- [14] Kuang-Kuo Wang, Chiung-Wen Hsu, Liuwen Chang, Dershin Gan, Kuo-Cheng Yang, “Role of Al in Zn bath on the formation of the inhibition layer during hot-dip galvanizing for a 1.2Si–1.5Mn transformation-induced plasticity steel”, *Applied Surface Science* 285P (2013) 458–468.
- [15] Jonathan Elvins, John A. Spittle, James H. Sullivan, David A. Worsley “The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminium alloy galvanised steel” *Corrosion Science* 50 (2008) 1650–1658.
- [16] K.O. Nayana, and T.V. Venkatesha, «Bright zinc electrodeposition and study of influence of synergistic interaction of additives on coating properties», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26(2015) 107-115.
- [17] V. F. C. Lins, R. M. V. Paranhos, E. A. Alvarenga, «Behavior of the electrogalvanized and painted carbon steel and low Cu and Cr carbon steel during cyclic and field corrosion tests», *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5094–5104.
- [18] Nabil Sorour, Wei Zhang, Edward Ghali, Georges Houlachi, «A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation) », *Hydrometallurgy* 171 (2017)320–332.
- [19] H.B. Muralidhara, Y. Arthoba Naik, “Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath”, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3403–3412.

## Références Bibliographiques

---

- [20] V.R.S. Sá Brito, I.N. Bastos, H.R.M. Costa, «Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel», *Materials and Design* 41(2012)282-288.
- [21] Yang Bai, Zhenhua Wang, Xiangbo Li, Guosheng Huang, Caixia Li, and YanLi, «Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings», *Materials* 11(5) (2018) 853.
- [22] S. Kuroda, J. Kawakita, M. Takemoto, « An 18-Year Exposure Test of Thermal-Sprayed Zn,Al, and Zn-Al coatings in Marine Environment», *Corrosion* 62/7 (2006) 635-647.
- [23] Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviell, Laura D'Agostino, Stefano Natali, «Damage micro mechanisms in a hot dip galvanized steel», *Structural Integrity Procedia* 3 (2017) 231–236.
- [24] Suwat Ploypech, Patch Jearanaisilawong, Yuttanant Boonyongmaneerat, «Influence of thickness of intermetallic layers on fracture resistance of galvanized coatings», *Surface & Coatings Technology* 223 (2013) 1–5.
- [25] R. Sanguanmoo, E. Nisaratanaporn, Y. Boonyongmaneerat, «Hot-dip galvanization with pulse-electrodeposited nickel pre-coatings», *Corro. Sci.* 53 (2011) 122-126.
- [26] D. Quantin, Galvanisation à chaud-principe. Centre Francais d'Exploitation, *Techniques de l'Ingénieur M1530* (2004) 3.
- [27] G. Reumont, J.B. Vogt, A. Iost, J. Foet, «The effects of an Fe–Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel», *Surf. Coat. Technol.* 139 (2001) 265-271.
- [28] J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, Control of the growth of zinc–iron phases in the hot-dip galvanizing process. *Surf. Coat. Technol.* 122 , 21–23 (1999).
- [29] A. Colombo, L. Oldani, S.P. Trasatti, «Corrosion failure analysis of galvanized steel pipes in a closed water cooling system», *Engineering Failure Analysis* 84 (2018) 46–58.

## Références Bibliographiques

---

- [30] T. Bellezze, D. Timofeeva, G. Giuliani, G. Roventi, «Effect of soluble inhibitors on the corrosion behaviour of galvanized steel in fresh concrete», *Cement and Concrete Research* 10(2018) 1–10.
- [31] Ruba Hussien Al-Shamry, Bahaa Sami Mahdi, «Study the Effect of Immersion Time and Zinc Bath Temperature on Coating Thickness and Generated Phases in Hot Dip Galva» *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*,24(1), September-November, 2018, pp. 11-16.
- [32] Henryk Kania, Piotr Liberski, «Synergistic influence of the addition of Al, Ni and Pb to a zinc bath upon growth kinetics and structure of coatings», *Solid State Phenomena Vol 212* (2014) pp 115-120.
- [33] Lu Jintang, Che Chunshan, Kong Gang, Xu Qiaoyu, Chen Jinhong, «Influence of silicon on the a-Fe/ G interface of hot-dip galvanized steels», *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5277 – 5281.
- [34] Choukri Lekbir , Nessrine Dahoun, Asma Guetitech, Abdenour Hacid, Aicha Ziouche, Kamel Ouaad, and Amar Djadoun, «Effect of Immersion Time and Cooling Mode on the Electrochemical Behavior of Hot-Dip Galvanized Steel in Sulfuric Acid Medium», *Journal of Materials Engineering and Performance*, april 2017.
- [35] Jean Philibert. Alain Vignes. Yves Bréchet. Pierre Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau», Dunod, Paris, 2002.
- [36] Julien DUBOSCQ, « Corrosion des aciers en milieu marin : Processus se déroulant dans les zones cathodiques », thèse de doctorat, Université La Rochelle(France), 2019.
- [37] Jacques LECONTE, « Protection des tuyauteries contre la corrosion », Centre Français d'Exploitation, Techniques de l'Ingenieur, Cor 660.
- [38] Gérard BÉRANGER, Jean-Louis CROLET «Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages », Centre Français d'Exploitation, Techniques de l'Ingenieur, m150.
- [39] Pauline Huguenin, « Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression », thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris,(France), 2012.

## Références Bibliographiques

---

- [40] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat en Cotutelle, université de Pitești(Roumanie), institut national des sciences appliquées de Lyon(France), 2011.
- [41] Grégory VINCENT, « Textures, microstructures et propriétés mécaniques d'alliages de zinc en feuillards et en revêtements », thèse de doctorat, Université de Metz(FRANCE) ,2004.
- [42] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).
- [43] Von Markus Trampert, « Properties of Sputter Deposited Zinc and Zinc Alloy Coatings »,these de doctorat, université de la sarre, 2006.
- [44] Khadoudj GUESSOUM , « Nouveaux alliages zinc-terre rares pour des applications anticorrosion : élaboration, propriétés et traitements de surfaces », Thèse de doctorat en Cotutelle ,Universite A.MIRA-BEJAIA (ALGERIE), Universite de LORRAINE (FRANCE), 2012.
- [45] Pourbaix, M, «Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions», 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, pp. 406-413,1974.
- [46] Mohamed BISKRI, « Tenue à la corrosion de structures assemblées par déformation à froid », Université BORDEAUX(FRANCE), 2017.
- [47] D. de la Fuente, J.G. Castañõ, M. Morcillo, «Long-term atmospheric corrosion of zinc»,Corrosion Science 49 (2007) 1420–1436.
- [48] M.Morcillo, B. Chico, D. de la Fuente, and J. Simancas, « Looking Back on Contributions in the Field of Atmospheric Corrosion Offered by the MICAT Ibero-American Testing Network», International Journal of Corrosion, 2011.
- [49] C. Leygraf, I.O.Wallinder, J.Tidblad,T.Graedel, Atmospheric Corrosion, Chapitre 9, page 123, New York: John Wiley & Sons, 2016.
- [50] Gary W. Dallin, « GALVANIZING – 2015 Continuous hot-dip galvanizing – process and products », GALVINFO CENTER – A PROGRAM OF THE INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION , 2015.

## Références Bibliographiques

---

- [51] Erwan DILIER, « Étude de la corrosion atmosphérique du zinc et zinc-magnésium, en milieu marin », thèse de doctorat, Université de BRETAGNE OCCIDENTALE(FRANCE), 2012.
- [52] GALVAZING, Marc LA POINTE, « Protection anticorrosion par galvanisation à chaud des structures métalliques », Centre Francais d'Exploitation, Techniques de l'Ingenieur, C2505 v2 (2017).
- [53] D. Quantin. Galvanisation à chaud-pocédés. Centre Francais d'Exploitation, Techniques de l'ingénieur. M1531 (2004) 3.
- [54] Richard Fourmentin, « Modélésation therodynamique du système Fe-Zn-Al-Cr à 460°C et son impact sur les procédés de galvanisation », Thèse de doctorat ,Université Lille 1(FRANCE), 2004.
- [55] L. Neel, Aciers galvanises: un traitement de surface pour l'anticorrosion. Centre Francais d'Exploitation, Techniques de l'Ingenieur. Cor. 380 (2012) 3.
- [56] Olivier BAROUX, « Influence des éléments résiduels, contenus dans le zinc affine, sur les proprietes de surface et la qualite des produits galvanises », thèse de doctorat, Université Lille (FRANCE) ,1998.
- [57] Nicolas BECKER « Endommagement des aciers à usage automobile, après galvanisation au trempé à chaud », thèse de doctorat, Université de Lorraine(FRANCE), 2013.
- [58] D. Horstmann, Reaction between iron and zinc, Zinc Development Association, London, 1978.
- [59] Mackowiak J, Short NR. Metallurgy of galvanized coatings. Int Met Reviews 1979;1.
- [60] Reumont. G, Perrot, P. Fiorani, J.M. *et al.* Thermodynamic assessment of the Fe-Zn system. JPE 21, 371 (2000).
- [61] K. Han, I. Ohnuma, K. Okuda, R. Kainuma, «Experimental determination of phase diagram in the Zn-Fe binary system»,Journal of Alloys and Compounds 737 (2018) 490-504.
- [62] Lilong Zhu, Shreyas Honrao, Biswas Rijal, Richard G. Hennig, Michele V. Manuel, « Phase equilibria and diffusion coefficients in the Fe-Zn binary system»,Materials and Design 188 (2020) 108437.

## Références Bibliographiques

---

- [63] Kazuaki Mita, Takashi Ikeda, and Masafumi Maeda, «Phase Diagram Study of Fe-Zn Intermetallics», *Journal of Phase Equilibria* Vol. 22 No.2 (2001).
- [64] A.R. Marder, «The metallurgy of zinc-coated steel», *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.
- [65] Kubaschewski O. Massalski T, editors. *Binary alloy phase diagrams*. Metals Park, OH: ASM,1986. p. 1128.
- [66] P. Pokorny, J. Kolisko, L. Balik, P. Novak, «Description of structure of Fe-Zn intermetallic compounds present in hot-dip galvanized coatings on steel», *Metalurgija* 54 (2015) 707-710.
- [67] V. Di Cocco, F. Lacoviello, S. Natali, «Damaging micromechanisms in hot-dip galvanizing Zn based coatings,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 70, pp. 91-98, 2014.
- [68] C. E. JORDAN, A. R. MARDER, «Fe–Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450° C», *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 32 (1997) 5593-5602.
- [69] Ryosuke KAINUMA and Kiyohito ISHIDA, «Reactive Diffusion between Solid Fe and Liquid Zn at 723 K», *ISIJ International*, Vol. 47 (2007), No. 5, pp. 740–744.
- [70] P. Pokorny, J. Kolisko, L. Balik, P. Novak, « reaction kinetics of the formation of intermetallic fe – zn during hot - dip galvanizing of steel», *Metalurgija* 55 (2016) 1, 111-114.
- [71] J.Foct, P.Perrot, G.Reumont, «Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics», *Scripta Met.Mat.*28,1195-1200,(1993).
- [72] Yilei Chen, Hao Tu, YaLiu1, Xuping Su, Changjun Wu, and Jianhua Wang, «Effect of Ti on Morphology and Growth of Zn–Fe Intermetallic Phases», *Materials and Manufacturing Processes*, 31:1022–1028, 2016.
- [73] Henryk Kania, Jacek Mendala, Jarosław Kozuba and Mariola Saternus, «Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing—A Review»,*Materials* 2020, 13, 4168.



## Références Bibliographiques

---

- [74] Sandelin, R.W. Galvanizing Characteristics of Different Types of Steels. Wire Wire Prod. 1940, 15, 655–676.
- [75] Henryk Kania, Mariola Saturnus, Jan Kudláček and Jakub Svoboda, « Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in a Zn-AlNiBi Galvanizing Bath», Coatings **2020**, 10, 758.
- [76] F.A. FASOYINU and F. WEINBERG, «Spangle Formation in Galvanized Sheet Steel Coatings », METALLURGICAL TRANSACTIONS B, VOLUME 21B, JUNE 1990--549F.
- [77] J. STRUTZENBERGER and J. FADERL, «Solidification and Spangle Formation of Hot-Dip-Galvanized Zinc Coatings», METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 632—VOLUME 29A, FEBRUARY 1998.
- [78] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, El. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis, «The effect of bismuth on the structure of zinc hot-dip galvanized coatings», Materials Letters 61 (2007) 994–997.
- [79] Robert LÈBRE, Propriétés des alliages de zinc, Techniques de l'ingénieur, M460(1978).
- [80] Sylvie GAINARD, «Amélioration de la résistance à la fissuration des revêtements de zinc par optimisation du procédé de galvanisation», thèse de doctorat, Université de Metz(FRANCE) ,2000.
- [81] J. Foct, G . Reumont, P. Perrot, The morphology of zinc coatings. The physical metallurgy of zinc coated steel, A.R. Marder ed., The Mineral, Metals & Materials Society, 1993,pp. 1-9.
- [82] FARID HANNA and NABIL NASSIF, «Factors affecting the quality of hot-dip-galvanized steel sheets», Surface Technology, 21 (1984) 27 – 37.
- [83] A.R.B. Verma, W.J. van Ooij, «High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 1. General description of coatings formed at 560°C», Surface and Coatings Technology 89 (1997) 132-142.

## Références Bibliographiques

---

- [84] A.R.B. Verma, W.J. van Ooij, « High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 2. Comparison of coatings formed in the temperature range 520-555°C », Surface and Coatings Technology 89 (1997) 143-150.
- [85] A A Hakim, T O Rajagukguk, S Sumardi, «The effect of immersion time to low carbon steel hardness and microstructure with hot dip galvanizing coating method», IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 285 (2017) 012019.
- [86] Atlas Métallographique des fontes, éditions techniques des industries de la fonderie 1980.
- [87] Michel MONCEL. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Centre Français d'Exploitation, Techniques de l'Ingenieur.M260.
- [88] Jean Barralis. Gérard Maeder. Précis Métallurgie. Elaboration, structures-propriétés, normalisation. Édition NATHAN. Paris 2004.
- [89] C. Chaussin, G. Hilly. Métallurgie. T1.Alliages métalliques. 10<sup>ème</sup> édition. DUNOD. 1986.
- [90] C. Le Gressus, Microscopie électrique à balayage, Techniques de l'ingénieur- Traité Analyse et Caractérisation ».1995.
- [91] Pascale BOMMERSBACH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon(France), 2005.
- [92] Fabien Castanié, « Approches numérique et théorique du microscope à force atomique : interaction, dynamique et imagerie »,Thèse de doctorat, université de Toulouse (France), 2012.
- [93] Jean-Claude RIVOAL, Christian FRÉTIGNY, « Microscopie à force atomique (AFM) », Techniques de l'ingénieur, R1394,( 2005)
- [94] H. Le Breton, Manuel pratique du fondeur de fonte, DUNOD (1962).

## Références Bibliographiques

---

- [95] Szu-Ning Lin, Joseph R. Mcdermid, «Annealing and Galvanizing Reactions of Hot-Rolled- in Scale on a Mn/Si Steel Sheet», China Steel Technical Report 26(2013) 32-37.
- [96] Norihiko L. Okamoto, Masahiro Inomoto, Hiroki Adachi, Hiroshi Takebayashi, Haruyuki Inui, «Micropillar compression deformation of single crystals of the intermetallic compound  $\zeta$ -FeZn<sub>13</sub>», Acta Materialia 65 (2014) 229–239.
- [97] S. Wienströer, M. Fransen, H. Mittelstädt, C. Nazikkol, M. Völker, «Zinc/iron phase transformation studies on galvanized steel coatings by x-ray diffraction», International Centre for Diffraction Data 2003, Advances in X-ray Analysis, Volume 46.
- [98] René KAMGUEM, «Inspection automatique et sans contact de la rugosité des pièces usinées », UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, 2013.
- [99] M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, A. Medrano, J.-A. Garcia, R. Rodriguez, « Corrosion behaviour of rare earth ion-implanted hot-dip galvanized steel », Surface and Coatings Technology 158–159 (2002) 615–619.
- [100] S. Peng, S.-K. Xie, J.-T. Lu, L.-C. Zhang, S. Peng, S.-K. Xie, J.-T. Lu, L.-C. Zhang, «Surface characteristics and corrosion resistance of spangle on hot-dip galvanized coating». J. Alloys Compd. 728, 1002–1008 (2017).
- [101] M. Mouanga, P. Bercot, J.Y. Rauch, M. Mouanga, P. Bercot, J.Y. Rauch, Comparison of corrosion behavior of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: corrosion layer characterization. Corros. Sci. **52**, 3984–3992 (2010).
- [102] F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E.O. Grady, P.M. Natishan, F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E.O. Grady, P.M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium. Corros. Sci. **47**, 3187–3201 (2005).
- [103] I. Odnevall, C. Leygraf, Formation of NaZn<sub>4</sub>Cl(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in a marine atmosphere. Corros. Sci. 34(8), 1213–1229 (1993).
- [104] Y. Bai, Z.H. Wang, X.B. Li, G.S. Huang, C.X. Li, Y. Li, Y. Bai, Z.H. Wang, X.B. Li, G.S. Huang, C.X. Li, Y. Li, Corrosion behavior of low pressure cold sprayed Zn–Ni composite coatings. J. Alloys Compd. 719, 194–202 (2017).

## Références Bibliographiques

---

[105] Michel TRAISNEL, « Amélioration de la tenue à la corrosion de matériaux métalliques par ajout d'éléments d'alliage ou par revêtements », thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de LILLE (France), 1999.

[106] V. d. F. C. Lins, K. B. Batista, M. d. M. R. de Castro, C. G. F. Costa & R. M. V.

Paranhos, « Corrosion resistance of Fe–Zn surfaces of galvanized steel revealed after coulometric stripping in acid, alkaline and saline media », *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 51:3, 223-231, 2016.

[107] B. Xu, Y. Ji, X. Zhang, X. Jin, W. Yang et Y. Chen, « Experimental and theoretical evaluation of N, N-Bis (2-pyridylmethyl) aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, » *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol.

59, pp. 526-535, 2016.

[108] M. A. Quraishi, « Thermodynamic and Electrochemical Investigation of +Pantoprazole: {(RS)-6-(difluoromethoxy)-2-[(3,4-dimethoxypyridin-2-yl)methylsulfinyl]-1 H-benzo [d]-imidazole} as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution » *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 38, n° 11, pp. 99-109, 2013.

[109] R. Jain, R. Pitchumani, Fractal model for wettability of rough surfaces, *Langmuir* 33

(28) (2017) 7181 – 7190.

[110] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, Morphological control of ZnO nanos-structures by electrodeposition, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13519–13522.