

ACIER ZINGUE 1995

DÉFINITIONS :

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

- La galvanisation à chaud : qui consiste à immerger l'acier dans un bain de zinc fondu. Les produits formés sont appelés galvanisés.
- Le zingage électrolytique : réalisé par électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} . Les produits formés sont appelés électrozingués.

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

ACIER GALVANISE

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

Le procédé de galvanisation à chaud a été inventé par le Français J. Malouin en 1742 puis développé, en France, par Stanislas Sorel, en 1837-42. La première usine a été construite à Solingen, en Allemagne, en 1847.

Actuellement, la galvanisation à chaud est pratiquée selon deux voies :

- La galvanisation, au trempé, de produits finis.
- La galvanisation en continu de demi-produits sidérurgiques (tôles, tubes, fils).

L'interface acier-zinc et la composition du bain de zinc

Lorsque de l'acier est plongé dans un bain de zinc fondu (à une température $> 419^{\circ}C$), après refroidissement, on observe, à la surface de l'acier, une série d'alliages (composés intermétalliques) à teneur décroissante en fer lorsqu'on s'éloigne de l'acier de base. En général, la formation des couches d'alliages est rapide (quelques minutes) et l'épaisseur du revêtement (50 à 70 μm) n'augmente plus, même si le temps d'immersion se prolonge, sauf dans le cas particulier des aciers dits réactifs.

Phase	Composé	% de fer en	Dureté	Epaisseur
-------	---------	-------------	--------	-----------

		masse	(MPa)	approximative (% de celle du dépôt)
Eta (Zn)	Zn	< 0,03	300-500	20-30
Zéta	FeZn13	6 à 6,2	1800-2700	50
Delta	FeZn7	7 à 11,5	2500-4500	20-30
Gamma	FeZn3, Fe5Zn21	21 à 28	4500-5500	1-2
Acier	Acier	99 à 100	1200-1500	

On remarque la grande dureté des alliages interfaciaux par rapport aux deux métaux purs. Cette dureté élevée confère à l'acier galvanisé à chaud une bonne résistance au frottement et à l'abrasion ce qui convient bien à la galvanisation de produits finis.

Par contre, ces alliages sont fragiles et non déformables ce qui serait néfaste pour la galvanisation en continu de tôles destinées à être déformées par pliage ou emboutissage. Dans ce cas, pour éviter la formation de ces couches d'alliages, on ajoute au bain de zinc de 0,16 à 0,20 % en masse d'aluminium qui inhibe la formation des alliages Fe-Zn et donne, après refroidissement, une très fine couche (< 0,2 µm) d'alliage Fe₂Al₅ contenant, en solution solide, de 10 à 15 % de zinc.

On ajoute également, dans le bain de zinc, principalement pour des utilisations dans le bâtiment, de 0,02 à 0,14 % en masse de plomb qui améliore la mouillabilité de l'acier par le zinc fondu et permet une cristallisation du zinc en gros grains, observables à l'œil, appelée "fleurage". Lorsque la tôle galvanisée est destinée à recevoir un revêtement de finition, par exemple, pour les automobiles, de la peinture, il faut éviter le fleurage qui apparaîtrait à travers cette dernière.

Procédé industriel de galvanisation de produits finis

Pour chaque étape de l'élaboration industrielle, parmi toutes les variantes utilisées, nous ne décrivons que la plus courante.

La nature de l'acier utilisé a un rôle sur l'épaisseur du dépôt de zinc et en particulier pour certaines teneurs en silicium et phosphore (norme NF A 35 503). En dehors des classes I et II définies par cette norme on a un acier appelé réactif et l'épaisseur de zinc peut atteindre des valeurs importantes, jusqu'à 500 µm. Le revêtement a un aspect gris mat au lieu de l'aspect brillant obtenu habituellement et il est moins résistant aux chocs.

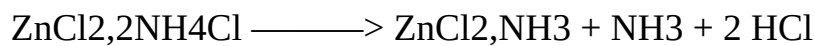
Préparation de la surface de l'acier

La surface est en général dégraissée dans une solution de carbonate de sodium et de soude, en présence de détergents et de tensioactifs, vers 60-80°C. Après rinçage, un

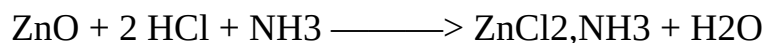
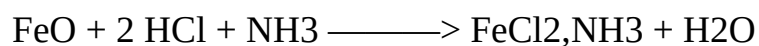
décapage à l'acide chlorhydrique (3 à 6 mol.L⁻¹), à la température ambiante, permet d'éliminer l'oxyde présent en surface. L'ajout d'inhibiteurs permet de limiter l'attaque du métal de base. Un rinçage soigné suit cette opération.

Avant galvanisation, la surface doit être revêtue par un flux qui permet d'éliminer les oxydes qui se reforment instantanément après décapage. Les pièces sont plongées dans une solution concentrée de chlorure double de zinc et d'ammonium (ZnCl₂,2NH₄Cl), à environ 60°C, puis séchées vers 120°C dans une étuve. Après fluxage, la surface de l'acier est ainsi recouverte d'une fine couche de chlorure de zinc et d'ammonium.

Lors de la galvanisation, vers 450°C, les sels du flux se décomposent selon la réaction :



NH₃ et HCl dissolvant les oxydes selon les réactions :



Les ammoniacates (chimiquement ce sont complexes) FeCl₂,NH₃ et ZnCl₂,NH₃, appelés sels brûlés, donnent des "cendres" qui surnagent à la surface du zinc.

Galvanisation au trempé

Le bain de zinc pur ou contenant divers ajouts (Al, Pb) est maintenu à la température de 445-460°C. La masse de zinc mis en œuvre dans un bain peut atteindre jusqu'à 800 t. La durée d'immersion qui dépend du volume de la pièce varie de 3 à 10 minutes. Avant retrait des pièces, les cendres sont éliminées par spatulage de la surface. Afin d'obtenir une épaisseur de dépôt constante, la sortie du bain se réalise à faible vitesse (0,5 à 1 m.min⁻¹). Pour de petites pièces (boulons, vis...), une centrifugation à environ 700 tours.min⁻¹ permet d'éliminer le zinc en excès dans les parties filetées. Le refroidissement est effectué, en général, à l'air ambiant.

La norme française NF A 91-121 indique les masses et épaisseurs minimales des revêtements. Quelques exemples sont regroupés dans le tableau suivant.

Acier	Masse de zinc déposé par face	Epaisseur du dépôt
épaisseur < 1 mm	350 g.m ⁻²	49 µm
épaisseur > 5 mm	500 g.m ⁻²	70 µm

Une des réalisations la plus spectaculaire de la galvanisation au trempé concerne la structure métallique en acier de la Renault Espace.

Procédé industriel de galvanisation en continu de demi-produits

Ce procédé concerne les tôles et fils. Nous ne traiterons que le cas des tôles et décrirons l'une des chaînes de fabrication de Sollac, à Florange, en Moselle. Ce procédé industriel a été mis au point par un ingénieur polonais, Sendzimir, en 1933, et développé en France puis aux Etats-Unis à partir de 1936.

Les tôles provenant de bobines (1,2 à 2,1 m de diamètre, 31 t) sont déroulées en continu, dégraissées, préchauffées (600-650°C) sous atmosphère réductrice (diazote avec environ 12 % de CO₂, 2 % de CO, 3 % de H₂) afin de parfaire le nettoyage et la désoxydation de la surface, chauffées (750-850°C) sous atmosphère de diazote avec 5 à 20 % de dihydrogène, opération de recuit qui permet à l'acier, fortement écroui lors des opérations de laminage et devenu cassant, de retrouver sa ductilité. Lors du recuit, la microstructure du métal se réorganise avec diminution ou suppression des obstacles les plus importants aux mouvements des dislocations. Les tôles sont ensuite refroidies sous atmosphère protectrice (N₂, H₂) pour atteindre la température du bain de zinc (450-500°C). La durée d'immersion est très courte : environ 3 secondes. Le bain de zinc contient de 0,16 à 0,20 % d'aluminium afin d'inhiber la formation des alliages Fe-Zn. A la sortie du bain de galvanisation, un essorage par des lames d'air ou de diazote sous pression permet de régler l'épaisseur du dépôt de zinc (10 à 13 µm pour les tôles destinées aux automobiles).

Des traitements complémentaires peuvent être effectués, toujours en continu.

- Lorsque les tôles sont destinées aux automobiles ou à l'électroménager, le fleurage est minimisé en éliminant le plomb dans le bain de zinc ou en projetant de la poudre de zinc très fine (< 5 µm) sur la surface du zinc liquide et ainsi, en créant un grand nombre de germes de cristallisation permettant d'obtenir des grains de taille réduite (< 100 µm), invisibles à l'œil.
- A la sortie du bain de galvanisation un chauffage rapide, 10 secondes à 500°C, permet, si cela est souhaité, la diffusion du fer dans le zinc liquide et la formation d'un alliage Fe-Zn à 8 à 10 % de fer.
- Après refroidissement à la température ambiante, un laminage à faible taux de réduction (environ 1 %), appelé skin-pass, améliore les propriétés mécaniques de la tôle et son aspect de surface.
- Enfin, avant d'être réenroulée en bobine, la bande d'acier galvanisé peut être passivée par aspersion d'une solution d'acide chromique afin de retarder, lors du stockage la formation de rouille blanche (oxyde et hydroxyde de zinc), ou seulement huilée, par exemple dans le cas des tôles destinées aux automobiles.

La masse de zinc déposé, par face, est comprise entre 50 et 300 g.m⁻², avec des épaisseurs de 7 à 42 µm.

La ligne de galvanisation de Sollac à Florange, d'une longueur de 326 m, traite 250 000 t d'acier par an. La vitesse de défilement de la bande d'acier varie de 40 à 180 m.min⁻¹. La largeur de la bande varie de 0,75 m à 1,85 m, son épaisseur de 0,3 à 1,6 mm, pour une longueur de bande, présente dans la ligne, de 1 800 m.

En 1992, dans l'Union européenne (à 12) il y a 50 lignes de galvanisation en continu.

ACIER ELECTROZINGUE

L'électrozingage en continu concerne principalement les tôles destinées à l'automobile, cette industrie utilisant également des tôles galvanisées. Dans ce marché, le contrôle précis de l'épaisseur, de la composition et de l'aspect, font que ce procédé est parfois préféré à la galvanisation à chaud. Il s'est, en particulier, considérablement développé depuis 1980. Le procédé d'électrozingage est également employé pour revêtir divers produits finis : de la vis jusqu'au caddy de supermarché ou des demi-produits tels que les tôles destinées à l'électroménager.

L'épaisseur de zinc déposé est, en moyenne, de 10 µm et il est aisé de recouvrir seulement une face ou de revêtir les deux faces d'une tôle par des épaisseurs différentes. Contrairement à la galvanisation à chaud, il ne se forme pas d'alliages à l'interface acier-zinc. Si la propreté de la bande d'acier avant électrodéposition est satisfaisante et si la formation du dépôt s'est effectuée dans de bonnes conditions, les dépôts obtenus sont adhérents.

Procédé industriel d'électrozingage de demi-produits

De très nombreux procédés existent que ce soit au niveau des bains utilisés ou de la technologie employée. Nous nous limiterons à la description du procédé acide aux chlorures de la ligne ELSA de Sollac, à Florange, en Moselle.

Après les opérations de dégraissage et décapage d'une bande d'acier préalablement recuite, celle-ci passe dans une série de 8 ou 16 cuves d'électrolyse. Dans le procédé Carosel utilisé par Sollac à Florange, la bande d'acier est appliquée sur un rouleau conducteur constituant la cathode, les anodes solubles en zinc pur (99,99 %) épousent la forme du cylindre conducteur, l'électrolyte circule à contre courant par rapport à la bande d'acier. L'absence d'électrolyte au contact de la face appliquée sur le cylindre empêche son zingage. Si un zingage des deux faces est souhaité, un retournement de la bande est effectué avant une nouvelle électrolyse. La vitesse de la bande est d'environ 150 m.min⁻¹. Après dépôt, la bande est rincée à l'eau, séchée puis huilée.

L'électrolyte peut être à base de chlorure de zinc (teneur en Zn²⁺ de 30 à 40 g.L⁻¹), à pH 5,2, à 25-45°C, en présence de divers ajouts qui améliorent la qualité du dépôt

(nivelants, brillanters...). La densité de courant est d'environ 5 A.dm^{-2} et la vitesse de dépôt d'environ 1 mm.min^{-1} . Le zinc consommé à la cathode lors du dépôt (par réduction des ions Zn^{2+}) est régénéré à l'anode par dissolution (oxydation du zinc en ions Zn^{2+}). Le zinc peut se déposer sur l'acier car la surtension du dihydrogène sur l'acier est importante. En début d'électrolyse le zinc se dépose simultanément avec un dégagement de dihydrogène, ce dernier cessant dès que le zinc recouvre totalement l'acier, la surtension du dihydrogène sur le zinc étant encore plus élevée que sur l'acier.

En 1992, dans l'Union européenne (à 12) il y a 25 lignes d'électrozingage.

SITUATION FRANÇAISE

Galvanisation de produits finis : les usines de galvanisation de produits finis, réparties sur le territoire, sont situées sur la carte placée en fin de chapitre.

Galvanisation en continu :

Sollac exploite des lignes de galvanisation en continu à : Montataire (3 lignes, Oise), Florange (Moselle), Desvres (Pas de Calais) et Strasbourg (Bas-Rhin). La ligne de Mouzon (Ardennes) qui produit principalement de la tôle aluminée produit également de la tôle galvanisée.

La Fabrique de Fer de Maubeuge (FFM) exploite une ligne à Louvroil (Nord) ainsi que la société Hironville (division Galvameuse) à Revigny-sur-Ornain (Meuse).

Electrozingage :

Sollac exploite des lignes d'électrozingage à Mardick (Nord) et Florange (Moselle). Cockerill (Aciéries et Laminoirs de Beautor) exploite une ligne à Beautor (Aisne).

UTILISATIONS

Dans les pays industrialisés, le coût annuel de la corrosion de l'acier est estimé à une valeur comprise entre 2,5 à 4 % du produit national brut (PNB) soit, pour la France, 3 500 Francs par habitant. La présence d'un revêtement de Zn qui, en présence d'air humide, se recouvre de carbonate-hydroxyde de zinc ($2\text{ZnCO}_3, 3\text{Zn(OH)}_2$), freine la progression de la corrosion.

La protection de l'acier par galvanisation ou électrozingage est la principale utilisation du zinc (voir le chapitre zinc).

Consommations : dans le monde, en 1992, utilisation de 47 millions de t d'acier protégé par Zn. En 1995, en France, utilisation de 174 500 t de Zn pour protéger environ 3 millions de t d'acier. La répartition de la consommation de zinc, en France, en 1995, est la suivante :

- Galvanisation : 162 300 t de Zn dont :

- galvanisation en continu : 103 500 t de Zn pour revêtir 2,3 millions de t de tôles, 11

600 t de Zn pour revêtir 241 000 t de fils et 1 200 t de Zn pour revêtir 16 400 t de tubes.

- galvanisation de produits finis : 46 000 t de Zn pour revêtir 636 000 t de produits.
- Électrozingage en continu de tôles : 12 200 t de Zn.
- Poussières de zinc : 9 500 t de Zn utilisées, en partie, dans les peintures riches en zinc.
- Métallisation par projection de Zn fondu : 4 800 t de fil de Zn.

Secteurs d'utilisation :

Les produits galvanisés après fabrication sont extrêmement variés : charpentes, pylônes électriques, candélabres d'éclairage public, serres, structures de véhicules automobiles, réservoirs, boulons, écrous... Le tableau suivant donne l'importance relative des divers secteurs d'utilisation pour une consommation, en France, en 1995, de 635 767 t.

	Bâtiment Construction	Mobilier urbain	Energie	Agriculture	Equipement industriel	Transport	Visserie
France, 1996	37 %	19 %	11 %	13 %	13 %	6 %	2 %
Europe, 1996	39 %	16 %	11 %	10 %	13 %	6 %	5 %

- Automobiles : par exemple, exprimé en masse des tôles prérevêtues, la Renault Twingo est protégée à 52 %, la Safrane à 52 %, la Peugeot 405 à 67 % (tôles galvanisées et électrozinguées), la XM Citroën à 76 % (galvanisées : 27 %, électrozinguées : 49 %). En France, en 1982, 12 % des tôles automobiles étaient revêtues, 60 % en 1995 (80 % pour les modèles les plus récents). En France, en moyenne, par véhicule, il y a 5 kg de Zn dans la carrosserie. Renault utilise, dans ses usines européennes, entre 350 000 et 400 000 t/an de tôles revêtues de Zn. Le châssis de la Renault Espace est galvanisé après assemblage (25 kg de Zn).

- La construction du tunnel sous la Manche a consommé 2 500 t de Zn utilisé pour galvaniser 30 000 t d'acier.

- Peintures riches en zinc (traitées ici bien que par définition elles ne concernent pas les aciers zingués) : le zinc représente de 80 à 88 % minimum de la masse de l'extrait sec. Utilisées comme couches primaires d'atelier (par exemple, 15 mm de revêtement pour la coque du paquebot Sovereign of the Seas). Pour des utilisations finales, la couche atteint 80 à 100 mm.