

ACIER ZINGUE 2013

DÉFINITIONS :

La protection de l'[acier](#) par un revêtement de zinc 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 dans le cas de la galvanisation au trempé de produits finis :

Lorsque de l'acier est plongé dans un bain de zinc fondu (à une température supérieure à 419°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 μ m) 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 masse	Dureté (MPa)	Epaisseur approximative (% de celle du dépôt)
Eta (Zn)	Zn	< 0,03	300-500	20-30

Zéta	FeZn ₁₃	6 à 6,2	1800-2700	50
Delta	FeZn ₇	7 à 11,5	2500-4500	20-30
Gamma	FeZn ₃ , Fe ₅ Zn ₂₁	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 au trempé 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, des éléments d'alliages (nickel, bismuth, plomb...) qui améliorent la mouillabilité de l'acier par le zinc fondu et permettent, dans certaines conditions, une cristallisation du zinc en gros grains, observables à l'œil, appelée "fleurage". Lorsque la tôle galvanisée en continu 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, en particulier pour certaines teneurs en [silicium](#) et phosphore (norme NF A 35 503). En dehors des catégories A, B et C 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.

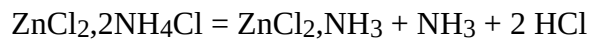
Préparation de la surface de l'acier :

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.

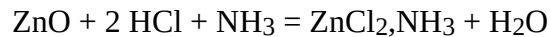
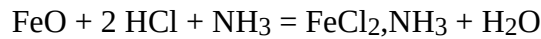
Avant galvanisation, la surface doit être revêtue par un flux qui permet d'éliminer les oxydes qui se reforment instantanément après décapage. Les pièces sont plongées dans une solution concentrée de chlorure double de zinc et d'ammonium (ZnCl₂, 2NH₄Cl), à environ 60°C, puis séchées vers 120°C

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 des 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 440-450°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 EN ISO 1461 indique les masses et épaisseurs minimales des revêtements. Quelques exemples sont regroupés dans le tableau suivant.

Acier	Masse de zinc déposé par face	Epaisseur moyenne minimale du dépôt
épaisseur < 1,5 mm	325 g.m ⁻²	45 μm
épaisseur > 6 mm	610 g.m ⁻²	85 μm

En Europe, il y a un millier d'usines de galvanisation.

Procédé industriel de galvanisation en continu de demi-produits :

Ce procédé concerne les tôles, tubes et fils. Nous ne traiterons que le cas des tôles et décrirons l'une des chaînes de fabrication d'ArcelorMittal, 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 ($< 5 \mu\text{m}$) sur la surface du zinc liquide et ainsi, en créant un grand nombre de germes de cristallisation, d'obtenir des grains de taille réduite ($< 100 \mu\text{m}$), 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 d'ArcelorMittal 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.

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 d'ArcelorMittal, 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 ArcelorMittal 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 μm.min⁻¹. Le zinc consommé à la cathode lors du dépôt (par réduction des ions Zn²⁺) est régénéré à l'anode par dissolution (oxydation du zinc en ions Zn²⁺). 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.

[Diaporama sur l'acier zingué](#)

PRODUCTIONS : d'acier galvanisé ou électrozingué en continu, en milliers de t. Monde, en 2013, estimation de 130 millions de t.

Chine	43 378	Allemagne, en 2009	5 871
États-Unis	16 164	Italie	4 129
Japon	12 285	France	3 746
Corée du Sud	9 503	Belgique	3 209
Inde	6 689	Taiwan	2 539

Source : Worldsteel, Steel Statistical Yearbook

Producteurs :

[ArcelorMittal](#) exploite dans le monde, 61 lignes de production d'acier galvanisé avec une capacité de production de 21,1 millions de t/an et une production, en 2013, de 16 millions de t et 13 lignes d'acier électrozingué avec une capacité de production de 2,7 millions de t et une production, en 2013, de 1,5 million de t. 33 lignes de production d'acier plats galvanisé sont situées en Europe, 17,

en Amériques, 5, en Afrique du Sud et au Kazakhstan, 6 lignes produisent de l'acier long galvanisé. 9 lignes de production d'acier plat électrozingué sont situées en Europe, 1, en Amériques, 1 en Afrique du Sud, 2 lignes produisent de l'acier long électrozingué.

[Nippon Steel](#) exploite au Japon, à Kashima, Kimitsu, Nagoya, Hirohata et Yawata, 12 lignes de galvanisation et 2 lignes d'électrozingage et dans de nombreux pays à travers des joint-ventures : à Shanghai, en Chine, avec 1,25 million de t d'acier galvanisé, en Thaïlande avec 360 000 t/an d'acier galvanisé, en Malaisie avec 120 000 t/an d'acier électrozingué, au Viet-Nam avec une ligne de production d'acier galvanisé, à Abu Dhabi avec 250 000 t/an d'acier galvanisé, à Durban, en Afrique du Sud avec 150 000 t/an d'acier galvanisé, à Ipatinga, au Brésil, avec 1,1 million de t d'acier galvanisé, à Monterrey, au Mexique, avec 400 000 t/an d'acier galvanisé, aux Etats-Unis, à New Carlisle, dans l'Indiana, avec 460 000 t/an d'acier galvanisé et 410 000 t/an d'acier électrozingué, à Calvert, dans l'Alabama, avec 1,3 million de t d'acier galvanisé, à Long Beach, en Californie, avec une ligne de galvanisation de produits longs.

SITUATION FRANÇAISE :

Galvanisation de produits finis : en 2013, galvanisation de 500 000 t d'acier, dans 54 usines possédant 72 bains de galvanisation.

La liste des usines de galvanisation de produits finis, adhérentes à Galvazinc Association, réparties sur le territoire, sont accessibles avec le lien suivant :

Liste de usines françaises de galvanisation de produits finis

Galvanisation en continu :

[ArcelorMittal](#) exploite des lignes de galvanisation en continu à Montataire (60) avec 3 lignes produisant 1,3 million de t/an d'acier galvanisé, Florange (57) avec 1 ligne, Desvres (62) avec une ligne produisant 400 000 t/an d'acier galvanisé, Mardick (59), avec 2 lignes produisant 800 000 t/an d'acier galvanisé et Mouzon (08) avec 2 lignes qui produisent principalement de la tôle aluminée produisent également de la tôle galvanisée.

[NLMK](#), groupe russe, exploite une ligne à Strasbourg (67) avec une capacité de production de 400 000 t/an d'acier galvanisé et, en 2012, une production de 200 000 t. L'acier utilisé par Novolipetsk Steel Company (NLMK) provient des laminoirs du groupe à La Louvière, en Belgique, eux même approvisionnés principalement par de l'acier brut provenant de Lipetsk, en Russie.

Electrozingage :

[ArcelorMittal](#) exploite une ligne d'électrozingage à Florange (57).

[NLMK](#), exploite une ligne à Beautor (02) avec une capacité de production de 250 000 t/an d'acier électrozingué et une production, en 2012, de 130 000 t.

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, 450 euros par habitant. La présence d'un revêtement de zinc qui, en présence d'air humide, se recouvre de carbonate-hydroxyde de zinc ($2ZnCO_3, 3Zn(OH)_2$), 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 :

En 2010, en Europe, utilisation de 400 000 t de zinc pour protéger 5 millions de t d'acier par galvanisation de produits finis et 400 000 t de zinc en galvanisation continue de produit semi-finis.

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, en France, en 2013.

	Bâtiment Construction	Mobilier urbain	Energie	Agriculture	Equipement industriel	Transport	Visserie
France	45,7 %	15,3 %	5,6 %	13,0 %	10,4 %	9,1 %	0,9 %

Source : Galvazinc Association

- 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 μ m de revêtement pour la coque du paquebot Sovereign of the Seas). Pour des utilisations finales, la couche atteint 80 à 100 μ m.