



CRM

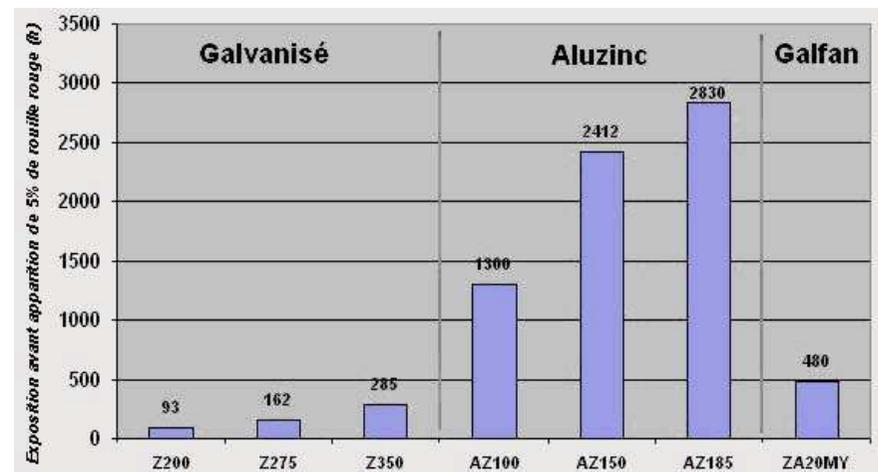
Influence de paramètres process
sur la chimie de surface
des aciers galvanisés
et impact sur leur réactivité

vis à vis des traitements de conversion



Bruno Schmitz
Maiwenn Larnicol

- Aciers revêtus utilisés dans l'industrie
 - ◆ aciers galvanisés au trempé
 - ◆ aciers électro-zingués



- Ces aciers revêtus doivent être compatibles avec les traitements de finition.
- Quelle est la composition réelle de la surface des revêtements utilisés dans l'industrie ?

Rôle des traitements de conversion :

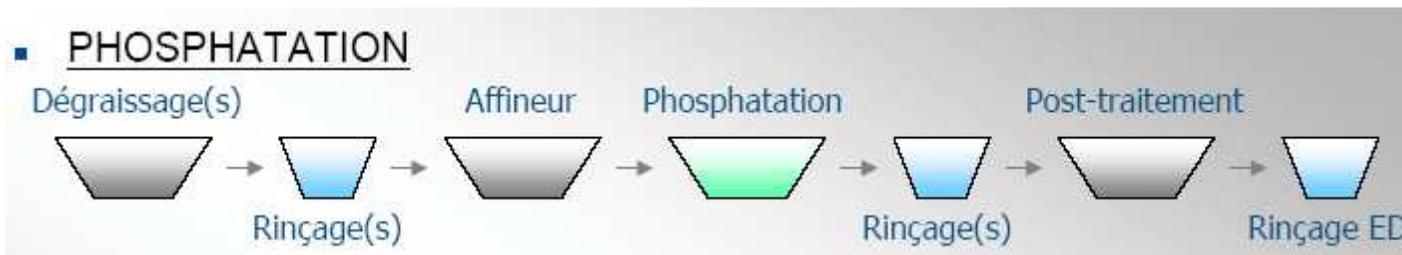
- Compatibilité de l'acier (revêtu ou non) avec le film de peinture
- Augmenter la résistance à l'enrouillement du métal, minimiser la formation de rouille blanche pendant le stockage.

Construction automobile : phosphatation

Bâtiment : rinçage chromique (remplacée par une passivation chrome-free) en ligne continue de prélaquage.

Séquences de traitement chimique :

- Opération de dégraissage en milieu alcalin
 - ⇒ conditionne la mouillabilité de la surface
- Activation de la surface (ex : sels de titane colloïdaux)
 - ⇒ pour augmenter le nombre de germes de surface
- Traitement de conversion : phosphatation ou rinçage chromique*



Réaction uniforme souhaitée des solutions chimiques avec la surface à traiter

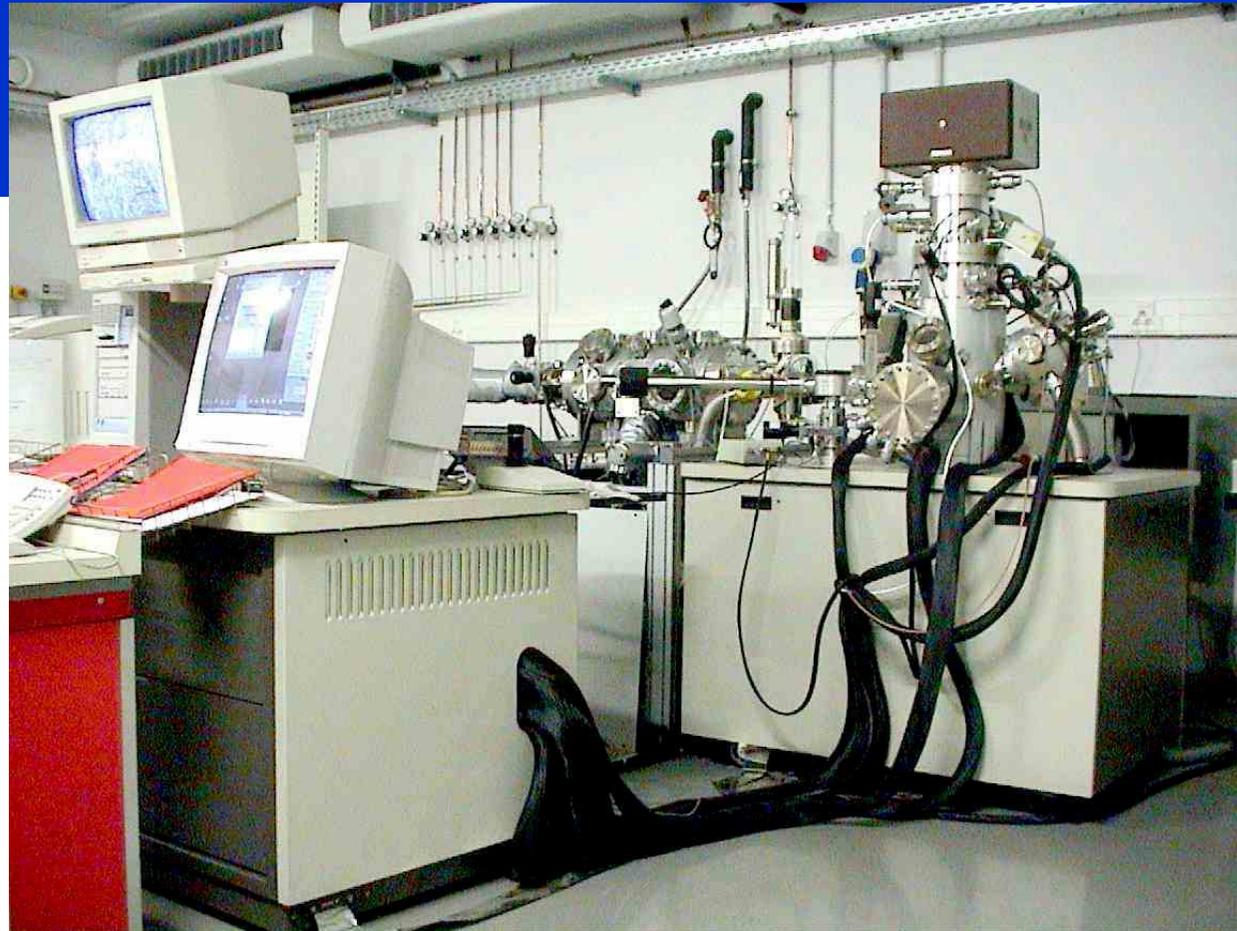
- **Exemple de paramètres à contrôler du dégraissage alcalin :**

- ◆ nature des tensioactifs
- ◆ alcalinités libre ou totale
- ◆ pH
- ◆ agitation et pression d'application, T, t...

- **Et des bains de conversion**

- ◆ La composition chimique
- ◆ pH
- ◆ concentrations en cations et anions
- ◆ présence éventuelle d'éléments oxydants (nitrite, nitrate, chlorate, sulfate...) pour activer la dissolution du métal.

Micro-sonde
Auger
à balayage
(SAM-FEG)



- Connaître la **chimie de surface** des aciers revêtus à traiter pour comprendre les écarts de comportement parfois observables.
- Détection des **pollutions et des oxydes superficiels** peu solubles à la surface de l'acier à traiter (revêtu ou non).

- La technique permet de donner :
 - ◆ des images de la surface à différentes profondeurs.
 - ◆ la composition élémentaire des couches de surfaces conductrices
 - ⇒ Haute sensibilité (typiquement 1% d'une monocouche) pour tous les éléments exceptés H et He
 - ⇒ Moyen de suivre la propreté de surface des échantillons
 - ⇒ Analyse semi-quantitative de la surface par comparaison avec des échantillons standards de composition connue.
 - ◆ Des profils de compositions semi-quantitatifs à partir de la surface

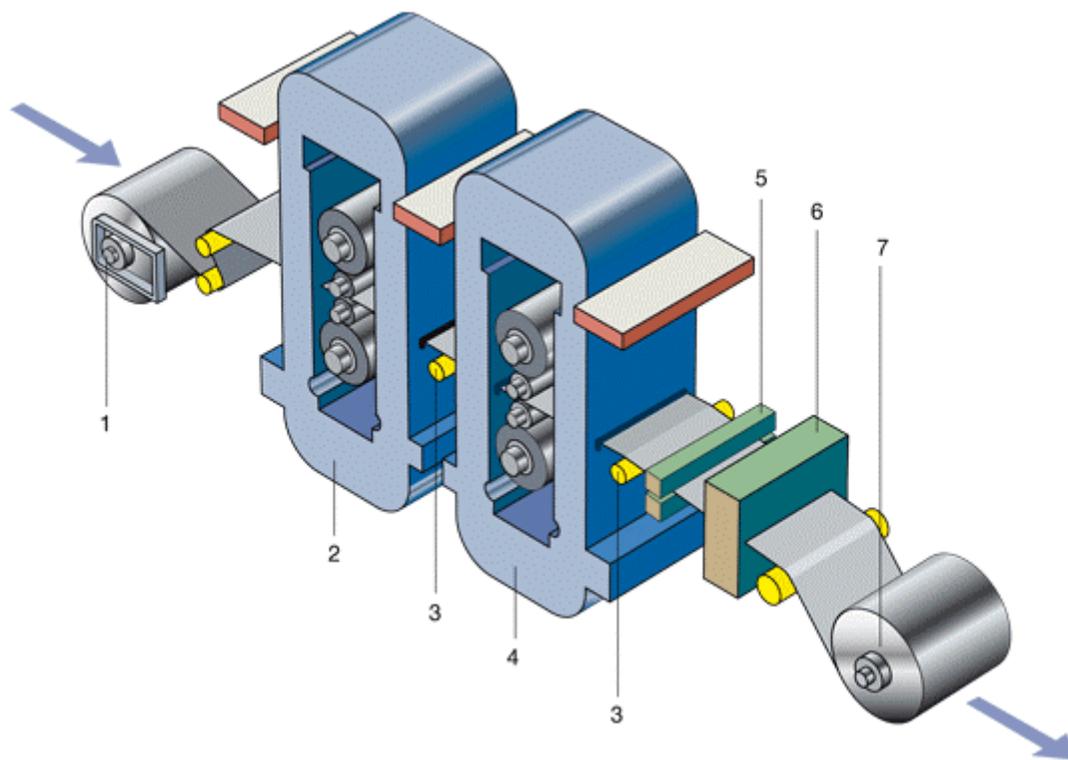
Etude de l'influence :

- de la composition du revêtement galvanisé au trempé
- du skin pass
- de la vitesse de refroidissement

sur la chimie de surface.

- Différence entre revêtement galvanisé au trempé et électrozingué
- Influence de la chimie de surface sur les traitements de conversion :
rinçage chromique et phosphatation

Skin pass



**Pratiqué avant électro-zinguage
et après galvanisation au trempé
sur lignes continues.**

Le **skin-pass** (ou *temper-mill*) est un laminoir destiné donner à la tôle sa planéité, ses caractéristiques mécaniques, ainsi que son état de surface (rugosité, brillance,...).

Quand il est installé dans une ligne de traitement de tôle (par exemple, une ligne de galvanisation), il est le plus souvent associé à une planeuse (ou *tension leveller* en anglais) qui donne à la tôle sa planéité finale.

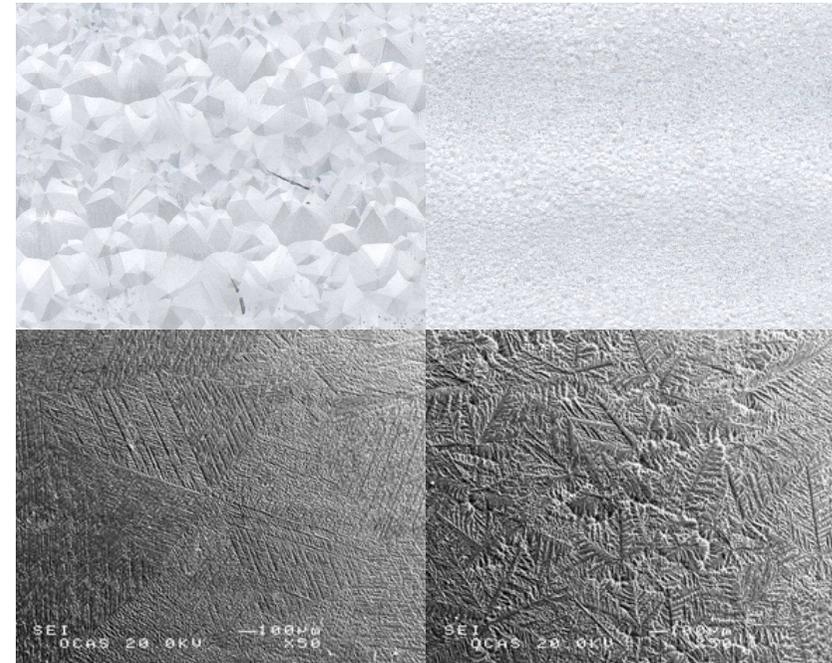
Le fleurage (spangle)

Fleurage : cristallisation du zinc sous forme de gros grains réfléchissant la lumière dans différentes directions.

- Esthétisme
- Sans influence sur la tenue à la corrosion

La taille des fleurs peut être classée en différentes catégories :

- Grandes fleurs > 3 mm
- Fleurs normales : 1 - 3 mm
- Petites fleurs : 0.5 - 1 mm
- Mini-fleurs : < 0.5 mm



Fleurage normal

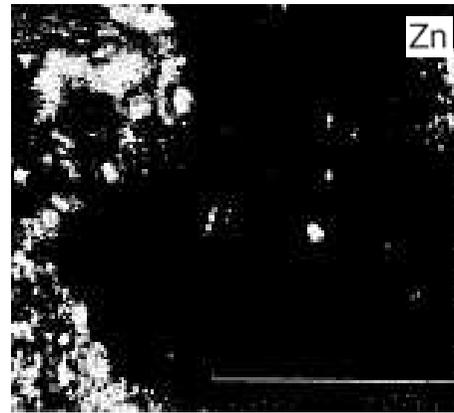
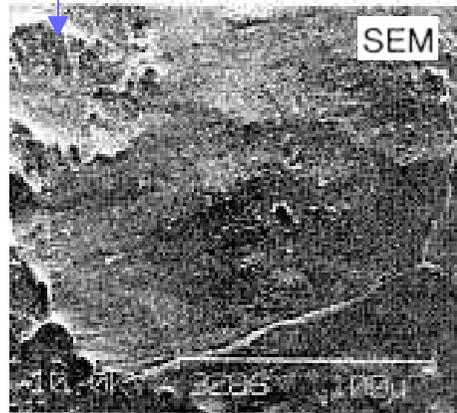
Mini-fleurage

Minimisation du fleurage obtenu par :

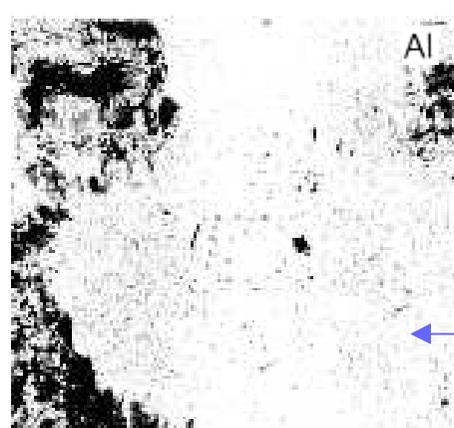
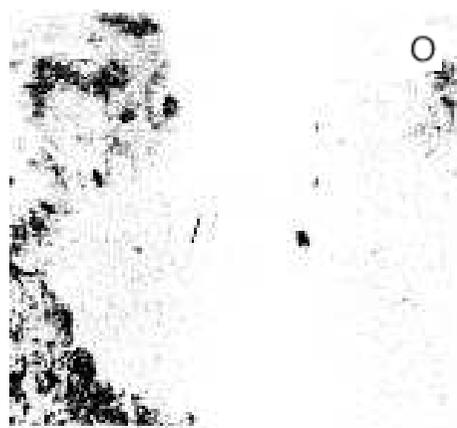
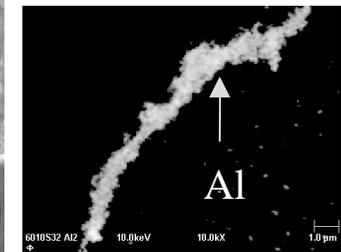
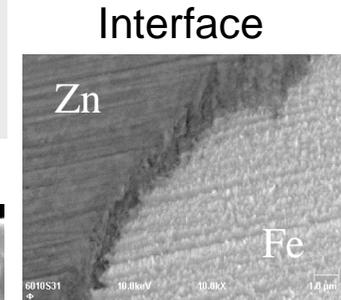
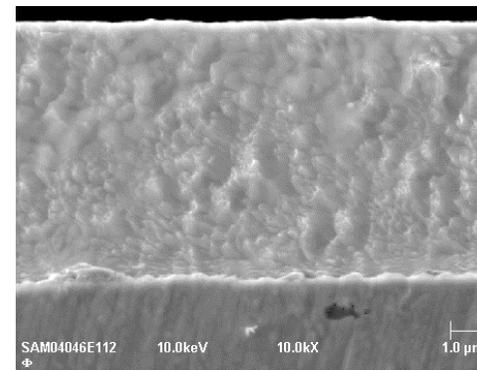
- Contrôle de la vitesse de refroidissement
- Propreté de surface

**Revêtement galvanisé au trempé
Refroidissement à l'air
Fleurage normal
Skin-pass**

**Rugosités créées au contact
des rouleaux du skin pass**



Cross-section



Composition de surface :

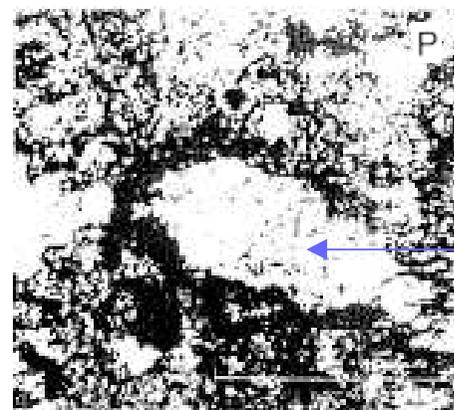
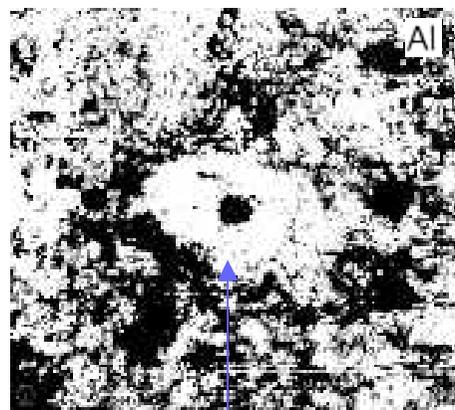
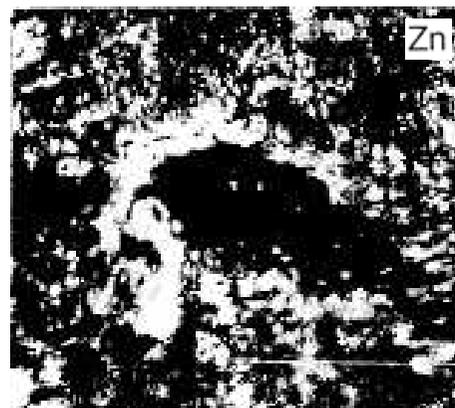
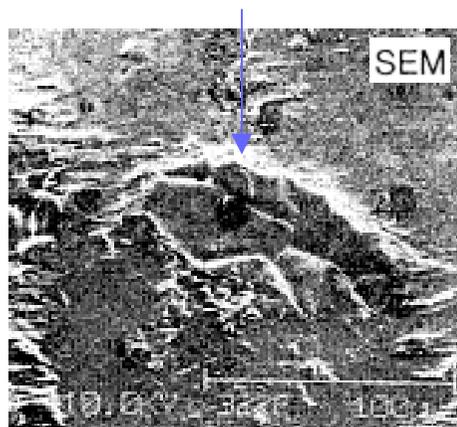
Zn	O	Al
18	22	60 (at%)

**Zone telle que solidifiée
Formation d'un oxyde
d'aluminium filmogène**

|—————| = 100 µm

**Revêtement galvanisé au trempé
Refroidissement à l'air
Tôle mini-fleurée par projection de
phosphate diammonique
Skin-pass**

Rugosités créées par le skin pass



**Film de
phosphate en
surface**

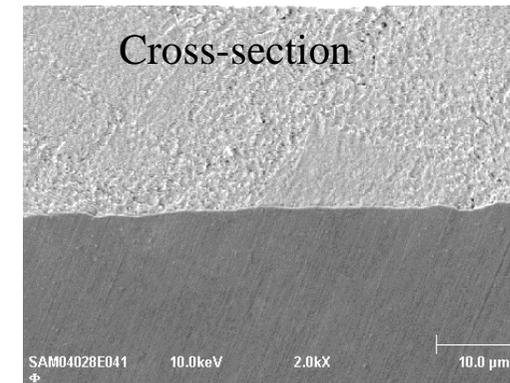
Composition de surface :

Zn	O	Al	P	C	Ca	
28	20	42	2	3	2	(at%)

Microstructure de solidification du revêtement

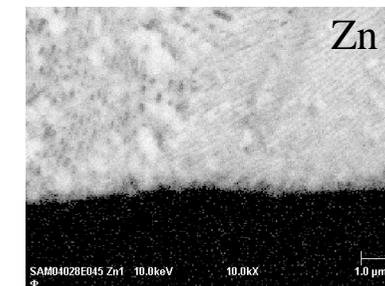
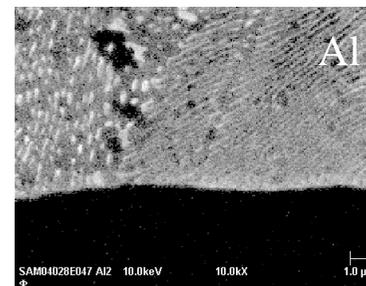
- ⇒ Les zones broyées par le skin pass sont plus grandes sur cet exemple.
- ⇒ La concentration en zinc en surface est plus élevée.

- Très bonne résistance à la corrosion
- Film d'oxyde d'aluminium très homogène
- Epaisseur de ce film < 50 Å indépendante de la concentration en aluminium du revêtement
- L'épaisseur du film dépend de la vitesse de refroidissement. Plus elle est élevée, plus le film d'oxyde est fin.



Composition de surface :

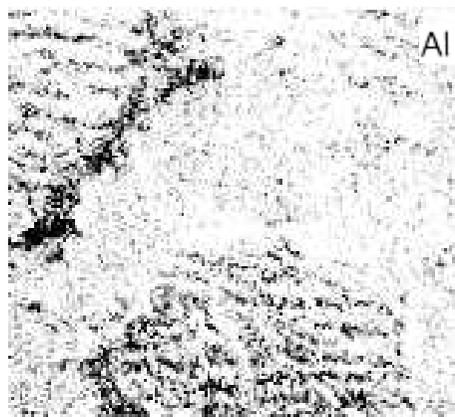
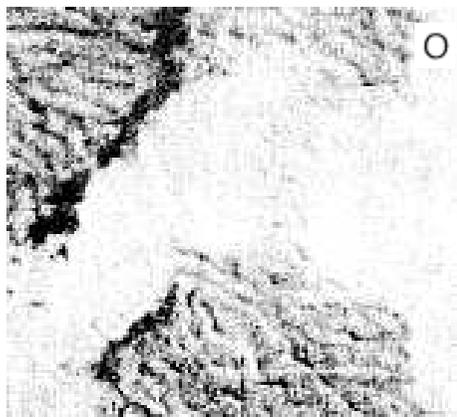
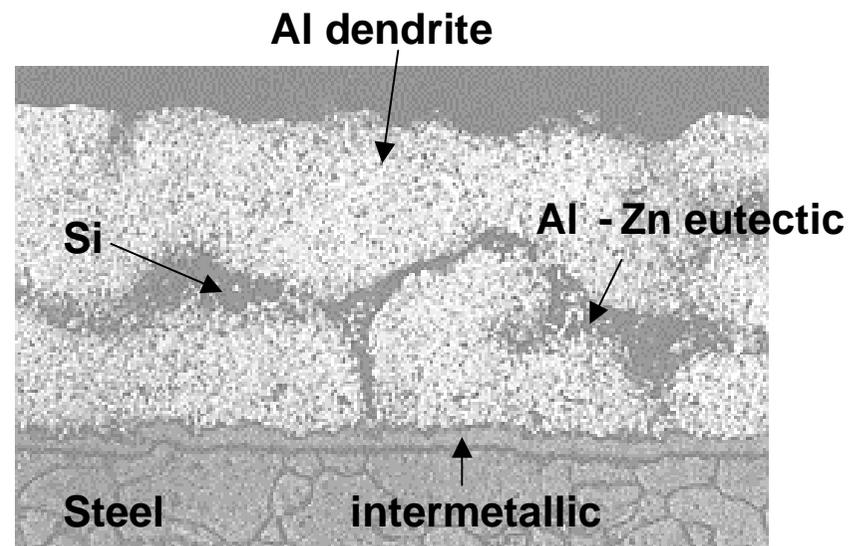
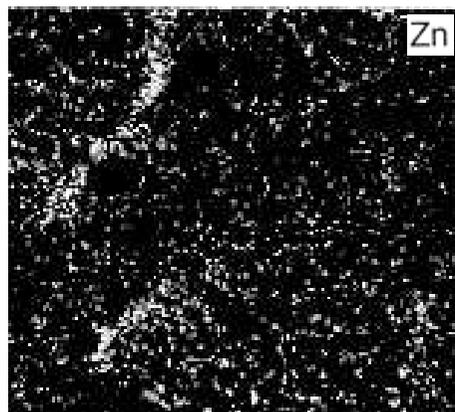
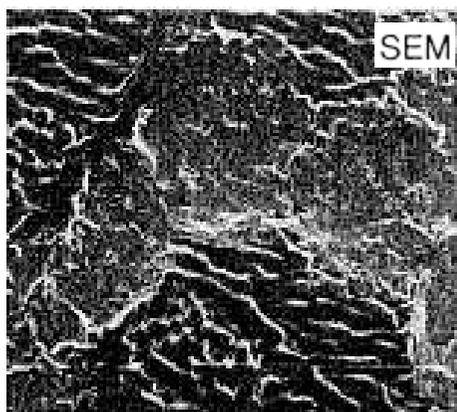
Zn	O	Al	
12	22	61	(at%)



Zn - 55% Al - 1.5%Si
Fleurage normal
Skin pass

Composition de surface :

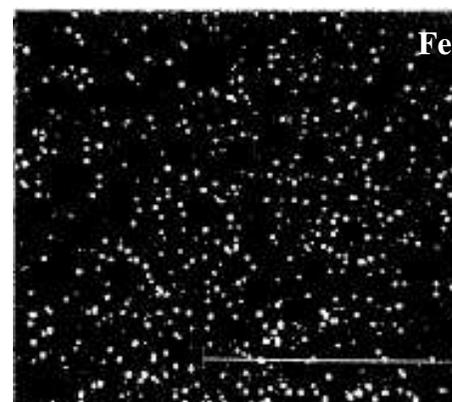
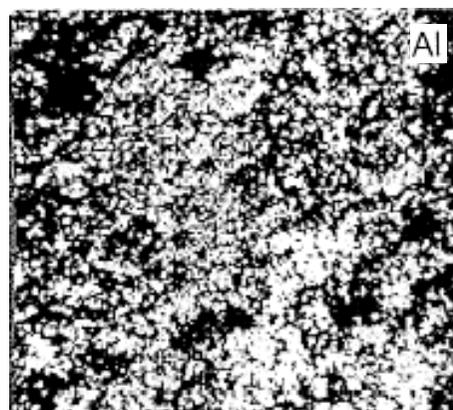
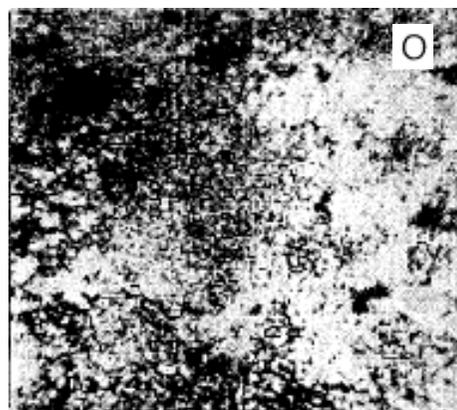
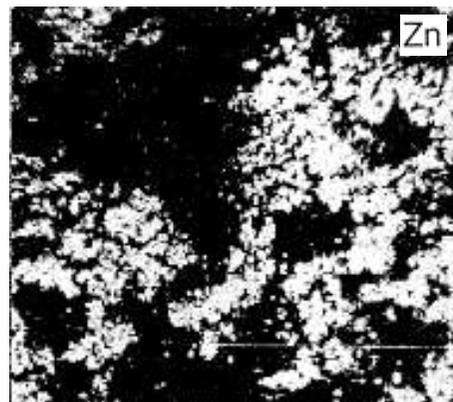
Zn	O	Al	Si	C	
3	24	65	<1	8	(at%)



Film d' Al_2O_3 beaucoup plus fin $< 20 \text{ \AA}$
Passivation rapide de la surface

Composition de surface :

Zn	O	Al	Fe	C	
27	14	33	<1	26	(at%)



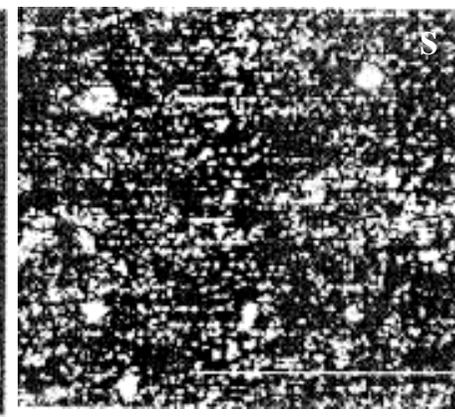
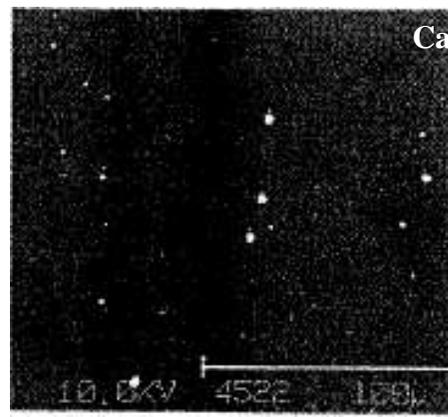
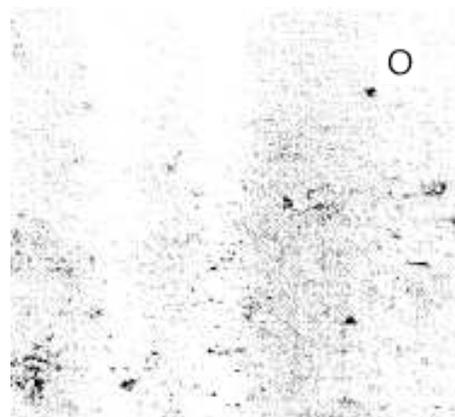
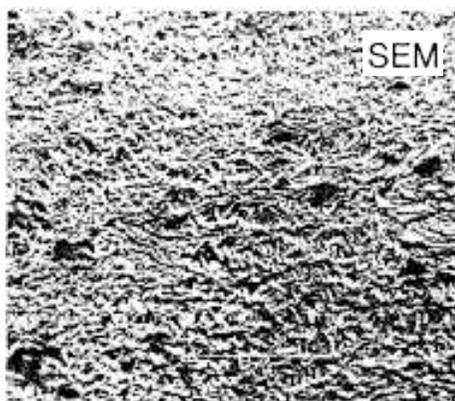
Zn - 0.15% Al
Fleurage normal
Skin pass

- Post-traitement de diffusion
- Pas de fer détecté en surface
- Surface constituée d'oxyde de zinc avec enrichissement en aluminium
- La structure de l'alliage fer/zinc n'est détectée qu'après abrasion d'une couche de 200 Å.

Composition de surface :

Zn	O	C	S	Ca	K
60	22	9	2	1	5

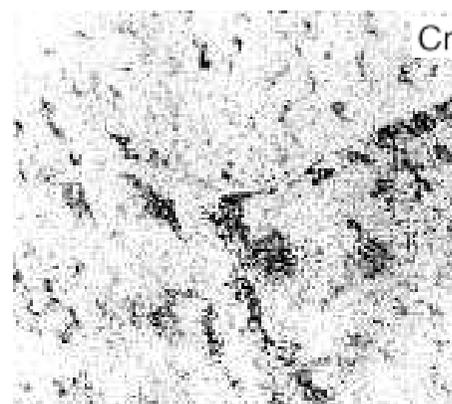
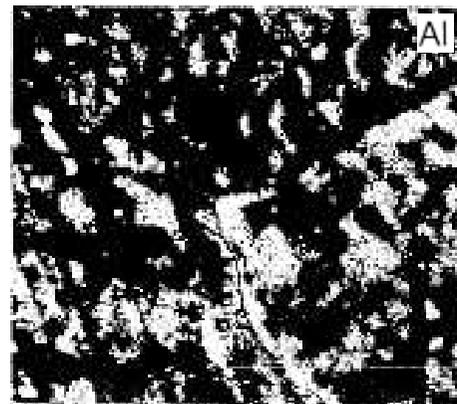
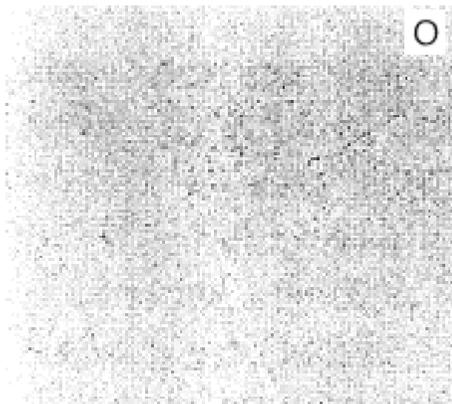
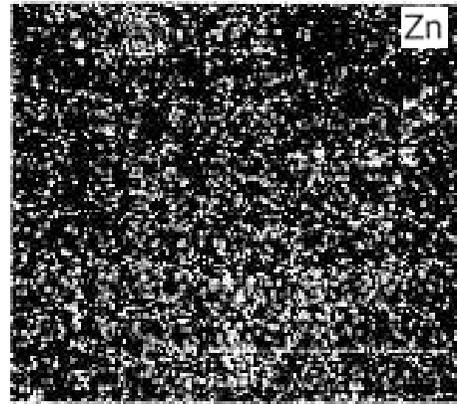
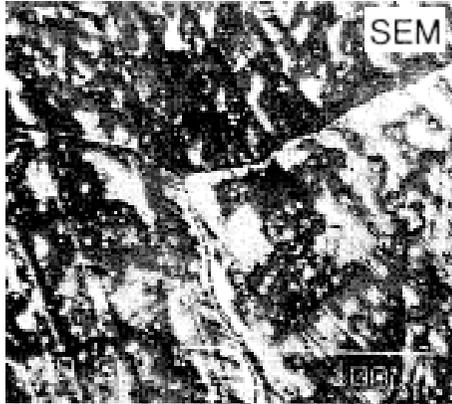
- Revêtement électro-zingué produit à partir d'un bain sulfurique.
- Observation de pollution (soluble, insoluble ?) en soufre, calcium et potassium.
- Problèmes de rinçage rencontré parfois sur les lignes industrielles.



Influence de l'état de surface
des revêtements
sur leur capacité à recevoir
un traitement de conversion

HDG 3, ~0.15% Al dans le bain de zinc

Revêtement galvanisé au trempé
 Refroidissement à l'air
 Fleurage normal
Rinçage chromique



Composition de surface :

Zn	O	Al	Cr	Pb
12	36	28	25	detected (at%)

⇒ Présence d'un film d'oxyde de chrome recouvrant la surface.

⇒ Le film n'est pas homogène dans les zones riches en alumine.

Le film d'alumine empêche l'acide chromique de réagir complètement avec le zinc métallique présent en sous-couche.

- Procédé chimique de conversion qui améliore :
 - ◆ l'adhésion de la peinture appliquée ultérieurement
 - ◆ la résistance à la corrosion.
- Appliquée essentiellement pour les caisses des véhicules
- La phosphatation est un procédé en deux étapes :
 - **Etape de germination** : de petits cristaux sont formés et déposés sur la surface.
 - **Etape de croissance** : les germes grandissent et forment une couche cristalline dense.

- Dissolution par l'acide phosphorique des éléments présents à la surface

métallique : le fer, le zinc ou les oxydes

⇒ la tôle doit être parfaitement dégraissée pour permettre une bonne

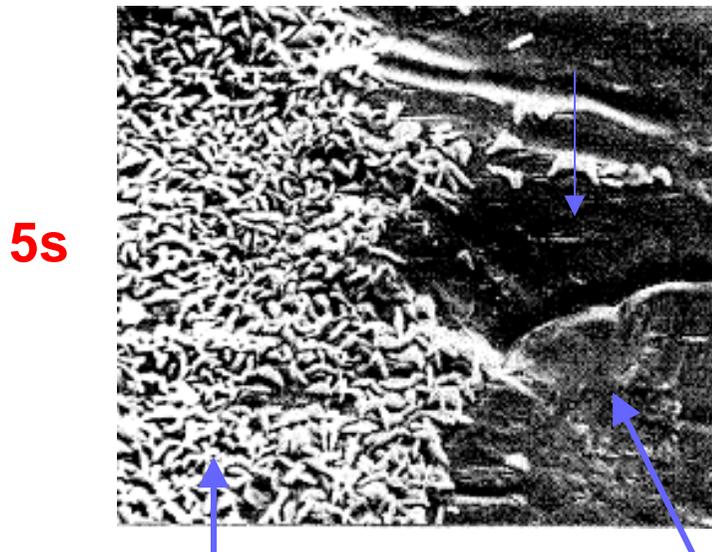
dissolution du métal et des films d'oxydes superficiels non dissous par

contact direct du bain acide sur le métal.

- Concentration élevée en surface en ions métalliques : formation des premiers germes de phosphate de zinc (hopéite).

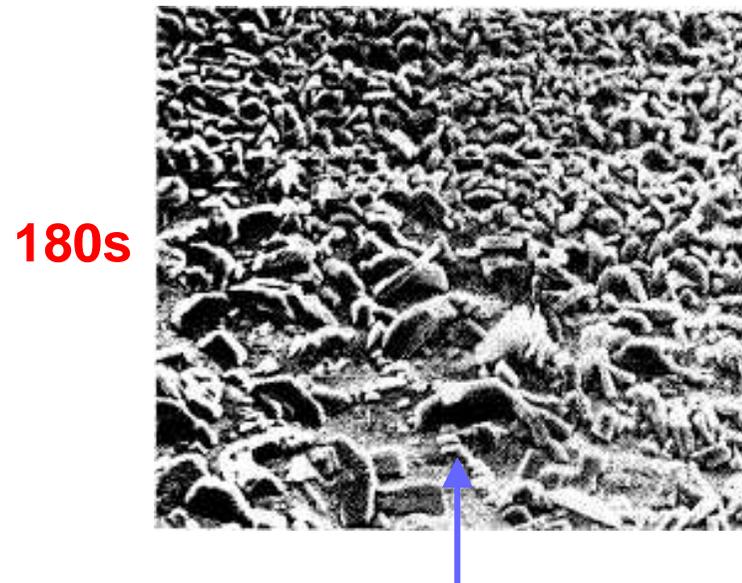
- Après quelques secondes:
 - ◆ le nombre de germes n'augmente plus
 - ◆ chaque cristal de phosphate se développe en poids.
- Quand les cristaux de phosphate se touchent et recouvrent la totalité de la surface :
 - ◆ l'attaque de l'acide phosphorique est empêchée par le film de phosphate
 - ◆ les réactions de dissolution et précipitations sont arrêtées.

- Phosphatation bi-cation (Zn, Ni)



Surface au contact des rouleaux du skin-pass

Al_2O_3

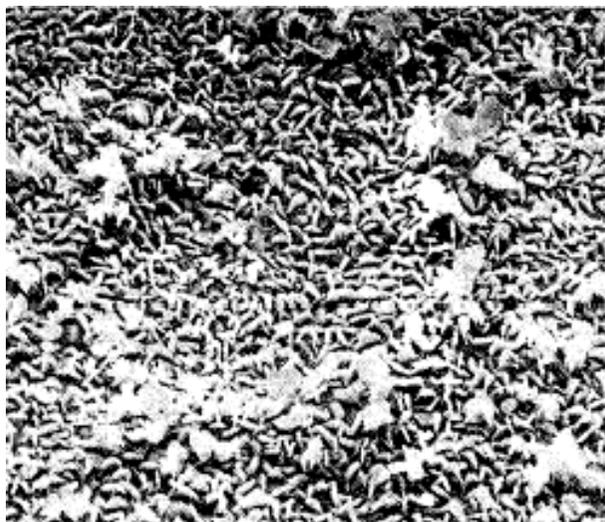


Couverture de la phosphatation faible et hétérogène

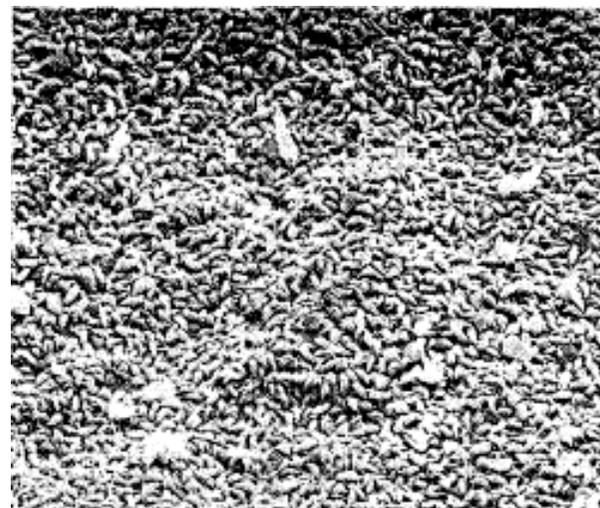
- Retard à la phosphatation
- Impact sur la dissolution, morphologie des cristaux de phosphate et le taux de couverture

- Aspect de la surface phosphatée après un pré-traitement alcalin

5s



180s



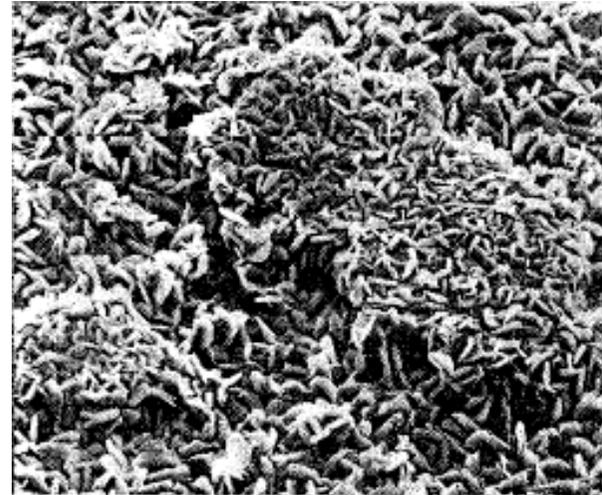
Phosphatation dense et homogène

- Phosphatation bi-cation (Zn, Ni)

5s



180s



- Pas de problème associé à la présence d'alumine en surface.
- Couverture de surface dense et homogène.
- La phosphatation suit la rugosité de surface du revêtement électrozingué.

Influence du bain de phosphatation sur la phosphatabilité de l'acier galvanisé à chaud

- Bi cation Zn-Ni

5s

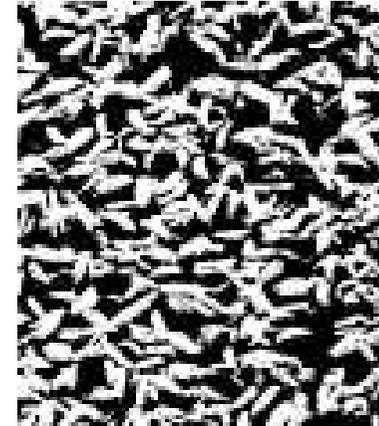


180s

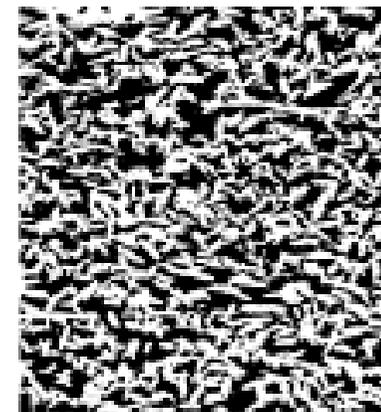


- Tri-cations Zn-Ni-Mn + fluorures

5s



180s



- Présentation générale des différentes surfaces galvanisées et de leur réactivité aux traitements de passivation.
- Montrer que l'utilisation d'une technique de surface telle que le SAM-FEG permet de mettre en évidence la présence éventuelle d'oxydes superficiels peu solubles, de contaminants, l'aspect d'une couche de conversion, etc qui conditionnent les écarts de comportement parfois observables entre divers produits.