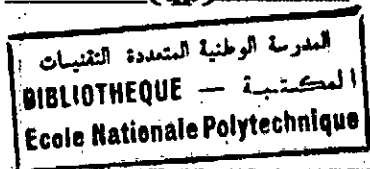


6/94

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT METALLURGIE

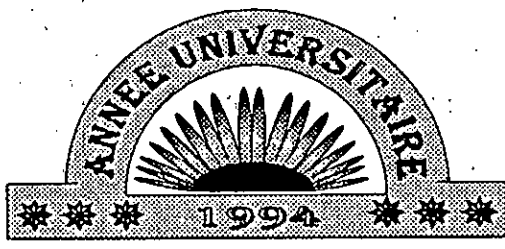


PROJET DE FIN D'ETUDE
Pour l'obtention Du Diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN METALLURGIE

THEME

Amélioration des Performances
d'Anti-corrosion
&
de Lubrification des Tubes Phosphatés

Proposé par : ANABIB (P.T.S)
Etudié par : Mr. MEDELICI DJEZZAR Réda
Dirigé par : Mme KECHOUD



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT METALLURGIE

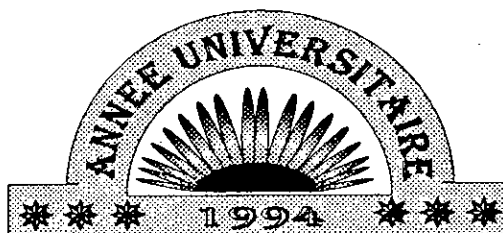
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE
Pour l'Obtention Du Diplôme
D'INGENIEUR D'ETAT EN METALLURGIE

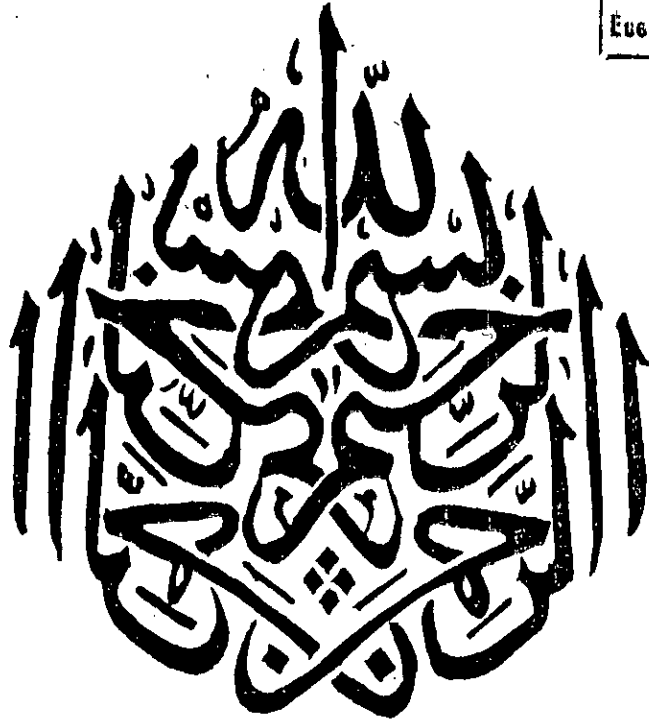
THEME

Amélioration des Performances
d'Anti-corrosion
&
de Lubrification des Tubes Phosphatés

Proposé par : ANABIB (P.T.S)
Etudié par : Mr. MEDELCI DJEZZAR Réda
Dirigé par : Mme KECHOUD



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique



وَمَا أُوتِيَ سِوَاكَ مِنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أهداء

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

أحد الوالد الكريم

أحد الأم الصنوي

أحد أفوتجي

أحد رفقاء الدرب

أحد الأمة

أهدي هذا العمل المتواضع

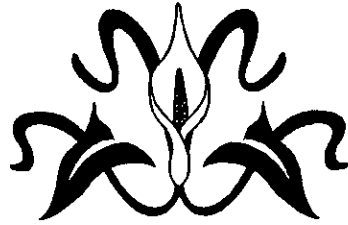


REMERCIEMENTS

Je remercie énormément Mme KECHOUD pour son encadrement que j'ai jugé parfait, ainsi que Mr H. BOUBEKEUR et ses collègues de l'H.C.R; citant parmi eux, Mr O. MANSSRI et Mr D. OUADJAOUT pour leur aide, ainsi que notre ami aimable H. BENHLIMA .

Je remercie aussi Mr M. BOUTCHEBAK, Melle LARAS, MM. KIDOUCHE, BOUISRI, Melles MAHALAINE, LAMARI, BESSA, et tout le personnel de l'unité d'ANABIB (P.T.S) qui m'ont aidé de près ou de loin .

N'oublions pas les enseignants et les techniciens du département de Métallurgie et de l'Ecole Nationale Polytechnique .



SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Phosphatation.....	3
I.1. Historique.....	3
I.2. La phosphatation amorphe et cristalline.....	4
I.2.1. Phosphatation amorphe.....	4
I.2.2. Phosphatation cristalline.....	4
I.3. Les bains	5
I.3.1- Constituants principaux du bain	6
I.3.2. Fonctionnement des bains	8
I.3.3. Paramètre de contrôle des bains de phosphatation	10
I.4. Mécanisme de la phosphatation.....	12
I.4.1. Processus.....	12
I.4.2. La cinétique de la phosphatation	13
I.4.3. Resultat de la phosphatation.....	14
II. Phosphatation comme aide a la deformation a froid par etirage (DAF - ETIRAGE).....	16
II.1. Généralités	16
II.2. Justification d'emploi de phosphate de zinc	17
II.3. Gamme de travail	18
CHAPITRE II: PARTIE MANIPULATION	
I. Situation du problème et perspectives pour améliorer la phosphatation.....	20
I.1. Etude et analyse du problème.....	20
I.2. Interpretation.....	22
II. Le bain de phosphatation et les parametres de contrôle physico-chimique du bain et du produit.....	24
II.1. Gamme de travail de l'unité à ANABIB	24
II.2. Bain de phosphatation	24
II.2.1. Préparation du bain.....	24
II.2.2. Température du bain.....	24
II.2.3. Contrôle du bain.....	25
II.2.3.1. Contrôle des acidités.....	25
II.2.3.2. Accélérateurs.....	25

II.2.3.3. Ferreux.....	25
II.2.3.4. Enrichissement du bain	29
III. Methode d'inspection du produit (SELECTION).....	29
IV. Paramètres de courtrole physico-chimique du produit.....	29
IV.1. Contrôle de l'épaisseur du couche.....	29
IV.2. Le contrôle de la dimension des cristaux.....	30
IV.3. Controle de fissuration intercrystalline de la couche	30
IV.4. Essais et caractérisation	31
IV.4.1. Essai de corrosion.....	31
IV.4.2. Essai de tribologie.....	31
IV.5. Morphologie et taille des cristaux (caractérisation au MEB).....	32

CHAPITRE III: RESULTATS ET INTERPRETATIONS

I. Influence du temps de décapage et du temps de phosphatation.....	34
I.1. Mode opératoire.....	34
I.2. Résultats des essais de contrôle et sélection	34
I.3. Résultats des essais de caractérisation:.....	35
I-3.1-Tenue à la corosion	35
I.3.2. Essai de dureté.....	36
I.3.3. Essai de fissuration intercrystalline.....	36
I.3.4. Morphologie et taille des grains	37
I.4. Influence du temps de phosphatation.....	41
I.5. Conclusion.....	41
II. Influence du taux de fer dans le bain sur le produit de phosphatation.....	44
II.1. Mode opératoire.....	44
II.2. Résultats :	45
II.3. Résultats des essais de caractérisation.....	45
II.3.1. Essai de corrosion	45
II.3.2. Essais sur les fissurations intercrystallines (surfaces non revêtues).....	46
II.3.3. Essai de dureté	46
II.3.4. Caractérisation au MEB - Morphologie et taille des grains.....	46
II.3.5: Essai de tribologie.....	49
II.4. Considération importante.....	50
II.5. Conclusion et recommandation.....	50
CONCLUSION	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIES	58

INTRODUCTION

L'étirage à froid des tubes réalisés actuellement dans l'unité ANABIB présente certains problèmes qui affectent par la suite la qualité de ces tubes :

- Les grandes frictions produites au cours de l'étirage .
- La mauvaise résistance à la corrosion .

Aussi, dans le cadre de ce travail, nous nous proposons d'améliorer au mieux les produits de phosphatation en vue d'une meilleure tenue à la corrosion et d'un étirage dans les meilleures conditions .

Pour cela, nous avons d'abord pensé à mieux situer le problème afin de dégager les facteurs de manipulation et de les optimiser afin de conférer à la couche phosphatée les qualités requises .

Notre présent rapport sera composé de 3 grandes parties :

- **Partie (A) :** Où se résumera l'essentiel de la bibliographie étudiant le procédé de la phosphatation en tout point de vue ainsi que son utilisation dans la déformation à froid (DAF-étirage) .
- **Partie (B) :** Où nous rapporterons nos propres manipulations dans la phosphatation et les caractérisations des produits phosphatés .
- **Partie (C) :** Qui sera consacré aux résultats et aux interprétations que nous avons essayé d'émettre afin d'expliquer au mieux les phénomènes observés .

Enfin pour conclure ce travail, nous dégagerons l'essentiel de nos résultats qui nous semble le plus probant dans la production d'une couche phosphatée optimale pour un bon étirage et une bonne résistance à la corrosion .

CHAPITRE I



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Phosphatation

I.1. Historique

Le 10 avril 1905 un chimiste Britannique TW COSLETT dépose un brevet intitulé "Improvements relating to treatment of iron or steel for preventing oxidation or rusting", invention reposant sur l'effet passivant de l'acide phosphorique vis à vis de surfaces de fer ou d'acier [1].

A la suite de cette invention importante et par besoins industriels, des dizaines d'articles sont publiés par divers chercheurs concernant la phosphatation tout en introduisant de nouveaux procédés tels que :

- Procédé Parkérisation qui est une phosphatation profonde en Mn .
- Procédé bondérisation qui est une phosphatation légère en Zn .

Par idée d'améliorer les propriétés d'antifriction un nouveau procédé est apparu au U.S.A. en 1940 appelé la parcolubrite et est exploité par la suite par PARKER RUST PROOF [2].

En 1945 on a pu utiliser des accélérateurs (tels que NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , NO_3^- etc.) et des catalyseurs ou affineurs des cristaux tels que F^- , N^{2+} , [2] dans le but d'une amélioration de la qualité et la quantité de la production dans un moindre temps .

Vers 1950 est apparu un autre type de phosphatation utilisant des phosphates alcalins au lieu des phosphates de métaux lourds Zn, Mn, Fe [3].

La phosphatation est un procédé de conversion chimique et non pas un dépôt ou un procédé de déposition. On définit ici le mot conversion chimique par un changement profond de la surface métallique avec l'idée d'une participation du matériau à convertir dans l'acte de conversion [4].

On distingue deux sortes de phosphatation [2]:

- La phosphatation cristalline à base de Zn .
- La phosphatation amorphe à base de Fe .

Le sujet de notre mémoire repose sur la technique de bondérisation qui a pour but :

- La phosphatation rapide de l'acier .
- L'amélioration des propriétés de frottement des tubes en acier en présence d'un lubrifiant .
- La protection contre la corrosion .

I.2. La phosphatation amorphe et cristalline

I.2.1. Phosphatation amorphe

a/ Généralités

Apparue en 1950 sous le nom phosphatation passivation puis phosphatation dégraissage et récemment phosphatation en fer amorphe, ce type de phosphatation est consacré aux revêtements organiques (les peintures par exemple) vu les caractéristiques de la couche produite telles que les pores qu'elle représente et qui seront le lieu d'accrochage de la peinture [2], on peut aussi citer certains avantages:

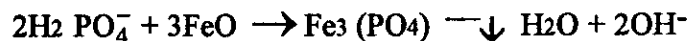
- Grande cohésion entre la couche et le substrat .
- Le prix de revient [3] .

Cette phosphatation ne conduit qu'à des couches très minces (0,3 à 1g/m²) de couleurs très changeantes passant par des tons grisâtres à bleutés-violacés .

Des couleurs vivantes sont dues essentiellement à la couche d'oxyde et de phosphate qui présentent une différence d'épaisseur [3] .

b/ Les réactions de la phosphatation amorphe

Il y'a la formation transitoire d'une couche d'oxyde de fer laquelle est ensuite transformée en phosphate selon la réaction [2].



L'apparition des ions OH⁻ sous forme NaOH explique la neutralisation progressive du milieu avec formation de HPO₄⁻ sous forme (HNO₂PO₄) [2], [3] .

On assiste ici à une perte d'acidité qu'il faut compenser à l'aide d'un correcteur à base d'acide orthophosphorique ou l'acide organique de manière à maintenir l'efficacité du bain [2] .

I.2.2. Phosphatation cristalline

a/ Généralités

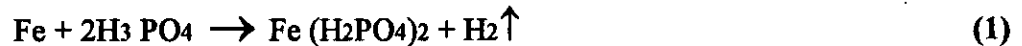
Les solutions phosphatantes sont des solutions aqueuses très diluées contenant de l'acide phosphorique H₃PO₄, un phosphate primaire M(H₂PO₄)₂ d'un métal divalent (Zn²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺) et catalyseurs (Ni, Cu, etc.) [2] .

b/ Approches théoriques des réactions de phosphatation

Le mécanisme de cette phosphatation est expliqué par l'attaque du métal par la solution corrosive puis par des précipitations de phosphates selon les réactions d'équilibre ci-après .

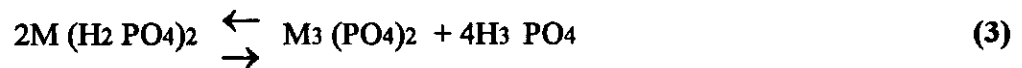
En plongeant par exemple une pièce d'acier dans un bain de phosphate, l'acide libre attaque la surface, il y ' a :

1. Dissolution du fer et formation de monophosphate de fer [2]

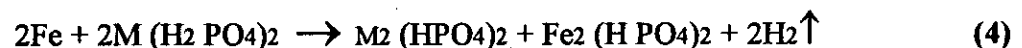


Avec libération de H₂ par la réduction à la cathode [2] .

2. La diminution de la concentration des ions hydrogène qui en résulte déclenche le déplacement vers la droite des réactions (2) et (3), [2] .



3. Il apparaît une quantité correspondante de phosphates insolubles , la perte d'acidité de la solution se manifestant en premier lieu au voisinage de la surface métallique, c'est au contact même de celle-ci que s'effectuera préférentiellement la précipitation. Le métal immergé recevra donc un dépôt de phosphates (le sel tertiaire étant le constituant majeur) [2] .
4. Les sels primaires (en solution phosphates de Zn ou de Mn) peuvent réagir aussi directement avec le métal traité selon une réaction de rétrogradation [2], [4] .



I.3. Les bains

Le bain phosphatant est une solution aqueuse diluée contenant des éléments anioniques et cationiques capables de réagir avec la surface métallique pour provoquer la formation de cristaux sur cette surface [1].

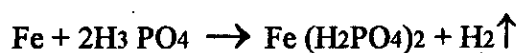
Outre les composants dits accélérateurs et les sels , les autres composants sont les cations Fe²⁺ + Zn²⁺ + [1] appelés éléments nobles du bain; alors d'autres cations Cu²⁺, Ni²⁺ etc. .

I.3.1- Constituants principaux du bain

Parmi les constituants essentiels d'un bain de phosphatation on cite: l'acide phosphorique, les sels, les accélérateurs .

1. Acide phosphorique : Dont les caractéristiques se résument dans:

- Son attaque agressive du métal suivant:



- Il peut donner des complexes vu sa facilité de se combiner avec les éléments de transition qui sont dans le bain, le fer notamment [3].
- Sa régénération suivant la figure n° 1

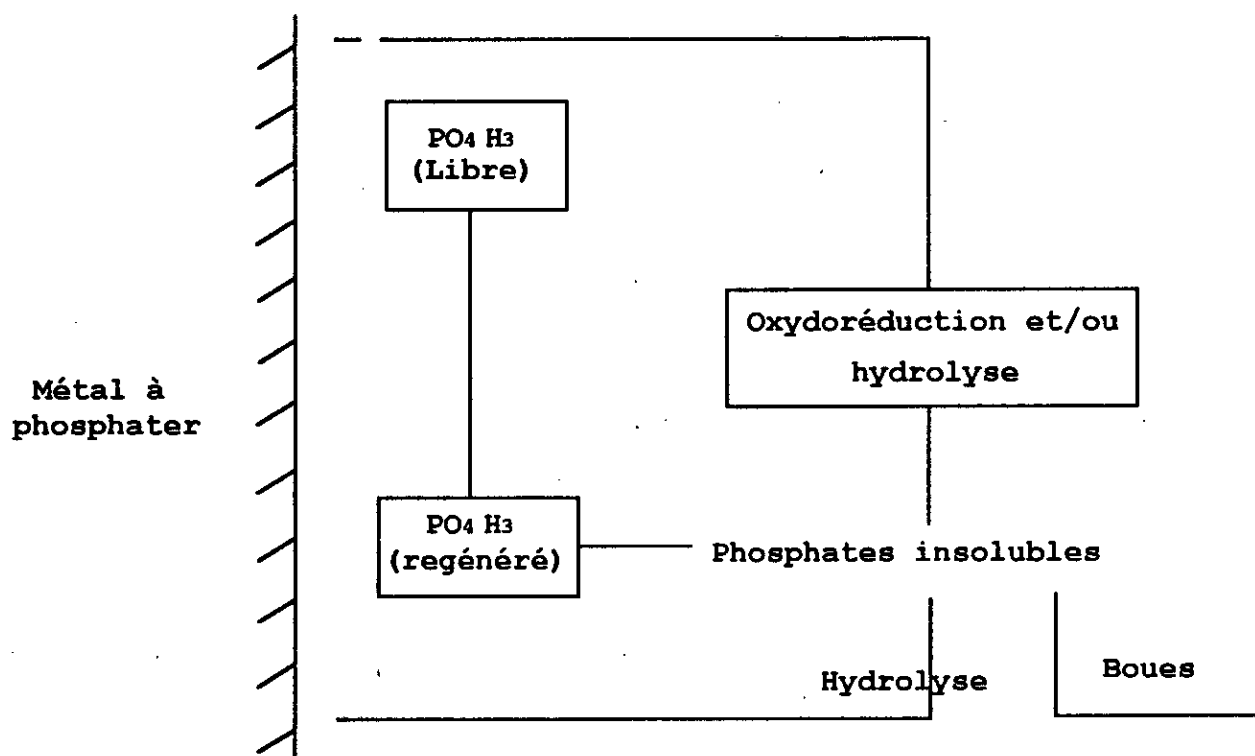
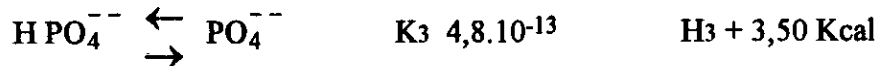
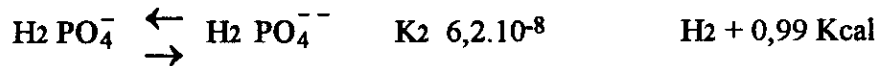
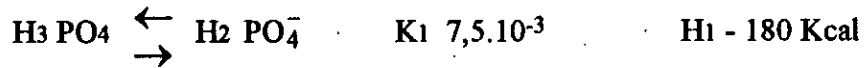


Fig. 1- Régénération systématiques de $\text{PO}_4 \text{H}_3$ dans les solutions phosphatantes [3]

L'acide phosphorique H_3PO_4 étant un triacide [3]

La première acidité est celle d'un acide fort, la deuxième est celle d'un acide faible et la troisième est celle d'acide très faible, dont les constantes d'équilibre et les enthalpies sont données

par [3], [4].

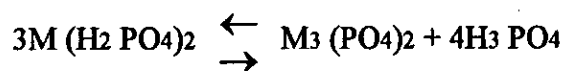
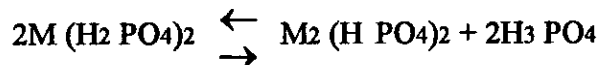


2. *Les sels*: On peut citer aussi les sels comme constituants du bain .

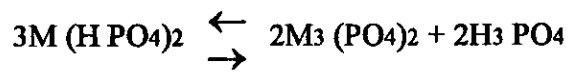
Aux trois fonctions acides correspondent trois séries de sels suivant le nombre d'atome d'H₂ auxquels sont substitués les atomes d'un métal bivalent désigné par M (Mn , Zn ,) [2], [4].

- Sel primaire M (H₂PO₄)₂ soluble
- Sel secondaire M₂ (HPO₄)₂ très peu soluble .
- Sel tertiaire M₃ (PO₄)₂ insoluble .

Si l'on dissout dans l'eau chaude de phosphate mono (constituant essentiel des bains de phosphatation) celui-ci subit une rétrogradation suivant les deux réactions équilibrées: [2].



On peut recevoir une autre réaction d'équilibre [4]:

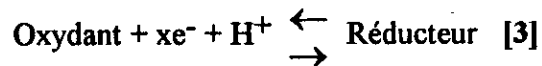


3. Les accélérateurs

Par accélérateur il faut entendre aujourd'hui une association d'éléments minéraux et/ou organique qui ont pour rôle de contrôler un certain nombre de réactions aux interfaces métal/bain par effet oxydoréduction, action de vitesse de décapage de la surface par oxydation, réaction sur des ions polyvalents en particulier sur le couple Fe²⁺ / Fe³⁺ dans le cas de la phosphatation des

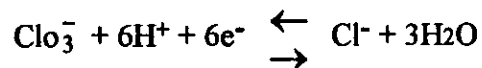
métaux ferreux [1].

Agissant en milieu acide, ces accélérateurs obéissent à la réaction oxydoréduction .

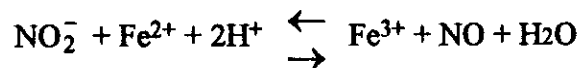
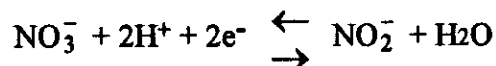


On cite deux grandes catégories:

- Les chlorates ClO_3^- , introduits dans la solution sous forme de chlorate de sodium NaClO_3 et on a pour réaction principale .



- Les nitrates et nitrites $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, l'élément nitrite NO_2^- est présent dans la solution parcequ'il a été introduit en général sous forme de sel à partir des nitrates. Alors on a pour réactions:



On peut attribuer deux fonctions à ce type d'oxydant:

1. Si on considère le point de vue vitesse de dépôt des phosphates, l'oxydant sera qualifiée d'accélérateur .
2. Si on considère le point de vue dégagement gazeux à la cathode où la réaction est stoppée ou freinée alors l'oxydant sera qualifié d'inhibiteur [3].

1.3.2. Fonctionnement des bains

Pour contrôler les résultats de la phosphatation afin d'obtenir une couche phosphatée satisfaisante, il est mieux de notre part d'étudier de près le fonctionnement du bain c'est à dire comprendre les phénomènes élémentaires .

On distingue 3 régions dans le bain de phosphatation en présence du produit à phosphater (par exemple l'acier) (figure N° 2) [5].

- L'interface métal/solution
- La zone diffuse

- Région éloignée de l'interface métal/solution

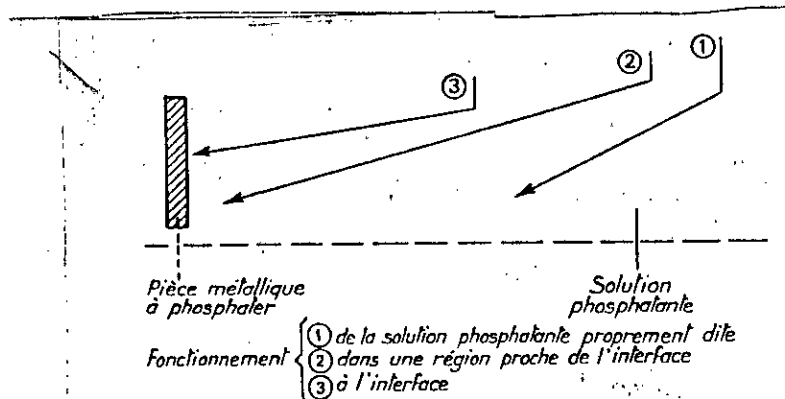


Fig.2- Fonctionnement [3]

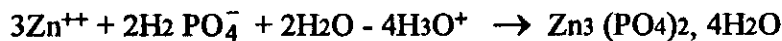
a/ Fonctionnement à l'interface

La solution aqueuse phosphatante contient certaines espèces ioniques qui vont participer à l'édifice cristallin par précipitation sur les zones cathodiques et anodiques de la surface métallique (comme nous allons voir plus loin).

Ces cristaux se forment par effet de sursaturation de la solution à l'interface [1].

On peut évoquer les réactions suivantes:

Produit d'hopeite:

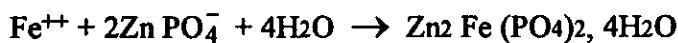
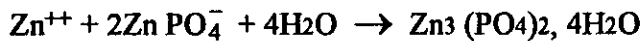


Produit de phosphophyllite

(- 4H₃O⁺) symbolise la perte d'acidité du bain à l'interface par attaque du métal [1].

Certains spécialistes ont formulé l'hypothèse selon la quelle les réactions mettraient en jeu l'anion ZnPO₄⁻ [1]

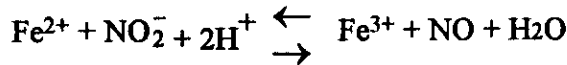
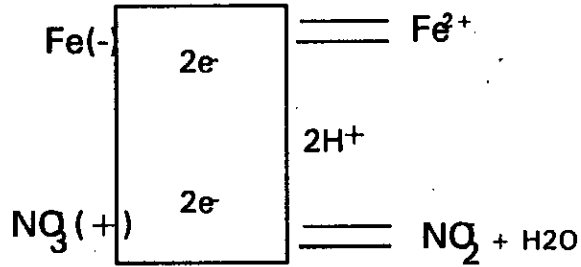
(Anion de CUPR et PELIKAN) [5].



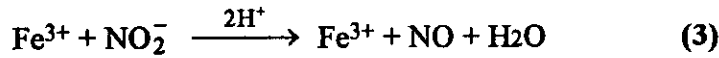
Lors de la réaction électrochimique, l'élimination des ions H⁺ permet d'accélérer la réaction de phosphatation au moyen d'ions oxydants [1], [5].

Le schéma suivant explique les réactions d'oxydoréduction de l'attaque du métal dues à la

présence des accélérateurs .



Le fer ferreux s'oxyde sous forme de fer ferrique et précipite sous forme de boues .

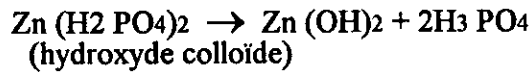
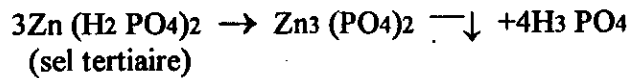


b/ Fonctionnement de la solution

La solution est régit par le phénomène d'hydrolyse [3] .

(Voir annexe hydrolyse) ;

on peut évoquer les réactions d'équilibre suivantes:



Les facteurs influençant sur l'équilibre de la solution sont:

- La température
- Durée de chauffage
- Vitesse de montée de chauffage

Dans ce cas là le mode de chauffage doit être bien conçu pour éviter toute destruction prématurée de la composition [3] .

1.3.3. Paramètre de contrôle des bains de phosphatation

La qualité d'une bonne couche formée sur le métal est assurée si on arrive à maîtriser le contrôle des paramètres suivants :

a/ Acidités

Acidité libre (Acl): Elle est liée à la concentration en acide phosphorique H_3PO_4 et qui est responsable de l'effet d'attaque du métal et de la bonne stabilité du bain à la limite de l'état métastable à l'interface [1].

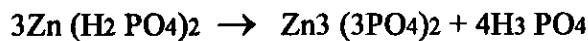
Acidité totale: Elle est liée à la concentration totale en produits acides (H_3PO_4 libre et combiné) [2]. La valeur de cette acidité renseigne sur l'état général du bain c'est à dire sur les concentrations totales en:

- Acide phosphorique libre
- En phosphate métallique soluble dans l'eau [1].

Rapport d'acidité $\frac{AcT}{Acl}$ "r": Le rapport "r" est un facteur important pour l'étude du fonctionnement du bain phosphatant; "r" est donnée par AcT/Acl [3]. L'importance de la valeur de "r" est constatée d'après la constante d'équilibre [3].

$$K = \frac{[Zn_3 (PO_4)_2] [H_3 PO_4]^4}{[Zn (H_2 PO_4)_2]^3}$$

De la réaction suivante: — — — — —



Alors la quantité de phosphate insoluble déposée est donnée par:

$$Q = \text{phosphate déposée} \quad K \frac{[Zn (3H_2 PO_4)_2]^3}{[(H_3 PO_4)]^4} \quad [3]$$

La perte du métal est liée à Acl et la formation du matelas cristallin à la AcT; alors un rapport "r" optimum s'impose .

En effet comme le montre la fig.3 si "r" est trop faible on a une attaque exessive du métal et des cristaux epais du phosphates .

Par contre si r est trop élevé , on a une attaque négligeable du métal et des cristaux de phosphates quasi-inexistants .

Dans les deux cas on a un produit pauvre c'est à dire une mauvaise couche .

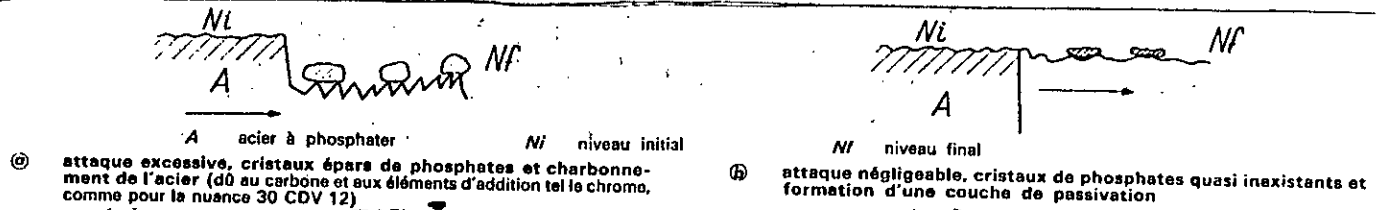


Fig.3- Anomalies éventuelles en phosphatation cristalline [2]

b/ Les accélérateurs:

Vu leur rôle important dans le bain phosphatant c'est à dire leur influence sur le cinétique du processus, la concentration des accélérateurs est contrôlée .

Les méthodes de controle sont variées; titrimétrie classique, mesure de potentiel redox, ampérométrie, etc[1] .

c/ Cations :

Il est important de contrôler les cations solubilisés dans le bain phosphatant par exemple:

Fe^{2+} , Zn^{2+} , N^{2+} , Cu^{2+} , etc... [1].

I.4. Mécanisme de la phosphatation

I.4.1. Processus

Guy Lorin dans son ouvrage "Phosphatation des métaux" distingue trois phénomènes fondamentaux interdépendants:

- L'attaque du métal par H_3PO_4
- Les réactions d'oxydoréduction
- Formation et la croissance des cristaux de phosphates [3] .

Tout métal en contact d'une solution aqueuse acide se comporte superficiellement (fig.4) comme un ensemble électrochimique composé de micro-piles en court circuit constituée des zones anodiques où s'effectue la dissolution du métal et de zones micri-cathodiques où apparait le dégagement gazeux [2], [3] .



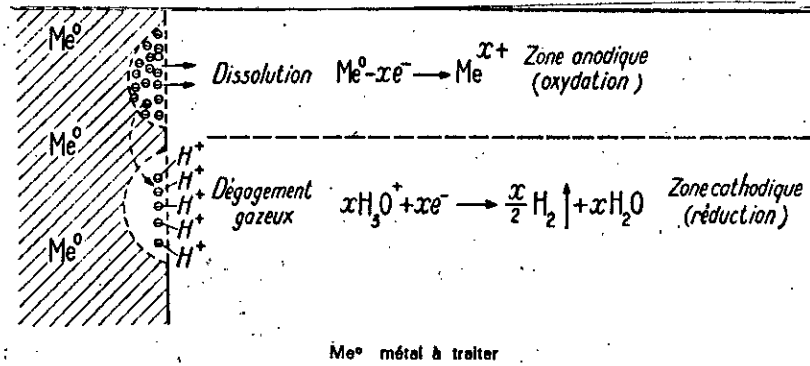
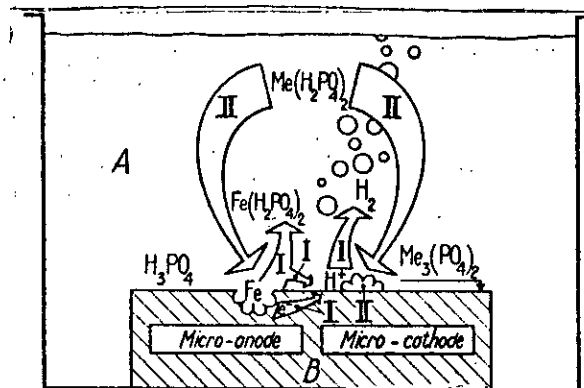


Fig.4- Phénomènes électrochimiques se produisant de la phosphatation[3] .

La perte d'acidité entraîne une sursaturation de la solution à l'interface dont on aura un équilibre plus au moins métastable alors l'équilibre se déplace vers le sens d'apparition des germes cristallins de phosphates de Zinc (Figure N°5) [1], [2] .



A. Bain de phosphatation

B. Surface du métal (acier ou fonte)

Fig.5- Principales étapes de la phosphatation cristalline [3] .

I.4.2. La cinétique de la phosphatation

Par un souci d'une amélioration de la production on s'est intéressé alors à l'étude de la cinétique de la phosphatation c'est à dire la vitesse de leur croissance. [5] On a pu alors lier la cinétique à trois paramètres essentiels influant sur la vitesse de germination et de croissance:

1. Etat de surface du métal conditionnant sa réactivité .
2. Importance de l'agitation de la solution phosphatante .
3. Influence d'un courant anodique imposée au métal à phosphater [3],[5].

1.4.3. Resultat de la phosphatation

a/ Apparition des germes cristallins sur la surface métallique

On a expliqué le phénomène du dépôt par conversion des sels insolubles et les oxydes de fer suivant deux théories [3], [5].

- **Phosphatation aux places anodiques**

Les phosphates précipitent aux plages anodiques si on dépasse localement la valeur du point de solubilité $[M^{2+}]^3 [PO_4]^{2-}$, M^{2+} étant soit le cation constituant de la solution, soit celui qui naît de la dissolution anodique du métal à phosphater.

- **Phosphatation cathodique**

Elle est liée à la perte d'acidité déclenchant les phénomène d'hydrolyse.

La couche de phosphate se forme ainsi à partir d'un certain nombre de germes naissant aux points (anodiques ou cathodiques) préférentielles (Fig 6-7) [4].

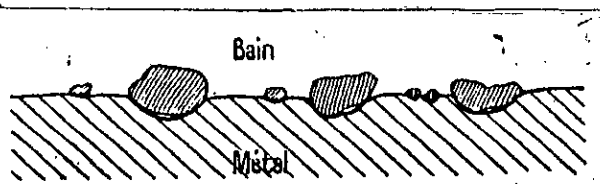


Fig. 6 — Début de l'attaque. Des cristaux se sont formés à partir des premiers points d'attaque; ils sont encastrés dans le substrat; de nouveaux germes apparaissent sur les surfaces libres.

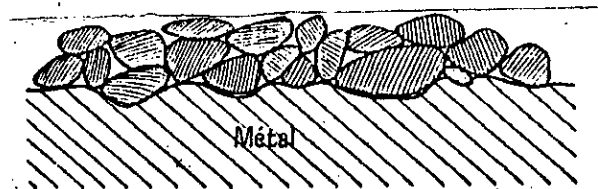
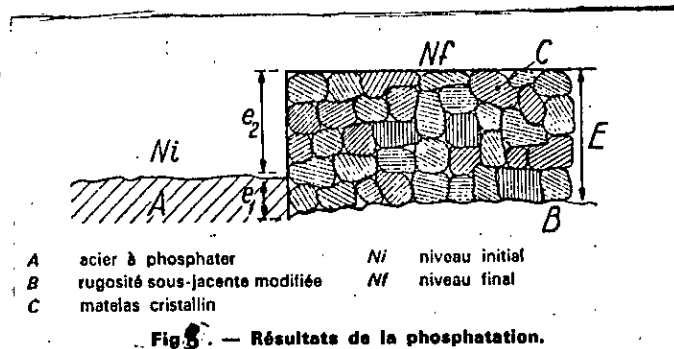


Fig. 7 — L'édification de la couche se poursuit, partiellement par en dessous, car l'attaque du métal continue à se faire à travers les porosités, en produisant le phosphate complexe, mais principalement par formation de phosphates insolubles provenant des composés chimiques contenus dans le bain.

Les germes croissent pour former la couche de phosphates qui se forme en partie au détriment du substrat (Fig. 8) [2].



Aussi notant qu'une surface réelle grande par rapport à la surface apparante présente un nombre de points d'attaque plus important qu'une surface plus petite. D'autres part les anfractuosités au moins aigues seront le siège d'attaque préférentielle à cause du phénomène d'aération différentielle. La fig.9 illustre l'attaque préférentielle [4] .

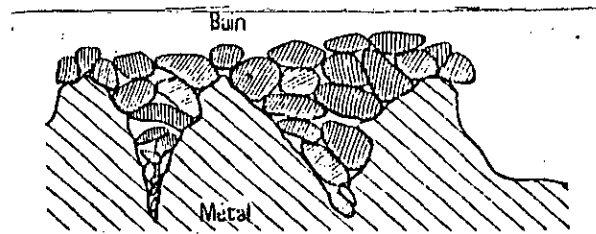


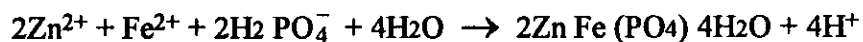
Fig. 9- Accrochage d'une couche de phosphates sur une microgéométrie perturbée est meilleur que sur une surface lisse [4] .

b/ Aspect micrographique de la couche

Par la mise en oeuvre de moyens puissants d'investigation, on a pu avoir des connaissances assez justes de la composition et la structure des couches phosphatées .

Plusieurs composés phosphatés ont été cités dans la bibliographie, on va se limiter aux principaux et les plus essentiels .

Phosphophyllites: Phosphate mixte de Zinc et de Fer issu de la réaction suivante [1], [3] .



Dont la morphologie est représenté sur la fig. 10 .

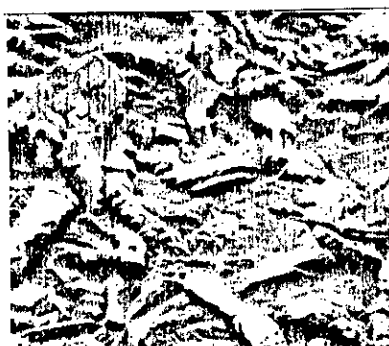


Fig. 10- Revêtement aux phosphates de zinc & fer (grossissement 200) [3]

Hopeite: C'est le phosphate de Zinc .



Voir la morphologie sur la fig. 11 .

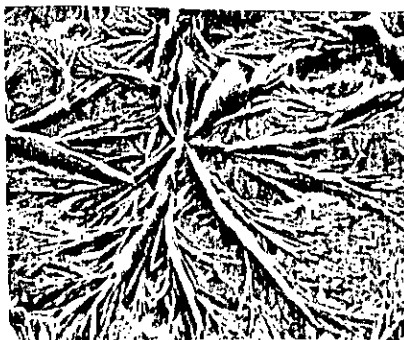
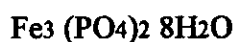


Fig. 11 - Revêtement au phosphate de Zinc obtenu par immersion [3]

Vivianite: C'est le phosphate ferreux hydraté [1], [3] .



Généralement la couche de phosphate formé est sous forme de deux couches; la 1^{ère} c'est la couche de passivation qui est un film d'oxyde ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$, H_2O) où bien Fe_3O_4 [3], [5] .

La deuxième couche est la couche de phosphate qui présente le plus souvent, dans le cas de la phosphatation au Zn, des phases d'hopeite et de phosphophyllite [3], [5] .

II. Phosphatation comme aide a la déformation a froid par étirage (DAF - ETIRAGE)

II.I/ Généralités

La force utilisée dans l'opération Daf-étirage engendre de grandes frictions entre la surface de l'acier à déformer et l'outil d'où la nécessité de phosphater la surface de l'acier .

La couche de phosphate formée puis lubrifiée a des caractéristiques lubrifiantes meilleures [7] .

- Elle réduit les frictions et par suite le grippage et augmente la vitesse d'étirage
- Réduit la consommation de l'énergie .
- Augmente la durée de vie de l'outil ainsi que celle de la pièce à déformer .

La réduction de la pièce à étirer est si grande qu'on peut aller jusqu'à 50% par passe .

Ainsi on peut noter d'autres avantages telsque la réduction de nombre de passes et le

nombre de recuit ce qui est économiquement rentable [7] .

Après phosphatation la surface de l'acier a une structure non-cristalline qui permet une distribution et une retention d'un film uniforme du lubrifiant sur la surface extérieure du tube [7].

Ceci donne un bon système lubrifiant (figure 12) qui est composé de :

- La couche de phosphate .
- De stéarate de zinc .
- Savon de sodium .

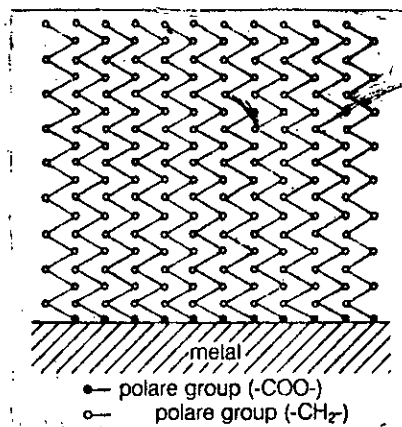


Fig. 12- Représentation schématique de l'absorption orienté du savon pour métal sur les surfaces solides [8]

II.2. Justification d'emploi de phosphate de zinc

Le phosphate de zinc de poids de couche légère en moyenne (4,3 - 6,5g/m²) est appliqué pour la déformation DAF- étirage et aux opérations de formage [7] .

Les raisons pour lesquelles on a utilisé le phosphate de zinc dans la DAF-étirage sont les suivantes [2]:

- Nécessité d'un poids de couche plus faible possible par rapport à d'autre phosphatation ; donc prix de revient moins élevé.
- Facilité de la DAF-étirage avec la phosphatation au zinc .

Le tableau (1) donne une comparaison entre phosphatation au Zn et Mn .

Tableau 1: Influence du type de phosphatation sur la facilité de déformation à froid [2]

LUBRIFIANT	TYPE DE PHOSPHATATION	COEFFICIENT DE PROTECTION
Huile d'Anthracene	Zinc	0,060
	Manganese	0,070
Huile Extr π me pression molydal EMB 400	Zinc	0,040
	Manganese	0,055
Graphite DAG delta 31 acheson	Zinc	0,035
	Manganese	0,060
LUBRIFIANT NON REACTIF VIS A VIS DE LA PHOSPHATATION		

II.3. Gamme de travail

Il faut entendre par là l'ensemble des opérations que doivent subir les pièces (pour notre cas les tubes ébauches soudés) pour être aptes au recouvrement par le lubrifiant .

La gamme de travail comporte les étapes suivantes:

- Dégraissage
- Rinçage à froid et/ou à l'eau tiède
- Décapage
- Rinçage à froid et/ou à l'eau tiède
- Phosphatation au Zn
- Rinçage à froid
- Rinçage neutralisant
- Lubrification au savon
- L'égouttage
- Séchage

CHAPITRE II

—*—*—

PARTIE MANIPULATION

I. Situation du problème et perspectives pour améliorer la phosphatation
I.1. Etude et analyse du problème

Après qu'on ait contacté l'ingénieur du bureau de contrôle de qualité, on a pu tirer quelques informations concernant la qualité des tubes fabriqués dans l'entreprise ANABIB, sans aucune aide étrangère .

1. D'abord on a constaté après phosphatation et lubrification qu'une mauvaise adhésion du lubrifiant emmène un étirage forcé provoquant :

- Un son aigu et fort
- Echauffement important

2. Une formation de la couche d'oxyde .

3. Couleur des tubes brûnate foncée .

Pour annoncer notre analyse plus profonde on a utilisé le MEB .

Avant de passer à l'analyse microscopique on doit citer les différents échantillons prélevés:

ITL: Tube Italien

ALG: Tube Algérien dont l'exécution est en présence des Yougoslaves .

ALR: Tube Algérien : exécution 100 % Algérienne

On note qu'au niveau des photos prises au MEB on trouve désignation tels que ITL (ext) ou ITL (Int) d'où *ext*: c'est extérieur *Int*: c'est intérieur .

On a pû alors tirer quelques observations à l'échelle microscopique à partir des photos prises au MEB (figure 14-15-16):

- Présence des pôres dans les tubes ALR plus que les tubes ALG et ITL.
- Déformation par étirage de la couche de phosphate de ITL est différente de celle ALG .

On constate aussi un arrachement de matière au niveau de ALG .

- Mince conversion sur la surface des tubes ALR par rapport aux tubes ALG et ITL .

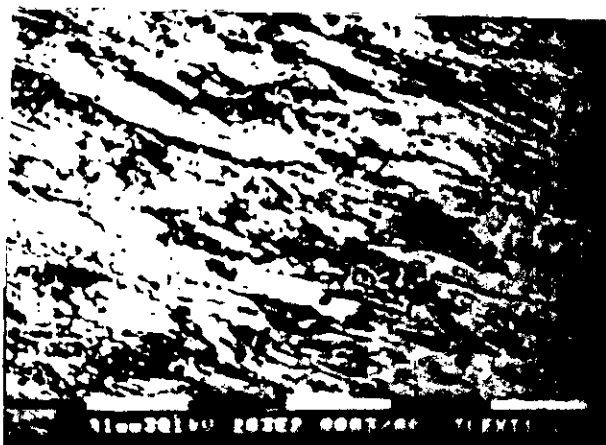


Fig. 13- Caractérisation au MEB de l'échantillon ITL ext1 (2,03 102)



Fig. 14- Caractérisation au MEB de l'échantillon ALG ext1 (2,03 102)



Fig. 15- Caractérisation au MEB de l'échantillon ALR ext1 (2,03 102)

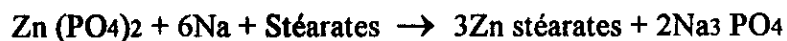
L'analyse spectrale (tableau 2) nous donne la composition des différents tubes déjà cités que nous avons classée dans la nuance XC 10 .

Dans le tableau 3 nous résumons les principales observations et caractéristiques des différents tubes.

I.2. Interpretation

A partir de ces résultats on peut attribuer la formation des grains et leur existence à la cinétique de phosphatation c'est à dire la vitesse de germination et la vitesse de croissance des grains .

Pour l'arrachement de matière celui-là est dû aux grandes frictions entre l'outil et la couche de phosphate. Ces frictions sont dues à la non adhérence du lubrifiant qui doit réagir avec l'hopéite $Zn (PO_4)_2$ suivant la réaction [2], [3], [8] .



N'oublions pas que le savon réactif présente un milieu basique (9-10 pH) (2), et l'hopéite est moins stable dans le milieu basique , par contre la phosphophyllite est très stable ce qui ne lui permet pas de réagir avec le lubrifiant [1] .

Apartir des constatations faites au MEB et à partir de ces interprétations on a pûe mettre deux hypothèses:

1. La mauvaise conversion, couche mince et poreuse est dûe essentiellement à la cinétique de la phosphatation, cette mauvaise conversion était la cause de la corrosion au niveau des tubes phosphatés
2. Et l'arrachement de la matière qui est dû essentiellement à la non adhérence du lubrifiant à la couche de phosphate, pour cela on propose d'agir sur les paramètres suivants :
3. Le temps de décapage, ainsi que sur le temps de phosphatation pour avoir des résultats plus concluants.
4. Le taux de fer dans le bain phosphatant pour voir son influence sur le produit phosphaté et par conséquent sur la fixation du lubrifiant sur la couche .

Tableau 2: Analyse spectrale des différents échantillons

(LABORATOIRES D'ANALYSE SPECTRALES CRMA - DAR - EL - BAYDA)

a/ Echantillon ALG:

Fe	99,40	:	C	0,007	:	Mn	0,288
P	0,004	:	S	0,022	:	Si	0,010
Ni	0,061	:	Cu	0,064	:	Cr	0,041
V	0,003	:	Mo	0,001	:	W	0,011
Co	0,010	:	Ti	0,0009	:	Sn	0,007
Al	0,0232	:	Nb	0,006	:	Pb	0,02275
As	0,0049	:	B	0,0002	:	Zr	0,006

b/ Echantillon ITL:

Fe	99,58	:	C	0,009	:	Mn	0,233
P	0,003	:	S	0,020	:	Si	0,016
Ni	0,028	:	Cu	0,013	:	Cr	0,013
V	0,0026	:	Mo	0,001	:	W	0,005
Co	0,007	:	Ti	0,0007	:	Sn	0,006
Al	0,0168	:	Nb	0,006	:	Pb	0,01987
As	0,0033	:	B	0,0002	:	Zr	0,006

c/ Echantillon ALR:

Fe	99,18	:	C	0,037	:	Mn	0,504
P	0,004	:	S	< 0,01	:	Si	0,149
Ni	0,018	:	Cu	0,016	:	Cr	0,008
V	0,0025	:	Mo	< 0,001	:	W	0,011
Co	0,006	:	Ti	0,0008	:	Sn	0,005
Al	0,0233	:	Nb	0,005	:	Pb	< 0,02275
As	0,0120	:	B	0,0002	:	Zr	< 0,005

Tube	Désignation	Densité des pôres	Dimension des pôres de l'ordre (µm)	Epaisseur de l'ordre (µm)	Couleur	Observation
ITL	XC 10	Moyenne	50	6	Gris claire	Bien déformé surface lisse, moins de friction
ALG	XC 10	Moyenne	20 - 30	7	Gris claire plus sombre que ITL	Moins lisse Matière semble arrachée (vu les grandes frictions)
ALG	XC 10	Moyenne	Allant de 10 à 100µm	3 - 4	Très sombre	Couche non homogène avec aspect floconneux Pauvre conversion

Tableau 3: Tableau récapitulatif donnant les différentes caractéristiques des échantillons

II. Le bain de phosphatation et les paramètres de contrôle physico-chimique du bain et du produit

II.1. Gamme de travail de l'unité à ANABIB

Avant de parler du bain et ses paramètres de contrôle physico-chimique, on doit préciser comme on a dit antérieurement que celui-là est intégré dans une gamme de travail .

Pour notre cas la gamme de travail recommandée au niveau d'ANABIB est présentée sur le tableau 4 .

II.2. Bain de phosphatation

Nous avons jugé utile de préparer à part un bain de 100 l pour ne pas avoir à travailler dans la chaîne de l'entreprise .

II.2.1. Préparation du bain

Le bain comporte 4 résistances électriques pour le chauffage, une canne de mesure de température et un tuyau à air comprimé à 25° C comme système d'agitation (Figures 16.a - 16.b) .

Pour préparer les 100 l de solution, on a besoin de 9,5 Kg de BONDERITE 185 X A (produit prêt vendu à ANABIB par la maison PARKER) .

II.2.2. Température du bain

La température du bain bien que programmé à 100° C oscille entre 65 ° C et 81°C (donnée

par la canne de mesure de température). Ce grand écart de température est du :

- Au système d'agitation à air comprimé à 25 ° C .
- Aux pertes de chaleur dûes aux parois de la cuve non calorifugées .
- A l'encrassement des résistances électriques par précipités du bain .

Mais tant que la température n'est pas inférieure à 60° C , on peut admettre que le bain travaille dans son point optimal .

II.2.3. Contrôle du bain

Le bain doit être contrôlé régulièrement afin de garantir une bonne qualité du revêtement [1] , [2] , [5] .

II.2.3.1. Contrôle des acidités

a/ Act: Elle est liée à la concentration en $H_3 PO_4$ du bain et elle est exprimé par le volume en (ml) de soude 0,1N nécessaire pour amener le PH d'une prise de bain de 10 ml autour de la valeur de 3,8 et ceci en présence du bleu de promophénol (virage du jaune au bleu violé) .

b/ Act: On détermine cette acidité par le tirage d'une prise de solution de 10 ml par le NaOH en présence de phenophtaleine (le virage de l'incolore au rose pâle au PH= 8,2) .

II.2.3.2. Accélérateurs

Il s'agit généralement du dosage de $Na NO_2$ par le pemanganate de potassiuml 0,1 N pour un prélèvement de 50 - 100 l, en milieu sulfurique (50 % en volume de H_2SO_4) . On traduit des points de $KMnO_4$ 0,1 N versés pour les acidités .

II.2.3.3. Ferreux

Il se dose aussi par $KMnO_4$ (0,1N) en milieu sulferique (50% en volume)

Le dosage direct avec $KMnO_4$ indique la teneur en ($Fe^{2+} + No^{2-}$).

Un second dosage sera fait pour le complexe (No^{2-} , urée) , on ne dosera que Fe^{2+} est par différence on connaîtra la teneur en NO_2^- .

Tableau 4: Traitements des ébauches soudées pour fortes passes d'étirage

Phases	Opérations	Cuve	°C	Temps immersion (mn)	Solution	Quantité	Observation
01	Dégraissage	D.G	85	10	P.440 (Pacco)	700Kg 28sacs	Saupoudrer P440 dans la cuve où l'eau doit être tiède 40°C avec PPe de circuit en marche
02	R. Froid	RF3	-	-	-	-	
03	R. tiède	RT2	40 - 45	-	-	-	
04	Décapage	DC	60 - 75	10 - 25	H ₂ SO ₄ Parcolite 5	1600l - 8Kg	P.5 diluer dans l'eau avant introduction dans le bain 80<fe<90g/l H ₂ SO ₄ < 40g/l
05	R. B mort	RBM	40	-	-	-	
06	R. Froid	RF1	-	-	-	-	
07	R. tiède	RT1	40 - 45	-	-	-	
08	Phosphatation	PH1	80 - 85	8 - 10	Bonderite 185xA+AC C 134	3200Kg 80T 1.71	ACT. 45-50pts. A verser juste avant le démarrage
09	R. Froid	RF2	-	-	-	-	
10	R. neutralisant	RN	70	2	Parcolène 21	100Kg 4sacs	Verser le P21 dans l'eau de la cuve chaude 50-60°C
11	Lubrification	LU1	85 - 90	5	Bonderlube 234	800Kg 40sacs	Saupoudrer B234 ans l'eau de la cuve à 70-80°C . Remuer t chauffer 90°C
12	Egouttage	EG1	-	-	-	-	
13	Séchage	SCH	110-120	15 - 20	-	-	Cette opération est effectuée dans les cas ou ϕ tube < 30mm

N.B/ R.: Rinçage

3	Parois		
2	Canne	1	
1	Resistances	4	
N°		N ^{bre}	Observation

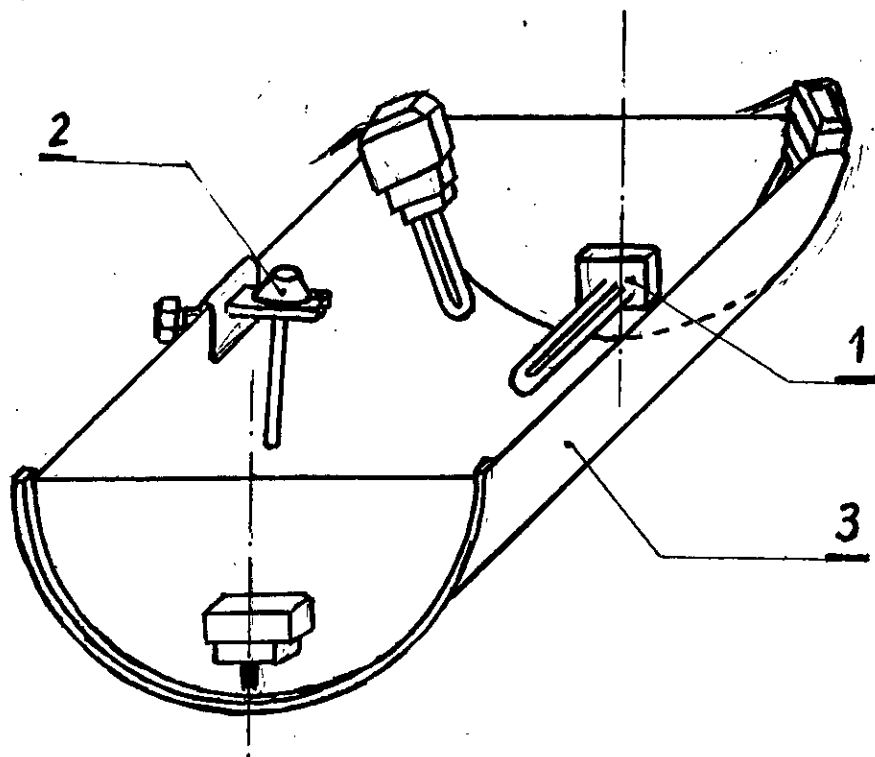


Fig 16a : Bain avec systeme de chauffage

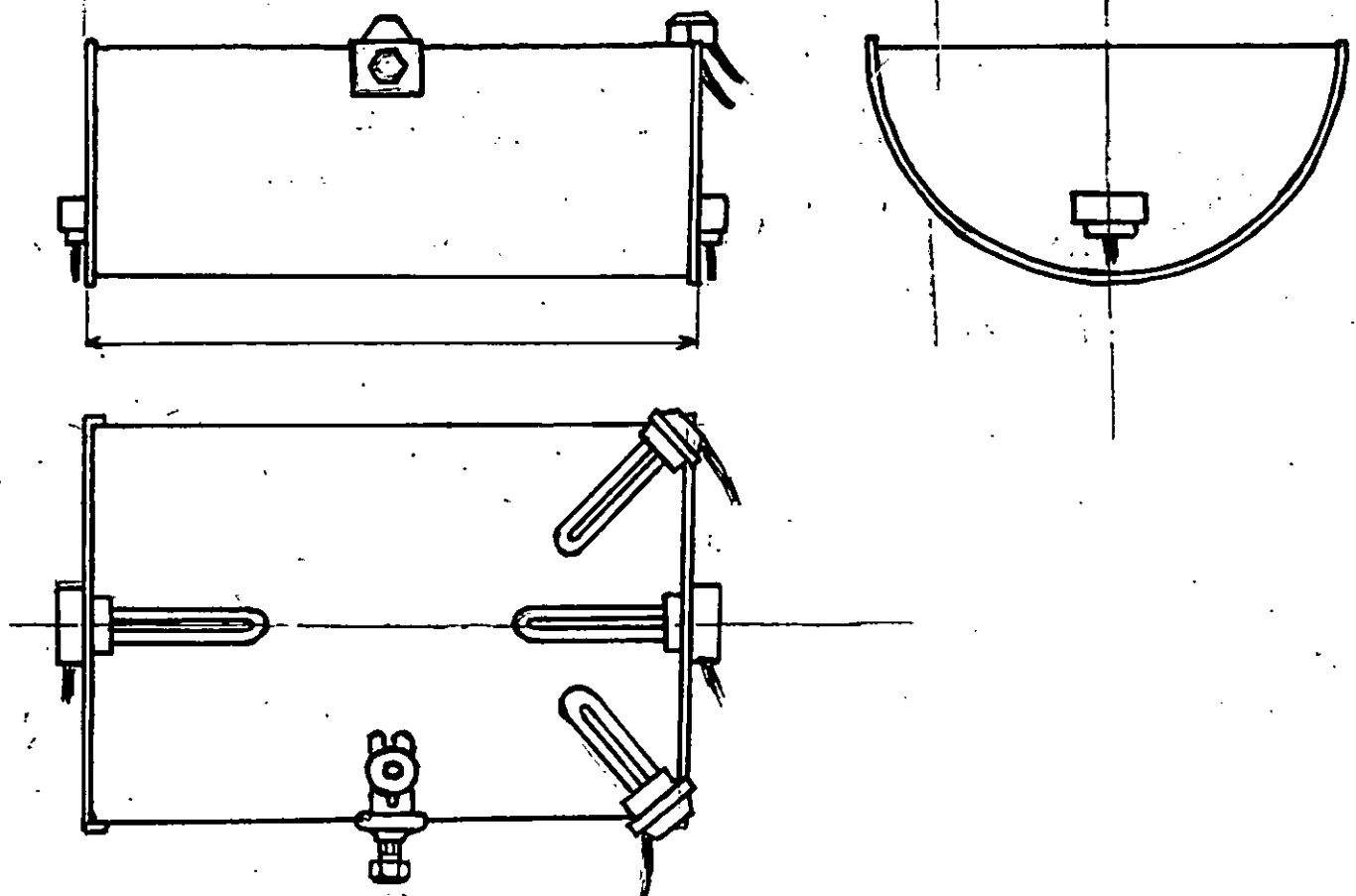


Fig 166: Differentes vues du bain

II.2.3.4. Enrichissement du bain

Pour Act, on ajoute par point consommé 200g de BONDERITE 185XE et pour 100l de solution .

En cas de pertes mécaniques, on compense par ajout de 226 g de BONDERITE 185XA par point perdu et par 100 l de solution .

III. Méthode d'inspection du produit (SELECTION)

La majorité des méthodes de contrôle de la qualité du produit de phosphate est visuelle .

Pour la phosphatation au Zn et Mn, le prélèvement doit être:

- Continu
- Bien adhérent
- Une texture uniforme et fine
- Couleur du noir au gris

Les causes du rejet du produit sont:

- Une teinte brune accentuée dénotant en général la présence de roille généralisée et donc inacceptable .
- Des tâches claires qui signalent des défauts de manipulation et en particulier des contacts avec des parties grasses sont généralement inacceptables .

Pour notre part, on va se limiter à la première cause du rejet puisqu'on est en présence d'une manipulation d'échantillons.

IV. Paramètres de contrôle physico-chimique du produit

IV.1. Contrôle de l'épaisseur du couche

Le poids de couche est la masse de l'ensemble des cristaux de phosphate par unité de surface [1] .

Le poids de couche recommandé pour la DAF-étirage est entre 3 et 12 g/m² [2] .

Les poids de couche sont mesurés par pesées après le traitement et après dissolution chimique généralement dans une solution d'acide chromique à 200 g/litre à 80°C [2] .

Vu les moyens qui nous se sont disposés , on a dû utiliser l'appareil de mesuré de

l'épaisseur de la couche (MIKROTEST) [10] .

Cette méthode est après sa mise à zéro , sur l'échantillon et déclencher le déclencheur jusqu'à l'arrêt de l'éiguille qui indique l'épaisseur de la couche .

On peut déduire le poids de la couche par calcul avec exactitude plus au moins bonne. Le calcul se fait par la multiplication de l'épaisseur à 1,5 [2] si on considère que seuls les cristaux d'hopéite sont dominants dans la couche de phosphate .

IV.2. Le contrôle de la dimension des cristaux

Dans la pratique la finesse des cristaux est recommandée si la résistance à la corrosion est demandée .

La finesse de la texture cristalline relève des dimensions unitaires des cristaux de 10 -15 μm

Par contre la rétention du film de lubrifiant demande des interstices intercristallines c'est à dire demande de grains grossiers .

Pour notre cas il est préférable d'augmenter la finesse des grains puisque le lubrifiant qui est un milieu basique maintenu entre 9-10 pH [9]; s'accroche par sa réaction avec la couche phosphatée car on est en présence d'un lubrifiant en savon réactif et non pas d'un lubrifiant en huile [3], [8] .

Pour la mesure des dimensions des cristaux et des pôles, on utilise le MEB, et on prend la moyenne de plusieurs mesures .

IV.3. Contrôle de fissuration intercristalline de la couche

Il s'agit pour évaluer la qualité du produit phosphaté de détecter les régions non revêtues du métal qui sont des sites favorables à la corrosion . Pour cela on utilise une méthode assez simple qui consiste à plaquer contre la surface phosphatée un papier filtre (40-50 cm^2) imbibé d'une solution contenant 7,5 g/l de ferrocyanure de potassium et 20 g/l de chlorure de sodium [7] et ceci pendant 5 minutes .

Les surfaces dénudées s'il y en a, vont réagir avec la solution en provoquant une coloration bleue sur le filtre et la classification du produit de qualité de la couche phosphatée est:

- Excellente: pas plus de 1 à 3 tâches fines dépassant 1mm .
- Bonne: Pas plus de 10 tâches fines .

- Satisfaisante : pas plus de 20 tâches fines, ou pas plus de 3 tâches larges .

IV.4. Essais et caractérisation

IV.4.1. Essai de corrosion

Cet essai se fait au brouillard salin suivant la norme AFNOR NFX 41-602 .

Cet essai consiste en une attaque corrosive accélérée par le brouillard salin artificiel, de composition bien définie dans des conditions de température et de pression fixées dans des limites étroites .

Les conditions à respecter lors de l'essai sont:

- Température à $T^{\circ} = 35 \pm 0,2$ (°C) .
- La pression de l'ordre 1 bar et/ou le taux d'humidité est compris entre 85 à 90% .
- Concentration de la solution saline est égale à 5% en masse .
- pH est ajusté à 7 .
- La durée de l'essai dépendra des pièces [9]. Pour notre part l'essai s'est fait à la SNVI. Généralement la durée de l'essai est de 24h, mais nous avons dû nous limiter à 4h vues les différentes contraintes qui nous ont été imposées. Mais il faudrait noter que notre étude est au départ plus à titre comparatif que quantitatif .

IV.4.2. Essai de tribologie

Pour un tel essai nous utilisons le tribomètre. Cet appareil fonctionne à une pression P supérieure à 3 bars, il est constitué d'un axe tournant sur lequel est montée la piste de frottement; au dessus de la piste, il y'a une sorte de bras pivotant, avec un procédé permettant la fixation de l'échantillon à étudier, il est pourvu d'une tige pour fixer la charge. Pendant le fonctionnement de l'appareil le bras permet de mettre l'échantillon en contact avec la piste de frottement tout en conservant l'équilibre avec un poids de compensation .

Le tribomètre est relié à un compteur électrique permettant de fixer grâce à un cardan en vitesse et le sens de la rotation de la piste ainsi que le couple de frottement ou le couple résistant total M_t .

Le compteur est lui même relié à une table traçante pour enregistrer la courbe de variation du coefficient de frottement et aussi pour vérifier la lecture faite sur le compteur .

L'axe de rotation de la piste est suspendu sur un coussinet d'air tenu ainsi à travailler avec une pression supérieure à 3 bars [10] .

Cet essai nous permet de suivre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps [11]

f: coefficient du frottement est donnée par $f = (M_t - M_i) / N a r$

D'où :

M_t : moment total

M_i : moment initial

$N a$: réaction en kgf varie suivant la charge

r : rayon de la piste 0,02 m

IV.5. Morphologie et taille des cristaux (caractérisation au MEB)

Les formes les plus courantes sous lesquelles apparaissent les cristaux de phosphates dans un revêtement sont les suivantes: (on cite les plus importante) .

- Forme aciculaire pour des cristaux se développant sous forme d'aiguilles, ou domine souvent l'hopeite .
- Forme granulaire avec texture "en pavés " dans laquelle intervient souvent la phosphaphyllite , comme constituant majeur .
- Les dimensions unitaires sont très variables mais elles dépassent rarement 40-50 μm pour les plus volumineux .

CHAPITRE III

**RESULTATS
&
INTERPRETATION**

I/ Influence du temps de décapage et du temps de phosphatation

Le décapage pourquoi? vu les deux considérations suivantes. D'abord les imperfections du recuit à blanc qu'on a remarqué au niveau des tubes à la sortie du four ANABIB, c'est à dire la couleur noire des tubes dûe plus ou moins à la présence de la calamine et la diminution des contraintes résiduelles, dûes au recuit à blanc, ce qui fait diminuer la réactivité du métal vis-à-vis de la solution phosphatante .

Alors on a jugé utile de décaper les tubes surtout pour activer les surfaces. Pour des résultats plus concluants, on a varié même le temps de phosphatation .

II. Mode opératoire

Le temps de décapage recommandé est donné dans le tableau 4 il est entre 10'et 25' pour une température variante entre 60 et 75°C. Pour chercher le temps optimal qui est le sujet de cette manipulation, on a choisit 5 groupes d'échantillons (coupé sous forme d'anneau) dont chaque groupe a son propre temps de décapage .

Dans un groupe on trouve 3 échantillons destinés à être phosphaté pour des temps différents. Un 6ème groupe est destiné à être phosphaté sans décapage préalable à titre comparatif .

Les conditions de travail seront présentées comme suit:

A T= 50 pts NO₂= 0.3

T°= 74,30°C

A L = 5 pts Fe= 0 pts

On repète l'opération 4 fois, c'est à dire on a pour chaque temps (td) de décapage et temps de phosphatation (tp), 4 échantillons .

II.2. Résultats des essais de contrôle et sélection

Les premiers résultats (tableau 5) nous ont permis déjà de dégager les meilleurs échantillons, c'est à dire présentant aux premières inspections, les caractères les plus proches de celles préconisées dans le paragraphe (méthode d'inspection) .

Tableau 5- Résultats des échantillons réussis avec leur épaisseur et duretés

Ech	Td (mn)	Td (mn)	Epaisseur (µm)	Duretés HRB
1		8		
2	0	10	*	
3		12		
4		8	09,00	
5	6	10	06,33	50,20
6		12	10,66	53,30
7		8	08,00	62,00
8	10	10	07,33	50,80
9		12	07,33	54,46
10		8	10,66	53,30
11	16	10	11,00	50,00
12		12	05,00	50,00
13		8	11,66	56,63
14	20	10	13,66	48,80
15		12	11,50	56,20
16		8	10,50	52,76
17	24	10	10,50	50,40
18		12	08,33	55,90

(*) L'échantillon n'a pu être phosphaté .

Commentaire:

Parmi tous les échantillons nous sélectionnons 5 échantillons qui semblent les meilleurs de prime abord vu la couleur de leur couche, son épaisseur et son uniformité apparente .

Ces échantillons seront caractérisés au MEB puis par les différents essais déjà cités .

Les 5 échantillons seront désignés par leur temps de décapage et leur temps de phosphatation [td-tp] .

1.3. Résultats des essais de caractérisation:

1-3.1-Tenue à la corrosion

Vue la surcharge de l'enceinte au niveau de SNVI on a pu faire l'essai de corrosion pour des échantillons particuliers dont on estime que les résultats de corrosion seront les mêmes, ou proches à la rigueur, pour le reste des échantillons non testés dont les paramètres "td" de décapage est le même avec des temps de phosphatation différents, bien sûr.

Dans ce cas là on propose pour chaque temps de décapage un échantillon de temps de phosphatation 12'. On prend alors:

[6.12] [10.12] [16.12] [20.12] [24.12]

Etats initiales des échantillons sont dans le tableau 6 (couleur et aspect).

Résultats de l'essai

Après 4 h du séjours des échantillons dans l'enceinte au brouillard salin, on a constaté que tous les échantillons ont été corrodés, mais leur degré de corrosion varie d'un échantillon à l'autre suivant les conditions du traitement (décapage). Pour résultats précis voir tableau 6 .

D'après ce tableau on remarque bien l'aspect de corrosion qui diffère pour chaque échantillon remarquant que pour [6.12] et [10.12], on a un produit de corrosion rouge avec une grande densité en piqure par unité de surface, ainsi que l'hétérogénéité de la corrosion généralisée et la corrosion par piqure. Par contre les autres échantillons [16-12], [20-12] et [24-12], la corrosion est limitée (moins de piqûres avec corrosion généralisée).

Nous constatons donc l'importance du temps de décapage sur la qualité de la couche : un bon décapage assure une meilleure résistance à la corrosion .

1.3.2. Essai de dureté

Nous avons mesuré la dureté des échantillons ainsi que celle du métal de base (surface nue) avec un essai de dureté HRB de 100 Kgf de charge. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 5 .

Malheureusement on a remarqué la pénétration de la bille peut aller jusqu'au métal de base ceci est vrai pour tous les échantillons; on peut expliquer ça par la nature de ce procédé phosphatation de couche légère allant jusqu'à 10 μm (au maximum) .

Notant d'autre part, que les valeurs des duretés convergent généralement vers celle du substrat qui est 55.93 HRB .

Donc on peut jugé que cet essai n'est pas concluant pour notre procédé .

1.3.3. Essai de fissuration inter cristalline

D'après les résultats obtenus, et qui sont présentés sur le tableau 6, on a constaté que les meilleures conversions présentant moins de fissurations sont celles des échantillons décapés plus que 10' .

Les échantillons [6.12] et [10.12] présentent beaucoup de surfaces nues (nombre élevé de

tâches fines et larges sur papier filtre) Ce qui justifie les résultats de la corrosion .

Par contre les échantillons [16.12], [20.12] et [24.12] présentent moins de surfaces nues ce qui justifie leur bonne tenue à la corrosion .

1.3.4. Morphologie et taille des grains

Les photos prises au MEB nous font constater l'évolution de la morphologie des grains ainsi que leur tailles (planche 1 a, b, c, d, e) .

Alors on constate bien que pour [6.12], sa morphologie est un peu révélatrice, on a la fameuse forme aciculaire d'aiguille, mais elle n'est pas bien finie c'est comme si la croissance des grains est inhibée. La grande présence de pores met en évidence la cinétique lente du processus de germination et de croissance des grains. La taille des grains ne dépasse pas dans l'ensemble 100 μm .

Pour l'échantillon [10.12] présenté sur la figure on constate des amas de cristaux de forme fibreuse mais non ordonnés; avec la présence des pores .

Par contre la morphologie des cristaux de l'échantillon [16.12] est typique et bien achevée qui approche mieux celle préconisée dans la bibliographie .

Les cristaux ont une forme d'aiguilles dont on constate leur arrangement suivant des directions tout en se centralisant en des points bien particuliers ceci est dû à la texture du métal de base qui a laissé les cristaux s'orienter comme il est présenté sur cette photo prise au MEB. La taille varie entre 50-100 μm .

Pour les échantillons [20.12] et [24.12] on constate une morphologie qui ne présente aucune forme géométrique, avec moins de pores . Les cristaux sont assemblés en amas floconneux qui donne une allure archaïque à la structure. On n'a pu donner la taille des grains vu cet état morphologique. On peut attribuer ceci au substrat dont l'édifice cristallin était complètement perturbé à la surface ce qui a amené les cristaux à croître aléatoirement ne donnant aucune texture apparente .



Planche 1: Morphologie des couches phosphatées au Zn à
 $t_p=12\text{mn}$ pour temps de décapage $t_d=6, 10, 16, 20, 24\text{ mn}$.
 $G=2,3 \cdot 10^2$



Planche 2: Morphologie des couches phosphatées au Zn à
 $t_p=12$ min pour temps de décapage $t_p=6, 10, 16, 20, 24$ min
 $G=8, 10 \cdot 10^2$

La planche N°2 présente la morphologie des cristaux de phosphate pour les échantillons déjà cités avec un grossissement plus important .

La figure c de la planche 2 nous présente d'une manière très claire la forme aiguilleuse d'angles vifs des cristaux d'hopeite, et nous permet même d'estimer la taille des grains (50-100 μm). Par contre les échantillons [20.12] et [24.12] on remarque bien la morphologie des cristaux qui ne sont plus distincts.

Pour les échantillons [6.12] et [10.12] présentent une morphologie aiguilleuse mais qui n'est pas bien achevée dont on constate les angles arrondis avec une taille des grains très variée allant de 10 à 100 μm ou peut être plus .

Tableau 6- Récapitulatif présentant les résultats en détail, de la corrosion, porosité et constatation au MEB (morphologie et taille des grains).

<i>Ech</i>	<i>Couleur initiale & aspect</i>	<i>Essai de corrosion</i>	<i>Essai de fissuration</i>	<i>Morphologie (taille, μm)</i>
6.12	Noire Tâches claires	Corr. généralisée Par piqûre Grande densité Piqûration non uniforme Corr. rouge	Mauvaise (grande porosité)	Bonne (< 100)
10.12	Noire	//	Mauvaise (grande porosité)	Très mauvaise
16.12	Noire	Généralisé Moins de piqûre	Satisfaisante	Très bonne (50à 100)
20.12	//	//	//	Très mauvaise (/)*
24.12	//	//	//	Très mauvaise (/)*

(/): Impossible d'évaluer la taille des grains .

I.4. Influence du temps de phosphatation

Les 2 planches 3 et 4 présentent l'évolution de la morphologie des cristaux en fonction du temps de phosphatation pour 2 grossissements différents. On remarque sur la planche (3) que pour un temps de phosphatation de 10min, les cristaux ont des angles vifs par contre pour un temps prolongé de phosphatation, les cristaux perdent leurs angles en donnant un aspect arrondi. Ce phénomène est connu sous le nom "la réorganisation cristalline" [5], [3]. qui est dûe à l'attaque des cristaux par la solution phosphatante, et qui est ainsi à l'attaque des surfaces non revêtues. La diminution de ces surfaces est bien remarquée sur la planche 3 .

La planche 4 ne présente pas cette évolution car ce phénomène de réorganisation cristalline se manifeste à une échelle microscopique très petite .

I.4. Conclusion

Les différents résultats obtenus mettent en évidence d'une part l'importance du décapage dans l'obtention d'une bonne couche phosphatée .

En effet sans décapage il ne peut y avoir de bonne phosphatation, mais par ailleurs un décapage maintenu au delà d'un certain temps emmène à un revêtement de mauvaise qualité: couche non homogène avec une morphologie présentant un aspect archaïque .

Le temps de phosphatation semble au contraire améliorer la résistance à la corrosion pour le phénomène de "réorganisation cristalline" .

Aussi nous suggérons, on verra d'une bonne couche phosphatée de ne pas dépasser les 16 minutes dans le décapage et de prolonger le temps de phosphatation dans les limites préconisées, 12' pour pousser le phénomène de réorganisation cristalline afin de colmater les éventuelles fissures de la couche et lui conférer une meilleure résistance à la corrosion .



Planche 3: Morphologie des couches phosphatées au Zn à $t_p=10, 12$ min
après un temps de décapage $t_d=6, 20$ min
 $G=8, 10 \cdot 10^2$



Planche 4: Morphologie des couches phosphatées au Zn à $t_p=10, 12$ min
après un temps de décapage $t_d=6, 20$ min
 $G=8,03 \cdot 10^2$

II. Influence du taux de fer dans le bain sur le produit de phosphatation

Dans les chapitres précédents on a émis comme une des hypothèses que la mauvaise lubrification et par conséquent le mauvais étirage sont probablement dûs à la présence de la phosphophyllite dans les couches de conversion, en grande quantité; car ce cristal réagit mal avec le savon réactif. Pour mettre en évidence cette hypothèse on a jugé de provoquer la surconcentration en fer ferreux pour voir son influence sur les performances de lubrification et d'anti corrosion .

II.1. Mode opératoire

Dans cette manipulation on agit sur la teneur en fer ferreux, on propose dans ce cas là une méthode

d'action, empruntée à la SNTF [11], et qui est appelée le vieillissement du bain .

Cette méthode consiste à immerger une laine d'acier dans le bain à froid pour éviter sa phosphatation et pour garantir seulement sa corrosion c'est à dire le passage des ions fer ferreux (Fe) dans la solution .

On a proposé comme laine d'acier les copeaux (dechets) de l'acier travaillé en machine de tour, au niveau de l'atelier d'ANABIB .

La laine sera suspendue et noyée dans le bain froid de phosphatation pendant 17 h au moins cette durée est justifiée par le fait de la cinétique lente du passage des ions fer ferreux (Fe) dans la solution ceci est mis en évidence par l'expérience suivante:

On prend 50 ml de la solution froide dans le becher on y met ensuite 1g de copeaux de fer. Alors après 2 h la concentration est de 1.7 pts (1.7 g/l) et après 4 h la concentration monte à 4.1Pts (4.19 g/l) Vu la faisabilité de cette manipulation, on propose de dissoudre 66g dans le bain de 100 l de solution phosphatante, pendant la nuit (17 h prés) .

Alors on immerge dans le bain de phosphatation dont les conditions sont présentées sur tableau 7, 4 échantillons .

On fait 3 essai c'est à dire pour chaque teneur en fer ferreux .

La durée de décapage et de posphatation est de 20' et 12' respectivement .

II.2. Résultats :

On présente sur le tableau 7 toutes les conditions de phosphatation:

Tableau 7: Conditions de phosphatation des échantillons avec aspect après phosphatation

Désignation	ACT-ACL	Fe ²⁺	NO ₂ ⁻	T °C	Td	Tp	Aspect
[15-PH]	55-5,0	1,5	0,3	66,6	20	12	Noire
[22-PH]	58-5,5	2,2	0,3	81,7	20	12	Gris-claire
[42-PH]	56-5,0	4,2	0,3	70,1	20	12	Noire

Commentaire

Après séchage des échantillons traités, à l'air on remarque que la couleur est noire ou grise

Pour l'échantillon [15-PH] et [42-PH] présentant un bon revêtement ou couleur noire, sauf qu'on signale quelques tâches claires qui sont dûes aux régions mal décapées et/ou mal dégraissées. Ce revêtement présente une bonne finesse de grains, ceci est apparent même à l'oeil nue si la surface est bien exposée aux lumières fortes (soleil). On constate une multitude de lumières réfléchies par des petits plans de différentes orientations. Ces plans là peuvent nous donner les 1ère estimations en ce qui concerne la finesse des grains .

Pour l'échantillon [22pH] la couleur est claire-grise présente un aspect esthétique, cette couleur est très demandée par les constructeurs au niveau industriel, on ne signale aucun aspect de corrosion même généralisée, vu l'absence de la couleur brunâtre .

II.3. Résultats des essais de caractérisation

Tous les échantillons phosphatés présentent un bon aspect surtout l'absence de la couleur brunatre. Malgré ça on signale quelques tâches ou piqures de corrosion sur la surface; ceci est dû à l'hétérogénéité de couche de phosphate. Alors on a choisi 3 bons échantillons avec un revêtement plus ou moins homogène .

II.3.1. Essai de corrosion

Après 4h d'essai, on a retiré les échantillons du milieu agressif (brouillard salin) .

On note pour l'échantillon [15-PH] de couleur noire que sa surface n'était pas attaquée par le milieu agressif, sauf qu'on signale la présence de quelques piqures éparpillées sur la surface, qui révèlent l'existence des surface du métal non revêtues. Alors on peut estimer d'avance sa résistance accrue à la corrosion .

Pour l'échantillon [22-PH] de couleur claire grise avec un bon aspect esthétique, sa teneur à la corrosion est très bonne sauf qu'on note que le nombre de piqure est plus grand que celui de [15-PH] avec quelques tâches claires brunatres signalant l'aspect de la corrosion généralisée .

Pour l'échantillon [42-PH] de couleur noire sa tenue à la corrosion est excellente .

On note qu'il y'a différence en degré de corrosion entre les échantillons [15-PH], [42-PH] et l'échantillon [22-PH] ceci est dû à la grosseur des grains qui est bien apparente, si on expose les échantillons aux lumières fortes (du soleil par.ex). Nous allons mettre ceci en évidence par la caractérisation au MEB. Ce qu'on peut estimer jusqu'a maintenant, c'est que l'échantillon [22-PH] présente des grains grossiers .

II.3.2. Essais sur les fissurations intercrystallines (surfaces non revêtues)

Sur les morceaux de papier filtre, les tâches bleues de largeur plus qu'un millimètre (1 mm), dépassent rarement le nombre de 6. Ce qui nous permet d'estimer que le revêtement présentent moins de surfaces découvertes. Ce qui justifie leur grande tenue à la corrosion Pour des résultats plus détaillés voir le tableau récapitulatif n°8 .

II.3.3. Essai de dureté

Les résultats de cet essai ne sont pas significatifs vu l'épaisseur de la couche de phosphate mince qui est le produit de la phosphatation légère (voir le tableau récapitulatif N°8) .

II.3.4. Caractérisation au MEB - Morphologie et taille des grains

Les figures de la planche 5 prises au MEB présentent en morphologie du produit de phosphatation pour différents échantillons .

Pour [15-PH], on remarque bien la forme granulaire fine qui varie entre 10 et 20µm .

Pour [15-PH], on remarque une variété de forme floconneuse et forme d'angles vifs. La

taille des cristaux varie entre 10 et 20 μm cette couche à cristallisation fine est homogène avec porosité relativement faible .

De même pour l'échantillons [42-PH] de couleur noire, sauf qu'on note la grande finesse de grain, la taille varie entre 5 et 10 μm avec faible porosité.

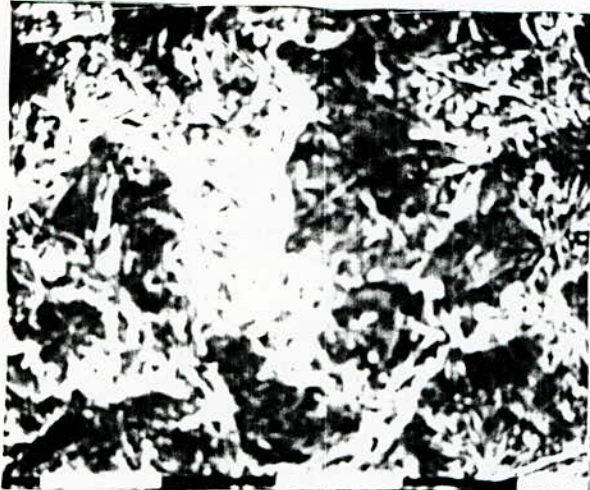
Par contre l'échantillon [22-PH] a une morphologie de cristaux tendant généralement vers la forme aiguilleuse, avec une bonne finesse des grains égale à 50 μm . On a remarqué même la forme granulaire inserée entre les cristaux aiguilleux pour un fort grossissement (voir la planche 5)

On peut conclure alors la présence des cristaux (hopeïte et phosphophyllite), sauf qu'on note la dominance des cristaux aiguilleux d'hopeïte qui est pauvre en fer .

Pour une caractérisation plus approfondie, voir pour de fort grossissement, planche n°5 .



a/ 1,5 g/l [Fe²⁺]



0,1 mm 2,03 E 2 22-EH

b/ 2,2 g/l [Fe²⁺]



0,1 mm 8,1 E 2 22-pH



c/ 4,2 g/l [Fe²⁺]



Planche 5: Morphologie des couches phosphatées au Zn pour un bain contenant

a/ 1,5g/l en Fe²⁺

b/ 2,2g/l en Fe²⁺

c/ 4,2g/l en Fe²⁺

Pour G = 8,03.10² et 8,10.10²

Tableau récapulatif n°8 des résultats des essais et de caractérisation

<i>Ech</i>	<i>Essai de corr 4 heures</i>	<i>Epaisseur (µm)</i>	<i>Dureté HRB/100Kgf</i>	<i>Morphologie [taille des grains µm]</i>
1	Aucun aspect de corr. (sauf qcq piqûres)	5,70	52,20	Granulaire [10-20]
2	//	7,33	54,33	Granulaire + aiguilleuse dominante [7] + [50]
3	//	6,00	51,33	Granulaire [5-10]

II.3.5: Essai de tribologie

Cet essai consiste à répéter le phénomène de frottement entre outil et couche de phosphate, et voir son évolution en fonction du temps. Donc on prend comme outil, la piste tournante fixée dans l'appareil (tribomètre).

Mais malheureusement, on a constaté d'après les résultats enregistrés (voir tableaue N°9) et sur la surface de l'échantillons, une usure rapide de la couche avec la piste.

Tableau N°9- Coefficients de frottement des deux échantillons

<i>Echantillon</i>	<i>Coefficient de frottement</i>
[15-PH]	0,70
[22-PH]	0,75

Ceci est dû à la grande dureté de la piste (qui est un X 48 trempée et revenue) vis à vis la couche, qui a biaisé les résultats. Pour cela on a pas pu prendre en considération cet essai, vu les moyens qui nous se sont disposés. On a même pensé utiliser le même matériau utilisé dans l'outil d'étirages (il est en carbure de tungstun), mais ce n'était pas possible (la non disponibilité de la matière).

Pour cet essai qui est très important pour une autre étude, l'évaluation du coefficient de frottement entre outil d'étirage et la couche de phosphate, on conseil alors de prendre en considération

- Le matériau de l'outil ,
- Pour une manipulation plus rigoureuse, la charge appliquée doit être la même appliquée au cours de la déformation à froid par étirage .

II.4. Considération importante

L'échantillon [22-PH] de couleur claire grise, avec une dimension unitaire moyenne des grains faible 50 μm celui là est phosphaté à 81°C ce qui justifie la dominance de l'hopéite dans la couche, d'où la germination et croissance des cristaux d'hopéite, étaient rapides avec présence des cristaux de phosphophyllite .

Donc nos considérations porteront précisément sur la quantité d'hopéite ou phosphophyllite dans la couche de conversion, plus que la teneur en fer ferreux dans le bain .

Donc d'après cela on peut considérer que l'échantillon [22-PH] est plus riche en cristaux aciculaires (relativement à [15-PH] et [42-PH]) c'est à dire une grande présence d'hopéite .

Pour les 2 échantillons [15-PH] et [42-PH] qui sont phosphatés dans les mêmes conditions surtout les températures qui sont proches 68°C et 70°C respectivement. On peut les classer suivant la présence d'hopéite dans la couche de phosphate en se basant sur:

- Les conditions de travail surtout la T° et la teneur du fer ferreux
- Morphologie des grains sa tendance envers la forme aiguilleuse ou granulaire

Alors [15-PH] est plus riche en hopéite par rapport a [42-PH] .

Donc le classement suivant le degré de richesse en hopeite (du plus grand au plus petit) sera:

[22-PH]

[15-PH]

[42-PH]

II.5. Conclusion et recommandation

La résistance accrue à la corrosion est dûe essentiellement à la présence des cristaux fins de forme granulaire de la phosphophyllite. L'accrochage du lubrifiant réactif ne peut être assuré que par la présence des cristaux d'hopéite vu la stabilité des cristaux de phosphophyllite vis à vis les

milieux basiques. Alors pour garantir les 2 performances principales recherchées dans ce type de phosphatation, il est recommandé de chercher un compromis entre les 2 cristaux phosphophyllite et hopéite, tout en limitant, bien sûr, la composition de la première vu son effet néfaste sur la lubrification .

Où bien on peut recommander de chercher une bonne teneur en fer ferreux dans la solution pour des conditions bien fixées et très bien contrôlées .

CONCLUSION

L'étude portant sur la phosphatation légère en orthophosphate de zinc (procédé bondérisation) en vue d'un lubrifiant pour un étirage ultérieur, au niveau d'ANABIB, semble donner quelques résultats importants en ce qui concerne le décapage pour un prétraitement et l'influence de la teneur en fer ferreux sur la couche de phosphate .

Mais malheureusement la reproductibilité du phénomène n'a pas pu être assurée vu les conditions de travail limités (temps,moyens). ceci ne nous empêche pas de dégager les deux résultats importants:

- Qu'un décapage préalable avant le traitement est important, voir impératif en vue d'activer le processus de phosphatation et sa durée doit être fixe (semble 16' pour nos résultats) pour que le substrat ne perde pas ses qualités de texture et d'adhérence. Ces considérations une fois respectées, nous aurons de bonnes qualités de revêtement, morphologie bien finie, couche homogène, épaisseur contrôlée ainsi bonne tenue à la corrosion .
- Et que la présence des cristaux de phosphophyllite dans cette couche est importante pour augmenter la tenue à la corrosion, mais que leur composition doit être limitée pour éviter la diminution des qualités d'accrochage du lubrifiant, c'est à dire pour garantir toujours les performances de lubrification .

Pour mieux affiner nos résultats en vue d'une autre étude, on conseil de chercher la bonne teneur en fer ferreux dans le bain qui répond aux exigences de la tenue à la corrosion et la lubrification en même temps .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES



- [1] GUY LORIN : Phosphatation de la surface métallique document PARKER - ANABIB
- [2] THEOPHILE GUEGUEN : Technique de l'ingénieur. Traitement de surface par voie chimique M1575 (1980) .
- [3] GUY LORIN : Phosphatation des métaux. Edition Eyrolles -PARIS 73-
- [4] BEAUVAIS, J. BARY : Application de la microscopie électronique à balayage, à l'étude des couches de phosphates cristallines . GALVANO ORGANO N°403 (Septembre 1970) .
- [5] LABIB GHALI : Thèse de Doctorat -PARIS (1968)-
- [6] GUY LORIN : Les procédés de conversion chimique des métaux GALVANO-ORGANO Juin-Juillet 75/456 .
- [7] METALS HAND BOOK : Phosphatation Tome 5 (1980) .
- [8] BONDER - TECHNIQUE 21: Procédés chimique du traitement des surfaces des métaux pour faciliter les méthodes de déformation à froid (ANABIB) .
- [9] CAHIER DE CHARGE-BERLIER: Phosphatation des pièces (SNVI) .
- [10] Article : Appareils de mesure - GALVANO ORGANO N° 450
Decembre/74 .
- [11] L KAHLOUCHE: P.F.E (Juillet 1993) .

ANNEXES

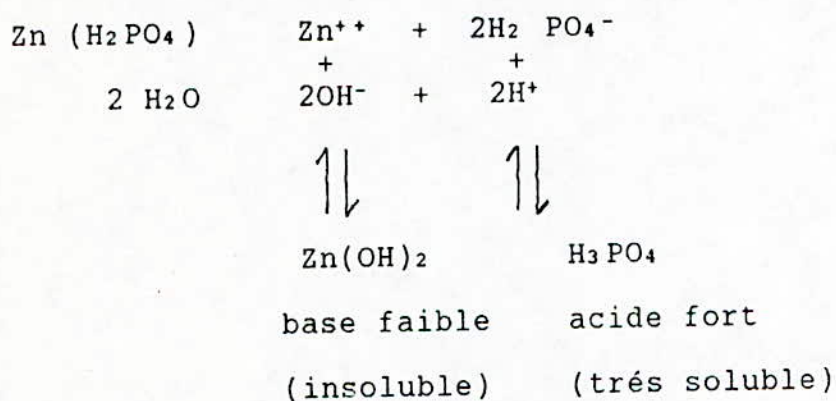
LES ANNEXES

ANNEXE I : PHENOMENE D'HYDROLYSE

tiré du livre Analyse qualitative ALEXEEV

L'hydrolyse est due à la destruction de l'équilibre de dissociation de l'eau par suite de la formation de composés peu dissociés. Si de tels composés ne peuvent se former, c'est à dire si l'acide et la base qui donnent naissance du sel sont forts; l'hydrolyse ne se produira pas. Par contre, plus l'acide ou la base est faible, plus fortement est détruit l'équilibre entre les molécules d'eau et ses ions et plus le degré d'hydrolyse du sel est élevée.

Prenant l'exemple du sel de phosphate primaire



On constate que la consommation des ions OH⁻ sous forme de Zn(OH)₂ c'est à dire l'accumulation de H⁺ (H₃PO₄ est un acide fort donc fort dissociable) entraîne, alors une acidification intense du milieu (excès en H⁺) on dit que la solution est déséquilibrée.

ANNEXE II : PHENOMENE D'EPITAXIE

tiré de 1/- Technologie et construction des circuits intégrés

chapitre : croissance épitaxiale de la couche de silicium - MOTCH ALKINA.

2/- phosphatation de la surface métallique Lorin - document d'ANABIB.

Définitions

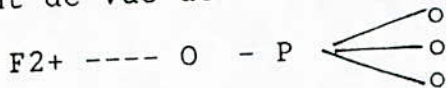
1. "La surface du substrat présente des puits de potentiel perturbés par les défauts et les imperfections (lineaires, ponctuels, etc). Les atomes venants de l'extérieurs c'est à dire du milieu extérieur pour s'insérer dans ces puits puis d'autres atomes viennent d'adhérer à cette couche d'atome de base, et à partir de cela commence l'édifice cristallin" MOTCHALKINA (résumé).
2. "On appelle épitaxie la croissance orientée d'un cristal d'une espèce minérale sur un cristal d'une autre espèce, la cohésion entre les cristaux épitaxiques étant forte. Pour que le phénomène ait lieu, il faut que les réseaux plans des faces d'accolement dans les deux cristaux possèdent des périodes identiques ou semblable"
G. Aubert - C. Gueillemin

L'épitaxie en phosphatation

C'est par épitaxie que le cristal de phosphate est colé au cristal métallique M. Gébhart propose l'accolement de la vivianite sur le fer x; plans d'accolement seront :

Vivianite (010)
Fer α (011)

Du point de vue des liaisons interatomiques M.Gebhart propose un schéma :



Le tableau suivant donne les plans d'accolement des phosphates cristallins principaux

Reseau D'ACCEUIL	CRISTAL " FIXE"	PLANS D'ACCOLEMENT ORIENTATION CRISTALLINE			
		SURFACE METALLIQUE	CRISTAL DE PHOSPHATE	SURFACE METALLIQUE	CRISTAL DE PHOSPHATE
Fer	Hopeite	(001)	(010)	[100]	[100]
Zinc	Hopeite	(0001)	(010)	[110]	[100]
Fer	Phosphophyllite	(001)	(100)	[100]	[001]
Zinc	" "	(0001)	(100)	[110]	[001]

ANNEXE III : LA SURSATURATION

Tiré de : Phosph. de la surface métallique Lorin (ANABIB)

- 1/- Un bain représente un système de phases insolubles et d'ions. Ces phases là se sont formés à partir d'ions, d'où ils ont trouvé les conditions favorables pour se combiner l'apparition de ces phases ne peut se produire que si leur stabilité est supérieure à celle que l'on peut lui attribuer dans un état de dispersion en solution.

La phase la plus stable est celle dont son potentiel chimique est le plus faible.

La différence entre le potentiel chimique de la phase désordonnée et celui de la phase insoluble stable, est appelée sursaturation.

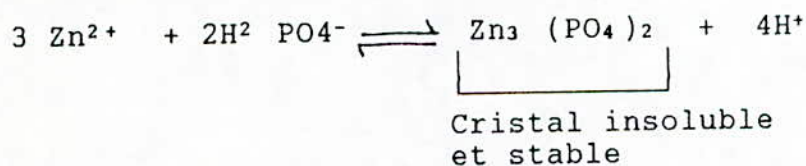
Alors par définition, la sursaturation doit être considérée comme le fait d'un état métastable à partir duquel il est souvent possible d'obtenir la formation rapide d'une espèce cristalline en agissant sur certains paramètres physico-chimiques. On peut ajouter qu'en solution des ions passants du voisinage d'un germe sont attirés par les forces électrostatiques des atomes et tendent à former d'édifice cristallin présentant une énergie libre minimum.

- 2/- La sursaturation dans la conversion chimique (phospha.).

Pour former un cristal (par exemple l'hopeite) la sursaturation doit être nécessaire; pour avoir un cristal stable insoluble.

Une sursaturation faible est telle que les germes n'atteignent pas la taille critique au-dessus de laquelle il y'a naissance de cristaux.

A l'inverse une sursaturation est trop élevée d'où une autre difficulté à obtenir des cristaux de taille suffisante. Pendant l'exemple du phosphate tertiaire de zinc correspond à la relation d'équilibre suivant :



La perte d'acidité (c'est à dire ions H^+ par dégagement) à l'interface par action corrosive de solution, va déplacer l'équilibre dans le sens de l'insolubilisation de phosphate de zinc. Alors le déplacement de l'équilibre de la solution à l'interface par perte d'acidité et donc à l'origine de l'effet de sursaturation.

perte d'acidité \Rightarrow sursaturation \Rightarrow cristal insoluble et stable

Dans le contrôle industriel des bains on tiendra compte des rapports :

Acl / Act qui influe sur le niveau de sursaturation et par conséquent sur la vitesse de formation de la couche de phosphate.

D'autre part, on constate que la formation de tel ou tel cristal de phosphate et sous la dépendance des rapports.

Zn / PO_4

certaines valeurs sont favorables pour la formation d'hopeite alors que d'autres à l'origine de la croissance de phosphaphyllite sur un support ferreux.

ANNEXE IV : TABLEAU REPRESENTANT LE POURCENTAGE DES CONSTITUANTS PAR LES CRISTAUX FORMES

Tiré de : La phosphatation de la surface métallique
Lorin - Docum. ANABIB.

		MM	% PO4	%H2O	%Zn	%Fe	% Mn
Hopeite	$Zn_3 (PO_4)_2 \cdot H_2O$	458,05	41,47	15,72	42,81		
Phosphophyl.	$Zn_2 Fe (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	448,53	42,35	16,05	29,15	12,48	
Vivianite	$Fe_3 (PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	501,49	37,87	28,71		33,41	
Hureaulite	$MnH_2 (PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	52,14	52,14	09,88			37,70