

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

4/95

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

LA PHOSPHATATION AU ZINC
POUR UNE DEFORMATION A FROID

Proposé par :

ANABIB (P.T.S)

Etudé par :

Mlle N.HAMEDI

Dirigé par :

Mme N.KECHOUD

PROMOTION JUILLET 1995

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

LA PHOSPHATATION AU ZINC

POUR UNE DEFORMATION A FROID

Proposé par :

ANABIB (P.T.S)

Etudlé par :

Mlle N.HAMEDJ

Dirigé par :

Mme N.KECHOUD

PROMOTION

JUILLET 1995

Dedicaces

A mes très chers parents.

A mes frères et sœurs.

A mes ami (e) s.

H. HAMBOU

Remerciements

Nombreuses sont les personnes vis à vis desquelles je suis redevable quant à l'aboutissement de ce travail, qu'elles trouvent ici toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie tout particulièrement:

- M^r M. Boutchebak, M^r L. Laras et tout le personnel de l'unité Anabib (R. T. S) sans lesquels ce projet n'aurait pu être réalisé.
- M^r N. Zechoud, ma promotrice, qui a montré un grand intérêt pour ce travail, sa rigueur et son objectivité m'en ont fait apprécier le sujet.
- M^r O. Manseri, O. Kessi ainsi que M^r Magnouche du H.P.R. pour leur amabilité et leur patience.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, vont aux professeurs ainsi qu'à A. Sari, au technicien A. Khelifi du département Metallurgie à l'E.N.P. qui m'ont apporté leur soutien au besoin.

Sommaire

	Page
Chapitre I..... Etude Bibliographique.	
Introduction	1
I- Historique	2
II- La phosphatation.....	2
II-1: Types de phosphatations	3
II-1-1: La phosphatation amorphe.....	3
II-1-2: La phosphatation cristalline.....	3
II-2: La phosphatation au zinc.....	4
II-2-1: Le mécanisme.....	4
II-2-2: La cinétique.....	7
II-2-3: Cristallisation des phosphates de zinc	7
II-3: Le contrôle des bains de phosphatation	9
a/ Les acidités	9
b/ Les accélérateurs.....	10
c/ Le PH du bain phosphatant.....	10
III- La déformation à froid et la phosphatation au zinc	12
III-1: Etirage	12
III-1-1: Filière.....	14
III-1-2: Mandrin	15
III-2: La préparation de surface.....	16
Chapitre II.....Partie Expérimentale	
Introduction	18
I- Analyse du matériau à phosphater	18
II- Installation des bains.....	19
II-1: Description de l'installation des traitements de surface	19
II-2: Constitution du bain de phosphatation.....	21
II-3: Enrichissement du bain de phosphatation	21
III- Manipulation.....	23
III-1: Analyse des bains	23
III-1-1: Les acidités.....	23
III-1-2: Les accélérateurs.....	23
III-1-3: Le fer ferreux	23
III-1-4: Le PH	23
III-1-5: Le rapport Zn/PO ₄	24
III-2: Mode opératoire et traitements effectués	25
III-3: Méthode d'inspection du produit.....	27
IV- Caractérisation effectuées et paramètres de contrôle de la couche formé	27
IV-1: Caractérisation au MEB.....	27
IV-2: Epaisseur de couche	27
IV-3: Poids de couche	28
IV-4: Essai de corrosion accéléré au brouillard salin	28

Chapitre III.....Résultats et interprétation

I- Couches phosphatées à différents temps de phosphatation.....	30
I-1: Caractérisation au MEB.....	30
I-2 Epaisseur et poids de couche.....	32
I-2-1: L'épaisseur de couche (E).....	32
I-2-2: Le poids de couche (P).....	33
I-2-3: Le rapport P/E.....	34
I-3: Essai de corrosion.....	34
a/ Observation visuelle.....	34
b/ Perte en masse.....	34
I-4: Essai de Microdureté.....	36
I-5: Etirage.....	37
I-6: Conclusion.....	38
II- Etude comparative.....	39
II-1: Couches phosphatées non étirées.....	39
a/ Morphologie.....	39
b/ Poids et épaisseur de couche-perte en poids par corrosion.....	41
II-2: Couches phosphatées et étirées.....	41
II-3: Conclusion.....	43
Conclusion.....	44
BIBLIOGRAPHIE.....	45

Liste des figures et tableaux présentés

	Page
Chapitre I.....	Etude bibliographique
Figure 1:	Phénomènes électrochimiques se produisant lors de la phosphatation 5
Figure 2:	Principales étapes de la phosphatation cristalline 5
Figure 3:	Revêtement au phosphate de Zinc obtenu par immersion..... 6
Figure 4:	Revêtement aux phosphate de Zinc et de fer 6
Figure 5:	Représentation spaciale de l'hopéite et de la phosphophyllite 7
Figure 6:	Formation de la couche 8
Figure 7:	Germination et croissance des cristaux de phosphates..... 9
Figure 8:	Anomalies éventuelles en phosphatation cristalline 10
Tableau 1:	Quelques bains de phosphatation par immersion: caractéristiques 11
Tableau 2:	Poids de couche recommandés sur les aciers en fonction de leurs applications industrielles 11
Tableau 3:	Correspondance entre les poids et les épaisseurs de principales couches de phosphatation..... 12
Figure 9:	Principe de l'étirage d'un tube sur mandrin (coupe) 13
Figure 10:	Banc d'étirage à barillet 14
Figure 11:	Soies d'étirage 14
Figure 12:	Angles d'une filière 15
Figure 13:	Déformation à travers une filière 15
Figure 14:	Mandrin cylindrique 16
Figure 15:	Mandrin biconique 16
Chapitre II.....	Partie Expérimentale
Figure 16:	La photographie de la structure visualisée au Microscope optique 18
Tableau 4:	Traitements des ébauches soudées pour fortes passes d'étirage..... 20
Figure 17:	Disposition du matériel pour le traitement des tubes 22
Tableau 5:	Analyse des bains de traitements..... 25
Tableau 6:	Traitements réalisés sur les différents échantillons..... 26
Chapitre III.....	Résultats et interprétation
Planche I:	Morphologie des couches phosphatées au Zn à $t_{ph} = 8, 10, 12, 16$ et 20 . ($G = 2.03 \cdot 10^2$)..... 31
Figure 18:	Variation de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de phosphatation 32
Figure 19:	Variation du poids de la couche en fonction du temps de phosphatation..... 33
Tableau 7:	Rapport P/E à différents temps de phosphatation..... 34
figure 20:	Variation de la perte en masse par corrosion en fonction du temps de phosphatation..... 35
Figure 21:	Variation de la microdureté de la couche en fonction du temps de phosphatation 37

Figure 22:	Photos prises au MEB à $G= 2.03 \cdot 10^2$ des couches phosphatées à a/ $t_{ph}= 10mn$; $t_{ph}= 12mn$ puis étirées	38
figure 23:	Photos prises au MEB pour les couches phosphatées « Etude » et « Anabib »:	40
Tableau 8:	Résultats de poids, épaisseurs et perte en poids par corrosion des couches « Etude » et « Anabib »	41
Figure 24:	Photos prises au MEB pour les couches étirées « Etude » et « Anabib »	42

Introduction:

La phosphatation est un procédé moderne de conversion chimique fortement utilisé dans les secteurs industriels dans différents domaines, entre autres celui de la déformation à froid (étrirage, tréfilage).

La déformation à froid nécessite une phosphatation au zinc qui développe, sur la surface de l'acier à déformer, une couche régie par différents facteurs dont les plus importants: composition du bain, température du bain, et temps de maintien de l'acier dans ce bain.

Pour notre part, sujet du présent projet, nous nous intéressons essentiellement à l'effet du temps de phosphatation sur la qualité de la couche formée sur l'acier destiné à être étiré à froid. Aussi notre phosphatation sera suivie, au besoin, d'un étrirage pour étayer au mieux nos résultats.

Par souci de clareté, nous avons jugé utile de départager le présent rapport en trois (03) chapitres:

Chapitre I: où nous exposons un résumé de l'étude bibliographique, que nous avons pu réunir, traitant de la phosphatation au zinc et son aide à la déformation à froid.

Chapitre II: partie expérimentale, où nous reportons l'essentiel de nos manipulations et des essais entrepris tant pour la phosphatation elle-même que pour la caractérisation des couches produites.

Chapitre III: partie qui reste consacrée aux résultats obtenus et leurs éventuelles interprétations.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I- Historique:

Un brevet, qui va passer inaperçu pendant encore de longues années est déposé en Angleterre le 27 Octobre 1869; il a pour objet la protection de divers matériaux métalliques contre l'agression de la rouille.

L'inventeur, William Alexander Ross, capitaine dans un régiment Royal d'Artillerie au service de la reine Victoria, propose le traitement à l'acide phosphorique comme remède contre la corrosion. La phosphatation des métaux est née [1].

C'est en 1934 que l'allemand F.Singer eut l'idée d'appliquer la phosphatation à la déformation à froid.

Les premières applications industrielles virent le jour pendant la seconde guerre mondiale pour la fabrication d'obus et de douilles. Dès 1945, les applications au tréfilage, à l'étirage et ensuite à l'extrusion se développèrent rapidement [2].

La Metallgesellschaft (Société mère de CHEMETALL) ayant reconnu la valeur considérable de l'invention, Singer obtient une licence pour commercialiser le procédé à l'échelle mondiale.

On portait un vif intérêt à l'emploi de revêtements de phosphate de Zinc pour la déformation à froid de l'acier car la Metallgesellschaft avait déjà acquis en 1931 une licence pour appliquer la phosphatation en matière de protection contre la corrosion, et l'extension de procédé en Europe était en bonne voie.

L'action de cette société visant à introduire la phosphatation en déformation à froid a été couronnée de succès. Elle commença tout d'abord dans le domaine de l'étirage pour se tourner vers la fabrication du fil acier.

La déformation à froid, considérée dans son ensemble, n'avait pas autant d'importance sans l'application des procédés chimiques du traitement des surfaces métalliques. La phosphatation à base de phosphate de zinc continue à occuper une place importante [3].

II- La phosphatation:

La phosphatation correspond à un procédé où l'on réalise la mise en contact d'une solution phosphatante avec un ensemble métallique de telle sorte que des cristaux puissent apparaître et se développer en tous points de la surface.

Les produits de constitution de ces cristaux proviennent naturellement du milieu phosphatant mais aussi du matériau métallique à transformer.

La phosphatation d'une surface métallique impose préalablement à toute conversion chimique une mise en propreté par lavage. L'étape de phosphatation proprement dite peut être encadrée par des opérations de pré et post-traitement. Enfin, chaque étape d'intervention sur la surface est isolée des autres par au moins un rinçage à l'eau [4].

II-1: Types de phosphatations:

II-1-1: Phosphatation Amorphe:

Elle s'obtient avec des phosphates biacides et vise l'accrochage des revêtements organiques.

Elle ne conduit qu'à des couches très minces de 0,3 à 1g/m² de couleur bleu-violet au gris. Ces couches permettent, de par leur structure poreuse, une parfaite adhérence des peintures. Elles n'ont en revanche que des propriétés d'anticorrosion médiocres.

Il y a formation transitoire d'une couche d'oxyde de Fer, laquelle est ensuite transformée en phosphate selon la réaction:



l'apparition des ions OH⁻ explique la neutralisation progressive de la solution [5,6].

II-1-2: Phosphatation cristalline:

Les solutions phosphatantes sont des solutions aqueuses très diluées contenant de l'acide phosphorique H₃PO₄, un phosphate primaire Me(H₂PO₄)₂ d'un métal divalent (Zn²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺) et des accélérateurs, le plus souvent des oxydants minéraux (NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₃⁻, etc...) [5].

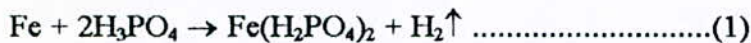
En variant la nature des accélérateurs et les conditions de travail, on peut avoir des couches de phosphates de poids compris entre 1,61 et 43,00 g/m², aux structures et propriétés distinctes, la couleur est gris-clair à gris-foncé, presque noir dans la phosphatation au Mn [5,6,7].

II-2: La phosphatation au zinc:

II-2-1: Le mécanisme:

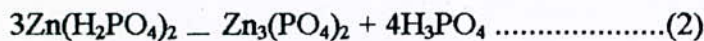
Le mécanisme de la transformation superficielle du métal se fait selon les réactions d'équilibres suivantes:

***- Réaction décapante:**



l'action de l'acide phosphorique libre conduit à la dissolution du fer et à la formation d'hydrogène gazeux. En même temps, il se produit une dissolution de la fine couche d'oxyde qui se forme obligatoirement immédiatement après le décapage de l'acide sulfurique ou l'acide chloridrique sous l'effet de l'oxygène atmosphérique [3].

***- Formation de la couche:**



avec comme constante d'équilibre

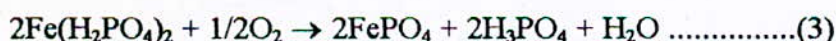
$$K = \frac{[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2][\text{H}_3\text{PO}_4]^4}{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]^3}$$

En effet, la concentration en acide déminuant fortement, la réaction décapante à proximité de la surface de fer entraîne un déplacement d'équilibre (2) vers la droite, favorisant la formation de phosphate Zn tertiaire difficilement soluble, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, qui se développe comme revêtement à la surface du fer.

Parallèlement, la quantité correspondante de phosphate Zn primaire, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ disparaît du procédé.

Ce qui fait apparaître l'importance de la valeur de concentration en acide phosphorique libre dans le bain et l'influence de ses variations sur les proportions plus ou moins grandes de phosphates déposés sur le métal [1,3].

***- Formation de boue:**



Le phosphate de ferII primaire, $Fe(H_2PO_4)_2$ apparu sous l'action décapante, est converti sous l'effet de l'agent oxydant présent dans le bain tel que le nitrite de sodium $NaNO_2$, en phosphate de ferIII, $FePO_4$, difficilement soluble qui se sépare de la solution sous forme de boue.

En phosphatation, l'agent oxydant remplit, mise à part la formation de boue, une autre fonction essentielle, celle d'accélérateur.

Le fait d'empêcher la formation d'hydrogène gazeux lors du décapage du métal ferreux, entraîne un ralentissement de la dissolution du métal.

Au contraire, si des agents oxydants sont présents dans le liquide décapant, l'hydrogène formé à l'état naissant disparaît rapidement du procédé en raison de sa réactivité élevée, c'est à dire avant de pouvoir se dégager sous forme de gaz. L'obstacle empêchant la dissolution du métal est donc supprimé et les réactions (1) et (2) se déroulent bien plus rapidement (figure 1-2) [3].

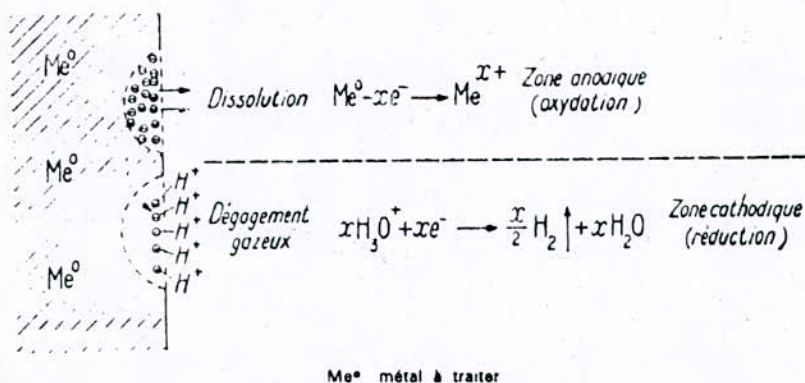
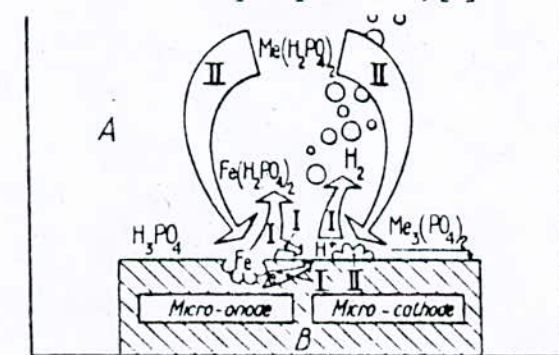


Fig 1: Phénomènes électrochimiques se produisant lors de la phosphatation , [5].



A bain de phosphatation
B surface du métal (acier ou fonte)

Fig 2: Principales étapes de la phosphatation cristalline , [5]

La composition du revêtement:

La couche de conversion déposée par la phosphatation au zinc est constituée d'un mélange d'hopeïte et de phosphophyllite.

- L'hopeïte: il s'agit d'un phosphate tertiaire de zinc et quatre molécules d'eau: $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. (Figure 3).
- La phosphophyllite: Il s'agit d'un phosphate mixte de zinc et de fer et quatre molécules d'eau: $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (figure 4).

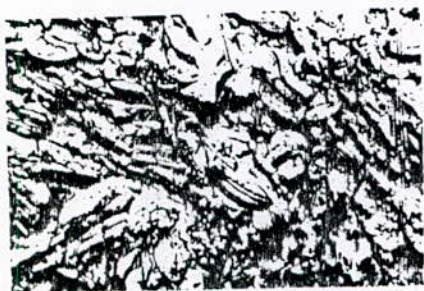


Fig 3: Revêtement au phosphate de zinc
obtenu par immersion (Grossissement 1000) [1].

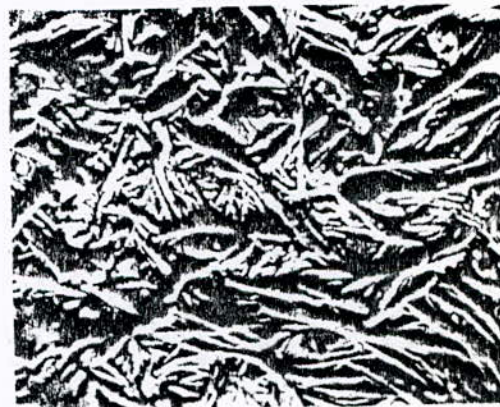


fig 4: Revêtement aux phosphate de zinc et
fer (Grossissement 200) , [1].

Une comparaison des compositions des structures et des paramètres cristallins de ces deux composés est indiquée sur la figure 5.

La plus grande dimension du cristal d'hopeïte (l'axe b) est perpendiculaire au support, alors que dans la phosphophyllite la plus grande dimension est l'axe c qui est parallèle au support. On conçoit bien que dans ces conditions, la surface de contact du cristal avec le support est plus élevée pour la phosphophyllite que pour l'hopeïte ce qui augmente l'adhésion de la couche de conversion [8].

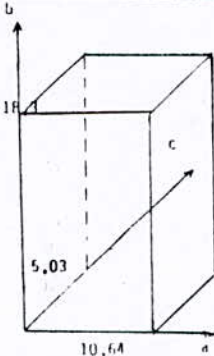
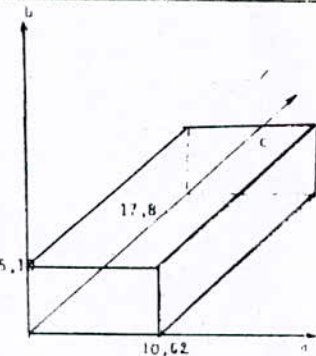
	HOPEITE	PHOSPHOPHYLLITE
	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Masse moléculaire	458,05	448,53
% phosphate (en PO_4)	41,47	42,35
% zinc	42,81	29,15
% fer	-	12,45
% eau	15,72	16,05
Rapport zinc/phosphore	3,16	2,11
Système cristallin	orthorhombique	Monoclinique
A (Å)	10,64	10,62
B (Å)	18,32	5,10
C (Å)	5,03	17,80
Nombre de molécules par maille	4	4
Volume de la maille (Å ³)	980	964
Représentation spatiale		

Fig 5: représentation spatiale de l'hopeïte et de la phosphophyllite , [8].

II-2-2: La cinétique:

La cinétique qui caractérise un bain de phosphatation au zinc et sous la dépendance des paramètres suivants: acidités libre et totale, nature et concentration en accélérateur, concentration en zinc dissous.

En vérité, quelque soit le facteur cinétique caractérisant un mode de transformation, on connaît encore mal la structure de revêtement phosphaté polycristallin qui en résulte et c'est ainsi que la distribution de la phosphophyllite et de l'hopeïte n'est encore aujourd'hui évaluée que globalement par diffraction X [4].

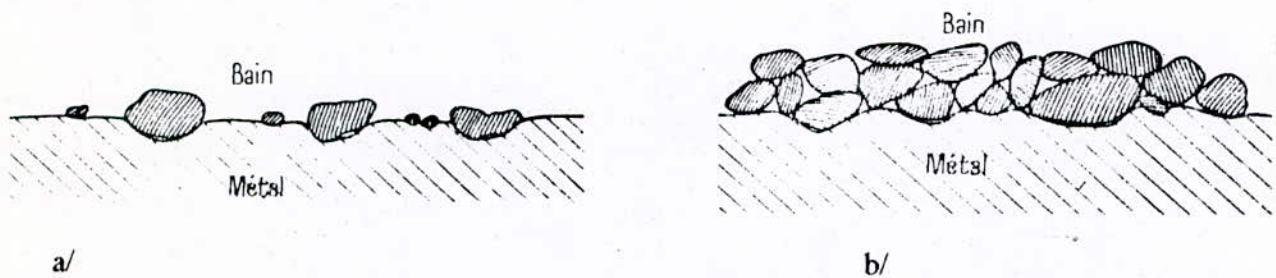
II-2-3: Cristallisation des phosphates de zinc:

La formation de la couche de conversion se fait par cristallisation des phosphates de Zn sur la surface métallique.

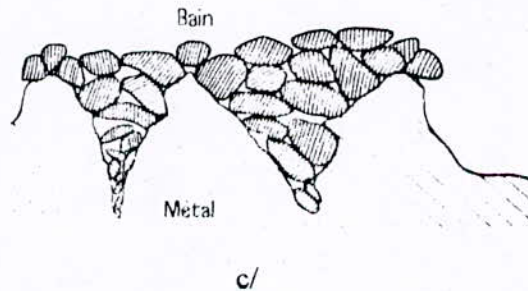
Ces cristaux constitutifs du revêtement ne sont pas apportés sur la surface depuis le milieu extérieur, ils prennent naissance sur la surface à partir de germes et se développent jusqu'à la recouvrir si bien que cette surface participe effectivement au phénomène de cristallisation.

On distingue deux phases:

- Une phase de germination ou nucléation qui est le phénomène d'apparition des germes qui représentent les premiers éléments de constitution des cristaux. (Figure 6-A).
- Une phase de croissance où les différentes faces du cristal vont augmenter. (Figure 6-B ,6-C)



A/- Formation des cristaux à partir des premiers points d'attaque. B/- Croissance des cristaux.



C/- L'accrochage de la couche de phosphates sur une microgéométrie perturbée.

Fig 6: formation de la couche , [9]

Si les germes sont nombreux par unité de surface, ils donneront naissance à un agrégat microcristallin par empêchement mutuel de leur développement: les cristaux sont fins et le poids de couche faible. (Figure 7-A). A l'inverse, des germes peu nombreux signifieront des cristaux grossiers de grandes dimensions avec un poids de couche plus élevé. (Figure 7-B). [8]

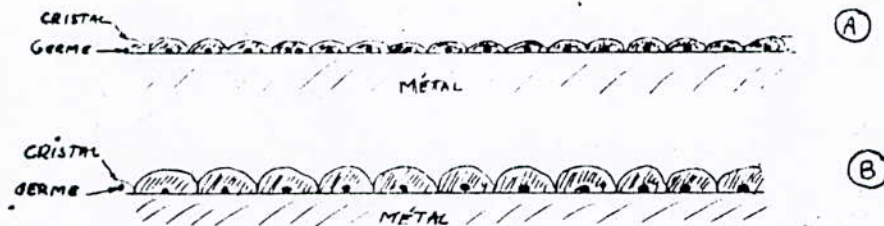


Fig 7: germination et croissance des cristaux de phosphates , [8].

II-3: Le contrôle des bains de phosphatation:

Les paramètres de contrôle des bains sont en général les suivants: [5,7]

A/ Les acidités:

-Acidité libre (ACL): Elle est responsable de l'effet d'attaque du matériau métallique et est liée à la concentration en acide phosphorique libre du bain.

-Acidité totale (ACT): Elle est liée à la concentration totale en produits acides (H_3PO_4 libre et combiné).

Une acidité libre trop élevée renforce l'effet corrodant de la solution et empêche la croissance normale des cristaux (fig 8-A). Une acidité libre trop faible peut conduire à une adhérence moins bonne des cristaux sur un support métallique insuffisamment attaqué au départ [4] (fig 8-B).

-Rapport des acidités: (ACT / ACL)

$$r = \frac{\text{Acidité totale}}{\text{Acidité libre}}$$

Cette valeur r dite rapport d'acidités du bain apparait comme étant un élément important à considérer pour l'étude du fonctionnement du bain phosphatant [1]. En effet, il est établi que selon le rapport r, la couche se détériore soit par une attaque excessive de l'acier à phosphater (si r est trop faible), soit par une attaque insuffisante (si r est trop élevé). (Figure 8. A et B) [5].

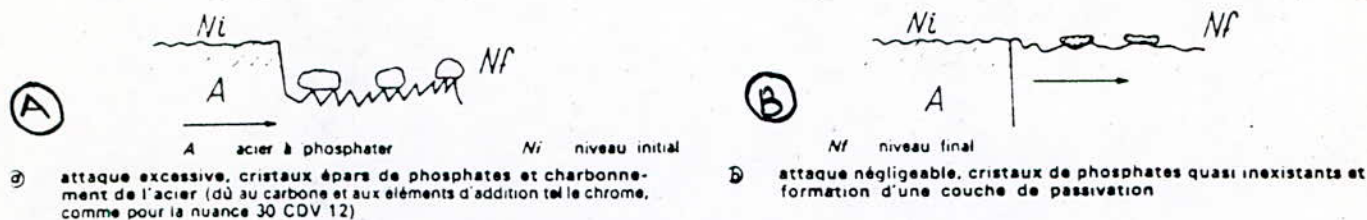


Fig 8: Anomalies éventuelles en phosphatation

crystalline , [5].

B/ Les accélérateurs:

Lors de la réaction électrochimique, l'élimination des ions H^+ permet d'accélérer la réaction de phosphatation, cette élimination est réalisée couramment au moyen d'ions oxydants du type NO_2^- suivant la réaction suivante:



XO: représente les ions nitrites.

Ainsi l'addition d'accélérateurs oxydants modifiera les données en élevant en particulier la vitesse de formation des cristaux de phosphate et réduisant ainsi la taille de ces derniers. [1,7] (Tableau 1).

C/ Le pH du phosphatant:

Le pH de cette solution aqueuse est particulièrement stable, il oscille entre les valeurs limites de 1,8 et 3,2 dont l'intervalle 1,8 à 2,5 caractérise les bains utilisables par immersion des métaux. [1,7].

L'évocation de ces quelques facteurs d'influence nous a conduit à une valeur repère intéressante, le poids de couche ou l'épaisseur de couche (tableau 1-2-3).

Type de bain (accélérateur)	Composition moyenne g/litre	Conditions de fonctionnement			Poids de couche g/m ²
		AcT (1)	Tempé- rature °C	Temps d'im- mersion min	
Zn/Ca (NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻)	P ₂ O ₅ ... 8 NO ₃ ⁻ ... 30 Zn ²⁺ ... 6 Ca ²⁺ ... 6 NO ₂ ⁻ ... 0.1 à 0.3	30	65 ± 5	3 à 5	3 à 4
Zn ClO ₃ ⁻ /NO ₃ ⁻	P ₂ O ₅ ... 14 NO ₃ ⁻ ... 1 ClO ₃ ⁻ ... 5 Zn ²⁺ ... 5	30	65 ± 5	5 à 10	3 à 8
Zn NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	P ₂ O ₅ ... 10 NO ₃ ⁻ ... 20 Zn ²⁺ ... 8 à 9	30	85 ± 5	10 à 20	8 à 12
Zn/Fe NO ₃ ⁻	P ₂ O ₅ ... 12 NO ₃ ⁻ ... 5 Zn ²⁺ ... 6 Fe ²⁺ ... 2 à 3	30	90	15 à 20	15 à 30
Mn/Fe NO ₃ ⁻	P ₂ O ₅ ... 20 NO ₃ ⁻ ... 6 à 10 Mn ²⁺ ... 4 à 6 Ni ²⁺ ... 0.2 à 0.3 Fe ²⁺ ... 2 à 3	40	95	10 à 20	10 à 20
Zn NO ₃ ⁻ /ClO ₃ ⁻ /F ⁻	P ₂ O ₅ ... 12 NO ₃ ⁻ ... 5 ClO ₃ ⁻ ... 2 à 3 F ⁻ ... 1 à 2 Zn ²⁺ ... 6	30	40 à 70	5 à 10	5 à 8

Tableau 1: Quelques bains de phosphatation par immersion: caractéristiques [5].

Type d'application	Type de phosphate	Poids de couche g/m ²	
Préparation aux revêtements organiques (1)	Fer dit amorphe	0.3 à 1	
	Zinc	1.5 à 4	
	Zinc/calcium Zinc/manganèse		
Anticorrosion avec finition grasse (parkérisation) (2)	Zinc	8 à 12	
	Zinc/fer Manganèse/fer	15 à 30 10 à 20	
Amélioration des propriétés de frottement sous lubrification en mécanique ou micromécanique	Manganèse	5 ± 2	
	Manganèse/fer	10 à 20	
Déformation à froid très souvent avec des lubrifiants à base de stéarates	Zinc (3)	Tréfilage	5 à 10
		Frappe à froid	15 à 20
		Étirage dit blanc	3 à 5
		Étirage normal	8 à 12
		Extrusion Filage	10 à 20

Tableau 2: Poids de couche Recommandés sur les aciers en fonction de leurs applications industrielles, [5].

Type de phosphatation	Poids de couche P g/m ²	Épaisseur E µm	P/E
Amorphe	0,3 à 1	0,3 à 1	≈ 1
Microcristalline Zn ou Zn/Ca	2,5 à 6	2 à 5	≈ 1,2
Cristalline Zn	7,5 à 15	5 à 10	≈ 1,5
Cristalline Zn/Fe ou Mn/Fe	15 à 30 (jusqu'à 50, cas exceptionnel)	> 10	Très variable (généralement de 1,5 à 4)

Tableau 3: Correspondance entre les poids et les épaisseurs des principales couches de phosphatation [5].

III- La déformation à froid et la phosphatation au zinc:

La déformation plastique à froid des métaux et alliages conduit d'une manière générale, à des changements structuraux et des propriétés physiques et mécaniques.

Elle se fait généralement par glissement selon les plans réticulaires et des directions d'orientations particulières.

Un plan et une direction de glissement constituent un système de glissement [10].

La déformation sans enlèvement de copeaux d'une pièce se produit sous l'action de forces extérieures (tension par étirage, pression, etc...) qui exercent une contrainte sur le matériau au delà de la limite apparente d'élasticité et imposent la forme donnée par l'outil au matériau devenu plastique [3].

La déformation s'accompagne d'un phénomène d'écroutissage qui correspond à une déformation plastique uniforme, permanente du métal [11].

En effet, un métal écroui est caractérisé par une structure formée de grains allongés et orientés suivant la direction de l'effort appliqué et par une haute densité de défauts, il présente un durcissement et une fragilité d'autant plus importante que la déformation plastique est grande, ceci peut nuire au comportement du métal dans certaines conditions d'utilisations. [10]

III-1: Etirage:

L'étirage à froid consiste à réduire une ébauche par traction et allongement à travers une filière qui calibre le diamètre extérieur et un mandrin qui calibre le diamètre intérieur (figure 9).

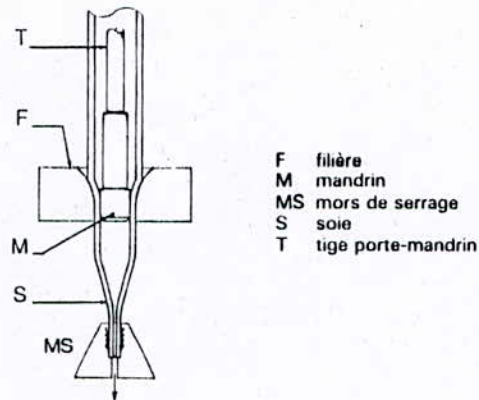


Fig 9: Principe de l'étirage d'un tube sur mandrin (coupe) , [12].

Cette opération se fait sur un banc à étirer, celui ci est équipé de deux jeux de mandrins qui servent alternativement: pendant qu'une serie de mandrins travaille à l'étirage, l'autre serie de mandrins est placée dans les tubes prêts à être étirés.

Dés la fin de l'étirage des premiers tubes, une rotation du barillet permet la mise en place des suivants (figure 10).

Une extrémité du tube doit être réstreinte à un diamètre inférieur à celui de la filière pour pouvoir traverser la filière et être saisie dans les machoires du chariot d'étirage. Ce réstreint est appelé soie (figure 11).

L'étirage se fait au travers d'une filière en acier, à très haute résistance à l'usure en carbure de tungstène, et un mandrin. [12]

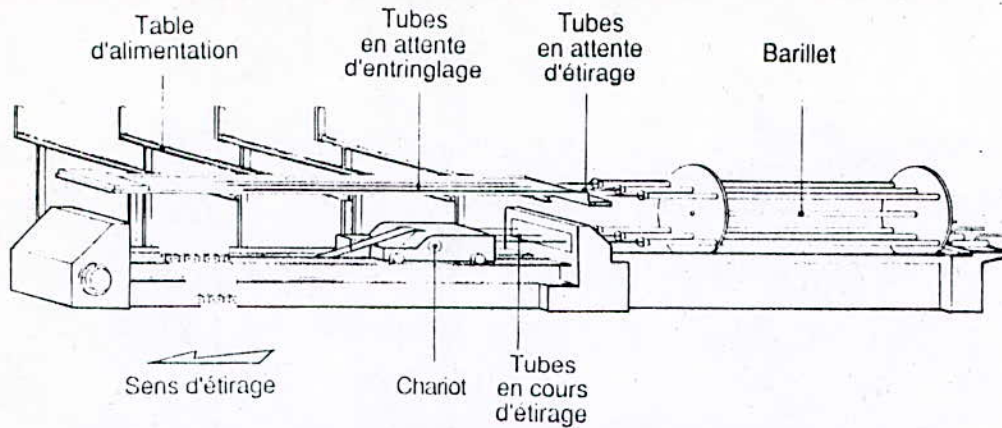
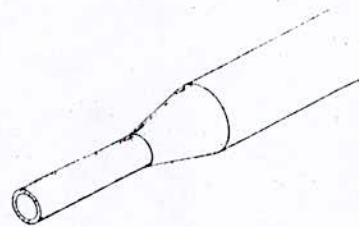
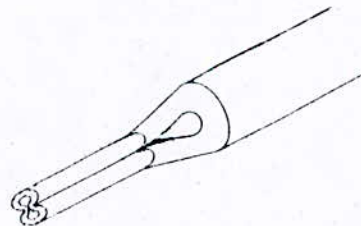


Fig 10: Banc d'étirage à barillet , [12].



(a) forgée à froid ou à chaud



(b) pliée

Fig 11: Soies d'étirage , [12]

III-1.1: Filière:

L'organe essentiel de l'opération d'étirage est la filière qui se compose d'une partie cylindrique appelée portée qui assure la précision du calibrage et permet d'obtenir l'état de surface, (figure 12).

La déformation plastique à travers une filière ne peut être assimilée à une simple déformation en traction; cette déformation présente de grandes difficultés d'approche théorique. Le métal supposé rigide présentant un écoulement parfaitement plastique présente trois zones : (figure 13) [11]

1. Zone 1: métal non déformé, champ de vitesse constant.
2. Zone 2: métal qui se déforme progressivement.
3. Zone 3: métal entièrement déformé, champ de vitesse constant.

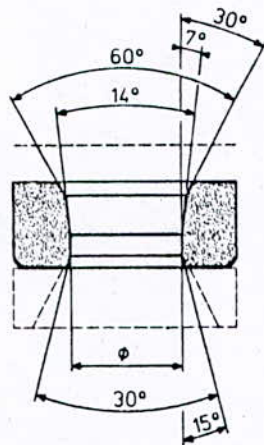


Fig 12: Angles d'une filière, [11]

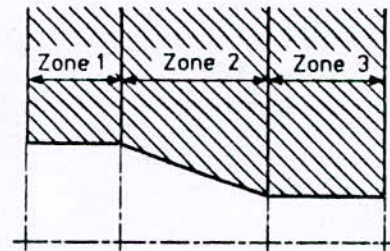


Fig 13: Déformation plastique à travers une filière, [11].

III-1-2: Mandrin:

L'utilisation du mandrin permet la réduction du diamètre extérieur et l'épaisseur en même temps. [13]

Il existe deux types de mandrins:

- Cylindrique: Ce type de mandrin est utilisé pour des réductions moyennes, il permet d'obtenir une bonne qualité de surface et une bonne tolérance, (figure 14).
- Biconique: Ce type de mandrin permet d'obtenir des surfaces intérieures de qualité meilleure, (figure 15).

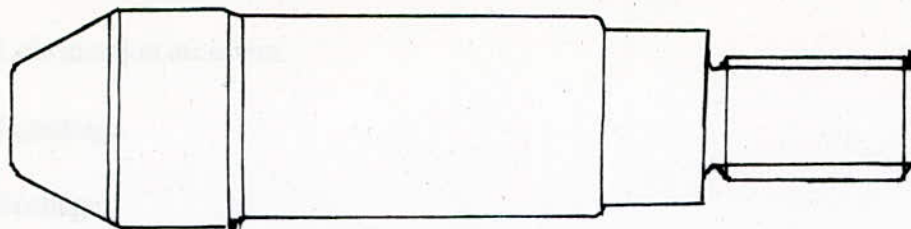


Fig 14: Mandrin cylindrique, [13].

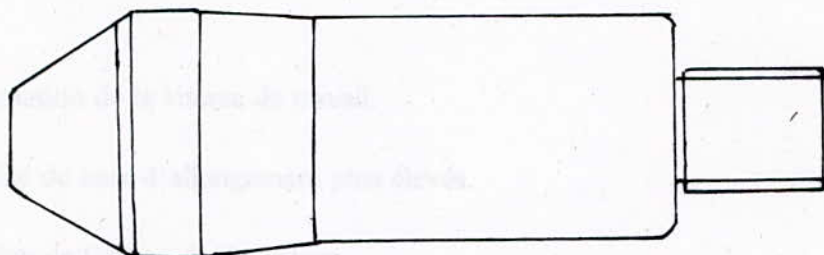


Fig 15: Mandrin Biconique, [13].

III-2: Préparation de surface

La tendance des parties en frottement à se joindre en cas de contact direct par soudage à froid est un problème essentiel à éviter pour réaliser la déformation à froid, [3].

Le rôle de la phosphatation et de la lubrification est de créer sur le métal une couche antifriction empêchant le contact entre outil et métal à déformer, de manière à réduire le frottement et augmenter la longévité des outillages [2,7].

L'utilisation de la phosphatation au zinc suivie d'une lubrification au stéarate de sodium a amené des progrès considérables [12].

La gamme classique de traitement de surface étant la suivante:

1. Décapage à l'acide H_2SO_4 .
2. Rinçage froid ($20^{\circ} C$).
3. Rinçage tiède ($50^{\circ} C$).
4. Phosphatation au zinc.
5. Rinçage neutralisant.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction:

pour atteindre les objectifs d'une bonne phosphatation, c'est à dire une bonne adhérence de la couche de phosphate sur le support métallique, finesse de la texture de la couche cristalline, poids de couche limité garantissant en même temps les meilleurs conditions de déformation, une étude comparative a été proposé où le facteur d'étude sera le temps de phosphatation.

I- Analyse du matériau à phosphater:

L'étude est faite sur une nuance d'acier au carbone: ST 37-2, utilisé dans la fabrication des tubes étirés réalisés actuellement dans l'unité petits tubes soudés (P.T.S) -Anabib- REGHAIA, dont l'analyse chimique par voie humide donne les résultats suivants:

Laboratoire central -Direction technique-

SNVI - CVI.

C = 0,121 P = 0,012

Mn = 0,530 Si = 0,370

La dureté de cet acier est de 74 HRB.

La structure visualisée au Microscope optique montre l'existence de grains homogènes, la matrice est entièrement ferritique avec la présence de quelques traces de cémentite tertiaire traçant les joints de grains ferritique (figure 16).



Figure 16: La photographie de la structure visualisée au Microscope optique

(Grossissement 250)

II- Installation des bains:

II- 1: Description de l'installation des traitements de surface:

La mise en œuvre du procédé exige la définition d'une gamme de travail qui comporte différentes séquences opérationnelles élémentaires:

- La préparation de surface.
- Le traitement proprement dit: la phosphatation.
- Le post-traitement.

La préparation de surface comporte toutes les opérations élémentaires qui permettent le nettoyage, assurant par la suite une bonne phosphatation: un métal propre est apte à se laisser transformer dans les meilleures conditions.

Le post-traitement est la phase finale par laquelle on peut modifier totalement la nature du revêtement venant de la phosphatation en appliquant un lubrifiant réactif en vue d'une déformation à froid ultérieure. [14]

La gamme utilisée dans l'unité P.T.S, présentée sur le tableau 4, est composée de douze cuves d'une longueur de neuf mètres chacune.

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

PHASES	Opérations	CUVE	°C	Temps d'immersion (min)	Solution	Quantité	Observation
01	Dégraissage	D.G	85	10	P.440 (Pacco)	700 Kg (28 sacs)	Saupoudrer P.440 dans la cuve où l'eau doit être tiède: 40 °C
02	R. Froid	RF	-	-	-	-	
03	R. Tiède	RT2	40-45	-	-	-	
04	Décapage	DC	60-75	10-25	H ₂ SO ₄ Porcolite 5	1600l (8Kg)	P.5 diluer dans l'eau avant introduction dans le bain, Fe< (80-90) g / l
05	R. Bmort	RBM	40	-	-	-	H ₂ SO ₄ < 40 g / l
06	R. Froid	RF1	-	-	-	-	
07	R. Tiède	RT1	40-45	-	-	-	
08	Phosphatation	PH1	80-85	8-10	Bonderite 185 XA + ACC 134	3200 Kg 80T 1,7l	ACT: 45-50 pts, A verser juste avant le démarrage.
09	R. Froid	RF2	-	-	-	-	
10	R. Neutralisant	RN	70	2	Parcoline 21	100 Kg (4 sacs)	Verser le P21 dans l'eau de la Cuve chaude 50-60 °C.
11	Lubrification	LU1	85-90	5	Bonderlube 234	800 Kg (40 sacs)	Saupoudrer B234 dans l'eau de la cuve à 70-80 C°. Remuer et chauffer à 90 C°.
12	Egouttage	EG1	-	-	-	-	
13	Séchage	SCH	110-120	15-20	-	-	Cette opération est effectuée dans les cas où $\phi_{tube} < 30$ mm

N.B/ R: Rinçage.

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

Le chauffage des bains se fait à l'aide de la vapeur qui grâce à des dispositifs appropriés, radiateurs et serpentins permet de faire monter la température jusqu'à la valeur programmée sur l'armoire de commande. La mesure de la température se fait à l'aide de cannes pyrométriques.

La régulation est réalisée grâce à des vannes automatiques qui permettent le passage ou l'arrêt de la vapeur suivant la température enregistrée.

La manutention des tubes à traiter se fait à l'aide d'un pont « portique » qui permet l'immersion suivant une inclinaison déterminée en fonction de la dimension des tubes (figure 17).

Sur les différentes cuves est installé une minuterie commandée par l'armoire d'exploitation qui permet au conducteur des traitements de surface, le respect des temps des différentes séquences du process.

Une agitation, à l'aide de l'air comprimé, de la solution constituant les bains est prévu afin de permettre une homogénéisation de la composition en tout point.

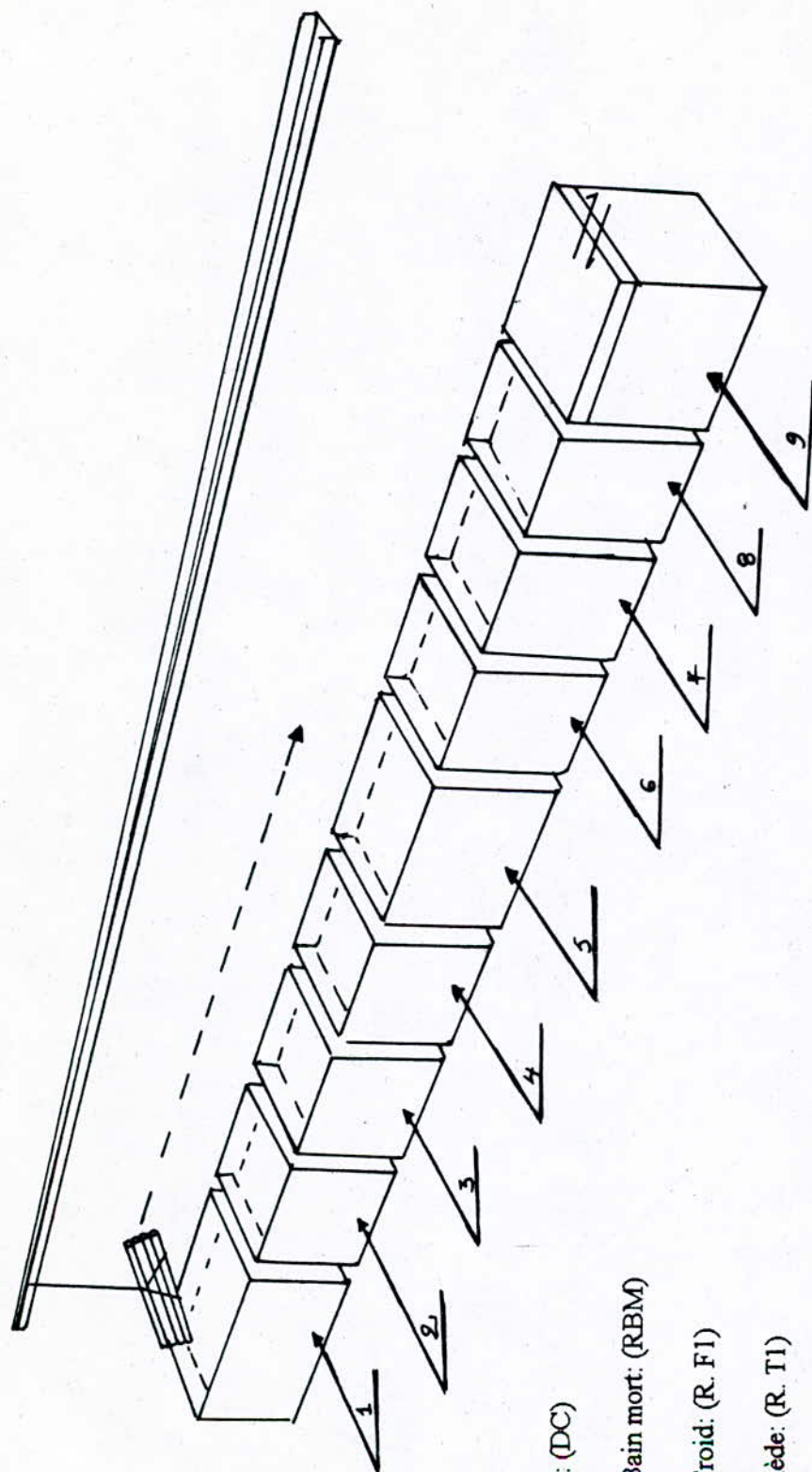
II. 2- Constitution du bain de phosphatation:

La préparation de 100l de bain, prêt à l'utilisation, a nécessité 10,7 Kg de Bondérite 185XA (produit livré prêt à Anabib par la maison Parker).

Le rapport d'acidités r est maintenu environ entre 10 et 15.

II. 3- Enrichissement du bain de phosphatation:

Au cours du traitement l'acidité du bain peut diminuer pour cause de produits consommés, aussi un enrichissement est nécessaire. Pour ACT, on ajoute par point consommé 226 g de Bondérite 185 XE et pour 100 l de solution.



- 1- Décapage: (DC)
- 2- Rinçage Bain mort: (RBM)
- 3- Rinçage Froid: (R. F1)
- 4- Rinçage tiède: (R. T1)
- 5- Phosphatation: (Ph1)
- 6- Rinçage froid: (R. F2)
- 7- Rinçage neutralisant: (R. N)
- 8- Lubrification: (LUI)
- 9- Séchage: (SCH)

Fig 17: Disposition du matériel pour le traitement des tubes.

III- Manipulation:

III. 1- Analyse des bains:

Les différents traitements effectués ont été réalisés dans les bains utilisés par Anabib.

Nous avons contrôlé régulièrement les différents bains et effectué les enrichissements nécessaires, afin de garantir une bonne qualité du revêtement. [4, 5, 7]

III-1-1: Les acidités:

A/ ACL: Elle est liée à la concentration en H_3PO_4 du bain et elle est exprimée, dans la pratique, par le volume (en millilitres) de solution de soude 0,1N nécessaire pour amener le pH d'une prise de bain de 10ml autour de la valeur de 3,8 en présence du bleu de Bromophénol (le virage du jaune au bleu violé).

B/ ACT: Dans la pratique, elle est exprimée en millilitres de NaOH 0,1N sur un prélèvement de bain de 10ml, nécessaires pour amener le pH autour de la valeur de 8,2 en présence de phénolphthaleine (le virage de l'incolore au rose pâle).

III-1-2: Les accélérateurs:

Le dosage est celui de $NaNO_2$ par le permanganate de potassium pour un prélèvement de 100ml du bain en milieu sulfurique (50% en volume de H_2SO_4) on traduit des points de $NaNO_2$ par le volume de $KMnO_4$ 0,1N versé.

III-1-3: Le fer ferreux:

Il se dose par $KMnO_4$ 0,1N en milieu sulfurique (50% en volume) en présence d'orthophenantroline non ferreux. Le dosage direct indique la teneur en $(Fe^{2+} + NO_2^-)$.

Un second dosage se fait en complexant le NO_2^- avec de l'urée, on ne dosera que Fe^{2+} et par différence, on connaîtra la teneur en NO_2^- .

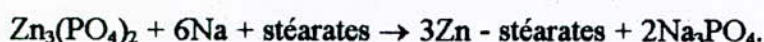
III-1-4: Le pH:

Il est vérifié grâce au papier pH, sans être obligatoire le contrôle en continu de ce paramètre peut être intéressant dans la mesure où il renseigne immédiatement sur toute anomalie importante.

III-1-5: Le rapport Zn / PO₄:

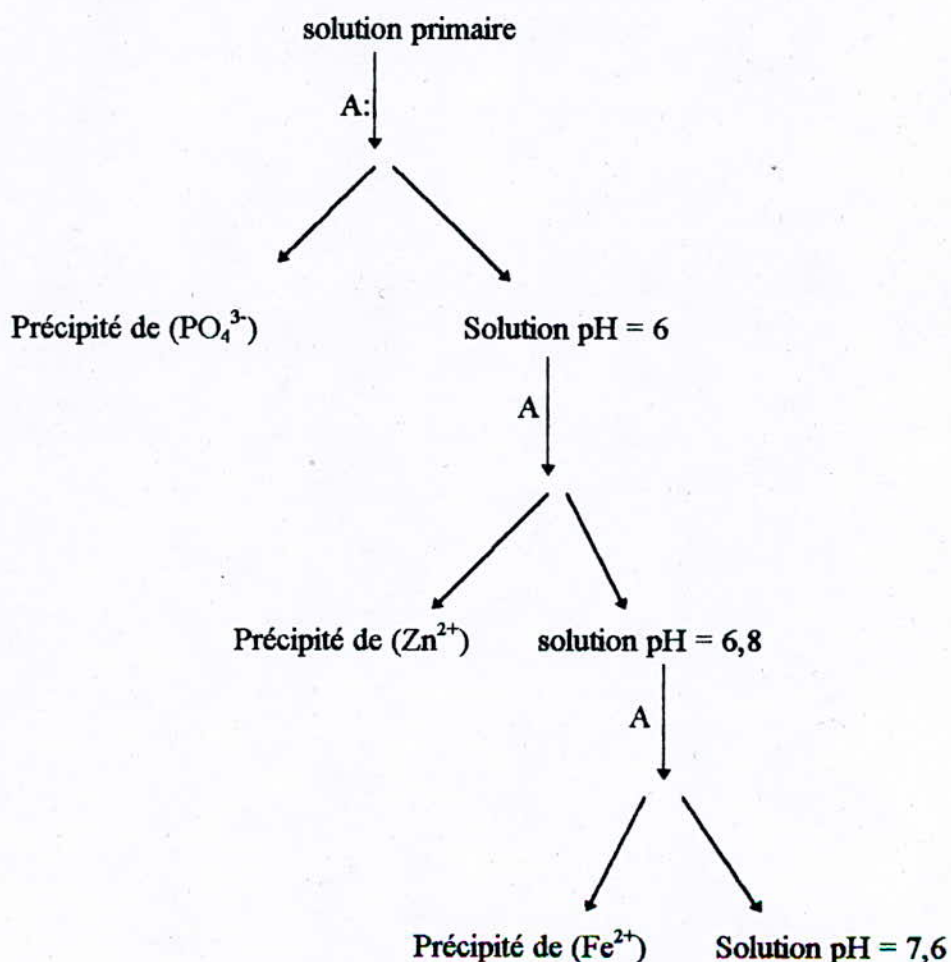
Une couche phosphatée au Zn composée d'hopéïte et de phosphophyllite présente une dominance en l'une ou en l'autre selon le rapport Zn / PO₄ du bain. [1]

Dans le cas d'une phosphatation en vue d'une déformation à froid, où la lubrification est nécessaire, c'est la dominance en hopeïte (Zn / PO₄ = 1/1,5 + 1/7) qui est recherchée [4]. En effet, alors que la phosphophyllite reste inerte vis à vis du lubrifiant type savon (stéarates) utilisé généralement, l'hopéïte au contraire réagit selon:



Assurant ainsi un bon accrochage (chimique) sur la couche. [3]

Le contrôle de ce paramètre fait appel à des méthodes titrimétriques, généralement complexométriques manuelles ou entièrement automatisées selon: [4]



A: titrage par NaOH (1N).

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

Cette méthode nous permet, par pesée du précipité obtenu à chaque fois, d'obtenir la concentration en éléments (Zn, PO₄, Fe) dans le bain.

L'analyse des bains est reporté dans le tableau 5.

Bains	Paramètres (*)
Décapage	ACL = 250 g/l. Fe = 33 g/l.
R.B Mort	ACL = 38 g/l.
R. Froid R. Tiède	pH = 7.
Phosphatation	$\left. \begin{array}{l} \text{ACL} = 4 \text{ pts} \\ \text{ACT} = 47,5 \text{ pts} \end{array} \right\} \Rightarrow r \approx 12$ $\left. \begin{array}{l} \text{NO}_2^- = 0,3 \text{ pts; Fe} = 0,13 \text{ g/l} \\ \text{Zn} = 2,34 \text{ g/l} \\ \text{PO}_4 = 3,45 \text{ g/l} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Zn/PO}_4 \approx 1/1,5.$ <p>pH = [1 + 2].</p>
R. Froid	pH = 7
R. Neutralisant	pH = [8 + 9].
Lubrification	pH = [10 + 11].

*- Les paramètres sont égaux à ceux utilisés par Anabib pour la phosphatation des tubes soudés.

Tableau 5: Analyse des bains de traitements.

III-2: Mode opératoire et traitements effectués:

A partir des tubes recuits à 920 °C pendant 8 min nous avons prélevé des échantillons des forme rectangulaire de dimension moyenne 25×15 (mm²), de 4 mm d'épaisseur.

La même gamme de travail utilisée par Anabib a été appliquée aux échantillons prélevés. Le temps de décapage ainsi que la température de phosphatation étant maintenus fixes dès le départ et

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

correspondant à ceux utilisés par Anabib, notre facteur d'étude est le temps de phosphatation prélevé dans l'intervalle [8-20] min.

Pour chaque temps de phosphatation considéré nous avons utilisé 4 échantillons afin de nous assurer d'une part de la reproductibilité de la couche phosphatée et pour les besoins d'autre part des différentes caractérisations faites par la suite et qui sont destructives pour certaines.

Nous nous sommes arrangés par ailleurs à ce que au départ tous les échantillons soient plongés en même temps dans les différentes cuves. Une fois dans la cuve de phosphatation, les échantillons sont récupérés par série de 4, une fois le temps de phosphatation fixé est écoulé.

Dans le tableau 6 nous présentons la gamme de travail effectuée avec temps et température.

Conditions de travail Bains.	Temps (min)	Température (°c) \pm 4 °c
Décapage	8	74
R. B. Mort	-	40
R. Froid	-	20
R. Tiède	-	45
Phosphatation	8, 10, 12, 16, 20	86
R. Froid	-	20
R. Neutralisant	2	72
Lubrification (*)	5	83
Séchage	15	120

*: Essai à effectuer sur l'échantillon correspondant aux meilleurs résultats de caractérisation.

Tableau 6: Traitements réalisés sur les différents échantillons.

III.3- Méthode d'inspection du produit:

La méthode de contrôle de la qualité du produit de phosphate de Zinc est d'abord visuelle.

La couche doit être continue, adhérente à la surface du métal avec une texture cristalline uniforme, de couleur grise au noir. [7]

Une fois cette inspection satisfaite, nous avons procédé à différentes caractérisations.

IV- Caractérisations effectuées et paramètres de contrôle de la couche formée.

IV-1- Caractérisation au M.E.B:

Les cristaux de phosphates peuvent avoir plusieurs formes [4]:

- **Aciculaire:** pour des cristaux se développant sous forme d'aiguilles où domine souvent l'hopeïte.
- **Granulaire:** avec une texture en pavés dans laquelle la phosphophyllite est le constituant majeur.

Les dimensions unitaires de ces cristaux sont très variables mais elles ne dépassent pas 40 à 50 microns pour les plus volumineux.

IV-2- Epaisseur de couche:

Le revêtement phosphaté a été parfois qualifié de barrière minérale protégeant son support métallique de toutes contraintes que ce soit d'ordre chimique dans le cas d'une corrosion ou bien encore d'ordre mécanique dans l'éventualité d'une déformation à froid.

De ce fait la notion d'épaisseur de revêtement est un des tous premiers critères de sélection d'un bain phosphatant. Il eut été logique de retenir le micron comme unité de base pour la mesure de ces épaisseurs puisqu'elles évoluent entre les limites de 1 à 50 microns environ [1].

Ceci se pratique à l'aide d'un appareil de mesure de l'épaisseur de couche « Mikrotest ». [15]

L'utilisation du mikrotest nous permet d'avoir l'épaisseur de couche correspondant à chaque échantillon.

Cet appareil utilise la variation de l'attraction magnétique d'un aimant permanent à travers la couche à mesurer en fonction de son épaisseur. Cette attraction est d'autant plus grande que le revêtement non magnétique est mince.

IV-3- Poids de couche:

Le poids de couche est un facteur extrêmement important à connaître pour définir les conditions d'une bonne phosphatation. Il s'agit d'une méthode destructive qui impose la dissolution de la couche phosphatée dans un milieu approprié; on procède à la pesée d'échantillons avant et après dissolution de telle manière à enregistrer une différence de poids que l'on rapporte à la surface totale de l'échantillon considéré.

Pour les aciers et les fontes on a recours le plus souvent à une solution aqueuse d'anhydride chromique (CrO_3) dont la concentration peut évoluer entre 100 et 200 g/l. Un tel réactif doit agir sur le métal phosphaté pendant 10 à 15 minutes à une température de l'ordre de 70 à 80°C. [1]

Pour notre cas, on a utilisé une solution d'anhydride chromique à 100 g/l à 80 °C pendant 15 minutes.

IV-4- Essai de corrosion accélérée au brouillard salin:

Suivant les normes:

ASTM 8117 - 495

NFX 41 - 002.

L'essai au brouillard salin consiste en une attaque corrosive accélérée par un brouillard artificiel salin de composition bien définie dans les conditions de température et de pression fixées:

- La température doit être maintenue à $35 \pm 0,2$ (°C).
- La pression de l'ordre de 1 bar.
- La concentration de la solution saline est égale à 5% en masse.
- Le pH est ajusté à 7.
- La durée de l'essai est continu et est en général supérieure à 16 heures.

Mais pour notre cas, et pour des raisons de disponibilité de l'appareil, on a dû se limiter à 9 heures.

On effectue une pesée, avant et après l'essai au brouillard salin, des échantillons phosphatés, la différence de poids enregistrée sera rapportée à la surface de l'échantillon.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :

Pour atteindre les objectifs d'une bonne phosphatation, c'est à dire une bonne adhérence de la couche de phosphate sur le support métallique, finesse de la texture de la couche cristalline, poids de couche limité garantissant en même temps les meilleures conditions de déformation, une étude comparative a été proposée où le facteur d'étude sera le temps de phosphatation.

1 - Analyse du matériau à phosphater :

L'étude est faite sur une nuance d'acier au carbone: ST 37-2, utilisé dans la fabrication des tubes étirés réalisés actuellement dans l'unité petits tubes soudés (P.T.S) - Anabib - REGHAIA, dont l'analyse chimique par voie humide, réalisée au Laboratoire central - Direction technique - (REGHAIA).

SNVI-CVI

C = 0,121 P = 0,012

Mn = 0,530 Si = 0,370

La dureté de cet acier est de 74 HRB.

La structure visualisée au Microscope optique montre l'existence de grains homogènes, la matrice est entièrement ferritique avec la présence de quelques traces de cémentite tertiaire traçant les joints de grains ferritique (figure 16).

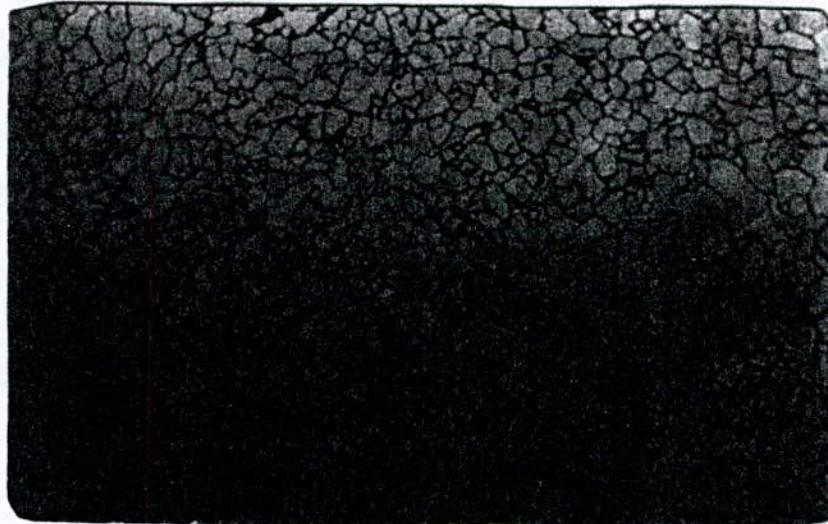


Figure 16: La photographie de la structure visualisée au Microscope optique
(Grossissement 250)

II- Installation des bains:

II- 1: Description de l'installation des traitements de surface:

La mise en œuvre du procédé exige la définition d'une gamme de travail qui comporte différentes séquences opérationnelles élémentaires:

- La préparation de surface.
- Le traitement proprement dit: la phosphatation.
- Le post-traitement.

La préparation de surface comporte toutes les opérations élémentaires qui permettent le nettoyage, assurant par la suite une bonne phosphatation: un métal propre est apte à se laisser transformer dans les meilleures conditions.

Le post-traitement est la phase finale par laquelle on peut modifier totalement la nature du revêtement venant de la phosphatation en appliquant un lubrifiant réactif en vue d'une déformation à froid ultérieure. [14]

La gamme utilisée dans l'unité P.T.S, présentée sur le tableau 4, est composée de douze cuves d'une longueur de neuf mètres chacune.

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

PHASES	Opérations	CUVE	°C	Temps d'immersion (min)	Solution	Quantité	Observation
01	Dégraissage	D.G	85	10	P.440 (Pacco)	700 Kg (28 sacs)	Saupoudrer P.440 dans la cuve où l'eau doit être tiède: 40 °C
02	R. Froid	RF	-	-	-	-	
03	R. Tiède	RT2	40-45	-	-	-	
04	Décapage	DC	60-75	10-25	H ₂ SO ₄ Porcolite 5	1600l (8Kg)	P.5 diluer dans l'eau avant introduction dans le bain, Fe< (80-90) g / l
05	R. Bmort	RBM	40	-	-	-	H ₂ SO ₄ < 40 g / l
06	R. Froid	RF1	-	-	-	-	
07	R. Tiède	RT1	40-45	-	-	-	
08	Phosphatation	PH1	80-85	8-10	Bonderite 185 XA + ACC 134	3200 Kg 80T 1,7l	ACT: 45-50 pts, A verser juste avant le démarrage.
09	R. Froid	RF2	-	-	-	-	
10	R. Neutralisant	RN	70	2	Parcoline 21	100 Kg (4 sacs)	Verser le P21 dans l'eau de la Cuve chaude 50-60 °C.
11	Lubrification	LU1	85-90	5	Bonderlube 234	800 Kg (40 sacs)	Saupoudrer B234 dans l'eau de la cuve à 70-80 C°. Remuer et chauffer à 90 C°.
12	Egouttage	EG1	-	-	-	-	
13	Séchage	SCH	110-120	15-20	-	-	Cette opération est effectuée dans les cas où $\phi_{tube} < 30$ mm

N.B/ R: Rinçage.

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

Le chauffage des bains se fait à l'aide de la vapeur qui grâce à des dispositifs appropriés, radiateurs et serpentins permet de faire monter la température jusqu'à la valeur programmée sur l'armoire de commande. La mesure de la température se fait à l'aide de cannes pyrométriques.

La régulation est réalisée grâce à des vannes automatiques qui permettent le passage ou l'arrêt de la vapeur suivant la température enregistrée.

La manutention des tubes à traiter se fait à l'aide d'un pont « portique » qui permet l'immersion suivant une inclinaison déterminée en fonction de la dimension des tubes (figure 17).

Sur les différentes curves est installé une minuterie commandée par l'armoire d'exploitation qui permet au conducteur des traitements de surface, le respect des temps des différentes séquences du process.

Une agitation, à l'aide de l'air comprimé, de la solution constituant les bains est prévu afin de permettre une homogénéisation de la composition en tout point.

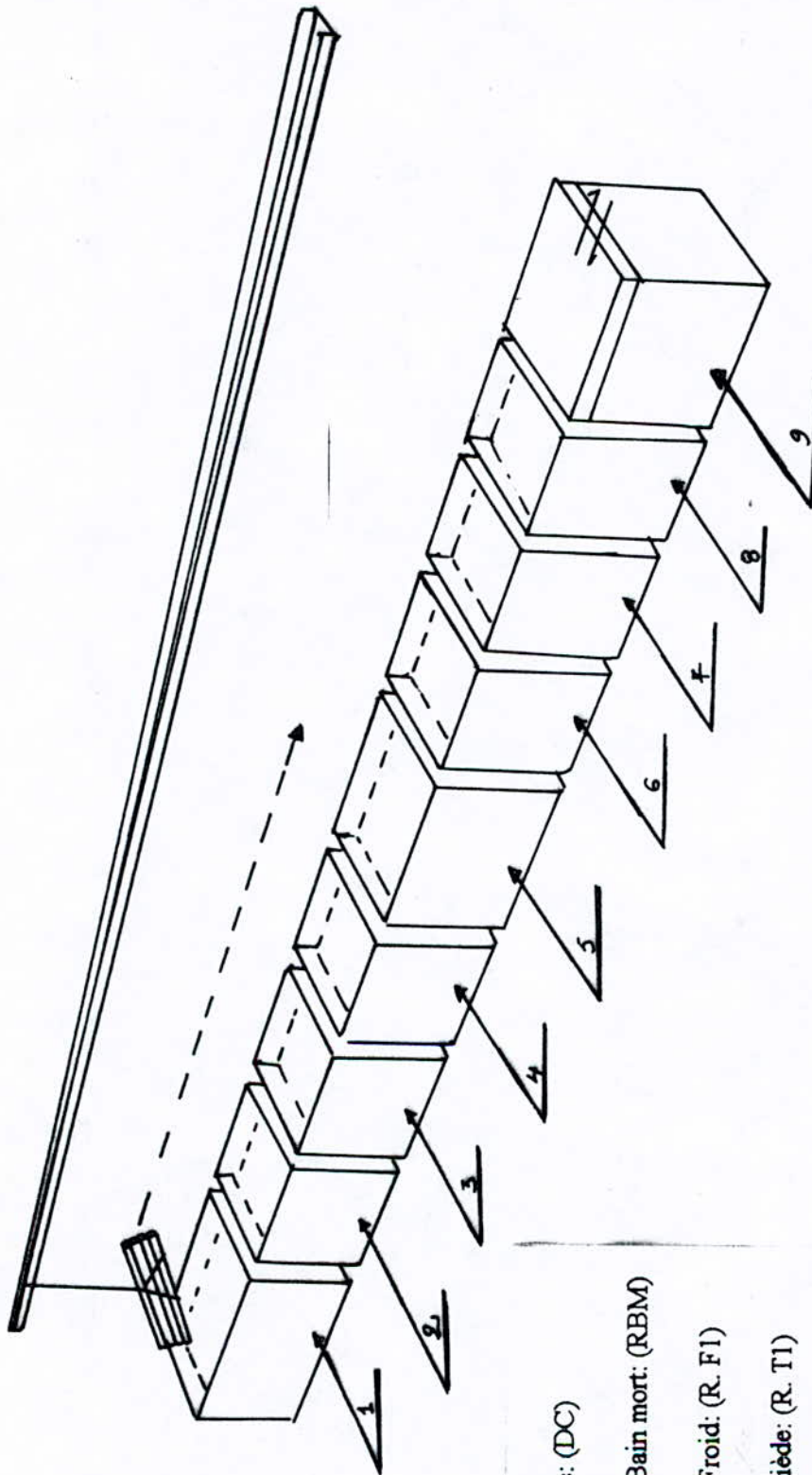
II. 2- Constitution du bain de phosphatation:

La préparation de 100l de bain, prêt à l'utilisation, a nécessité 10,7 Kg de Bonderite 185XA (produit livré prêt à Anabib par la maison Parker).

Le rapport d'acidités r est maintenu environ entre 10 et 15.

II. 3- Enrichissement du bain de phosphatation:

Au cours du traitement l'acidité du bain peut diminuer pour cause de produits consommés, aussi un enrichissement est nécessaire. Pour ACT, on ajoute par point consommé 226 g de Bondérite 185 XE et pour 100 l de solution.



- 1- Décapage: (DC)
- 2- Rinçage Bain mort: (RBM)
- 3- Rinçage Froid: (R. F1)
- 4- Rinçage tiède: (R. T1)
- 5- Phosphatation: (Ph1)
- 6- Rinçage froid: (R. F2)
- 7- Rinçage neutralisant: (R. N)
- 8- Lubrification: (LU1)
- 9- Séchage: (SCH)

Fig 17: Disposition du matériel pour le traitement des tubes.

III- Manipulation:

III. 1- Analyse des bains:

Les différents traitements effectués ont été réalisés dans les bains utilisés par Anabib.

Nous avons contrôlé régulièrement les différents bains et effectué les enrichissements nécessaires, afin de garantir une bonne qualité du revêtement. [4, 5, 7]

III-1-1: Les acidités:

A/ ACL: Elle est liée à la concentration en H_3PO_4 du bain et elle est exprimée, dans la pratique, par le volume (en millilitres) de solution de soude 0,1N nécessaire pour amener le pH d'une prise de bain de 10ml autour de la valeur de 3,8 en présence du bleu de Bromophénol (le virage du jaune au bleu violé).

B/ ACT: Dans la pratique, elle est exprimée en millilitres de NaOH 0,1N sur un prélèvement de bain de 10ml, nécessaires pour amener le pH autour de la valeur de 8,2 en présence de phénolphthaleine (le virage de l'incolore au rose pâle).

III-1-2: Les accélérateurs:

Le dosage est celui de $NaNO_2$ par le permanganate de potassium pour un prélèvement de 100ml du bain en milieu sulfurique (50% en volume de H_2SO_4) on traduit des points de $NaNO_2$ par le volume de $KMnO_4$ 0,1N versé.

III-1-3: Le fer ferreux:

Il se dose par $KMnO_4$ 0,1N en milieu sulfurique (50% en volume) en présence d'orthophenantroline non ferreux. Le dosage direct indique la teneur en $(Fe^{2+} + NO_2^-)$.

Un second dosage se fait en complexant le NO_2^- avec de l'urée, on ne dosera que Fe^{2+} et par différence, on connaîtra la teneur en NO_2^- .

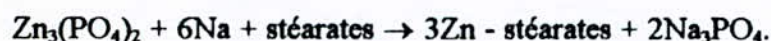
III-1-4: Le pH:

Il est vérifié grâce au papier pH, sans être obligatoire le contrôle en continu de ce paramètre peut être intéressant dans la mesure où il renseigne immédiatement sur toute anomalie importante.

III-1-5: Le rapport Zn / PO₄:

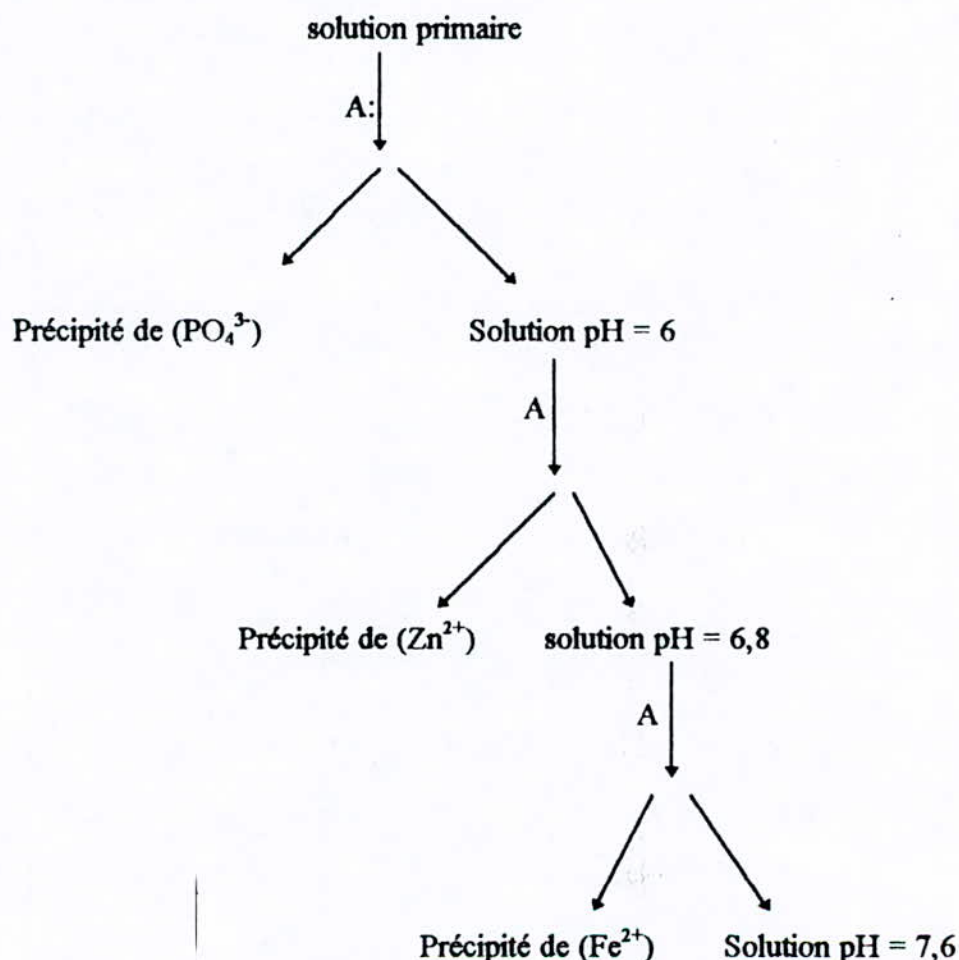
Une couche phosphatée au Zn composée d'hopéïte et de phosphophyllite présente une dominance en l'une ou en l'autre selon le rapport Zn / PO₄ du bain. [1]

Dans le cas d'une phosphatation en vue d'une déformation à froid, où la lubrification est nécessaire, c'est la dominance en hopéïte (Zn / PO₄ = 1/1,5 + 1/7) qui est recherchée [4]. En effet, alors que la phosphophyllite reste inerte vis à vis du lubrifiant type savon (stéarates) utilisé généralement, l'hopéïte au contraire réagit selon:



Assurant ainsi un bon accrochage (chimique) sur la couche. [3]

Le contrôle de ce paramètre fait appel à des méthodes titrimétriques, généralement complexométriques manuelles ou entièrement automatisées selon: [4]



A: titrage par NaOH (1N).

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

Cette méthode nous permet, par pesée du précipité obtenu à chaque fois, d'obtenir la concentration en éléments (Zn, PO₄, Fe) dans le bain.

L'analyse des bains est repporté dans le tableau 5.

Bains	Paramètres (*)
Décapage	ACL = 250 g/l. Fe = 33 g/l.
R.B Mort	ACL = 38 g/l.
R. Froid R. Tiède	pH = 7.
Phosphatation	ACL = 4 pts } ⇒ r ≈ 12 ACT = 47,5 pts } NO ₂ ⁻ = 0,3 pts; Fe = 0,13 g/l. Zn = 2,34 g/l } ⇒ Zn / PO ₄ ≈ 1/1,5. PO ₄ = 3,45 g/l } pH = [1 + 2].
R. Froid	pH = 7
R. Neutralisant	pH = [8 + 9].
Lubrification	pH = [10 + 11].

*- Les paramètres sont égaux à ceux utilisés par Anabib pour la phosphatation des tubes soudés.

Tableau 5: Analyse des bains de traitements.

III-2: Mode opératoire et traitements effectués:

A partir des tubes recuits à 920 °C pendant 8 min nous avons prélevé des échantillons des forme rectangulaire de dimension moyenne 25×15 (mm²), de 4 mm d'épaisseur.

La même gamme de travail utilisée par Anabib a été appliquée aux échantillons prélevés. Le temps de décapage ainsi que la température de phosphatation étant maintenus fixes dès le départ et

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

correspondant à ceux utilisés par Anabib, notre facteur d'étude est le temps de phosphatation prélevé dans l'intervalle [8-20] min.

Pour chaque temps de phosphatation considéré nous avons utilisé 4 échantillons afin de nous assurer d'une part de la reproductibilité de la couche phosphatée et pour les besoins d'autre part des différentes caractérisations faites par la suite et qui sont destructives pour certaines.

Nous nous sommes arrangés par ailleurs à ce que au départ tous les échantillons soient plongés en même temps dans les différentes cuves. Une fois dans la cuve de phosphatation, les échantillons sont récupérés par série de 4, une fois le temps de phosphatation fixé est écoulé.

Dans le tableau 6 nous présentons la gamme de travail effectuée avec temps et température.

Conditions de travail Bains.	Temps (min)	Température (°c) ± 4 °c
Décapage	8	74
R. B. Mort	-	40
R. Froid	-	20
R. Tiède	-	45
Phosphatation	8, 10, 12, 16, 20	86
R. Froid	-	20
R. Neutralisant	2	72
Lubrification (*)	5	83
Séchage	15	120

*: Essai à effectuer sur l'échantillon correspondant aux meilleurs résultats de caractérisation.

Tableau 6: Traitements réalisés sur les différents échantillons.

III.3- Méthode d'inspection du produit:

La méthode de contrôle de la qualité du produit de phosphate de Zinc est d'abord visuelle.

La couche doit être continue, adhérente à la surface du métal avec une texture cristalline uniforme, de couleur grise au noir. [7]

Une fois cette inspection satisfaite, nous avons procédé à différentes caractérisations.

IV- Caractérisations effectuées et paramètres de contrôle de la couche formée.

IV-1- Caractérisation au M.E.B:

Les cristaux de phosphates peuvent avoir plusieurs formes [4]:

- Aciculaire: pour des cristaux se développant sous forme d'aiguilles où domine souvent l'hérite.
- Granulaire: avec une texture en pavés dans laquelle la phosphophyllite est le constituant majeur.

Les dimensions unitaires de ces cristaux sont très variables mais elles ne dépassent pas 40 à 50 microns pour les plus volumineux.

IV-2- Epaisseur de couche:

Le revêtement phosphaté a été parfois qualifié de barrière minérale protégeant son support métallique de toutes contraintes que ce soit d'ordre chimique dans le cas d'une corrosion ou bien encore d'ordre mécanique dans l'éventualité d'une déformation à froid.

De ce fait la notion d'épaisseur de revêtement est un des tous premiers critères de sélection d'un bain phosphatant. Il eut été logique de retenir le micron comme unité de base pour la mesure de ces épaisseurs puisqu'elles évoluent entre les limites de 1 à 50 microns environ [1].

Ceci se pratique à l'aide d'un appareil de mesure de l'épaisseur de couche « Mikrotest ». [15]

L'utilisation du mikrotest nous permet d'avoir l'épaisseur de couche correspondant à chaque échantillon.

Cet appareil utilise la variation de l'attraction magnétique d'un aimant permanent à travers la couche à mesurer en fonction de son épaisseur. Cette attraction est d'autant plus grande que le revêtement non magnétique est mince.

IV-3- Poids de couche:

Le poids de couche est un facteur extrêmement important à connaître pour définir les conditions d'une bonne phosphatation. Il s'agit d'une méthode destructive qui impose la dissolution de la couche phosphatée dans un milieu approprié; on procède à la pesée d'échantillons avant et après dissolution de telle manière à enregistrer une différence de poids que l'on rapporte à la surface totale de l'échantillon considéré.

Pour les aciers et les fontes on a recours le plus souvent à une solution aqueuse d'anhydride chromique (CrO_3) dont la concentration peut évoluer entre 100 et 200 g/l. Un tel réactif doit agir sur le métal phosphaté pendant 10 à 15 minutes à une température de l'ordre de 70 à 80°C. [1]

Pour notre cas, on a utilisé une solution d'anhydride chromique à 100 g/l à 80 °C pendant 15 minutes.

IV-4- Essai de corrosion accélérée au brouillard salin:

Suivant les normes:

ASTM 8117 - 495

NFX 41 - 002.

L'essai au brouillard salin consiste en une attaque corrosive accélérée par un brouillard artificiel salin de composition bien définie dans les conditions de température et de pression fixées:

- La température doit être maintenue à $35 \pm 0,2$ (°C).
- La pression de l'ordre de 1 bar.
- La concentration de la solution saline est égale à 5% en masse.
- Le pH est environ égal à 7
- La durée de l'essai est continu et est en général supérieure à 16 heures.

Mais pour notre cas, et pour des raisons de disponibilité de l'appareil, on a dû se limiter à 9 heures.

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE

On effectue une pesée, avant et après l'essai au brouillard salin, des échantillons phosphatés, la différence de poids enregistrée sera rapportée à la surface de l'échantillon.

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Le présent chapitre se départagera en deux parties. Dans la première partie nous présenterons les résultats de l'étude de la caractérisation des couches phosphatées à différents temps où nous essaierons d'optimiser le temps réunissant la qualité de la couche et le facteur économique.

Dans la seconde partie nous ferons une étude comparative entre notre couche phosphatée et celle réalisée par Anabib au même temps de phosphatation $t_{ph} = 10$ min.

I- Couches phosphatées à différents temps de phosphatation

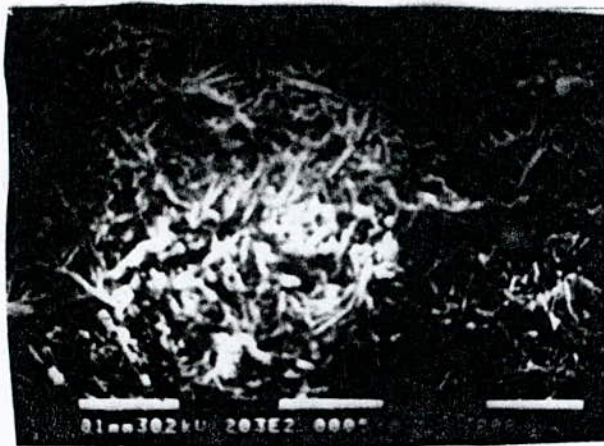
I-1: Caractérisation au MEB:

Nous remarquons une évolution nette avec le temps de phosphatation dans la formation de la couche de phosphate de Zinc (planche I). La couche est constituée de cristaux plus ou moins enchevêtrés où la dominance des cristaux de forme aciculaire (Hopeïte) est nette, leurs dimensions ne dépassent pas dans l'ensemble $50 \mu\text{m}$ pour les plus volumineux, ce qui est dans les normes [4].

- $t_{ph} = 8\text{mn}$: la couche n'est pas encore bien formée, on y trouve surtout des ébauches d'aiguilles (planche I-a).
- $t_{ph} = 10, 12\text{mn}$: la couche semble mieux formée avec des aiguilles bien développées; toutefois à 12 mn (planche I-c) la couche semble plus uniforme que la couche à 10 mn (planche I-b).
- $t_{ph} = 16, 20\text{mn}$: c'est apparemment l'étape d'épaississement de la couche, on y voit en effet la formation d'une nouvelle couche (plus brillante sur la photo) qui s'étale sur la première (plus sombre sur la photo) (planche I-d, e)

C'est là une évolution tout à fait normale dans la mesure où dans la phosphatation on distingue deux phases [8]:

- Phase de germination ou nucléation qui est le phénomène d'apparition des germes qui représentent les premiers éléments de constitution des cristaux.
- Phase de croissance où les différentes faces du cristal vont augmenter par attraction électrostatique des ions en solution passant au voisinage d'un germe.



a/ $t_{ph} = 8$ mm



b/ $t_{ph} = 10$ mm



c/ $t_{ph} = 12$ mm



d/ $t_{ph} = 16$ mm



e/ $t_{ph} = 20$ mm

Planche I: Morphologie des couches phosphatées au Zn à $t_{ph} = 8, 10, 12, 16$ et 20 mm
($G = 2,03 \cdot 10^2$)

I-2: Epaisseur et poids de couche:

I-2-1: L'épaisseur de couche:

Mesurée à l'aide du mikrotest, l'épaisseur de couche de chacun des échantillons est la moyenne de trois essais effectués en différentes régions.

Comme on le voit sur la figure 18, l'épaisseur de couche augmente en fonction du temps de phosphatation.

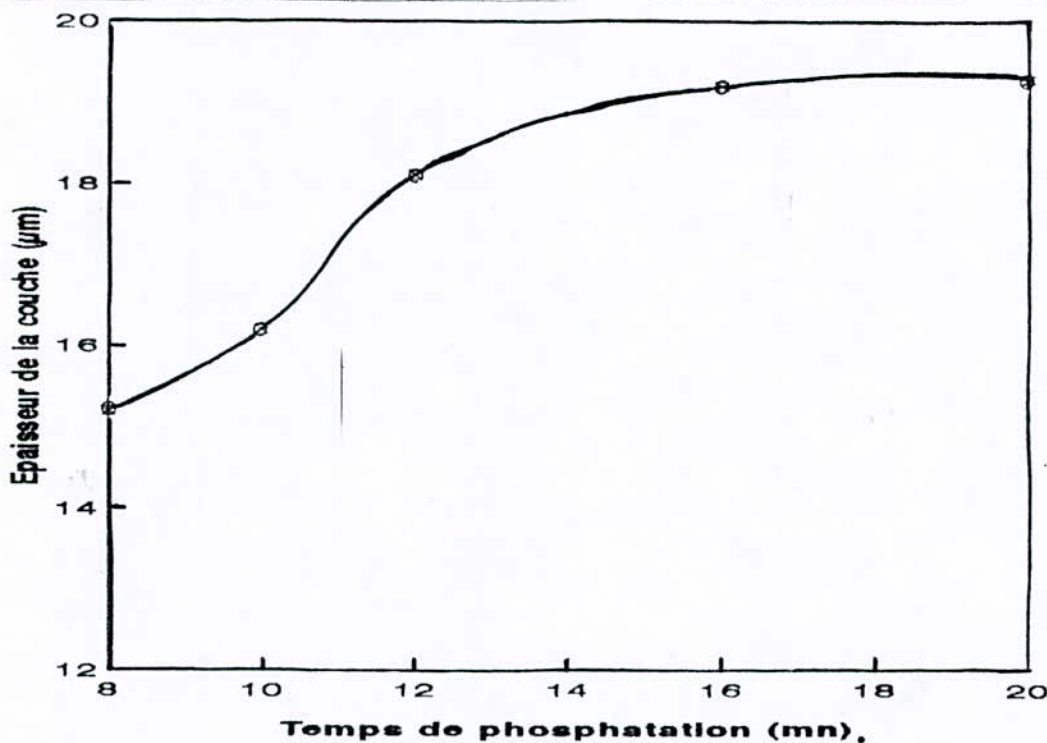


Fig 18: Variation de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de phosphatation

Entre 8 et 10 mn, on a une augmentation assez prononcée de l'épaisseur que nous attribuons à priori à l'étape finale de germination au cours de laquelle les différents germes formés en tout premier lieu sont en train de croître, alors que de nouveaux se forment; aussi l'essentiel de la germination se fait à $tph < 8$ mn

Entre 10 et 12 mn: l'augmentation est franche et est plus prononcée, dénotant l'étape où c'est le phénomène de croissance des germes qui domine. Croissance effrénée des différents grains qui finissent par se coaliser menant à une couche relativement uniforme.

Entre 12 et 20 mn: là la courbe augmente moins rapidement où semble s'installer un palier vers 16 mn, à ce niveau là la couche s'uniformise au mieux et s'épaissit éventuellement jusqu'à une valeur limite, comme le témoigne le début de palier à partir de 16 mn.

I-2-2: Le poids de couche (P)

La variation du poids de couche en fonction du temps de phosphatation présentée sur la figure 19 montre une franche augmentation à partir de 12 mn. Par ailleurs nous notons que le poids de couche varie très peu entre 8 et 10 mn, avec une légère augmentation entre 10 et 12 mn.

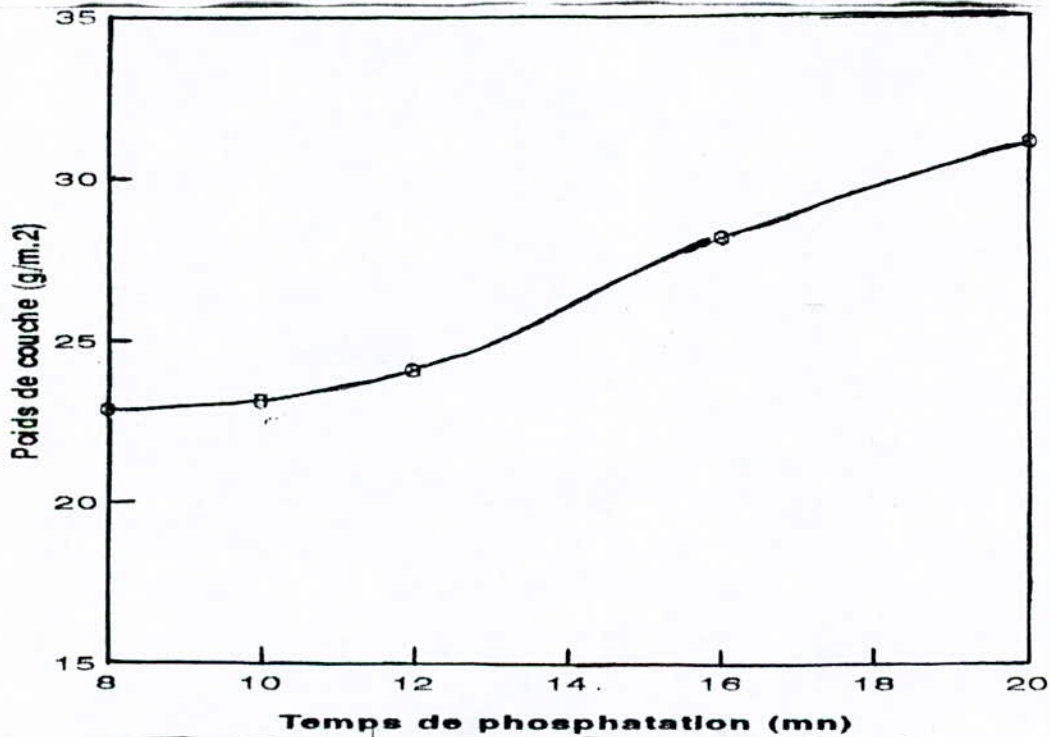


Fig 19: Variation du poids de la couche en fonction du temps de phosphatation

En effet, tant que c'est l'étape nucléation, le poids de couche reste relativement faible pour augmenter sensiblement à mesure que la croissance des germes est importante, (cas de $t_{ph} = 10$ à 12 mn) qui se poursuit jusqu'à leur coalescence formant ainsi une couche relativement

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

uniforme. Comme attendu par l'observation au M.E.B. où nous avons estimé la dimension des grains à 45 μm alors relativement gros, les poids de couches sont relativement élevés, comme confirmé par la bibliographie [8].

I-2-3: Le rapport P/E:

La couche formée, dont le profil est variable n'est pas absolument uniforme où persistent quand même des vides intercrystallins (profitables d'ailleurs à une lubrification). Ceci explique en partie l'évolution de l'épaisseur E différente de celle du poids de couche P. En effet, bien que l'épaisseur ait atteint sa valeur limite, le poids de couche continue à augmenter pour raison de colmatage des différents vides intercrystallins. Toutefois, le rapport P/E de l'ordre de 1.5 reste dans les normes [5], comme reporté sur le tableau 7.

T_{ph} (mm)	8	10	12	16	20
P/E	1.51	1.43	1.33	1.47	1.62

Tableau 7: Rapport P/E à différents temps de phosphatation.

En effet, si la couche était parfaitement homogène sans aucun pore et de profil très régulier, on aurait eu une même évolution pour l'épaisseur et le poids de couche, et le rapport P/E serait par conséquent de l'ordre de 3 qui n'est autre que la densité des constituants de la couche [1.4].

I-3: Essai de corrosion:

a/ Observation visuelle:

Les échantillons présentent des traces de corrosion, mais on n'a pas pu détecter de différence notable. Aussi une étude quantitative par pesée de la perte en masse s'est avérée nécessaire pour pouvoir estimer le degré de corrosion des différents échantillons.

b/ Perte en masse:

Pour un même temps d'exposition (9 heures) au brouillard salin, nous évaluons la perte en masse rapportée à la surface de l'échantillon, et ceci en fonction du temps de phosphatation (figure 20).

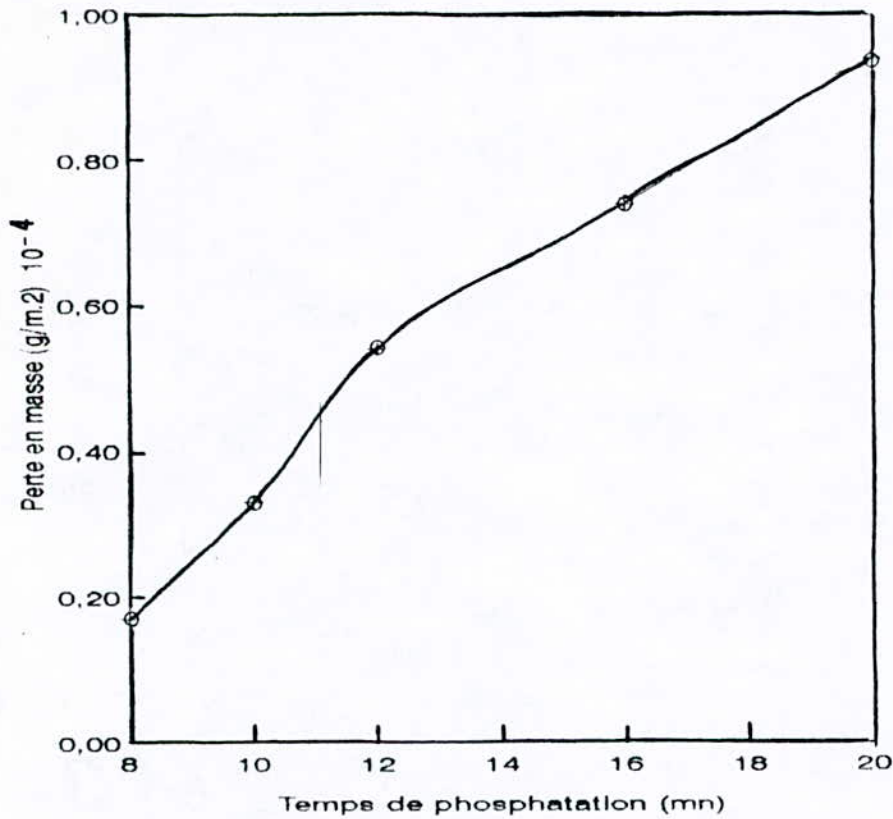


Fig.20: Variation de la perte en masse par corrosion en fonction du temps de phosphatation

Cette perte en masse augmente en fonction du temps de phosphatation, dénotant par là une mauvaise résistance des couches phosphatées à des temps importants. En particulier si l'on considère la couche phosphatée à 20 mn on remarquera qu'elle se corrode environ 5 fois plus que celle phosphatée à 8 mn.

Notre bain de phosphatation de rapport $Zn/PO_4 \approx 1/1,5$, conduit de préférence à la production d'Hopeïte selon la technologie dite à « Zinc normal » [4]. Nous savons par ailleurs qu'en début de sa formation la couche de phosphate de Zn est d'abord constituée de phosphophyllite sur laquelle vient se déposer au fur et à mesure l'Hopeïte [17]. Or l'Hopeïte résiste mal à la corrosion comparée à la phosphophyllite qui a un meilleur comportement [4].

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Ces différents points expliquent très bien la perte en masse relativement faible à $t_{ph} = 8$ mn, où nous pensons que c'est la phosphophyllite qui domine, comparée à la perte en masse pour les autres $t_{ph} > 8$ mn, où l'Hopeite l'emporte et augmente en proportion au fur et à mesure.

I - 4: Essai de microdureté:

La couche de phosphate de Zn étant très mince (quelques microns), on applique une charge de 8,1 g, le diamètre de l'empreinte est mesuré à l'aide d'un microscope oculaire micrométrique, les valeurs de microdureté HV sont données selon la formule:

$$HV = \frac{1854 \times 8,1}{d^2}$$

Sachant que $d = 0.159 \times Nt$

où Nt: nombre de graduations obtenu lors du réglage de l'empreinte.

La microdureté de chacun des échantillons est la moyenne de trois essais effectués en différentes régions.

La variation de la microdureté fonction du temps de phosphatation comme on le voit sur la figure 21 est nettement décroissante.

En effet, au début de la phosphatation $t_{ph} = 8$ mn il y a peu de phosphate de Zn et la couche est encore très hétérogène laissant à nu par région l'acier, ce qui explique une microdureté moyenne de l'acier et du phosphate de Zn.

A mesure que t_{ph} augmente et que la couche est mieux formée, la microdureté diminue sensiblement jusqu'à une valeur beaucoup plus faible que celle de l'acier et correspondant à celle de phosphate de Zn qui se trouve être moins dur.

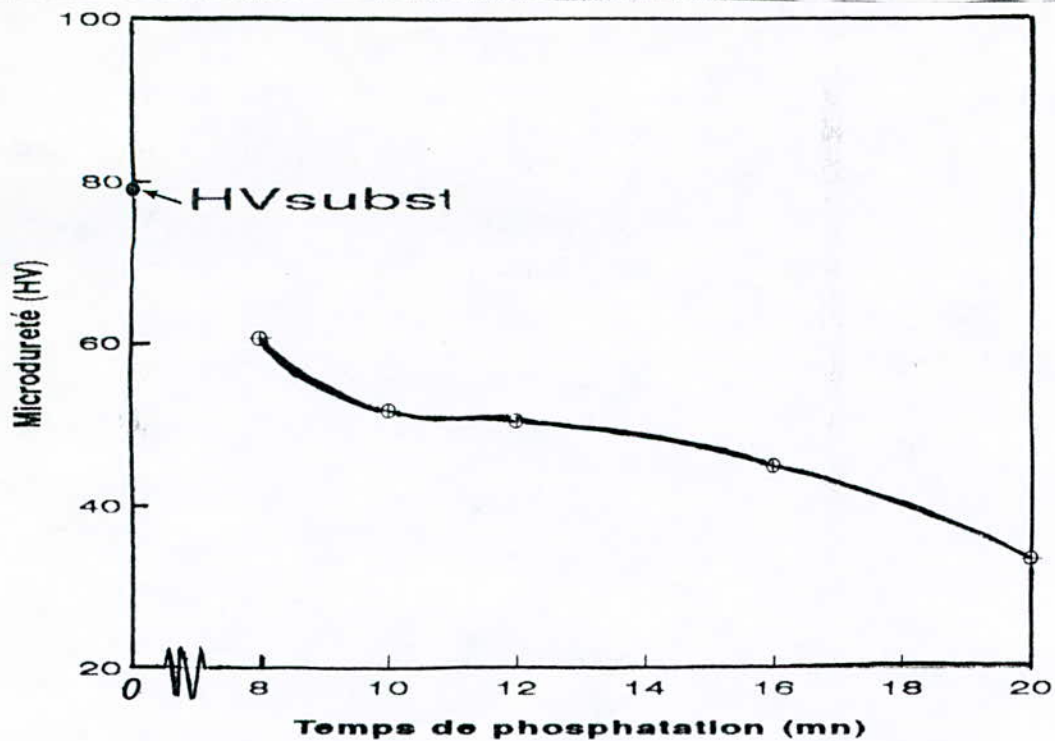


Fig 21: Variation de la microdureté de la couche en fonction du temps de phosphatation

Les différents résultats obtenus, tant par observation au MEB que par le reste des essais plus quantitatifs, mettent très bien en évidence l'évolution de la couche phosphatée au Zn, dominante en Hopeïte, en fonction du temps de phosphatation. Le processus débute par une nucléation, dont nous n'avons saisi que l'étape finale, puis continue par la croissance latérale des différents germes jusqu'à coalescence, et se termine par un éventuel épaissement de la couche ainsi formée si le temps de phosphatation est suffisamment long.

Mais, dans le cadre de notre étude, la phosphatation n'est pas une fin en soi; ce qui nous intéresse c'est la phosphatation en vue d'un étirage à froid adoptée par l'industrie, donc économie oblige. Aussi nous avons dégagé les temps de phosphatation $t_{ph} = 10, 12$ mn comme étant optima pour l'obtention d'une bonne couche phosphatée au Zn aux qualités requises, à savoir une dominance en Hopeïte avec un poids de couche moyen

I-5: Etirage:

Afin de mieux appuyer notre choix quant au temps de phosphatation, nous avons procédé à l'étirage de 2 tubes d'acier phosphatés, l'un à $t_{ph} = 10$ mn et l'autre à $t_{ph} = 12$ mn, puis lubrifiés au savon.

Les échantillons prélevés sur les 2 tubes étirés présentent au M.E.B (figure 22) des surfaces assez uniforme, où l'on remarque un écrasement « harmonieux » des grains on n'y voit aucun arrachement de matière, si ce n'est quelques fissures dans le sens de l'étirage, sur la couche.



a/ $t_{ph} = 10$ mn



b/ $t_{ph} = 12$ mn

Figure 22: Photos prises au MEB à $G = 2,03 \cdot 10^2$ des couches phosphatées à ,
a/ $t_{ph} = 10$ mn; b/ $t_{ph} = 12$ mn, puis étirées.

Aussi il nous semble juste de penser qu'il s'agit là du résultat d'un étirage mené dans de bonnes conditions.

I-6: Conclusion:

Pour une couche de phosphate de Zn, produite sur des tubes d'acier soudés, en vue d'un étirage à froid dans des conditions pas trop sévères, un poids de couche est recherché ainsi qu'une dominance de cette couche en hopeïte afin d'assurer une bonne fixation du lubrifiant [3].

Aussi les différents résultats de notre étude de la couche phosphatée en fonction du temps de phosphatation, ainsi que ceux des étirages effectués, nous incitent à opter pour les temps t_{ph}

= 10, 12 mn pour l'obtention d'une bonne phosphatation au Zn aux qualités requises en vue d'un étirage.

II- Etude comparative:

L'entreprise P.T.S Anabib phosphate les tubes d'acier à $t_{ph} = 10\text{mn}$ pour ensuite les étirer. Ayant nous même travaillé dans la même gamme de phosphatation, après un contrôle rigoureux avec enrichissement au besoin du bain de phosphatation, nous avons jugé utile de comparer notre couche phosphatée à $t_{ph} = 10\text{mn}$, à celle réalisée par Anabib.

Aussi nous avons prélevé des échantillons sur un tube phosphaté de la dernière production d'Anabib sur lesquels nous avons effectué les différentes caractérisations réalisées sur nos propres échantillons.

A toute fin utile nous avons aussi prélevé des échantillons sur un tube phosphaté et étiré, que nous avons observé au M.E.B.

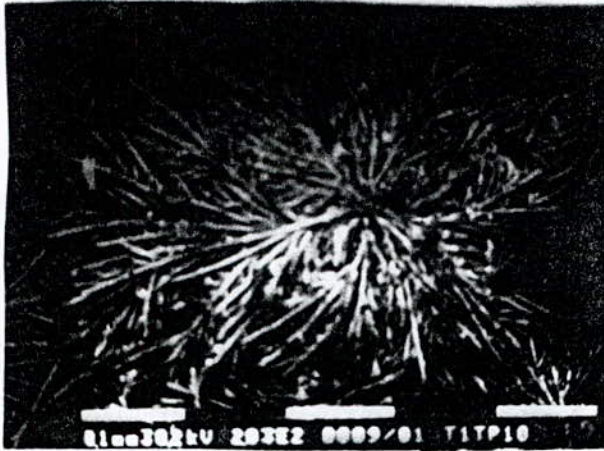
Par souci de clarté nous noterons dans nos résultats notre couche « Etude » et celle d'Anabib « Anabib ».

II-1: Couches phosphatées non étirées:

a/ Morphologie:

L'observation au M.E.B présente une nette différence entre la couche « Etude » (figure 23-a) et la couche « Anabib » (figure 23-b).

En effet, la couche « Anabib » semble brouillée et mal structurée à $G = 2,03 \cdot 10^2$ alors qu'à $G = 1,55 \cdot 10^3$ on voit nettement la texture en pavé. En revanche la couche « Etude » est bien mieux structurée, relativement homogène, avec des cristaux de forme aciculaire bien connus de l'hopéite.



$G= 2.03 \cdot 10^2$



$G= 1.55 \cdot 10^3$

a/ couche phosphatée à $t_{ph} = 10$ mn de l'étude



$G= 2.03 \cdot 10^2$



$G= 1.55 \cdot 10^3$

b/ couche phosphatée à $t_{ph} = 10$ mn de Anabib

Figure 23: Photos prises au MEB pour les couches phosphatées « Etude » et « Anabib ».

b/ Poids et épaisseur de couche - Perte en poids par corrosion:

Les différents résultats obtenus sont présentés sur le tableau 8:

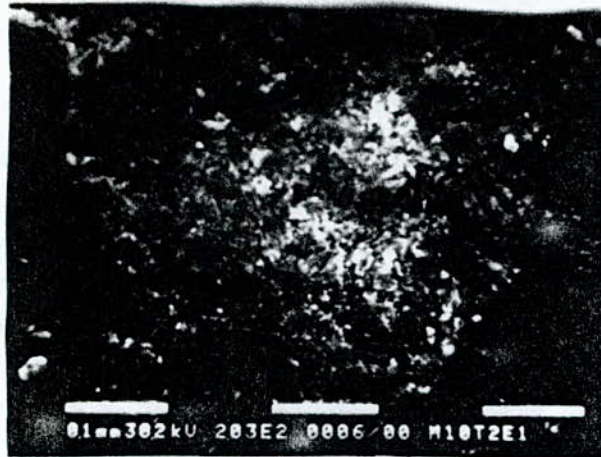
	Etude	Anabib
Poids de couche P (g/m ²).	23,2	22,4
Epaisseur de couche E (μm).	16,2	15,3
P/E	1,43	1,35
Perte en poids par corrosion x10 ⁻⁴ (g/m ²).	0,33	0,05

Tableau 8: Résultats des poids , épaisseurs et perte en poids par corrosion des couches « Etude » et « Anabib ».

A ce niveau là, les poids et les épaisseurs de couche sont assez proches. En revanche on note une plus faible perte en poids par corrosion pour la couche « Anabib » dénotant ainsi une meilleure résistance à la corrosion.

II-2: Couches phosphatées et étirées:

La morphologie des couches étirées vue au M.E.B montre un meilleur étirage pour la couche « Etude » (figure 24-a) que pour la couche « Anabib » (figure 24-b).



$G = 2.03 \cdot 10^2$



$G = 1.55 \cdot 10^3$

a/ couche phosphatée à $t_{ph} = 10$ mn étirée de l'étude.



$G = 2.03 \cdot 10^2$



$G = 1.55 \cdot 10^3$

b/ couche phosphatée à $t_{ph} = 10$ mn et étirée par Anabib.

Figure 24: Photos prises au MEB pour les couches étirées « Etude » et « Anabib ».

En effet, contrairement à la couche « Etude » étirée, la couche « Anabib » étirée ne semble pas très uniforme dénotant un mauvais écrasement des grains et présente même, par endroits, des petits arrachements de matière (figure 24-b, $G = 1,55 \cdot 10^3$).

II-3: Conclusion:

Ainsi, hormis les poids et épaisseur de couche, les tubes phosphatés puis étirés par Anabib semblent présenter des anomalies dans la mesure où l'étirage ne s'est apparemment pas bien fait.

Comme tentative d'explication nous attribuons ce défaut à une teneur relativement élevée en Fe du bain de phosphatation qui conduit de préférence à la production de la phosphophyllite ($Zn_2Fe(PO_4)_2$) selon la technologie dite à « Bas Zinc ». Ceci est en effet aisément justifié par la meilleure résistance de la couche formée à la corrosion, ainsi que le mauvais étirage: faits que l'on rencontre dans le cas d'une couche dominante en phosphophyllite qui protège bien contre la corrosion [4] mais fixe très mal le lubrifiant type utilisé [3] empêchant ainsi un bon étirage.

Aussi, nous pensons qu'il serait profitable à l'entreprise Anabib que les contrôles des bains de phosphatation soient rigoureux afin de s'assurer que le rapport Zn/PO_4 soit dans les normes préconisées par la technologie dite « Zinc normal » qui confirme la production préférentielle, dans la couche phosphatée, de l'Hopeïte ($Zn_3(PO_4)_2$) qui elle, au contraire de la phosphophyllite, réagit très bien avec le lubrifiant utilisé, garantissant ainsi un meilleur étirage.

Conclusion générale et suggestions :

L'étude de la phosphatation au Zinc en fonction du temps a donné des résultats fructueux et probants, qui concordent très bien et rejoignent la vaste documentation traitant du domaine.

Elle nous a permis de mettre en évidence, en premier lieu, les deux phases de formation de la couche phosphatée au Zinc et ceci par les différentes méthodes d'investigation entreprises.

Les différents résultats obtenus, dans les conditions de travail considérées, nous ont permis, non sans tenir compte du facteur économique, d'optimiser au mieux le temps de phosphatation sur tubes en acier (ST 37-2) pour l'obtention de la meilleure couche aux qualités requises pour un étirage satisfaisant.

Il est enfin utile de souligner l'importance du contrôle rigoureux du bain de phosphatation, en particulier son rapport Zn/PO_4 , qui régit la composition finale de la couche obtenue et par conséquent, la qualité de l'étirage même.

A l'issue de cette étude, nous pouvons suggérer à la société Anabib, pour arriver à un étirage adéquat des tubes dans les meilleures conditions économiques, comme elle le fait déjà, c'est de travailler à $t_{ph} = 10$ mn et s'assurer que le bain de phosphatation est du type Zinc normal, c'est à dire tel que: $Zn/PO_4 = 1/1,5$ à $1/7$.

Par ailleurs, l'effet des autres bains de la gamme (décapage, rinçage, ...) étant certain et dûment prouvé par la bibliographie, il convient de les contrôler soigneusement tant du point de vue température, composition, que propreté.

Références bibliographiques

- [1] Guy Lorin.
La phosphatation des métaux, Eyrolles, (1973).
- [2] Theophile Gueguem.
Phosphatation - Technique de l'ingénieur - M 1576 (1980).
- [3] Guy Lorin.
Bonder technique 21 - Document Anabib (Parker).
- [4] Guy Lorin.
Phosphatation - Document Anabib (Parker).
- [5] Theophile Gueguen.
Phosphatation - Technique de l'ingénieur - M 1575 (1980).
- [6] A. S. Kahlouche.
Phosphatation des pistons de moteur diesel électrique: P.F.E (E.N.P 1993).
- [7] American Society for metals.
Metals hand book: phosphate coating, V 5 (1980).
- [8] J. C. Masson.
Conversions des alliages de Zinc: GALVANO-ORGANO. 585 (1988).
- [9] CL. Beauvais et Y. Bary.
Application de la microscopie électronique à balayage à l'étude des couches de phosphates cristallines: GALVANO-ORGANO. 403 (1970).
- [10] K. Labsir.
Optimisation des paramètres d'un traitement thermique des aciers utilisés dans la fabrication des tubes étirés: P.F.E. (E.N.P. 1994).

- [11] J. P. Mort.
Calibrage à froid des barres d'acier: Technique de l'ingenieur - M 630 (1986).
- [12] A. Malherbe.
Etirage à froid de tubes d'acier: Technique de l'ingenieur - M 636 (1987).
- [13] « Document Anabib ».
Etirage et méthode de calcul pour le tube étiré (1992).
- [14] Guy Lorin.
Les procédés de conversion chimique des métaux: GALVANO-ORGANO. 457 (1975).
- [15] Guy Bocquias.
Mesures d'épaisseur: GALVANO-ORGANO. 450 (1974).
- [16] Edward Labib Ghali.
Thèses de doctorat, (Paris 1968).
- [17] Edward Labib Ghali.
The mechanism of phosphating of steel: corrosion-science V. 12 (1972).
- [18] D.R. Medelci .
Amélioration des performances d Anti-corrosion et de lubrification
des tubes phosphatés : P.F.E (E N P 1994) .

Les essais entrepris dans les laboratoires ou unités suivants:

Analyse chimique :	SNVI-CVI	REGHAIA
Phosphatation :	Anabib (P.T.S)	REGHAIA
M.E.B :	H.C.R	ALGER
Poids et épaisseur : de couche	Anabib (P.T.S)	REGHAIA
Essai de corrosion :	Génie Chimique (E.N.P)	ALGER
Etirage :	Anabib (P.T.S)	REGHAIA