

وزارة التربية الوطنية
MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Metallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

SUJET

*Phosphatation des pistons de
moteur diesel électrique*

Proposé par :

UMMAH Algex
(SNTF)

Étudié par :

KAHLOUCHE Ali Sofiane

Dirigé par

M^{re} N. KECHOU

PROMOTION

juillet 1993

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

Metallurgie

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

SUJET

*Phosphatation des pistons de
moteur diesel électrique*

Proposé par :

UMMAH Ague
(SNTF)

Étudié par :

KAHLOUCHE Ali Sofiane

Dirigé par

M. K. EL OUBIN

PROMOTION

juillet 1993

E.N.P. 10, Avenue Hacen Badi El-Harrach - ALGER

REMERCIEMENTS

Je ne saurais présenter cette étude sans exprimer mes remerciements à tous ceux qui, de loin ou de près, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je voudrais, en premier lieu, remercier ma promotrice, Mme N. KECHOUD, pour le suivi continu et attentionné dont j'étais l'objet de sa part, pendant toute la période du projet.

Je remercie en particulier, Mr N. MESRATI, président, ainsi que tous les membres du jury qui ont bien voulu juger mon travail.

Je ne saurais oublier de remercier les travailleurs des unités P.M.A, C.P.G, et U.E.M.M.A.H, de m'avoir assisté durant l'élaboration de mon P.F.E.

Enfin, je tiens à remercier Mr SALHI, ainsi que tous les professeurs du département de Métallurgie de l'E.N.P.

DEDICACE

A MES TRÈS CHERS PARENTS.

A MES FRÈRES ET SOEURS

A H.K. EN SOUVENIR DE MON ENFANCE.

A TOUS MES AMIS.

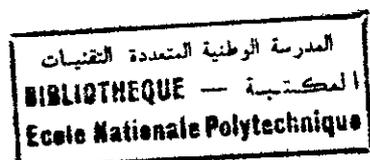
A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDÉ ET SOUTENU.

A TOUS MES PROFESSEURS.

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL.

K.A.S.

SOMMAIRE



	PAGE
<u>INTRODUCTION</u>	1.
<u>CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	2.
I-1) NOTION SUR LES TRAITEMENTS DE SURFACE.....	2.
I-2) DEFINITION DE LA PHOSPHATATION.....	2.
I-3) BREF HISTORIQUE.....	3.
I-4) TYPES DE REVETEMENTS.....	3.
I-5) APPROCHE THEORIQUE.....	5.
I-6) ACCELERATEURS.....	10.
I-7) ACIDITE LIBRE (AcL) - ACIDITE TOTALE (AcT).....	11.
I-8) PRODUITS DE LA PHOSPHATATION.....	13.
I-9) JUSTIFICATION DE L'EMPLOI DU PHOSPHATE DE Mn.....	17.
I-10) TABLEAUX RECAPITULATIFS.....	18.
<u>CHAPITRE II: CARACTERISATION DES PISTONS DE M.D.E</u>	22.
II-1) ROLE DU PISTON.....	22.
II-2) COMPOSITION DU PISTON.....	25.
II-3) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES PRO- PRIETES DE LA MATRICE.....	25.
II-4) INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES.....	26.
II-5) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA PHOSPHATATION.....	27.
II-6) ETUDE MICROSCOPIQUE.....	28.
<u>CHAPITRE III: PROCEDE INDUSTRIEL DE PHOSPHATATION</u>	33.
III-1) DESCRIPTION DE L'INSTALLATION.....	33.
III-2) AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CHAQUE PROCEDE.....	33.
III-3) NATURE DES CUVES.....	35.
III-4) PROCEDE DE PHOSPHATATION.....	36.
<u>CHAPITRE IV: RESULTATS DE LA PHOSPHATATION</u>	43.
IV-1) RESULTATS DES TRAITEMENTS DE PHOSPHATATION.....	43.
IV-2) COMMENTAIRES.....	43.

<u>CHAPITRE V: MORPHOLOGIE DE LA COUCHE FORMEE.....</u>	46.
V-1) INTRODUCTION.....	46.
V-2) ETUDE COMPARATIVE.....	48.
V-3) OBSERVATION DU PHENOMENE DE CRISTALLISATION.....	52.
<u>CHAPITRE VI: ETUDE TRIBOLOGIQUE.....</u>	56.
VI-1) MECANISME DE LA CORROSION PAR FRICTION.....	56.
VI-2) DESCRIPTION DE L'INSTALLATION.....	57.
VI-3) RESULTATS DE L'ETUDE.....	57.
VI-4) CORRESPONDANCE M_c - COEFFICIENT DE FROTTEMENT.....	59.
VI-5) INTERPRETATION DES COURBES.....	63.
<u>CONCLUSION:.....</u>	65.
<u>ANNEXE 1:.....</u>	66.
<u>ANNEXE 2:.....</u>	72.
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	73.

INTRODUCTION

Notre travail a pour but d'étudier la phosphatation des pistons de moteur DIESEL ELECTRIQUE (M.D.E.) en vue d'en comparer les propriétés avec le piston phosphaté d'origine à la GENERAL MOTORS CORPORATION (G.M.C).

Pour ce faire, nous avons procédé à la phosphatation de quelques échantillons de pistons rebutés de locomotives D.M., et ce à l'unité PRODUCTION du MATERIEL AGRICOLE (P.M.A) de Constantine, du fait que l'on a déjà phosphaté dans cette entreprise un piston qui est monté sur locomotive (phosphatation au Mn).

Nous avons, en outre, phosphaté des échantillons à l'unité COMPLEXE PELLERES et GRUES (C.P.G.) de Ain-Smara à Constantine, et ce pour les mêmes raisons, bien que ce genre de traitement soit plutôt anti-corrosif (Phosphatation au Zn).

Nous aurons donc, à effectuer une comparaison entre les pistons d'origine et ceux phosphatés localement.

notre étude sera divisée en 3 parties principales:

- La première consistera en l'étude théorique du procédé de phosphatation, et ce du point de vue attaque du métal, morphologie des couches, processus d'accrochage, etc....

- La deuxième concernera la caractérisation des pistons de M.D.E, et l'étude des diverses influences de la nuance d'élaboration sur la phosphatation.

- La troisième sera basée sur l'étude des propriétés des échantillons phosphatés localement du point de vue morphologique tribologique, dureté, et épaisseurs de couches, ainsi que l'influence des différents paramètres de traitement sur la couche obtenue. Nous procéderons à la fin, à une comparaison entre ces échantillons traités localement et ceux d'origine.

Nous essaierons, le cas échéant de proposer certaines alternatives à même d'améliorer la qualité du revêtement effectué localement, en nous basant sur les résultats expérimentaux.

dans des conditions appropriées de température, de composition du bain, ainsi que des catalyseurs, neutralise ses hydrogènes jusqu'à se convertir en phosphate neutre insoluble dans l'eau, de structure poreuse absorbante, et fortement ancrée, avec de hautes propriétés de corrosion et de frottement [3].

Les composants du bain utilisé sont:

- $(PO_4)_2Zn$, $(PO_4)_2Mn$, $(PO_4)_2Fe...$, selon le but poursuivi.
- Nitrates, nitrites, chlorates, ou produits organiques (catalyseurs).
- Sels de Ni, Cu, Cr, Ti, ou Co ..., (affineurs de couche) [2].
- De l'acide phosphorique (H_3PO_4) [4].

Il s'agit donc, d'un procédé de conversion qui transforme la surface en une couche chimiquement stable et équilibrée. Suivant le type de bain utilisé, on aura, soit une couche d'adsorption (phosphatation cristalline), soit une couche de substitution (phosphatation amorphe). En raison de son origine, chaque couche a ses propriétés spécifiques [2].

I-3) BREF HISTORIQUE

La phosphatation en phase aqueuse des métaux par le phosphate de Fe date de 1906, avec le brevet anglais de Thomas Coslett, déposé en France en 1907. Dès 1910, Coslett^[5] utilisa des solutions à base de d'acide phosphorique et de phosphates de Zn.

Il existe 3 procédés de phosphatation:

- Parkérisation: Phosphatation au Mn (dite profonde), de durée de 1h30', en vue de l'anticorrosion, apparut en 1926 aux U.S.A..
- Bondérisation: Phosphatation légère au Zn d'une durée de 10mn, apparut en 1929.
- Parcolubrite: Phosphatation au Mn, apparut en France en 1945, et appliquée au frottement [5].

Les progrès les plus marquants apparurent en 1945, notamment avec l'utilisation d'accélérateurs plus efficaces tels NO_3^-/NO_2^- , ClO_3^-/NO_3^- , etc... ce qui réduisit le temps de traitement [5].

I-4) TYPES DE REVETEMENTS

I-4-1) PHOSPHATATION AMORPHE

Elle s'obtient avec des phosphates biacides, généralement de

Na, la couche phosphatique est très lisse, de coloration irisée bleu-violet, et avec un poids de couche de $0,1 \rightarrow 1 \text{ g/m}^2$. La couche formée est constituée basiquement de VIVIANITE: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. En réalité, la couche est plus complexe et a pour formule: $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}, \text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Son domaine d'application est celui du traitement préalable à la peinture, pour conférer à celle-ci une grande adhérence et une plus grande résistance à la corrosion.

I-4-2) PHOSPHATATION CRISTALLINE

Elle s'obtient avec des phosphates biacides de Zn, Mn, ou de Fe et tire son nom de la structure cristalline de la couche phosphatique formée. Avec cette phosphatation, on peut obtenir divers types de couches aux caractéristiques spécifiques selon le but recherché.

En variant la nature des accélérateurs, des catalyseurs et les conditions de travail, on peut avoir des couches de phosphates d'une épaisseur de: $1,5-30\mu$, aux structures et propriétés distinctes. Leur coloration est gris-clair à gris-foncé, presque noir dans la phosphatation au Mn [2].

I-4-3) TYPES DE REVETEMENTS PHOSPHATES

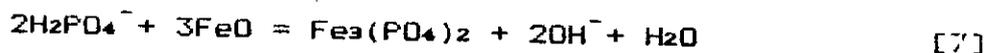
Il en existe 3 types [6]:

- Revêtement aux phosphates de Zn: Ils incluent une gamme importante de poids de couche allant de la couche ultrafine à monocristaux, à des films lourds de cristaux gros et bruts. Leur couleur varie du gris-clair au gris-foncé en fonction de la teneur en Carbone du métal de base, de l'augmentation des ions métalliques lourds présents dans la solution, et de l'attaque avant phosphatation du métal traité. Le mécanisme de ce procédé est celui de l'adsorption. Les composants de la couche sont: L'Hopéite et la Phosphophyllite (cf tableau 6).

- Revêtement aux phosphates de Mn: Il est appliqué pour les pièces en matériaux ferreux (pignons, parties internes du moteur à combustion, et ce pour prévenir l'abrasion par axemple). Le mécanisme de ce procédé est analogue au précédent.

- Revêtement au phosphates de Fe: Il fut le premier à être commercialisé. La solution de phosphatation contenait du phosphate ferreux et de l'acide phosphorique, utilisés à une température

proche de l'ébullition. On obtenait une couche amorphe par mécanisme de substitution, au cours de laquelle il y a formation d'une couche transitoire d'oxyde de Fe, cette couche est ensuite transformée en phosphate selon la réaction:



H_2PO_4^- provient de la dissociation de H_3PO_4 selon la réaction:



On notera, par ailleurs, qu'un quatrième type de phosphatation est apparu récemment, et il consiste en une phosphatation au Pb effectuée à température ambiante [6].

REMARQUE: Nous nous intéresserons, dans notre étude à la phosphatation cristalline, et plus précisément à celle au Mn, tout en étudiant aussi celle au Zn, bien sûr, et ce à but comparatif.

I-5) APPROCHE THEORIQUE

- I-5-1) BAIN DE PHOSPHATATION

C'est une solution aqueuse très diluée, dont la concentration en éléments constituants évolue dans les limites de quelques dizaines de g/l, cette solution facilite l'ionisation des constituants.

Un bain n'ayant pas encore fonctionné à la composition classique mentionnée dans le paragraphe (I-2).

Le bain possède un pH assez stable, variant entre 1,8 - 3,2, et d'une moyenne de 2,5. Pour les valeurs 1,8 - 2,5 elles se rencontrent dans le procédé de phosphatation par immersion, les valeurs 2,5 - 3,2 sont applicables dans le procédé par jet. Dans notre étude le procédé appliqué est celui de l'immersion.

En portant le bain à la température de travail (80° - 90°), on fait subir au métal immergé une attaque par les constituants acides du bain, et surtout les acides libres phosphoriques, une assez faible quantité de métal passe en solution alors qu'apparaît, après une durée suffisante de contact, une couche de phosphates. La durée de contact est d'autant plus courte que le bain est mieux accéléré.

II-5-2) MECANISMES DE LA PHOSPHATATION

La surface du métal n'est jamais homogène du point de vue composition, il y existe des milliers de micro-piles inactives, qui,

dès qu'elles sont en contact dans un milieu électrochimique rendant effectives les différences de potentiel existants entre elles, deviennent actives.

Les zones anodiques, constituées généralement par le même métal, occupent la majeure partie de la surface d'où il résulte une densité très faible de courant car $J = I/A$

Avec A: surface de l'anode

I: intensité du courant

Les zones cathodiques, quant à elles, sont constituées d'impuretés et d'inclusions de métaux autres que ceux constituant l'anode, leurs surface étant très réduite, il en résulte une très grande densité de courant, ce qui provoque la décharge d'ions H^+ [2]

Dans la phosphatation, l'acidité provenant de H_3PO_4 produit l'attaque du métal et sa dissolution ainsi que, simultanément, la décharge d'ions H^+ à la cathode [8]. Cette décharge produit une polarisation des aires cathodiques et une passivation des zones anodiques. A ce stade, on parle de phosphatation amorphe, car la réaction chimique s'arrête.

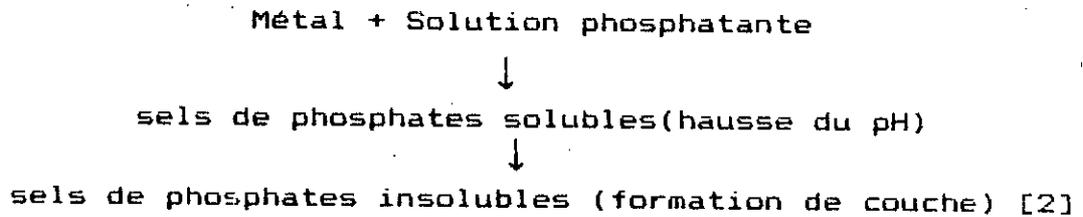
Pour poursuivre la réaction, on ajoute des produits oxydants qui dépolarisent la cathode, et ce en limitant la décharge des ions H^+ et à l'anode en oxydant les ions ferreux provenant de la dissociation du métal de base selon la réaction:



Les ions Fe^{+3} , en formant des phosphates insolubles $Fe_2(PO_4)_3$, précipitent sous forme de boues au fond du bac.

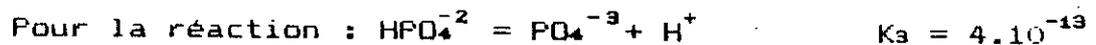
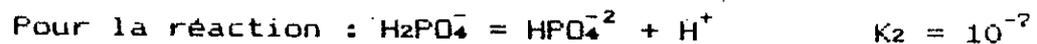
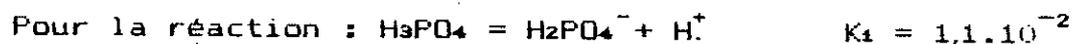
Sur la cathode, l'action dépolarisante des oxydants, jointe à l'apport des ions métalliques Mn, Zn etc., produisent une hausse du pH jusqu'à atteindre la solubilité du phosphate métallique précipitant sous la forme cristalline là où s'est faite la décharge d'ions H^+ .

On peut illustrer, de manière simple, le schéma de formation de la couche comme suit:



Pour étayer ce schéma, Bauvais et Barry [3] ont décrit le processus de la façon suivante:

L'acide phosphorique étant, en fait, un triacide, possède 3 acidités, la première est celle d'un acide fort, la deuxième est celle d'un acide faible, la dernière est celle d'un acide très faible. Ceci est confirmé par les constantes d'ionisation respectives:



Aux 3 acides, correspondent 3 types de sels:

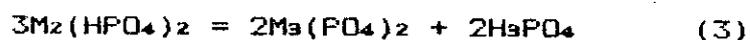
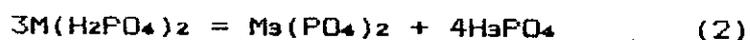
Sels primaires: $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ soluble Avec $\text{M} = (\text{Zn}, \text{Mn}, \dots)$

Sels secondaires: $\text{M}_2(\text{HPO}_4)_2$ peu solubles

Sels tertiaires: $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ insolubles

Les compositions phosphatantes comportent essentiellement les acides phosphoriques libres, des phosphates primaires des métaux bivalents, et des additions, ces compositions constituent un milieu où, tend à s'établir un équilibre évident, et ce sous l'influence des températures et des concentrations.

Des réactions réversibles ont lieu [3]:



Donc, il y a production finale de $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ insoluble et de

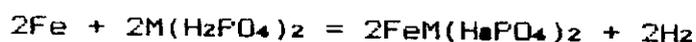
H₃PO₄.

Or, en plongeant une pièce en alliage ferreux dans un bain de phosphatation, le fer est attaqué selon la réaction:

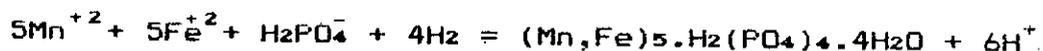


La consommation de H₃PO₄ tend, selon la loi de Lechâtelier, à déplacer l'équilibre des réactions (1), (2), (3), dans le sens de la production de H₃PO₄, ce qui conduira à la formation de phosphates secondaires, et surtout tertiaires insolubles qui se déposeront à la surface du métal.

Remarquons, toutefois, que les sels primaires peuvent réagir directement avec le métal selon la réaction:



Où, en ce qui concerne Mn:



↓
HUREAULITE

Comme conséquence, le bain s'appauvrit en phosphates autres que ceux de Fe. Il faut donc régénérer le bain par un contrôle suivi du rapport AcT/AcL (cf. I-6).

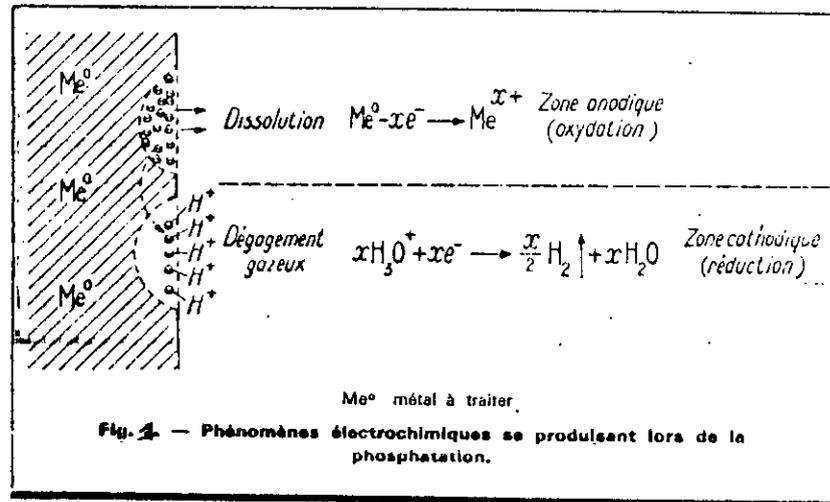
I-5-3) SCHEMATISATION DES PHENOMENES

A) Attaque du métal

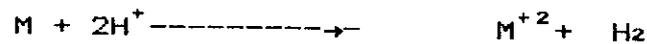
Selon Akimov[8], l'attaque du métal peut être schématisée de la façon suivante (figure 1):

Fig. 1: Attaque du métal [5].

PHOSPHATATION

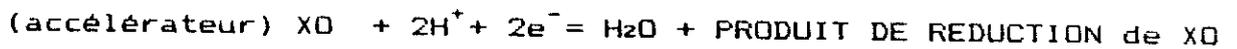


L'ionisation des atomes métalliques libère les électrons, ce qui confère à l'anode une polarité négative. Mais la réaction:



conduit au fait qu'on aura apparition de polarité positive équivalente due à la perte d'électrons au contact de H^{+} à la cathode.

Localement, à la surface du métal attaqué, le dégagement de H_2 va être stoppé par la réaction des accélérateurs, qui sont des consommateurs d' e^{-} et de H^{+} :



Donc, il y a juxtaposition de deux cycles:

- Attaque du métal.
- Accélération d'oxydo-réduction.

La schématisation de la zone cathodique, en tant que négative, est faite pour représenter un flux d' e^{-} fortement orienté vers cette zone [7].

Les facteurs d'attaque du métal sont:

- La nature du métal.
- La nature du milieu agresseur.
- La caractérisation physique de la surface: géométrie, écrouissage, auto-passivation (présence de Cr), etc...

B) Regénération de H_3PO_4

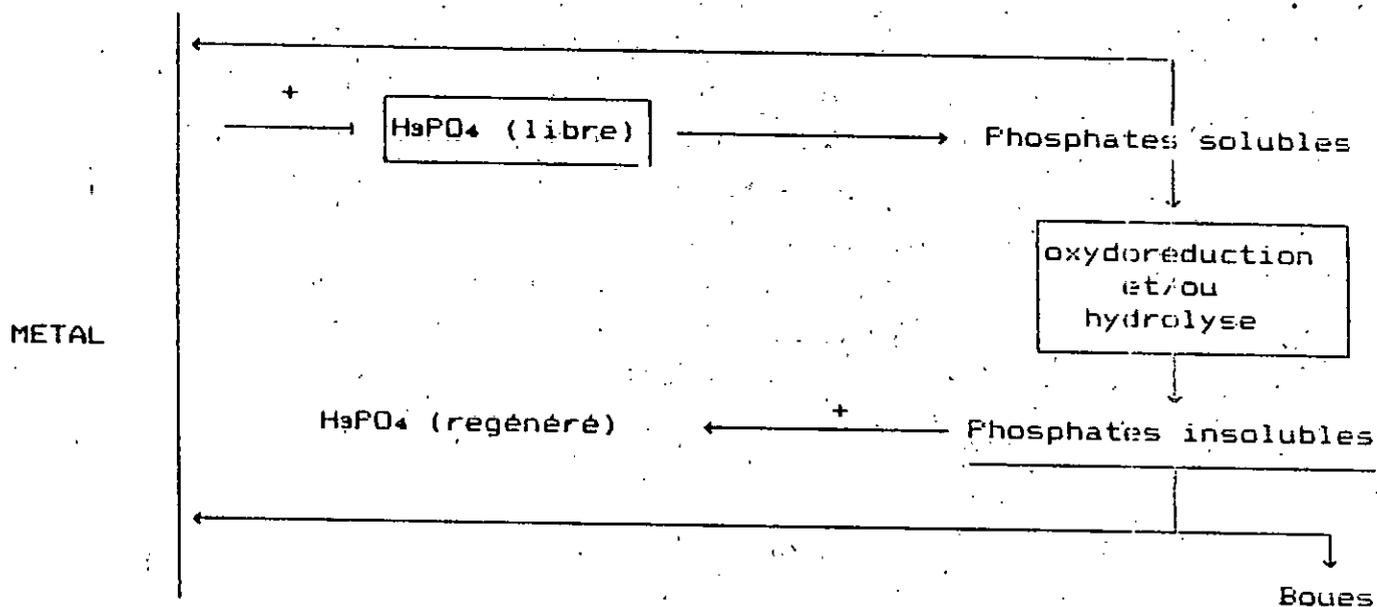


Figure 2 : Régénération de H_3PO_4 [7]

I-6) ACCELERATEURS

I-6-1) NATURE ET ROLE

Les accélérateurs peuvent varier dans une large gamme incluant les oxydants faibles comme les nitrates, ainsi que les oxydants forts tels que les nitrites, peroxydes, et acides sulfuriques. L'emploi de ces accélérateurs est justifié, comme démontré précédemment, par la volonté d'accélérer le mécanisme de phosphatation, et ce par l'oxydation des ions ferreux qui ont un effet inhibiteur sur la réaction de phosphatation. Ceci est expliqué par la capacité des oxydants à oxyder H^+ au contact de la surface à phosphater, de ce fait, la solution phosphatante peut être continuellement en contact avec le métal à phosphater, et le risque

I-7-1) ACIDITE TOTALE

Correspond à la somme: $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{M} + \text{H}_3\text{PO}_4$, et inclut donc l'acide libre et combiné.

I-7-2) ACIDITE LIBRE

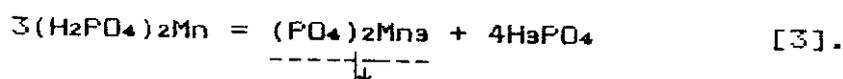
Correspond à la quantité de H_3PO_4 libre présente dans la solution phosphatante.

I-7-3) RAPPORT D'ACIDITES ($r = \text{Act}/\text{AC1}$)

Il est essentiel de connaître à fond ces notions, vu leur influence prépondérante sur le bain de phosphatation.

En effet, toujours selon G. Lorin,, l'influence de ces concepts est illustrée de façon évidente durant le fonctionnement du bain de phosphatation.

Prenons l'exemple d'un bain de phosphatation au Mn, en traitant l'acier dans ce bain, on obtient une couche phosphatée de phosphates tertiaires de formule: $(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3$, selon la réaction:

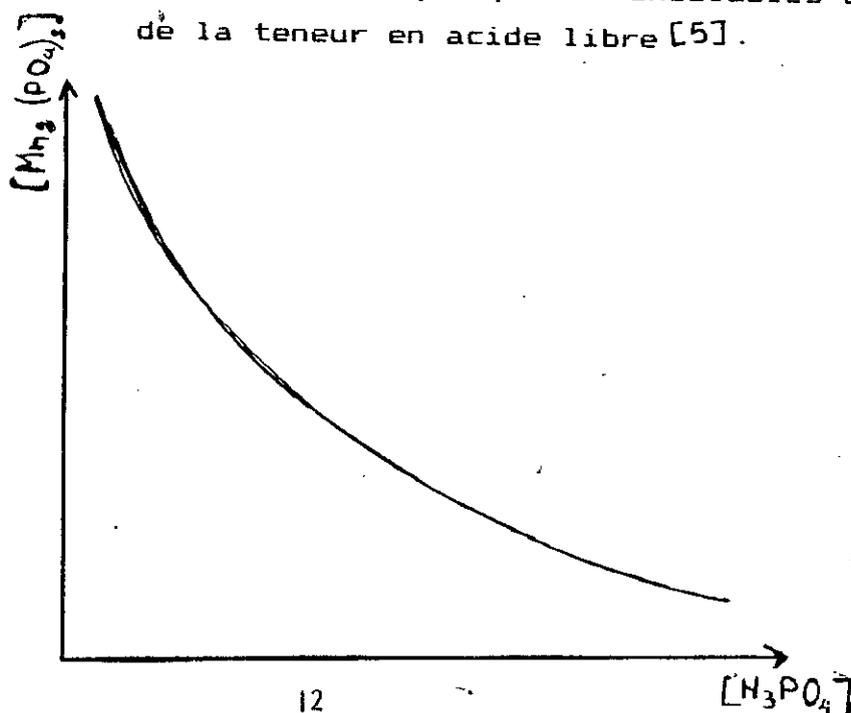


La constante d'équilibre sera:

$$K_1 = [(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3] * [\text{H}_3\text{PO}_4]^4 / [(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Mn}]^3$$

$(\text{PO}_4)_2\text{Mn}_3$ étant un phosphate tertiaire (insoluble), $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Mn}$ un phosphate secondaire (soluble), on aura la courbe (Cf. 3):

Figure 3 : Courbe de variation des phosphates insolubles en fonction de la teneur en acide libre [5].



Donc, la teneur en phosphate insoluble, comme il est représenté ci-dessus, décroît avec l'augmentation de la quantité de H_3PO_4 libre.

On notera que la vitesse de déposition sera d'autant plus grande que K_1 est élevée.

Si T est le taux de phosphate déposé, on aura:

$$T = f \left\{ (AcT - AcL) / AcL \right\}$$

Et en approximant:

$$T = f \left\{ (AcT / AcL) \right\}$$

I-8) PRODUITS DE PHOSPHATATION

I-8-1) GERMINATION ET CROISSANCE DES CRISTAUX

Selon Beauvais et Bary [3], au moment de l'introduction de la pièce dans la solution, la surface subit une attaque par l'acide, attaque qui n'est, néanmoins pas généralisée, et ce pour des raisons d'hétérogénéités structurales et microgéométriques, il y aura donc formation de sites privilégiés où se produit la germination.

Il y a plusieurs paramètres influant sur la vitesse de germination et celle de croissance, on cite entre autres:

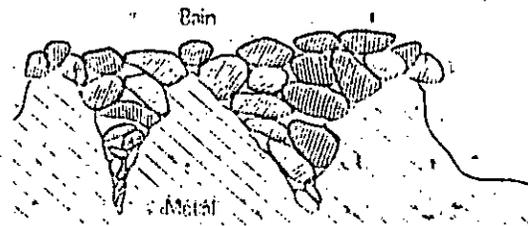
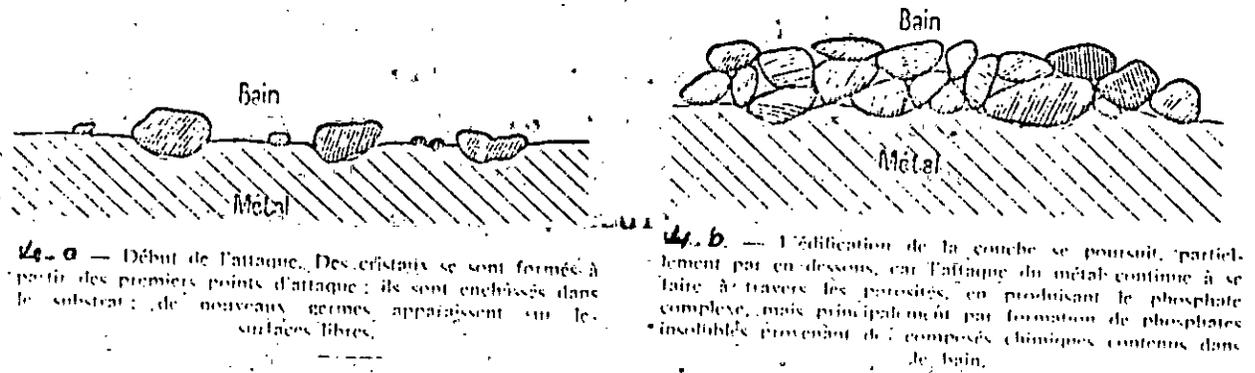
- La condition du milieu: concentration, température, agitation... L'attaque dépend, donc, de l'activité de la solution par rapport à la surface. En effet, la vitesse avec laquelle les réactions se produisent dépend de la vitesse d'évacuation de H_2 formé, c'est à dire, la vitesse de transformation: $H^+ \rightarrow H_2$, ce qui rend essentielle l'action des oxydants.

- La nature du métal, et donc sa constitution, surtout près de la surface, car l'hétérogénéité y est plus grande et augmente le nombre de micropiles formées.

L'état microgéométrique de la surface: surface réelle de contact qui, si elle est supérieure à la surface apparente, présente un nombre plus grand de sites d'accrochage. D'autant plus que les anfractuosités, plus ou moins aiguës, seront les sièges d'attaques préférentielles au fond de ces fissures à cause du phénomène d'aération différentielle.

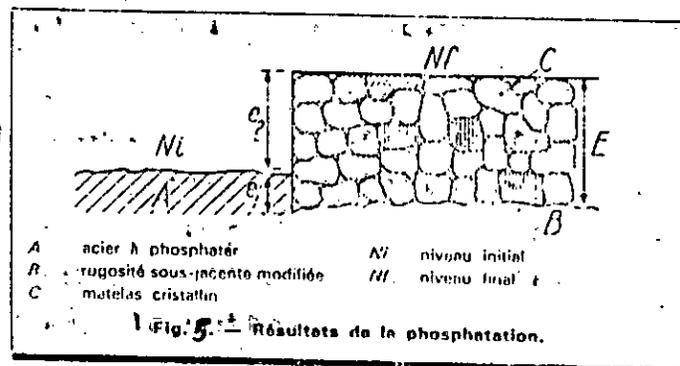
L'accrochage peut être schématisé comme suit:

Figure 4: Accrochage des couches [5]



4.c — L'accrochage d'une couche de phosphates sur une microgéométrie rectangulaire est meilleur que sur une surface lisse.

Figure 5: Formation des couches de phosphate [5]



On remarque que la charge de soudure limite des phosphates de Mn est nettement supérieure à celle des phosphates de Zn.

Le fait que les phosphates de Zn provoquent, pour une même charge, une empreinte paradoxalement moindre est assez curieux, ceci est attribué au pouvoir abrasif plus important des phosphates de Mn de par grande dureté.

I-10) TABLEAUX RECAPITULATIFS

Tab 2

— Poids de couche recommandés sur les aciers en fonction de leurs applications industrielles.

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	15 à 30	
	Manganèse/fer	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

(1) Cf article *Traitements de surface des métaux avant l'application de vernis, peintures et revêtements plastiques.*

(2) Il est utilisé, dans quelques cas, des couches zinc/calcium (3 à 4 g/m²) lorsque l'exigence de tenue au test de brouillard salin (AFNOR à 5%) n'est que de 48 h. La tenue la plus couramment exigée est de 72 ou de 96 h, ce qui exige une couche d'au moins 10 g/m².

(3) Si l'on vise les poids de couche les plus élevés, de l'ordre de 20 g/m² (frappe à froid et extrusion par exemple), on utilise des bains zinc/fer.

Tab 4 : — Correspondance entre les poids et les épaisseurs des principales couches de phosphatation (1).

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)

(1) Correspondance donnée à titre indicatif.

Tab. 5 — Métaux susceptibles d'être phosphatés et leurs applications.

Métaux à phosphater	Type de phosphatation possible	Applications
Aciers non alliés et alliés spéciaux dont la teneur en éléments d'additions (Ni + Cr + Mo, etc.) est ≤ 5% (non compris le carbone) (1)	Tous types : amorphe ou cristallines, légère ou profonde (bondérisation ou parkérisation)	Anticorrosion Préparation aux revêtements organiques Amélioration des propriétés du frottement sous lubrification fluide ou solide Accrochage des lubrifiants ce déformation à froid (étriage, tréfilage, extrusion, filage et frappe à froid) Adhésivité des caoutchoucs Isolation électrique
Fontes ordinaires et faiblement alliées	Tous types	Anticorrosion Frottement avec lubrification
Acier revêtu de zinc (par électrozingage (2), galvanisation) ou de cadmium (mais non chromaté) Alliages de zinc (Zamak)	Amorphe ou cristalline légère au zinc (bondérisation)	Préparation aux revêtements organiques
Alliages d'aluminium mais difficulté avec les alliages à forte teneur en silicium (> 1%)	Amorphe ou cristalline au zinc (bondérisation)	Préparation aux revêtements organiques Accrochage de lubrifiant (généralement stéarates) pour déformation à froid (étriage, filage, extrusion)

(1) L'élément le plus gênant est le chrome. C'est ainsi que des aciers contenant plus de 3,5 à 4% de Cr sont difficilement phosphatables (exemple : acier 30 CDV 12). L'acier suédois *Plastum* — Société Métallurgique Centre et Lorraine — (C < 0,05% ; Cr = 4% ; Mo = 0,5%), utilisé pour la fabrication de moules à plastiques ou pour la coulée sous pression des alliages d'aluminium ou de zinc, ne se phosphatent pas correctement. Les moules sont fabriqués par enfonçage à froid (*hobbing*) et pour faciliter l'écoulement plastique et la lubrification on a fait appel à l'oxalation (cf article spécialisé).

Tous les aciers dits de construction mécanique, d'usage général ou pour traitement thermique (cémentation, nitruration, carbonitruration, etc.), et ceux destinés au décolletage ou au formage à froid sont susceptibles d'être phosphatés. Citons les aciers CC, XC, au Mn, au Mn/Cr, au Si, au Si/Cr/Mo, au Cr, au Cr/Mo, au Cr/Va, au Ni/Cr, au Ni/Cr/Mo, au Cr/Ni/Mo [l. b. 12].

Néanmoins quelques aciers contenant plus de 5% d'éléments d'addition sont phosphatables ; citons principalement :

- a) les aciers *Muraging* à 18% de nickel et au cobalt et molybdène [l. b. 13] qui sont phosphatés dans les bains au zinc ou au manganèse, à la condition généralement de leur faire subir une préparation par sablage humide ;
- b) les aciers au manganèse dits *Hadfield* du type Z 120 M 12 (Mn 11 à 14%).

(2) La tôle d'acier électrozinguée (1 face ou 2 faces) est généralement fournie phosphatée au zinc et passivée [exemples : *Solzint* de Soliac (électrozinguée 2 faces) ou *Novozinc* des Acieries et Laminiers de Beaufort (électrozinguée 1 face ou 2 faces)] [l. b. 14].

Type de phosphatation		Mode de traitement A aspersion I immersion	Constituant principal (1)	Poids de couche (2) g/m ²	Épaisseur µm
Bondérisation	Dégraissage-phosphatation	A ou I	Vivianite monoclinique $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,3 à 1	0,3 à 1
	Microcristalline Zn/Ca	I (rarement A)	Scholzite rhomboédrique $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 à 4	2,5 à 3,5
	Microcristalline Zn/(NO ₃ /NO ₂)	A I	Hopéite rhomboédrique $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,7 à 3,5 2,5 à 3,5	1,5 à 3 2 à 3
	Microcristalline Zn (ClO ₃ /NO ₂) (procédé récent)	A	Phosphophyllite monoclinique $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,4 à 1,6	≈ 1,5
	Cristalline Zn	I	Hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8 à 12	6 à 8
	Cristalline Zn/Fe	I	Phosphophyllite monoclinique $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	15 à 30	Variable 10 à 15
	Cristalline Mn/Fe	I	Huréaulite monoclinique $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10 à 20	Variable 5 à 10
	Microcristalline Mn (sans Fe ²⁺) (appliquée en micromécanique)	I	Huréaulite $\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3 à 8	2 à 3
Parkérisation					

(1) La composition des couches de phosphates est très complexe car, au contact du métal, on trouve de petites quantités de phosphophyllite, par exemple $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, des oxydes du type Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et de l'orthophosphate primaire ferreux $(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [l. b. 7]. De plus, les auteurs ne sont pas absolument d'accord sur la composition exacte des couches du fait d'ailleurs de la complexité du problème.

(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 (cf article *Traitements de surface des métaux avant l'application de vernis, peintures et revêtements plastiques*).

Tab. 6 - Caractéristiques des principales couches de phosphatation appliquées sur les aciers.

CHAPITRE II

CARACTERISATION
DES
PISTONS DE M.D.E

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES PISTONS DE M.D.E

II-1) ROLE DU PISTON

Le piston, en tant qu'élément de l'ensemble de puissance de la locomotive, est un organe important pour la marche de cette dernière (cf. figure 7, 8).

En effet, le piston (il y en a 16 en tout dans la locomotive DM de la General Motors Corporation), en comprimant l'air contenu dans la chemise, en augmente la température, une fois arrivé au Point Mort Haut (P.M.H.), il y a injection automatique de carburant auto-inflammable (Mazout) dans le puits d'injection prévu dans la culasse. L'explosion qui se produit repousse le piston qui, du même coup, communique ce mouvement de recul au vilebrequin par le biais de la bielle. Ce mouvement vertical est transformé par le vilebrequin en un mouvement rotationnel, lui-même transmis à une génératrice principale, excitée par un générateur de tension de 72 volts, ce dernier crée à l'intérieur de la génératrice un champ magnétique. La variation de flux de ce champ magnétique produite par la rotation de l'inducteur Φ et donnée sous la forme: $E = -d\Phi/dt$ (force électromotrice), génère un courant alternatif qui est collecté puis redressé par un redresseur, en un courant continu de 600 A d'intensité, ce courant est transmis aux roues de la locomotive. La puissance générée est de 3300/3000 CV.

Le piston est pourvu de segments d'étanchéité pour assurer une bonne compression de l'air, de segments racleurs permettant le recyclage de l'huile.

L'importance de la couche de phosphate, en tant que réservoir de lubrifiant, apparaît au moment de l'arrivée du piston au P.M.H., car sa vitesse diminue, et le film d'huile disparaît, mettant à nu ladite couche.

II-2) COMPOSITION DU PISTON

Le piston M.D.E est en fonte alliée à environ 7,3% de Ni. L'analyse spectrométrique donne les résultats suivants (cf Tab 7):

Tab.7: Composition chimique du piston

Elément d'addition	Teneur (%)
Carbone	3,10
Silicium	1,65
Manganèse	0,94
Soufre	0,157
Phosphore	0,023
Magnésium	Traces
Nickel	7,22
Chrome	0,069
Molybdène	0,326
Cuivre	0,097
Aluminium	0,006
Plomb	0,006

II-3) INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES PROPRIETES DE LA MATRICE

De tous les éléments présents dans l'analyse, Cu, Ni Cr, Mo, Si et P sont les plus importants, d'où les quelques indications sur leurs influences respectives:

Cu, Ni:Éléments graphitisants de solidification, surtout à basse teneur en Si (Ni = 0,35/Si , Cu = 0,2/Si), ils contribuent fortement à l'affinement de la perlite par leur action gammagène, cependant le Cu est plus anti-ferritisant que Ni. Leur influence se traduit par une augmentation de la dureté de la pièce.

Cr:Élément anti-graphitisant, stabilise les carbures et amoindrit l'oxydation interne. Donc, il augmente la tenue à chaud de la pièce.

Mo: Améliore la résistance de la pièce aux chocs thermiques, ce qui est très important pour les pièces travaillant dans ces conditions telles que le piston [9].

P: Le plus souvent, la teneur en phosphore de la fonte se situe aux alentours de 0,2%, on admet même 0,4% - 0,5%. Le Phosphore n'influe pas sur la graphitisation. Sa présence entraîne la formation d'inclusions solides dures d'un eutectique phosphoreux binaire dans la fonte grise Fe_3P (austénite), et ternaire dans les fontes blanches $Fe_3C - Fe_3P$ (austénite). La formation de l'eutectique améliore la coulabilité de la fonte, tout en renforçant la fragilité des pièces moulées [10]:

Si: Element graphitisant en tant qu'élément d'alliage, augmente la réfractarité de la pièce en fonte, et aussi sa tenue à certains types d'usure.

On remarque que, pour notre pièce, la haute teneur en Ni est justifiée par la volonté d'en augmenter la dureté, mais aussi car l'addition de Ni (1 à 3%) et de Cr permet l'affinement de la perlite. De plus grandes teneurs en Ni permet à la fonte d'être traitée thermiquement, ce qui a sûrement été le cas pour notre pièce. Les additions de Ni peuvent atteindre de très hautes valeurs, jusqu'à 30%, comme c'est le cas pour les fontes fortement alliées.

II-4) INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

On doit avant tout attirer l'attention sur le fait que la fonte, de par sa rugosité, se phosphate mieux que l'acier, cela est dû aussi à l'absence ou le taux moindre d'éléments d'addition présents, et qui peuvent inhiber la phosphatation.

Il est malheureusement impossible de cerner la nature des divers traitements thermiques auxquels la pièce a été soumise.

E. Labib- Ghali [11] a illustré d'une façon assez évidente l'influence des conditions de recuits et de recristallisation sur la phosphatation des aciers, démonstration qui, bien que ne concernant pas la fonte, n'en revêt pas moins une importance indéniable.

III-6-2) ETUDE SANS REACTIF

Comme le montre la figure suivante (Cf. fig 9), faite sans attaque chimique, on remarque que la matrice est une fonte GL. La micrographie montre l'échantillon 1 du tableau 9 , qui est de la forme A - C (avec prédominance de A), et de dimension 4 - 5 (prédominance de 4).

Figure 9: Echantillon non-attaqué



Selon I. Lakhtine [10], le graphite lamellaire a une influence importante sur les propriétés mécaniques de la fonte, qui sont même déterminées par leur composant graphitique. Le graphite joue le rôle d'entaille affaiblissant la matrice métallique, dans ce cas, les propriétés mécaniques dépendent de la quantité, des dimensions, et de la distribution des inclusions de graphite.

La résistance de la fonte augmente avec la diminution des inclusions de graphite. Les lamelles de graphite diminuent la résistance à la décohésion, la charge à la rupture, et la plasticité de la fonte. Suivant la qualité de la fonte, la charge à la rupture en compression est 3 à 5 fois plus grande que celle de la traction. En flexion, l'altération produite par les lamelles est moindre que pour la traction.

Cependant, les discontinuités produites par le graphite rendent

II-6) ETUDE MICROSCOPIQUE

II-6-1) INTRODUCTION

Il serait bon de faire un rappel sur les diverses formes que peut prendre le graphite lamellaire dans une fonte. Selon Barralis [9], les formes du graphite sont classées dans 5 groupes principaux.

TYPE A: graphite en lamelles réparties uniformément

Distribution normale dans les fontes eutectiques, ou légèrement hypoeutectiques.

TYPE B: graphite en rosettes

Distribution normale pour les fontes riches en Si, et en C, refroidies rapidement.

TYPE C: graphite en lamelles grossières et en amas

Distribution caractéristique des fontes hypereutectiques.

TYPE D: graphite interdendritique

Distribution rencontrée pour des refroidissements très rapides (au contact des parois des moules métalliques). La surfusion importante produit des lamelles très minces ($< 25 \mu$) localisées entre les dendrites. Cette forme est considérée comme défavorable.

TYPE E: graphite interdendritique orienté

Distribution normale des fontes nettement hypoeutectiques, et pour de faibles vitesses de refroidissement.

Pour les dimensions, un indice numérique variant de 1 à 8 permet de dimensionner les lamelles (cf. Tab. 8).

INDICE	Dimension max (mm)
1	< 1
2	0,5 - 1
3	0,25 - 0,5
4	0,12 - 0,25
5	0,06 - 0,12
6	0,03 - 0,06
7	0,01 - 0,03
8	$< 0,015$

Tableau 8: Correspondance Indice-longueur de lamelle.
(Pour plus de détails, cf. annexe)

la fonte peu sensibles aux concentrations de contraintes. L'action lubrifiante du graphite accroît la résistance à l'usure, et les propriétés anti-friction de la fonte.

D'après toutes ces données, l'utilisation d'une fonte GL pour élaborer un piston est justifiée du fait que ce dernier n'est que peu sollicité en traction et en flexion, il l'est surtout en compression suite à l'explosion des gaz, les propriétés anti-frottement sont aussi très sollicitées.

III-6-3) APRES ATTAQUE

Nous avons sélectionné, dans le tableau 9, 7 échantillons provenant de diverses parties du piston, on a obtenu après attaque, au Nital 3%, les résultats suivants.

Tab 9 : Composition du piston
(Type de graphite, phases présentes...).

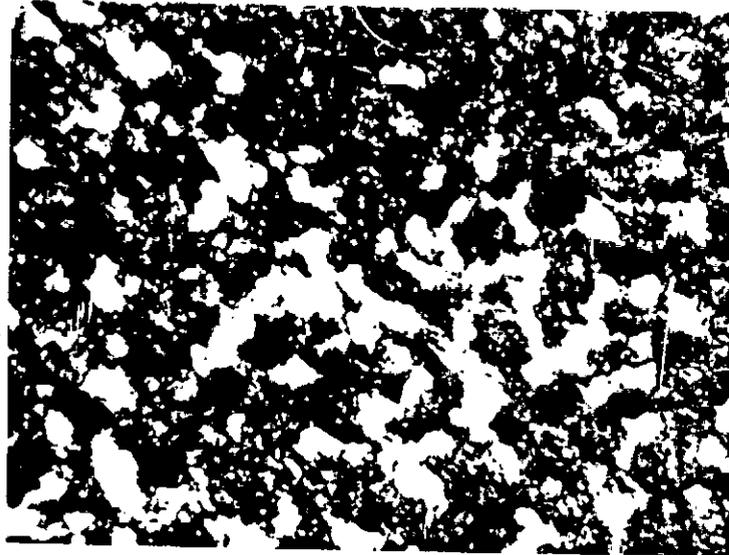
Fait par Bendjeloul

Fonte grise.

No	Partie	Alim.	Gros titre		Porosité	Porosité	Content	Graphite	C	S			
			Forme	Dur									
1		GG	A.C	3.4.5	90%	5%	—	—	—	3%	—	5%	
2		GG	A.C	3.4.5	B) 30%	70%	—	—	—	—	—	—	5%
3		GG	A.C	3.4.5	90%	5%	—	—	—	—	—	—	5%
4		GG	A.C	3.4.5	95%	très	—	—	—	3%	—	—	5%
5		GG	A.C	3.4.5	95%	très	—	—	—	—	—	—	5%
6		GG	A.D.E	4.5.6	45%	50%	—	—	—	—	—	—	5%
7		GG	A.D.E	4.5.6	95%	très	—	—	—	—	—	—	5%

Il s'agit, donc, d'une fonte perlitique, avec présence d'environ 5% d'eutectique phosphoreux, comme on peut le voir sur la figure 10 ci-dessous:

Fig 10 :Echantillon 1 attaqué au Nital 3%



On remarque, en outre, que pour les échantillons 2 et 6 provenant respectivement du haut et du bas du piston, il y a une quantité assez importante de ferrite, qui pourrait être le produit d'un traitement thermique adéquat, étant donné que la ferrite facilite le dépôt de revêtement sur la pièce, alors que la perlite pourrait provoquer un grossissement du cristal élémentaire du phosphate [7].

D'après les figures 11, a-b, la présence de ferrite sur le bord pourrait avoir pour but essentiel de favoriser le dépôt de phosphates, pour compenser, en quelque sorte l'effet assez défavorisant de la perlite au coeur, néanmoins indispensable pour améliorer les propriétés d'usure, étant donné que la ferrite diminue la résistance à l'usure de la fonte [15].

CHAPITRE III

PROCEDE INDUSTRIEL
DE
PHOSPHATATION

C H A P I T R E III

PROCEDE INDUSTRIEL DE PHOSPHATATION

III-1) DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

L'installation de phosphatation (cf. figure), comprend des cuves dont les dimensions assurent des possibilités suffisantes pour un grand atelier. Ces cuves sont chauffées soit par des serpentins à vapeur, soit par des électrodes. Nous parlerons, ultérieurement des avantages et inconvénients de chacun des deux procédés.

Des vannes de vidange doivent être installées en bas de chaque cuve, sauf pour les cuves 1 et 5. La vanne de la cuve 1 doit être doublée de plomb, celle de la cuve 5 doit être en acier inoxydable, pour éviter l'obstruction par les dépôts de phosphate.

Les cuves 1, 4, et 5 doivent être munies (dans le cas du chauffage à la vapeur) de vannes d'admission de vapeur à régulation de température, ainsi que thermomètres précis pour contrôler la température de travail [13].

On doit noter que, dans certaines entreprises, la cuve 7 est remplacée par un mécanisme d'aspersion avec un vaporisateur de Molikotte (graphite colloïdal), ce qui diminue évidemment la fiabilité de la lubrification.

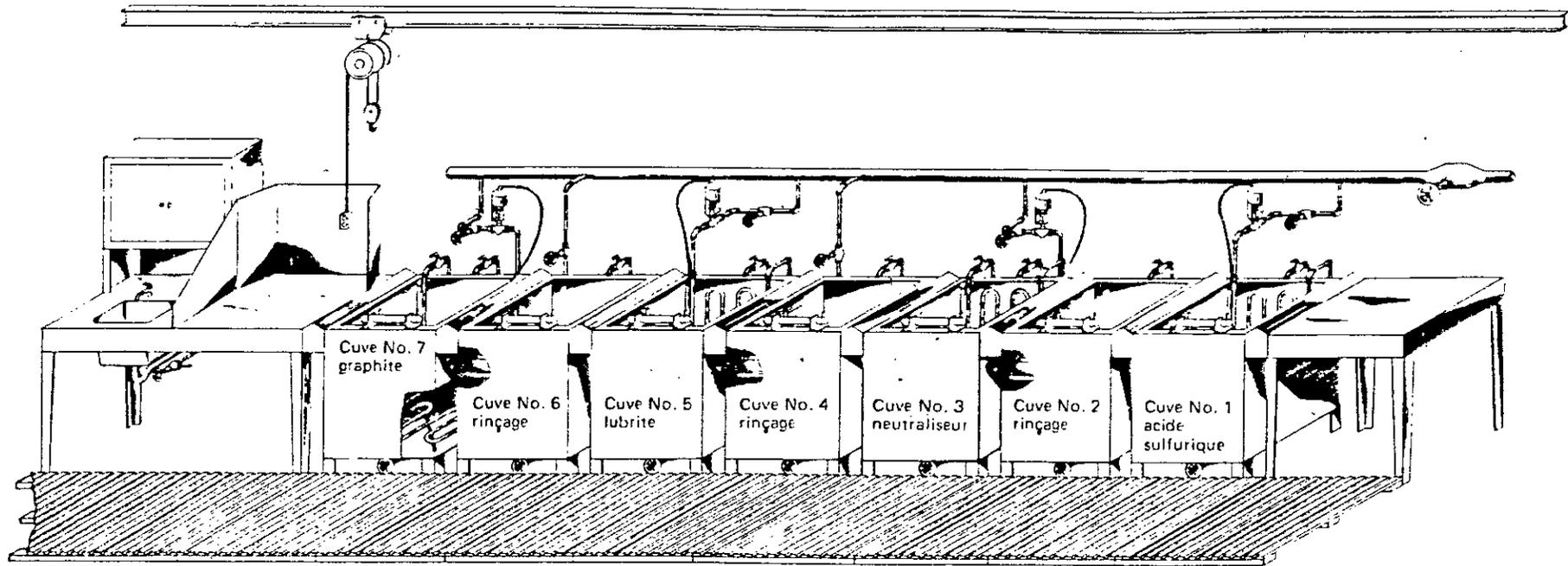
III-2) AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CHAQUE PROCEDE

III-2-1) PROCEDE A SERPENTINS

A) AVANTAGES:

-Economie d'énergie.

34



20665

Fig. 12- Disposition du matériel pour le traitement des pistons au phosphate [14].

-Chauffage homogène de la solution, à cause de leur longueur.

B) INCONVENIENTS

-Dépôt de phosphate sur les serpentins de chauffage ce qui diminue le transfert de chaleur, et empêche le bain d'atteindre la température idéale de travail, rendant obligatoire leur changement.

-Lenteur du processus de chauffage.

-Obstruction des vannes de vidange par les dépôts de phosphates.

-Risque de panne.

III-2-2) PROCÉDE DES ELECTRODES

A) AVANTAGES

-Rapidité du chauffage.

-Meilleur rendement.

-Il n'est pas nécessaire de changer souvent les électrodes.

-Risque moindre d'arrêt.

B) INCONVENIENTS

-Une trop grande consommation d'énergie.

-Risque d'hydrolyse de la solution.

III-3) NATURE DES CUVES

On doit élaborer les cuves avec des matériaux différents compte tenu de leur usage [14].

En effet, les cuves de capacité de 820 litres, doivent être en:

-Acier au carbone: Pour les cuves de dégraissage et de rinçage.

-Acier inoxydable possédant une haute résistance à l'attaque acide: Pour les cuves 1 et 5. On peut employer entre autres:

-Des aciers au Cr-Ni 18/9.

-Des aciers au Cr-Ni-Mo 18/10/2.

-Des aciers au Cr 17.

On choisit ces nuances pour que les cuves résistent à l'attaque acide, et aussi pour empêcher un trop grand dépôt de phosphate sur les parois, étant donné que le Cr, qui est un élément passivant, freine beaucoup la phosphatation.

III-4) PROCÉDE DE PHOSPHATATION

Le procédé se compose de 3 étapes: [14]

- prétraitement,
- traitement de phosphatation,
- post-traitement.

III-4-1) PRÉTRAITEMENT

Pour le traitement de phosphatation, les surfaces à traiter doivent être propres de toutes huiles, graisses et autres, on doit en outre éliminer les déchets solides qui peuvent éventuellement être ^{présents} comme le sable, la poussière et les produits de corrosion de tous genres. à cet effet, un prétraitement par nettoyage et rinçage est appliqué.

A) DÉGRAISSAGE (Cuve 1)

Pour le dégraissage, on emploie des solvants organiques comme le tri- ou per-chloroéthylène, ainsi, que des agents prétraitants à base de KOH et NaOH. La solution employée à cet usage est le Bondérol.

B) RINCAGE (Cuve 2)

Se fait avec de l'eau froide ordinaire. La cuve doit déborder légèrement pour éviter le dépôt d'impuretés.

C) DECAPAGE (Cuve 3)

Cette cuve contient une solution d'acide sulfurique constituée de 64 litre de H₂SO₄ à 50% de concentration, ainsi que de 2,4 litres d'inhibiteur rodine pour 379 litres de solution au niveau de travail. La température de la solution doit être maintenue aux environs de 60°-66°.

D) RINCAGE- PRECHAUFFAGE (Cuve 4)

La cuve doit être remplie d'eau ordinaire maintenue à l'ébullition et doit déborder légèrement.

Le préchauffage, dans cette étape, est très important car il permet à la pièce traitée d'atteindre rapidement la température de travail, une fois plongée dans le bain de phosphatation, ce qui donne un meilleur revêtement. [7]

On constate que les entreprises ont interverti l'ordre des cuves 1 et 3, celle du dégraissage prenant la place de celle du décapage et vice-versa. Cette intervention a donné expérimentalement de meilleurs résultats, d'autant plus qu'elle améliore le décapage acide qui est beaucoup moins efficace en présence de graisses et d'huiles.

D'ailleurs, G. Lorin [7] a proposé cette intervention en recommandant, en outre, un prétraitement dans un bain de sels de Ti.

E) TRAITEMENT DE PHOSPHATATION (Cuve 5)

On emploie le GLÉITBONDER 98, le BONDER.R.LÖSUNG 230, et le BONDER.R.SALZ 235.

- Période d'immersion: 5 - 20 mn.
- Température du bain: 80° - 95°.
- Concentration de la solution: 48 - 52 points pour l'acidité totale. 5 - 8 points pour l'acidité libre.

Pour obtenir un revêtement uniforme constitué de cristaux fins, on doit maintenir la teneur de Fe dans les limites de 3,5 - 5,5 points maximum ce qui correspond à 2 - 3 g/l max.

Le nombre de points correspond à la quantité de titrant ajoutée à la solution de travail, et donc pour obtenir le virage. A 1 ml de titrant ajouté correspond 1 point.

E-1) PREPARATION DU BAIN DE PHOSPHATATION

Pour 100 l de solution, on aura besoin de 14 Kg de GLÉITBONDER 98 (11 l).

On remplit les 2/3 de la cuve avec de l'eau, on ajoute la quantité nécessaire de GLEITBONDER 98, puis on remplit le bac avec de l'eau jusqu'à son niveau de travail (820 l). Enfin, on fait vieillir le bain, et on démarre l'opération.

En effet, le revêtement obtenu dans le cas d'un bain fraîchement préparé n'est pas aussi bon que celui traité dans un bain "vieilli". C'est pourquoi, on doit faire "vieillir" le bain en y ajoutant environ 120g de laine d'acier dans 379l de solution. La laine sera suspendue dans la solution de phosphatation froide à l'aide d'un panier métallique, car elle s'y dissocie plus rapidement, le phosphate chaud faisant un revêtement sur la laine et l'empêchant de se dissoudre. Le panier doit être remué de temps à autre, pour assurer une bonne teneur en Fe, puis sera retiré quand l'opération sera terminée. La durée de l'opération est de 1h environ [13].

E-2) CONTROLE DU BAIN

On doit régulièrement contrôler le bain pour être sûr de la sa concentration, qui peut être altérée au cours du fonctionnement poussé. La teneur en Fe est aussi très importante car on sait qu'il produit des phosphates capables d'arrêter la réaction en passivant le métal.

*) Détermination de Act

On détermine Act par titrage avec de la soude 0,1N et de la phénolphthaléine comme indicateur. A cet effet, on prend un échantillon du bain avec un bécher, et après refroidissement à la température ambiante, on en prend 10ml avec une pipette, et on les met dans un autre bécher, on dilue avec 25ml d'eau distillée, et on ajoute 5 gouttes de phénolphthaléine pour déterminer le virage, puis on titre avec la soude jusqu'à obtention de la couleur rouge-violet. En comptant le nombre de ml de soude ajoutés, on détermine le nombre de points.

Nous trouvons :

Act = 48 pts

***) Détermination de AcL

On prend avec une pipette 10 ml de l'échantillon qu'on met dans un bécher, on dilue avec 25 ml d'eau distillée et on ajoute 5 gouttes de diméthyl orange-xylène comme indicateur, on titre avec de la soude 0,1N, et ce jusqu'à apparition d'une couleur jaune, au lieu de la couleur rouge initiale, puis on note le nombre de points.

Nous trouvons :

$$\text{AcT} = 6,3 \text{ pts}$$

Ce qui donne:

$$r = \text{AcT}/\text{AcL} = 7,6$$

Théoriquement, le rapport AcT/AcL devrait être compris entre 5,5 et 6 [13], donc celui que l'on a obtenu est assez élevé, ce qui indique une diminution de la teneur en H_3PO_4 de la solution. Cette diminution entraînera, selon le principe de Lechâtelier, le déplacement de l'équilibre des réactions vers la production d'une trop grande quantité de phosphates tertiaires (insolubles) et de H_3PO_4 , cela aura des répercussions sur l'épaisseur des couches obtenues après traitement. [3] On doit, donc, s'attendre à ce que les valeurs des épaisseurs de couche soient quelque peu *importantes*.

La cause est que le bain sert beaucoup plus longtemps qu'il ne devrait le faire, et son enrichissement n'est jamais effectué.

***) Détermination de la teneur en Fe

On prend 10 ml de la solution qu'on met dans un bécher, on refroidit à la température ambiante, et on ajoute 50 ml d'eau distillée et 20 gouttes environ de H_2SO_4 à 50%, puis on titre avec du KMnO_4 0.1N, jusqu'à obtention de la couleur rouge.

Nous trouvons:

$$\% \text{Fe} = 3,5 \text{ pts} \quad (\text{satisfaisant})$$

III-4-2) ENRICHISSEMENT DU BAIN

La production du revêtement phosphaté consomme la solution qui est enrichie ou régénérée de la façon suivante [14]:

A) SOLUTION DE PHOSPHATATION

Tab 10: régénération de AcT

Pour 100 l de solution:

Points consommés	Quantité de BONDER 98 G ajoutée	
	(litres)	(Kg)
1	0,22	0,28
2	0,44	0,56
3	0,66	0,84
4	0,88	1,12
5	1,10	1,40

B) ACIDITE LIBRE

Tab 11: régénération de AcL

Pour 100l de solution:

Points d'AcL	Volume de BONDER.R.SALZ (litres)
9	0,16
10	0,22
11	0,28
12	0,34

C) TENEUR EN Fe

Tab 12: régénération de %Fe

Pour 100 l de solution:

%Fe	points	Quantité ajoutée	
		BONDER.R.LÖSUNG (ml)	BONDER.R.SALZ (g)
3,36	6,0	114	140
3,64	6,5	138	140
3,92	7,0	161	198
4,20	7,5	185	226
4,48	8,0	208	255
4,76	8,5	232	284
5,04	9,0	256	323
5,32	9,5	280	342
5,60	10,0	303	370

III-4-3) POST-TRAITEMENT

A) RINCAGE (cuve 6)

Subséquentement au traitement de phosphatation, on plonge les pièces pendant 1 ou 2 minutes dans un bac d'eau froide, puis dans un autre d'eau chaude à 80° pendant la même période.

B) SECHAGE

Les pièces doivent être sèches pour éviter une éventuelle oxydation.

C) HUILAGE-LUBRIFICATION (cuve 7)

Après séchage, on plonge les pièces dans la cuve contenant du graphite colloïdal. On peut aussi, comme c'est fait dans certaines entreprises, asperger la pièce avec du graphite à l'aide d'une bombe.

III-4-4) PROCKDE OPERATOIRE EFFECTUE AU C.P.G ET P.M.A.

Normalement, notre étude ne devrait porter que sur la phosphatation au Mn, mais suite à la phosphatation au Zn d'un piston qui est monté sur locomotive, nous avons jugé intéressant d'établir une parenthèse pour confirmer la théorie en ce qui concerne les mauvaises propriétés de ce genre de revêtement pour l'application au frottement. Seulement, l'échantillon au Zn n'a pas subi de variations de paramètres opératoires.

Nous avons pour but d'étudier les épaisseurs, les duretés, et la morphologie des couches relatives à des revêtements effectués sous différentes conditions de températures et de prétraitement sur des échantillons provenant du flanc du piston, en ce qui concerne le Mn, l'échantillon au Zn étant phosphaté dans les conditions normales (85° avec dégraissage - décapage).

Malheureusement, il a été impossible d'effectuer le traitement à plus haute température ($T > 80$), cela est dû, en premier lieu, à la défaillance du système de chauffage à la vapeur, et aussi au dépôt de phosphates sur les serpentins, gênant de ce fait le transfert de chaleur: vapeur - solution. Cependant, les normes industrielles à la P.M.A. sont de 78° à 80°, et les techniciens ont été affirmatifs sur la qualité du revêtement à 80°. Selon la G.M.C. [9], une température très inférieure à 88° donnerait un mauvais revêtement.

CHAPITRE IV

*RESULTATS
DE LA
PHOSPHATATION*

pièce à traiter, résultat du déplacement d'équilibre des réactions de phosphatation vers le sens de la production de H_2PO_4 [7],[3].

L'étude tribologique permettra de définir l'influence des épaisseurs sur le comportement en frottement du métal phosphaté.

Pour la pièce d'origine, on a une épaisseur de 7 μm pour la couche à sec, la couche de graphite étant de 1 μm . Cette épaisseur disparaît par simple essuyage. Donc, le graphite contenu dans les pores est le seul à jouer un rôle lors du fonctionnement en frottement de la pièce. D'ailleurs, d'après Bary [3], la couche de phosphate est essentiellement un réservoir de lubrifiant.

Autre chose remarquable, la diminution du temps d'achèvement (temps que met l'opération pour prendre fin), avec l'augmentation de la température.

La décroissance de la durée de phosphatation avec l'augmentation de la température est conforme à la théorie, car la température de la solution augmente la réactivité du métal et accélère le dépôt de phosphate.

Pour l'échantillon 8, l'épaisseur de couche ne pourrait être édifiante car les graisses qui résistent au décapage durant l'opération forment un matelas compressible sous la couche, et faussent de ce fait la valeur de la dureté. Le temps que met l'opération pour s'achever est aussi conforme à la théorie, car les graisses inhibent la réaction, en isolant la surface de la solution.

Pour l'échantillon sans décapage, on remarque que l'opération de phosphatation ne pourrait s'effectuer sans décapage préalable, et ce en raison de la présence d'oxydes, et d'autres impuretés qui forment un isolant entre le métal et la solution de phosphatation.

Pour l'échantillon au Zn, l'épaisseur est conforme à la norme théorique, car la solution de phosphatation du C.P.G. est assez récente selon les dires des techniciens (<3 mois), de plus elle n'est pas très utilisée. D'autre part, le bain est chauffé par électrodes, ce qui a permis d'obtenir la température adéquate de travail (85°).

Pour ce qui est de la dureté, on remarque une augmentation de celle-ci avec l'augmentation de la température de travail. On

pourrait expliquer cela par le meilleur accrochage qu'auraient les cristaux avec une matrice plus réactive. On notera qu'à partir de la température de 70° , la dureté superficielle de la couche formée est supérieure à celle de la matrice.

En conclusion, on dira qu'une température élevée augmente la dureté de la couche, et diminue le temps d'achèvement de la réaction. L'épaisseur de la couche dépend, elle, de la concentration de la solution, et donc de l'acidité libre et de l'acidité totale de la solution de phosphatation.

On remarque que pour la phosphatation au Mn, les arêtes vives sont apparentes pour le grossissement (X 1000) alors qu'elles le sont beaucoup moins pour le même grossissement dans le cas de la phosphatation au Zn hopéite et la phosphophyllite.

Figure 14 : couche de phosphates de Zn (X1000) et (X200)

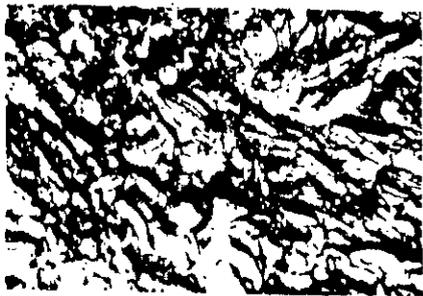


Fig. B. -- Revêtement au phosphate de zinc obtenu par immersion (grossissement 1 000). [7]

(Documents PARKER)

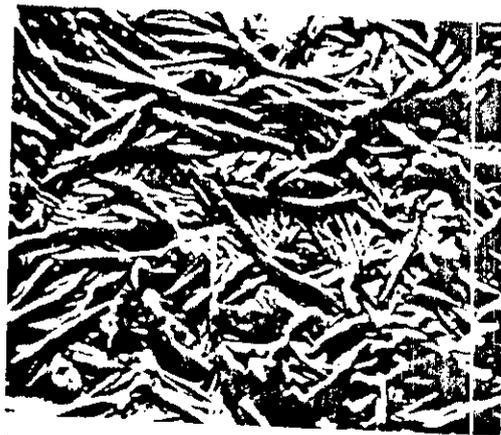


Fig. B. -- Revêtement aux phosphates de zinc et fer (grossissement 200). [7]

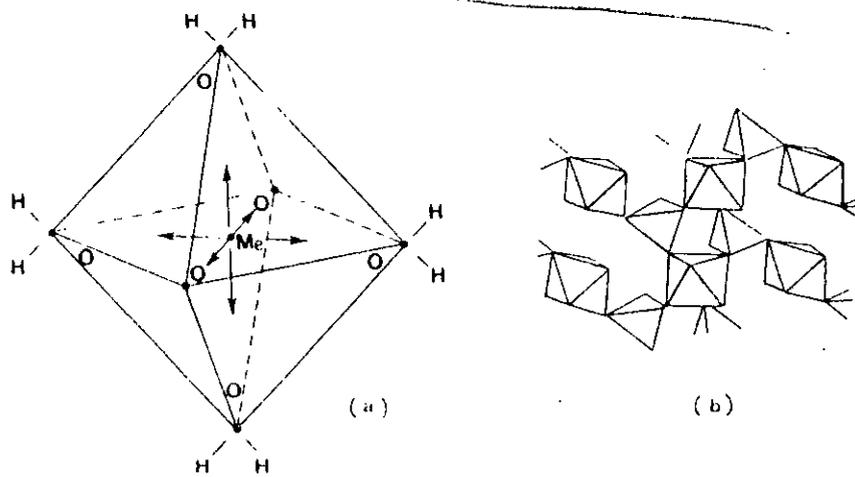


Fig. C. -- Motif octaédrique du type $[MeO_2(H_2O)_4]$.

a) Représentation spatiale de la structure de l'hopéite et de la phosphophyllite avec association des groupes tétraédriques $[PO_4]$ et octaédriques $[ZnO_2(H_2O)_4]^*$

b) Liaisons de motifs octaédriques.

$[FeO_2(H_2O)_4]^{**}$ [7]

* M. GIBIARDI, ** J. R. VAN WASER

(Documents PARKER)

D'ailleurs les photos obtenues par microscope (MEB) effectuées sur des couches de phosphatation au Mn (phosphatation de General Motors co, (Cf. fig 15) et au Zn effectuée au C.P.G pour le grossissement X 1250 (Cf. fig 16), montrent que pour le premier type on peut remarquer des monticules bien distincts avec des pores bien apparentes, alors que pour le deuxième il s'agit plutôt d'un réseau fibreux et assez uniforme où les monticules que sont les grains, ne sont pas mis en évidence.

V-2) ETUDE COMPARATIVE

Pour confirmer ce que nous venons de dire, on a procédé à une comparaison entre la couche phosphatée d'origine (à la G.M.C., Cf. fig 17) et celle au Zn (du C.P.G, Cf. fig 19), d'un côté, et entre la couche d'origine et celle au Mn (effectuée à la P.M.A, Cf. fig 18) et ce pour un grossissement de 640. Les résultats qu'on a obtenu sont très édifiants, et démontrent la différence d'une manière évidente.

V-2-1) PHOSPHATATION G.M.C (Mn) - PHOSPHATATION P.M.A (Mn)

On remarque que, l'aspect général de la couche est le même, et que sur les deux photos, on note l'existence de grains (monticules) bien détachés, l'un par rapport à l'autre. Même si la couche GMC est plus uniforme et moins disparatée car il s'agit là d'une phosphatation effectuée sous des conditions optimales de concentration du bain et de pré et post-traitement, conditions donnant au revêtement les meilleures propriétés d'homogénéité, alors que pour la phosphatation effectuée à la PMA les grains sont assez clairsemés, ce qui dénote d'une phosphatation effectuée dans d'assez mauvaises conditions et donnant lieu à un revêtement pour le moins non-uniforme, et cela à cause de la présence de sites privilégiés où l'attaque s'est bien développée suite à un bon traitement en cet endroit. Néanmoins, l'aspect général de la couche est conservé, à savoir que les grains sont apparents, et se regroupent sous forme de monticules. On note, au passage, l'existence d'anfractuosités à la surface du métal de base, en observant que les monticules se développent assez bien en ces endroits précis, ce qui confirme l'hypothèse des sites privilégiés

Figure 15: Couche de phosphate de Mn (d'origine)
(MEB X1250)



Figure 16: Couche de phosphate de Zn
(MEB X1250)



Figure 17: Couche de phosphate de Mn (d'origine).
(MEB X640)

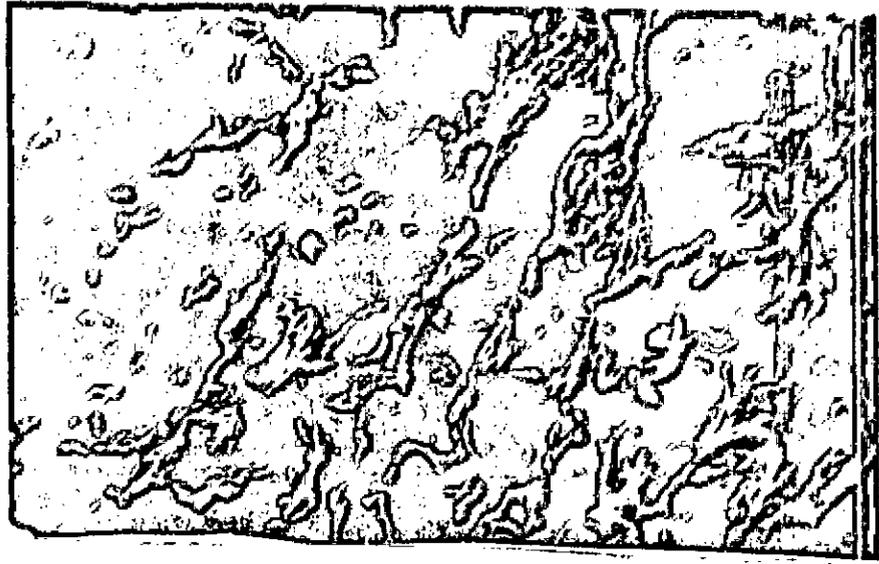
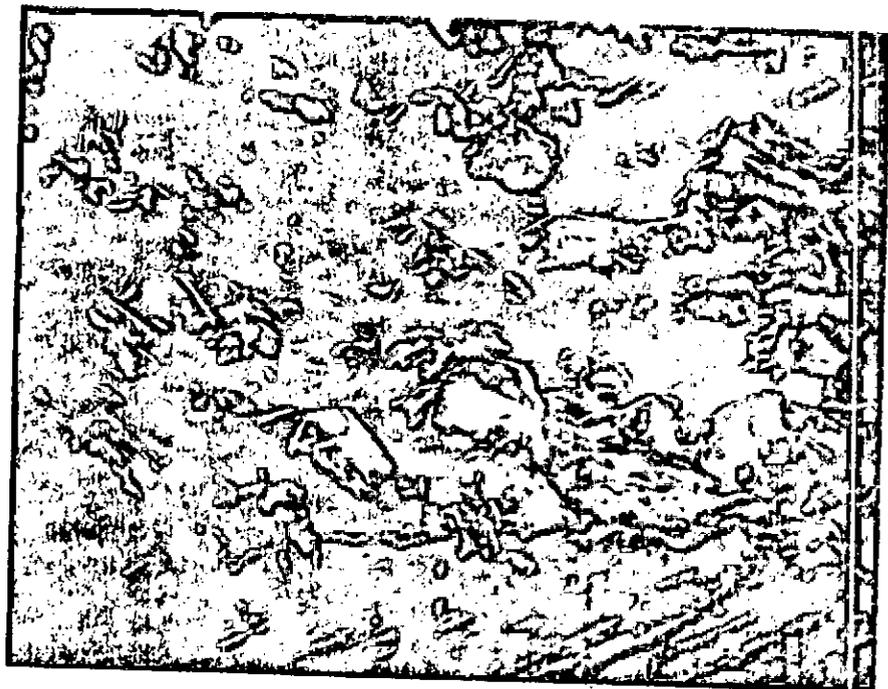


Figure 18: Couche de phosphate de Mn (local)
(MEB X640)



Le grain de forme pseudo-parallélipédique est logé dans une anfractuositée de la couche phosphatée où le métal de base est mis à nu. Le grossissement X850 nous permet de visualiser le site de cristallisation.

Un agrandissement plus important (Cf. fig 22) nous permet d'avoir un gros plan du grain (X 1250), et on peut observer la manière dont il est fixé à l'intérieur de l'anfractuositée. Ce grain croîtra et finira par attirer d'autres grains, ce qui aura pour conséquence de former un amas de grains qui produira, une fois l'opération menée à terme, la couche phosphatée qu'on voudrait obtenir.

Fig 22 : même cristal avec grossissement (X 1250)
(au centre)



Il nous a été malheureusement impossible de visualiser l'épaisseur de la couche, aussi bien par microscopie optique qu'électronique compte tenu de la friabilité de la couche phosphatée, qui se rompt pendant l'opération de polissage, même si

CHAPITRE VI

*ETUDE
TRIBOLOGIQUE*

CHAPITRE VI

ETUDE TRIBOLOGIQUE

VI-1) MECANISME DE LA CORROSION PAR FRICTION

La corrosion par friction est celle qui se produit aux surfaces de contact de 2 métaux soumis à une charge et sujets à des vibrations et à des glissements effectifs en ces endroits; on parle de "friction sous charge".

Le produit de ce genre de corrosion sont des oxydes (oxydes ferriques généralement); souvent, le taux d'attaque est rapide, on peut donc parler d'oxydation par frottement. Cependant le mécanisme n'est pas clairement défini.

Une théorie prétend que des particules sont arrachées d'un ou des deux parties frottantes, et ces particules sont oxydées. Une autre théorie stipule que les particules sont d'abord oxydées puis elles sont arrachées, cependant leur état final est le même [15].

L'humidité réduit la corrosion par friction car elle agit comme lubrifiant, d'autre part l'oxyde humide est moins abrasif que l'oxyde sec. L'absence d' O_2 , naturellement, réduit l'attaque, l'huile fait de même tandis que la charge ou la contrainte l'augmentent.

Les conditions d'apparition de la corrosion par friction sont:

- Les surfaces de contact sous charge.
- Les vibrations existant à l'interface.
- Un faible degré de glissement.

Les résultats sont:

- Disparition du métal de la surface et production d'oxydes.
- Rayures, grippage, rupture.
- Perte de tolérance.
- Destruction des surfaces boulonnées ou vissées [15].

VI-2) DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

L'instrument utilisé pour notre étude tribologique, est le tribomètre

Le tribomètre est un appareil fonctionnant à une pression P , supérieure à 3 bars; il est constitué d'un axe tournant, sur lequel est monté 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 cadran, la vitesse et le sens de la rotation de la piste, ainsi que le couple de frottement ou le couple résistant total M_f .

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, d'où l'obligation de travailler avec une pression P supérieure à 3 bars.

VI-3) RESULTATS DE L'ETUDE

La piste est un cylindre d'acier XC48 trempé et revenu, sa dureté superficielle en HR15N est de 95,5, et ses dimensions sont de 40 mm de diamètre, et de 15 mm d'épaisseur.

L'étude de la variation du coefficient de frottement en fonction du temps, sous charge constante est très importante, et ce à plus d'un titre, car en premier lieu le piston travaille sous charge constante, et en second lieu, notre étude est plus comparative que quantitative.

Nous avons utilisé une charge constituée de 2 cylindres de 260 g, correspondant à 0,26 Kgf environ, la charge totale sera d'environ 0,52 Kgf. Le temps que prend chaque expérience est de 20 mn. Nous avons pris soin d'utiliser, pour chaque expérience, 2

échantillons pour être sûrs de la reproductivité du phénomène.

La gamme d'essais est la suivante:

Tab 15 : Gamme d'essai

Echantillon	Gamme d'essai (lubrifiant)
Original	Graphite
Original	Graphite + Huile
P.M.A (cu / In)	A Sec
P.M.A (")	Au graphite
P.M.A (")	Graphite + Huile
Au Zn	A Sec
Au Zn	Huile

VI-4) CORRESPONDANCE M_t - COEFFICIENT DE FROTTEMENT f

Le couple de frottement initial est $M_t = 0,18 \text{ Nxm}$, nous devons le soustraire de chaque valeur de M_t , ce dernier étant donné par:

$$M_t = M_i + M_f \quad \text{avec: } M_f = \text{Moment de frot.}$$

Mais:

$$M_f = f * N_a * r$$

f : coef. de frot.

N_a : réaction = 5,2 **Newton**

r : rayon de la piste = 0,02m

Donc:

$$f = (M_t - 0,18) / (N_a * r)$$

Ces résultats, sont représentés sous formes de courbes (cf. graphes), la vitesse choisie est de 3000trs/mn, celle-ci n'a pas de grande influence sur le coefficient de frottement [16].

On aura donc:

$$f = 9,62 * M_t - 1,73$$

de ce fait, on pourra déduire les valeurs de f d'après celles

Figure 23 : frottement à sec de la couche de phosphate de Zn.

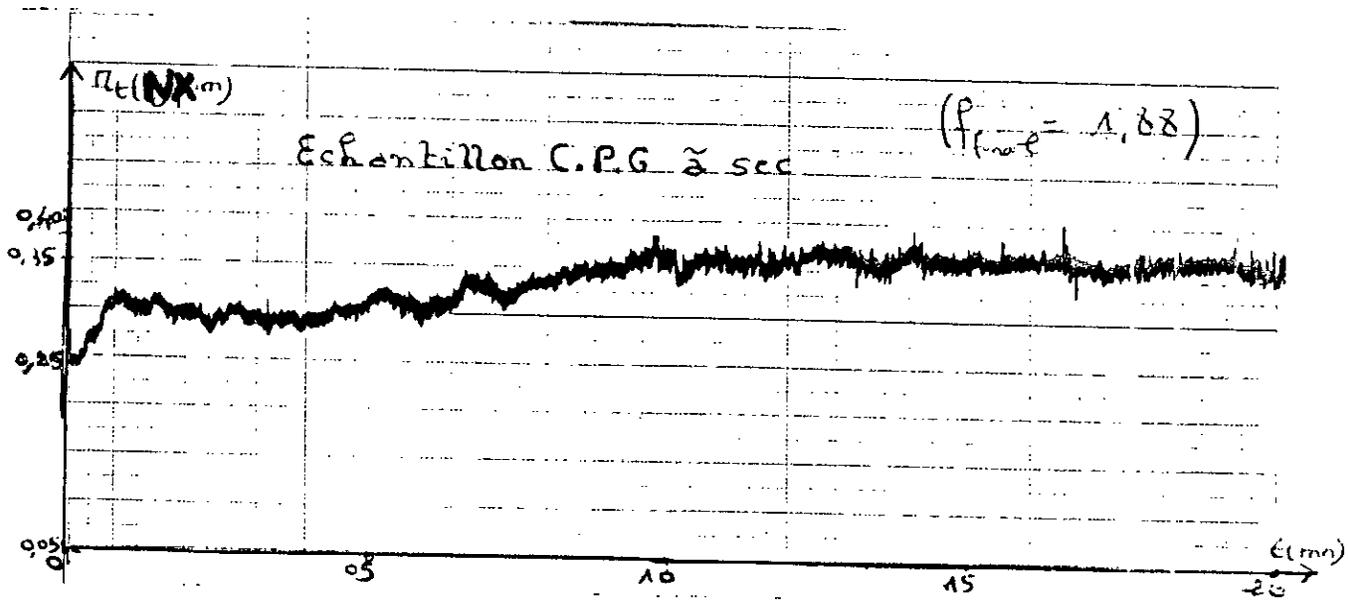


Figure 24 : Frottement à sec de la couche de phosphate de In (local)

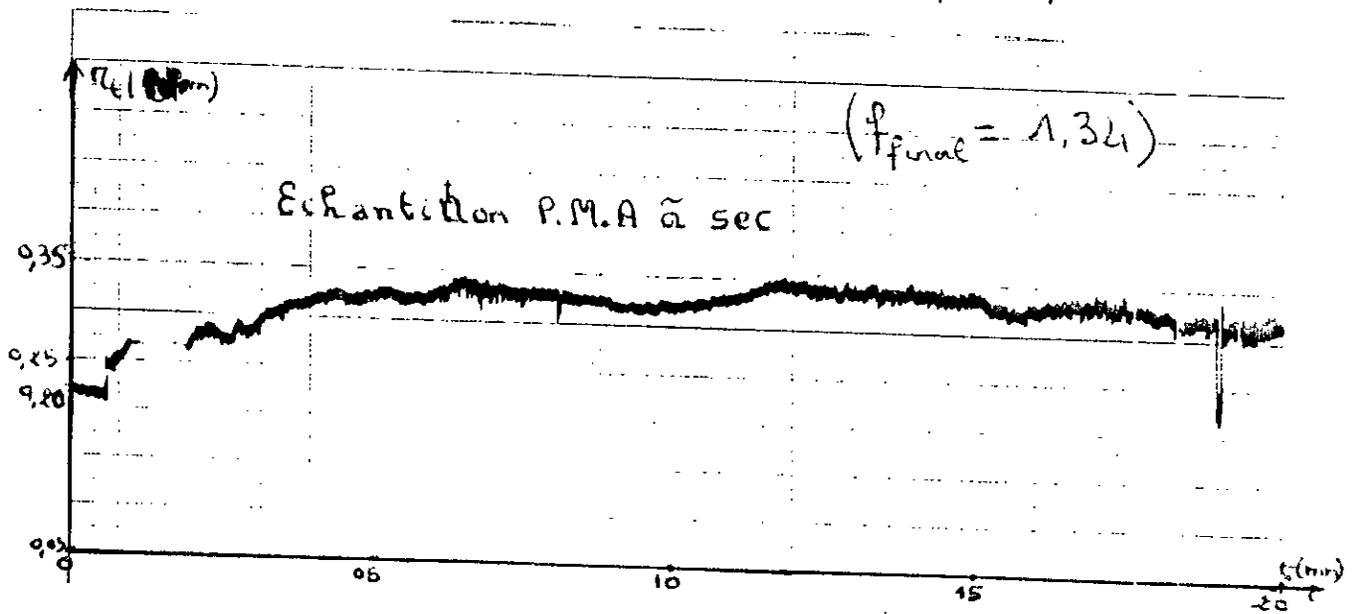


Figure 25: Frottement avec graphite de la couche de phosphate de Mn (d'origine).

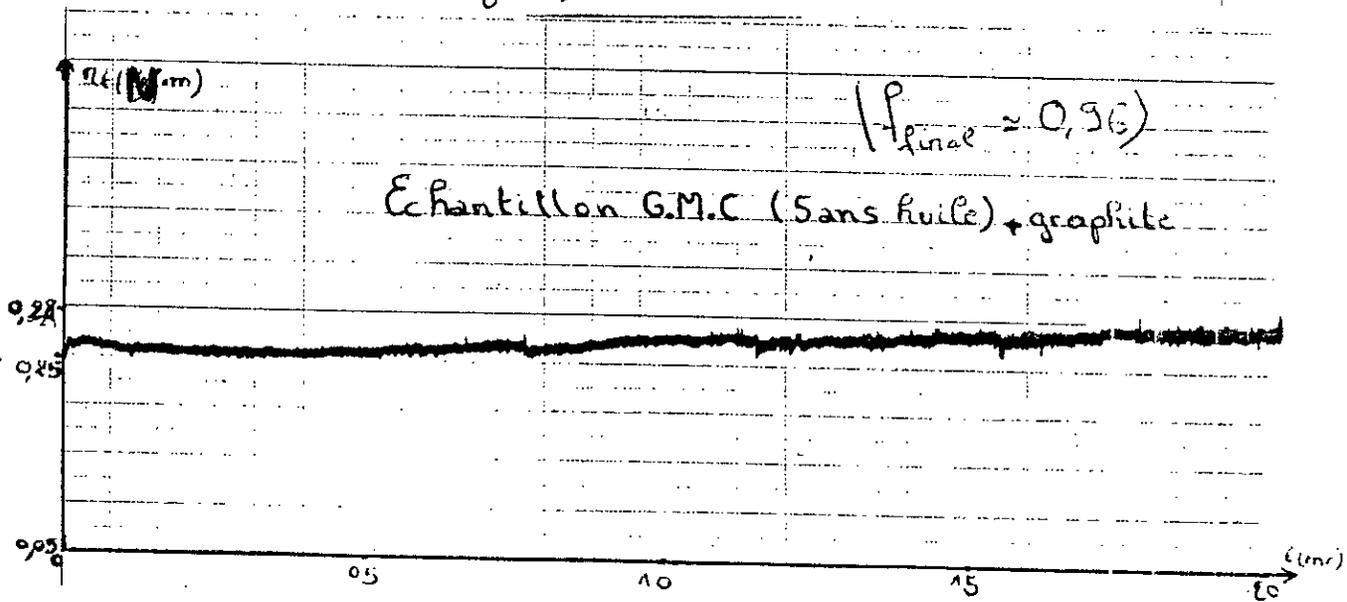


Figure 26: Frottement avec graphite de la couche de phosphate de Mn (local).

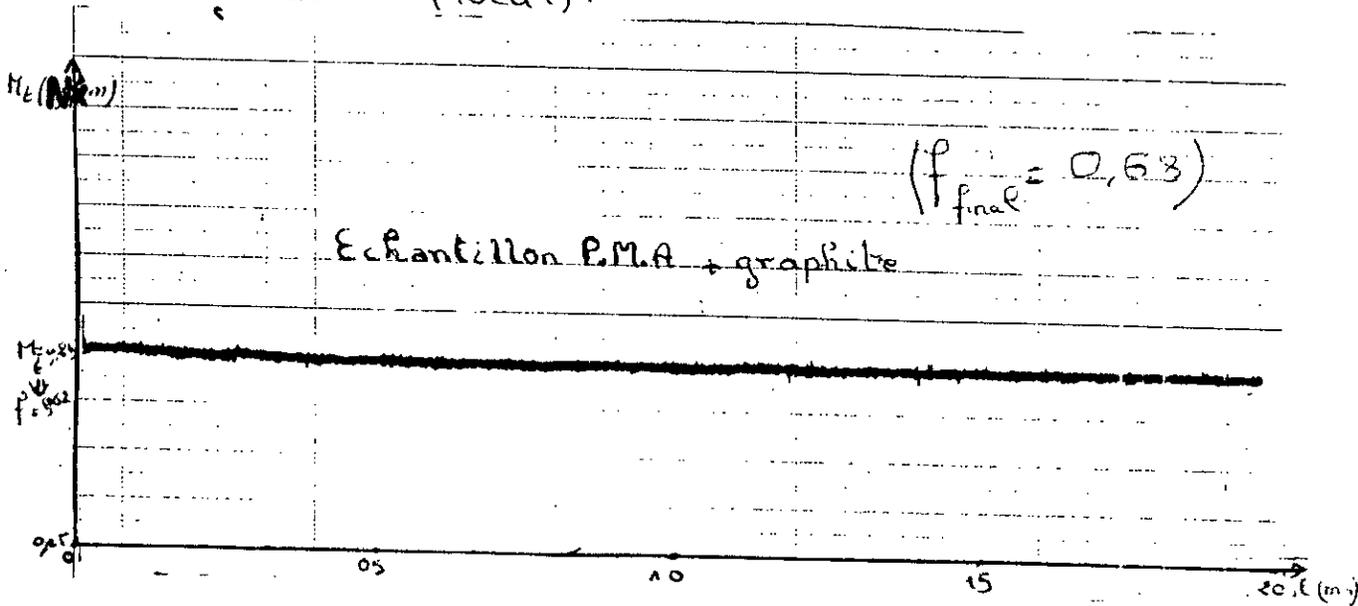


Figure 27: Frottement avec huile et graphite de la couche cu Zn.

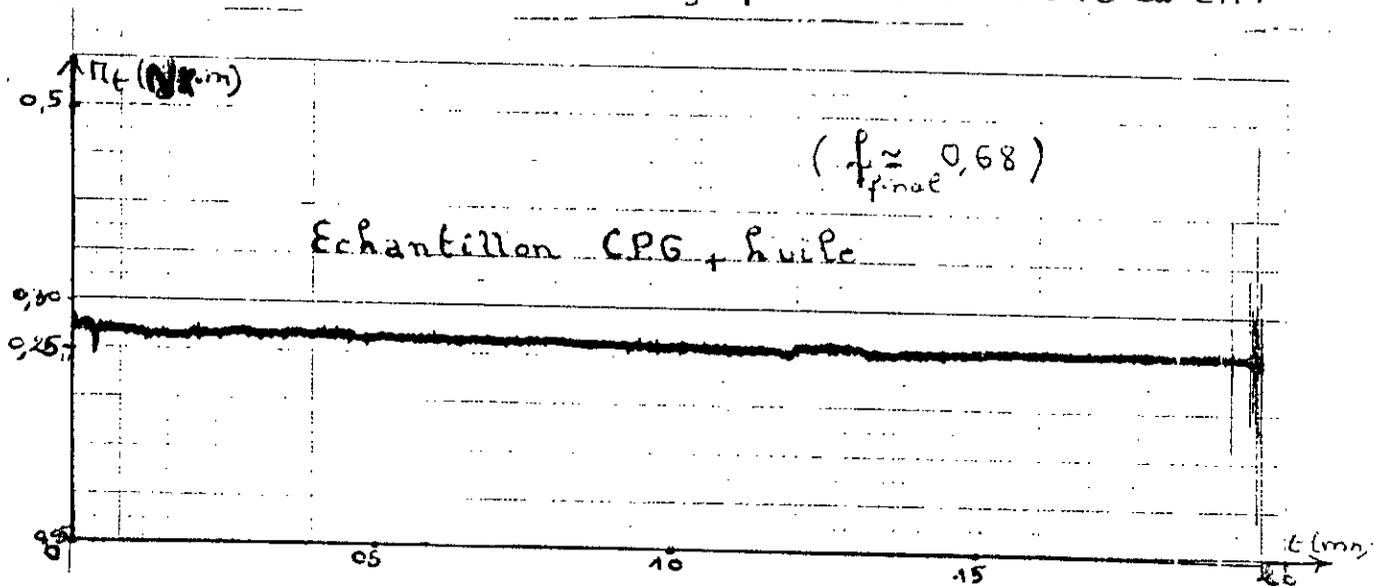


Figure 28: Frottement avec graphite et huile de la couche cu Mn (locale)

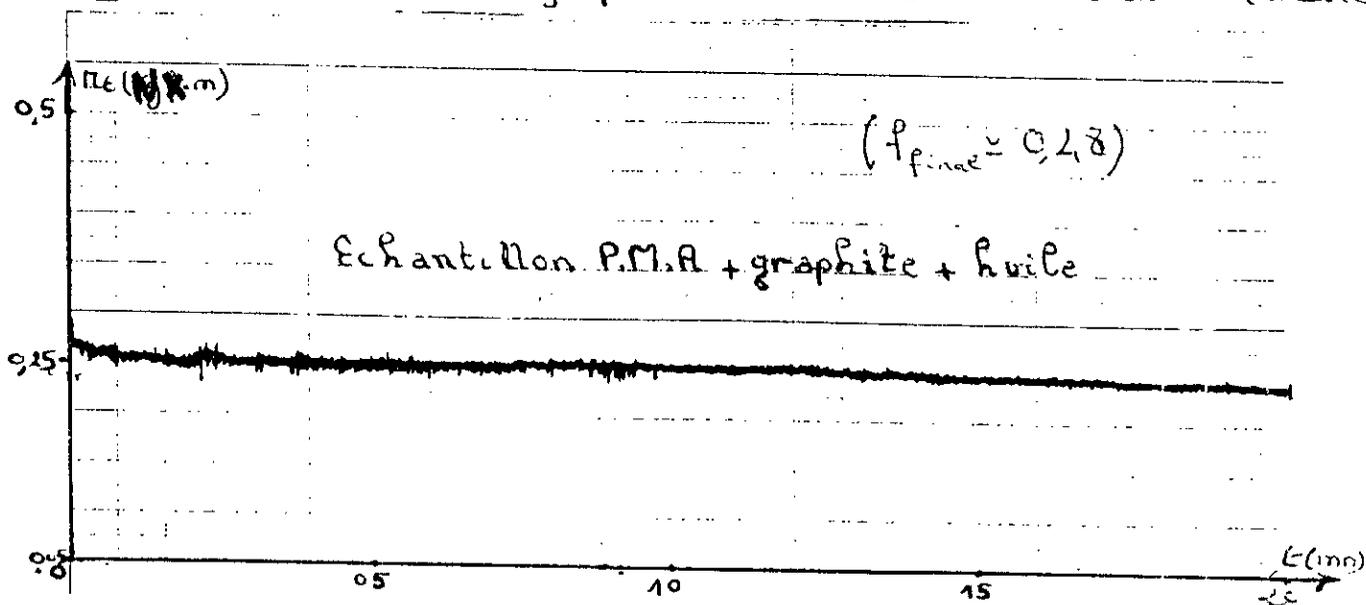
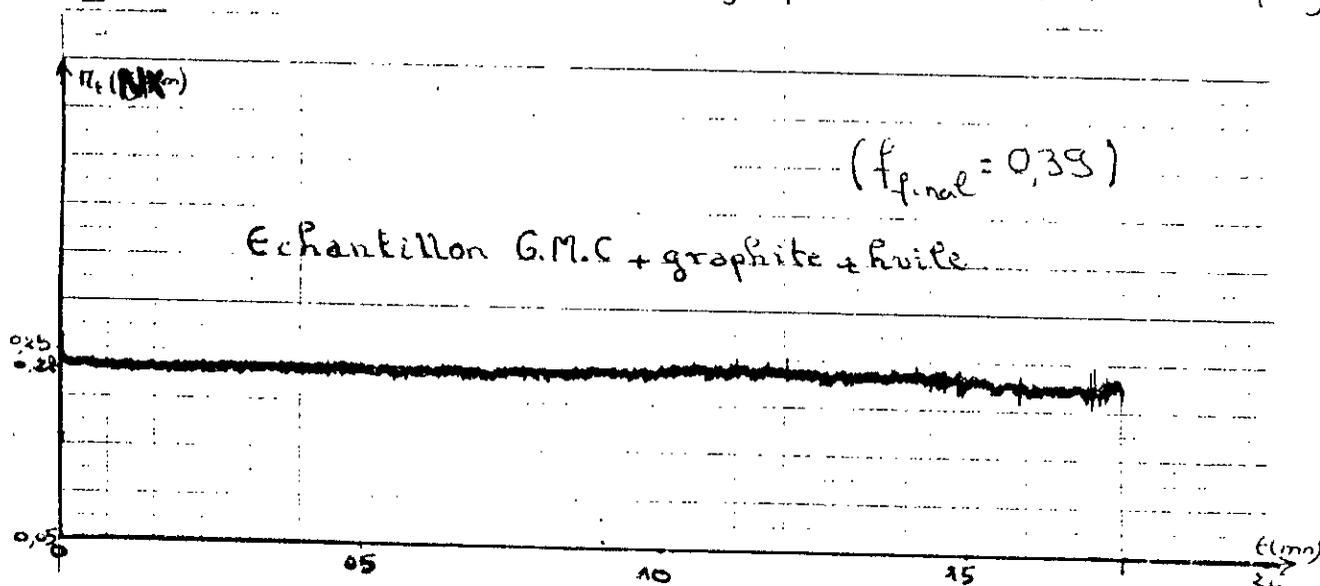


Figure 29: Frottement avec huile et graphite de la couche cu Mn (d'origine)



VI-5) INTERPRETATION DES COURBES

L'échantillon au Zn: On remarque que les essais sans lubrification (Cf. fig 23), les résultats sont conformes à la théorie. En effet, f augmente continuellement au cours de l'essai, ce qui dénote une usure croissante du revêtement de phosphate. L'essai avec lubrifiant (Cf. fig 28) donne de meilleurs résultats, mais f est encore trop grand, bien que constant. Cela prouve que le revêtement ne peut être appliqué au frottement.

Echantillon au Mn (Local): Les performances tribologiques sont déjà plus satisfaisantes que ceux de Zn. L'augmentation de la courbe est moins accélérée, pour l'essai à sec (Cf. fig 24). Pour le frottement avec graphite (Cf. fig 26), il résulte un f constant. Pour l'essai avec graphite et huile (Cf. fig 28), f est constant, avec une valeur inférieure à celle du Zn.

Echantillon au Mn (original): Pour le frottement avec graphite (Cf. fig 25), on enregistre une courbe constante pendant une première phase, puis elle s'accroît, cela pourrait s'expliquer par l'effritement progressif de la couche qui est d'une épaisseur de 8μ . Dans le cas de l'essai avec graphite et huile (Cf. fig 29), on obtient un coefficient inférieur à celui des deux premiers échantillos, cela s'explique aisément par la bonne absorption de l'huile par la couche de phosphates.

On peut se demander, à priori, comment a-t-on pu obtenir de meilleurs résultats dans le cas du frottement avec lubrification au graphite, pour l'échantillon au Mn phosphaté localement, par rapport à celui d'origine? Cela peut s'expliquer par la différence des épaisseurs de couches. En effet, selon Kozlowski [17], f diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et avec celle de la charge appliquée. Cette assertion est confirmée par l'expérience. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur se fait aux dépens de la porosité, et donc, dans les conditions réelles de travail, lubrification à l'huile et au graphite, les performances du piston d'origine sont nettement meilleures, car l'huile n'a pu être absorbée convenablement par la couche phosphatée localement par manque de porosité suffisante.

En conclusion, nous pourrions dire que la phosphatation locale au Mn est assez satisfaisante pour peu que les conditions adéquates soient réunies, alors que la phosphatation au Zn est fortement déconseillée.

CONCLUSION

L'étude de la phosphatation locale des pistons de M.D.E. du point de vue propriété des couches formées, de leur morphologie, et de leur performances tribologiques, ainsi que leur comparaison avec les échantillons du piston phosphaté d'origine, nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- La phosphatation du piston au Zn, bien qu'ayant été appliquée au frottement et installée sur locomotive, est fortement déconseillée, car donnant de très mauvais résultats, tant du côté morphologique et de celui des propriétés mécaniques, que de celui des performances tribologiques; elle présente, en effet, un trop grand coefficient de frottement, et donc une durée moindre de vie de la pièce phosphatée.

- La phosphatation locale des pistons au Mn, donne des résultats assez satisfaisants du point de vue dureté et morphologie des couches formées, et présente beaucoup de similarités avec les couches phosphatées d'origine. Leurs performances tribologiques, bien que moindres, ne sont pas très mauvaises, les couches frottantes présentant un coefficient de frottement assez proche de celui de la G.M.C., effectué lui sous des conditions optimales. Il serait, de ce fait intéressant de comparer les durées de vie respectives des deux couches au Mn.

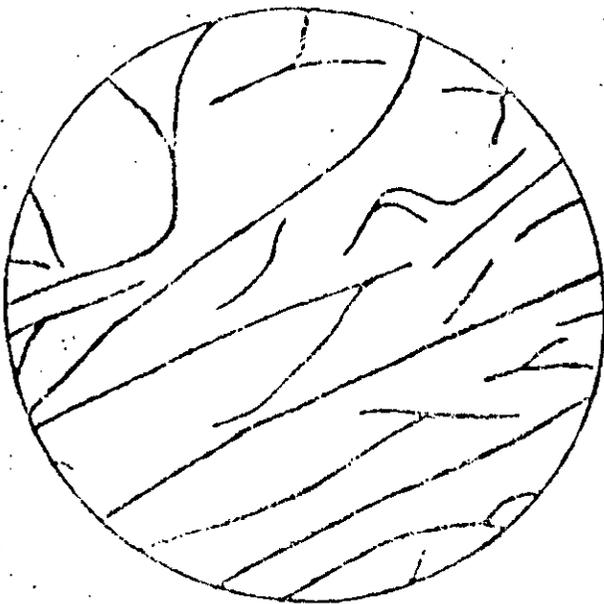
- Un meilleur contrôle de la solution de phosphatation pourrait permettre de produire de meilleurs revêtements, surtout du point de vue morphologique, car ce côté influe considérablement sur l'absorption des lubrifiants, et donc sur les propriétés tribologiques des revêtements effectués localement.

- Enfin, une modification de l'installation de phosphatation existant à la P.M.A (remplacement par un système à électrodes, par exemple), permettrait d'élever la température de traitement, et donc d'obtenir de meilleurs revêtements.

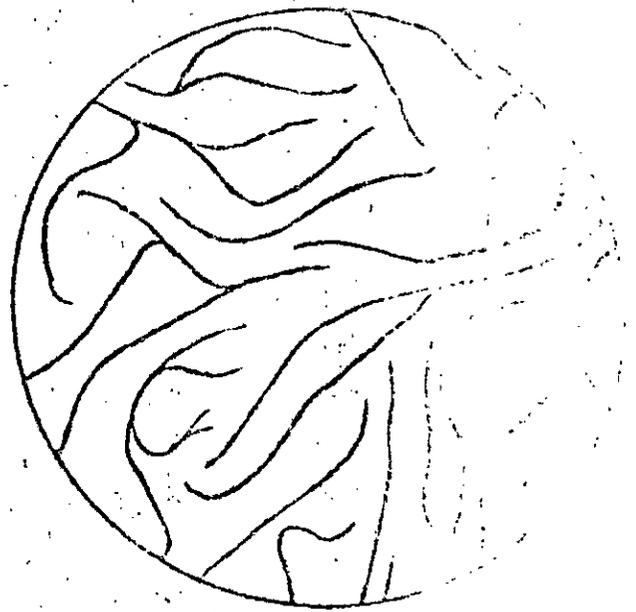
ANNEXE 1

Figures

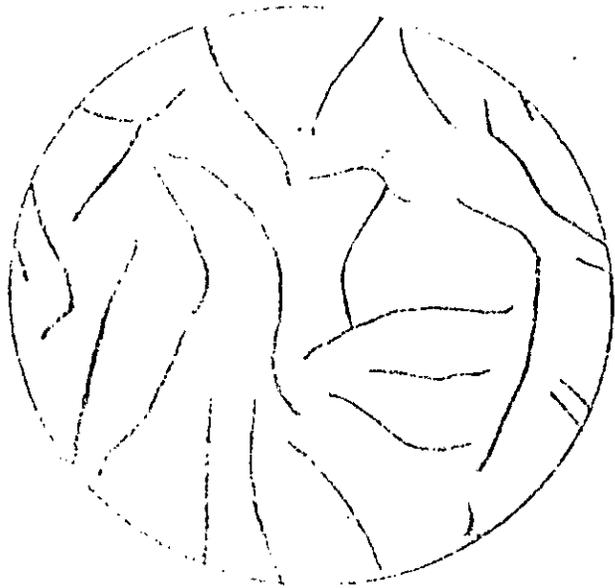
Formes et dimensions du graphite dans une fonte grise



Größe: 1



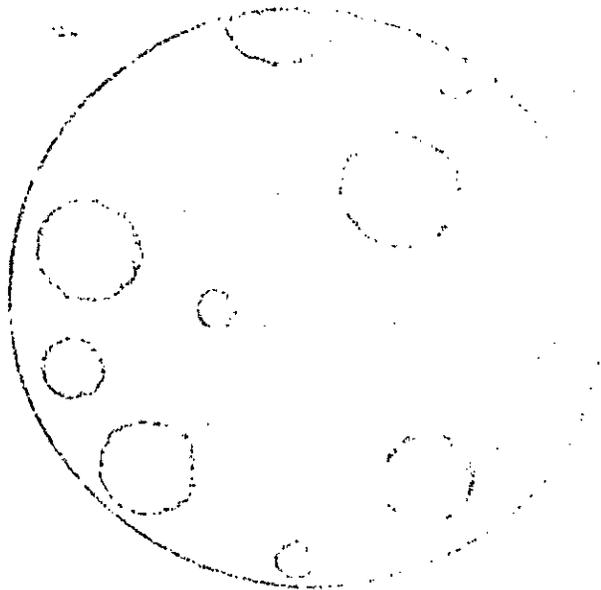
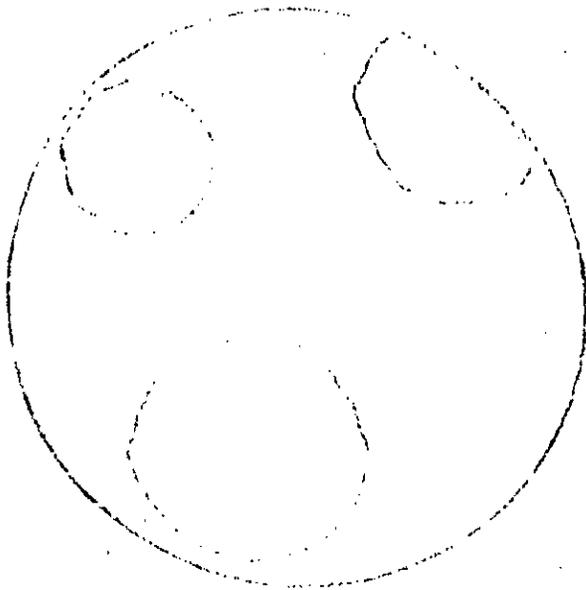
2

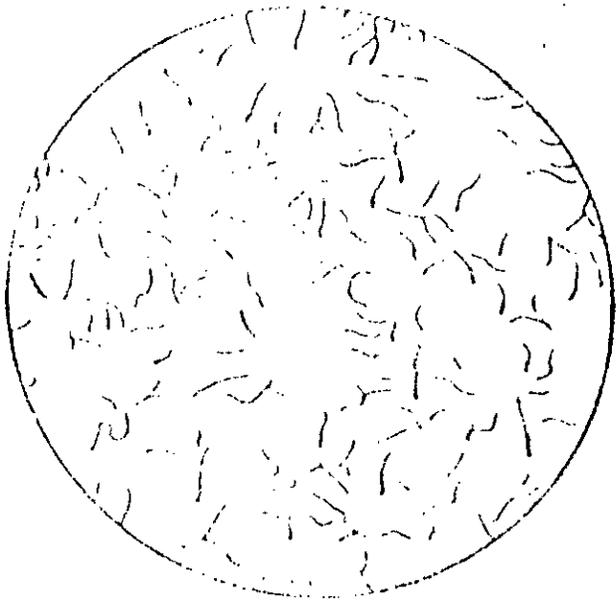


3

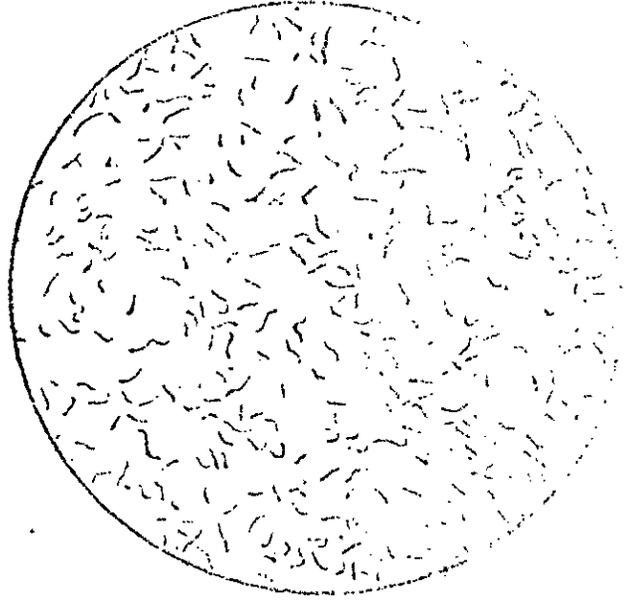


4

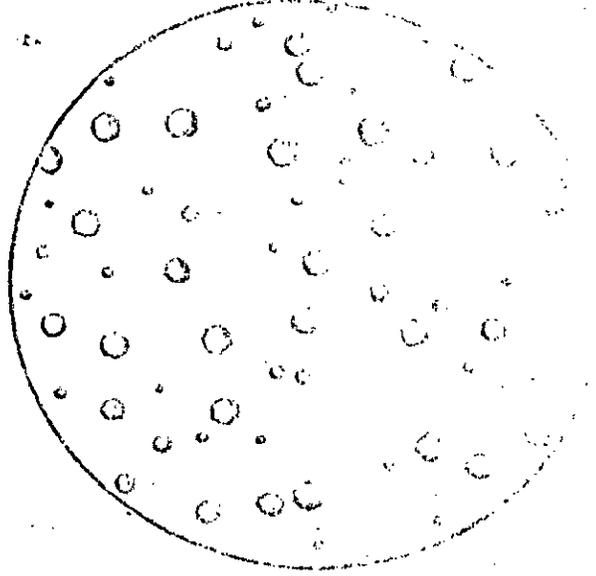
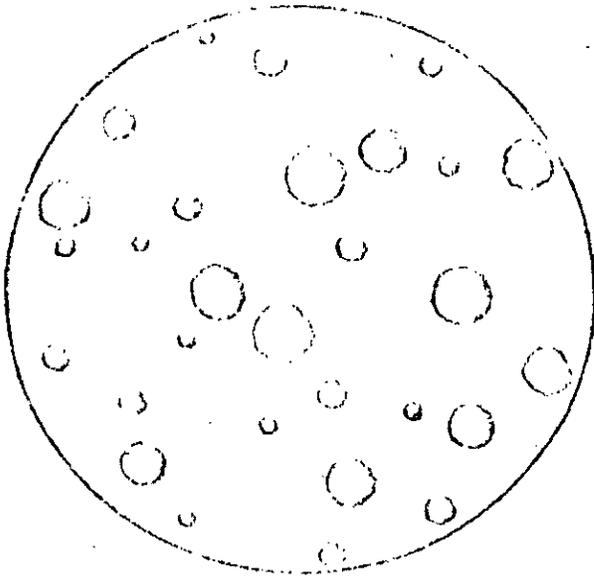


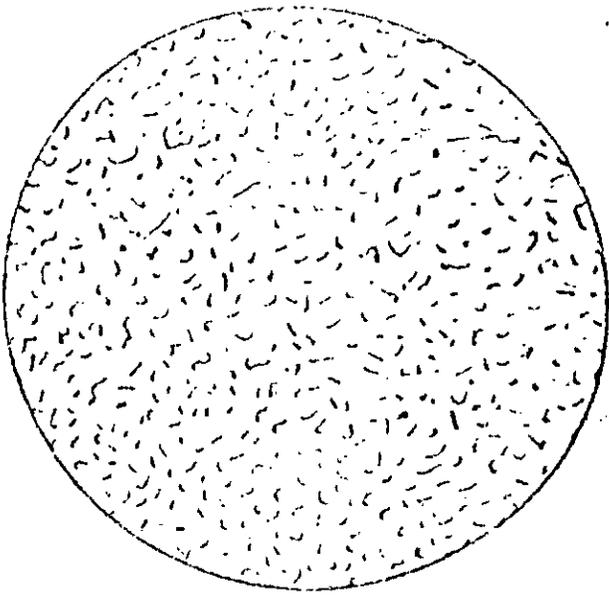


5

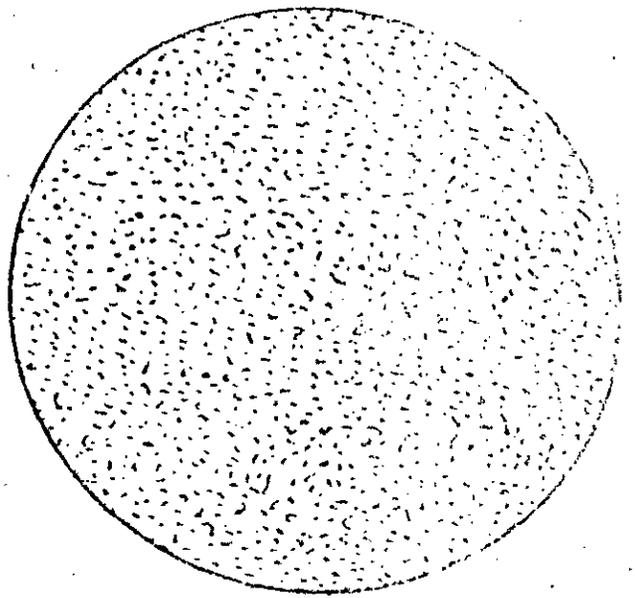


6



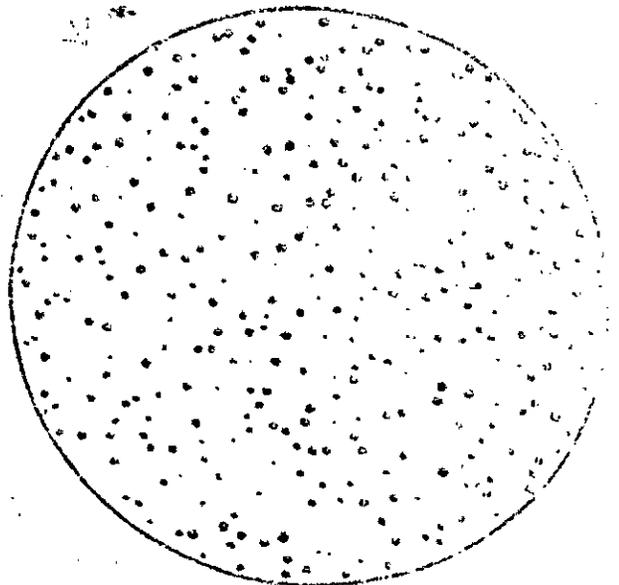
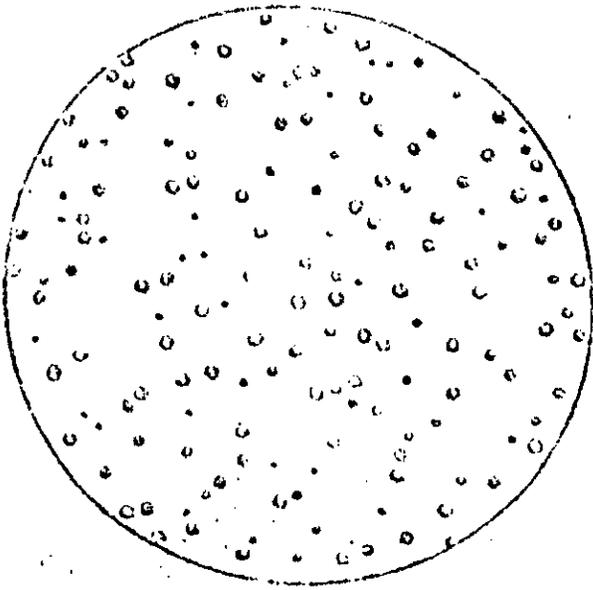


7



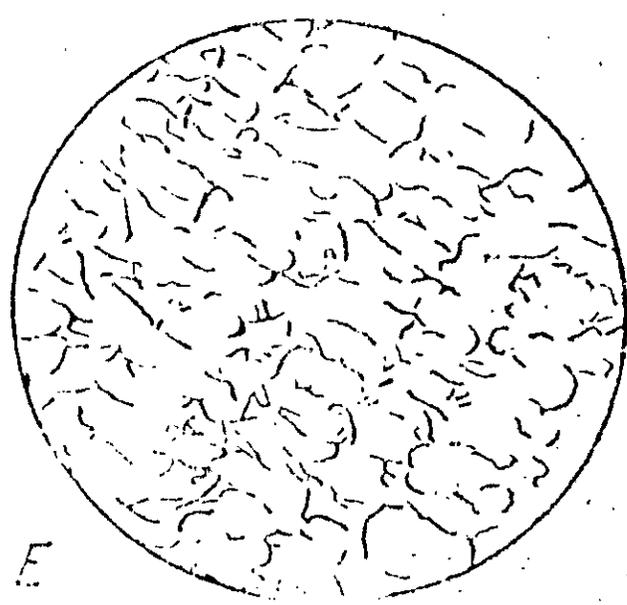
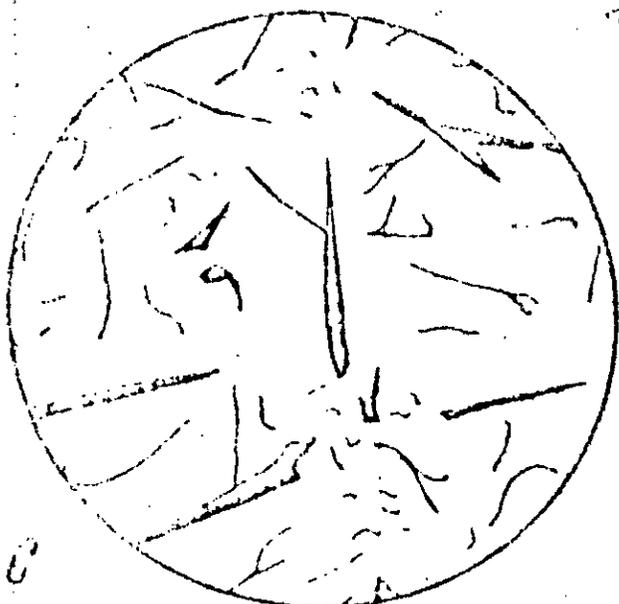
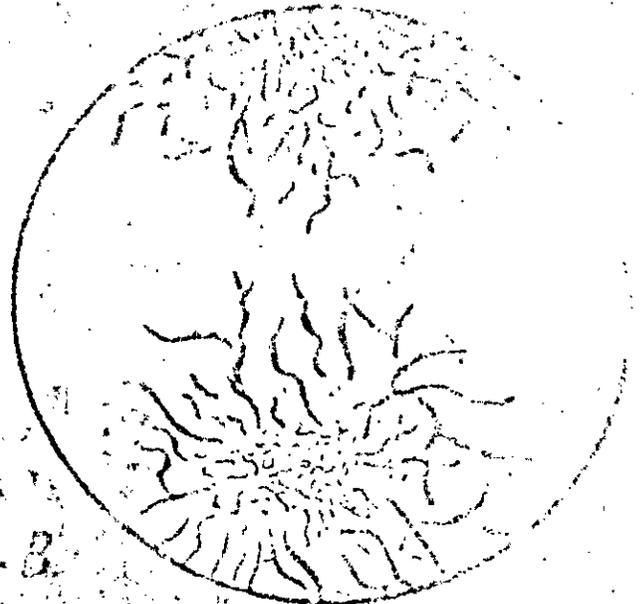
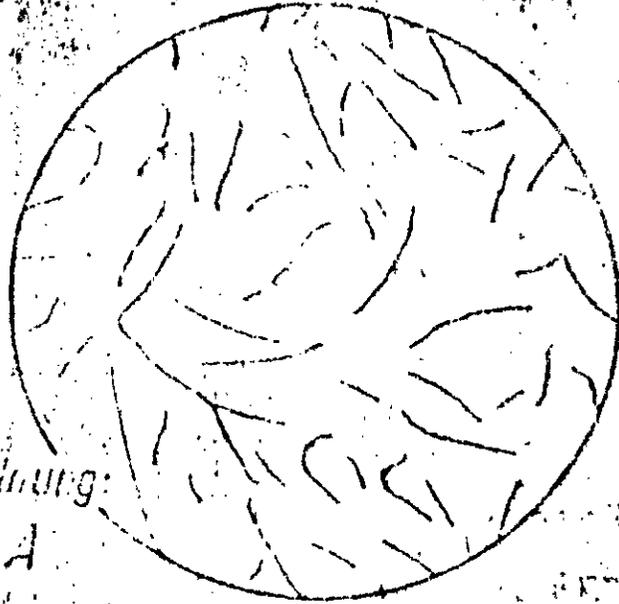
8

Lamellae A
Spiral C



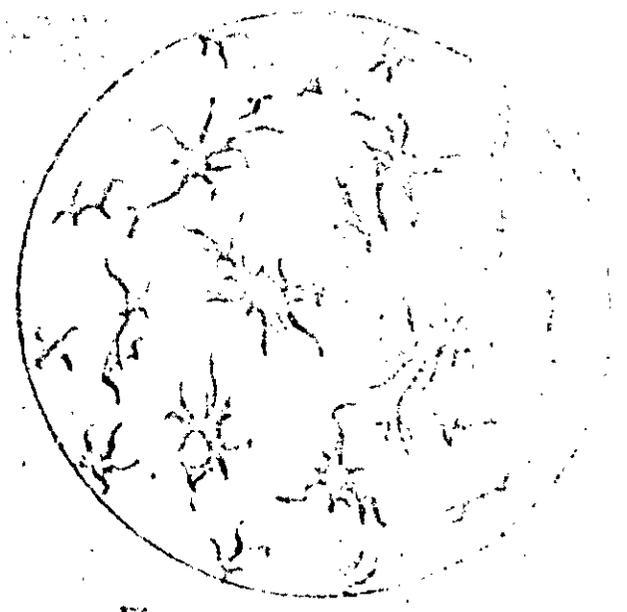
Tafel 2: Richtkreis der Gephyridenlarve (Fig. 1-5)

nordnug:





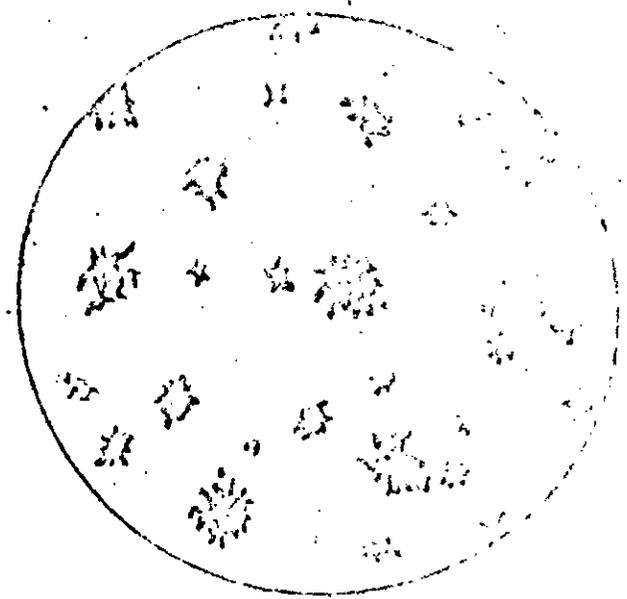
Form: I



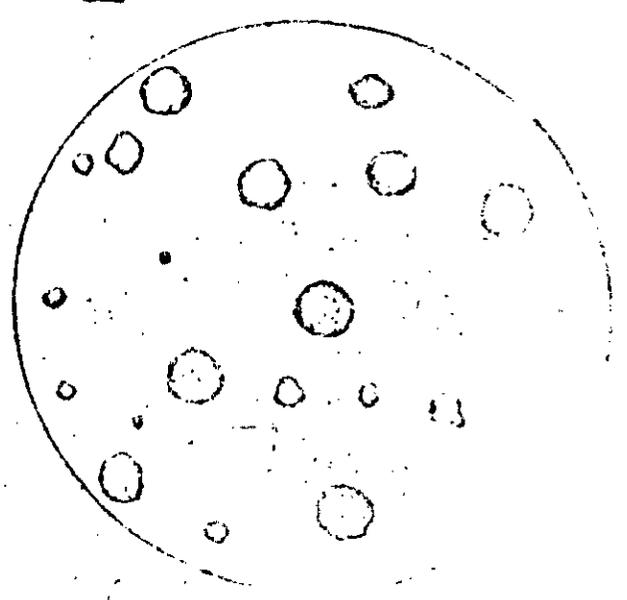
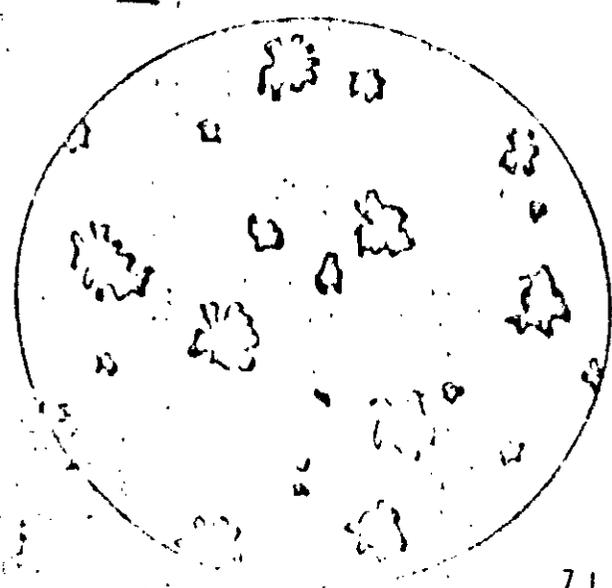
II



III



IV



ANNEXE 2

Nous avons jugé utile d'insérer certains schémas recueillis dans l'article de Kozlowski [16], et ce afin de donner un petit aperçu sur les valeurs normales du coefficient de frottement pour des couches de phosphates manganeux à sec, nous pourrions de ce fait procéder à une petite comparaison avec les valeurs que nous avons obtenu expérimentalement.

Nous remarquerons que les coefficients de frottement obtenus sont assez proches de ceux énoncés par Kozlowski, de ce fait, notre étude peut être concluente du point de vue comparatif.

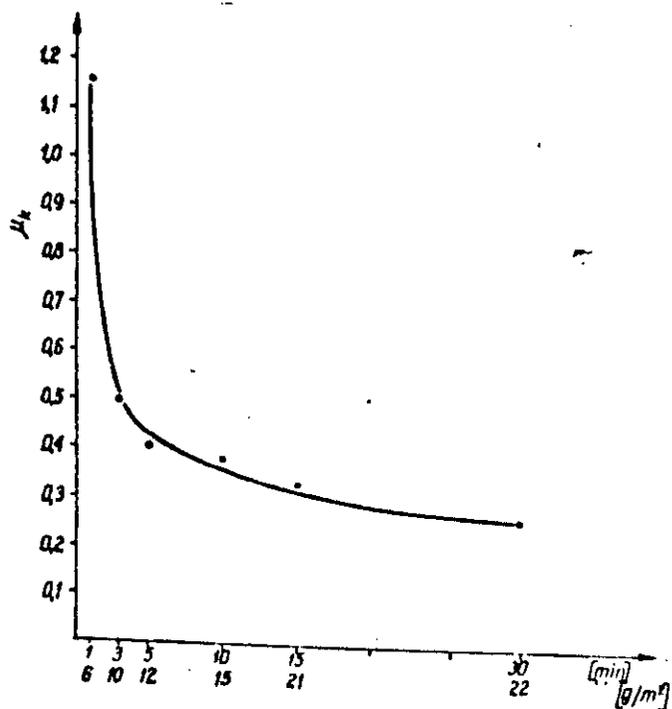


Fig. 1. — Influence du temps de phosphatation (épaisseur de la couche) sur la valeur du coefficient de friction de l'ajustement (1) sur la fig. 1. Charge de 9 kg, vitesse de friction 0,367 m/s. [16]

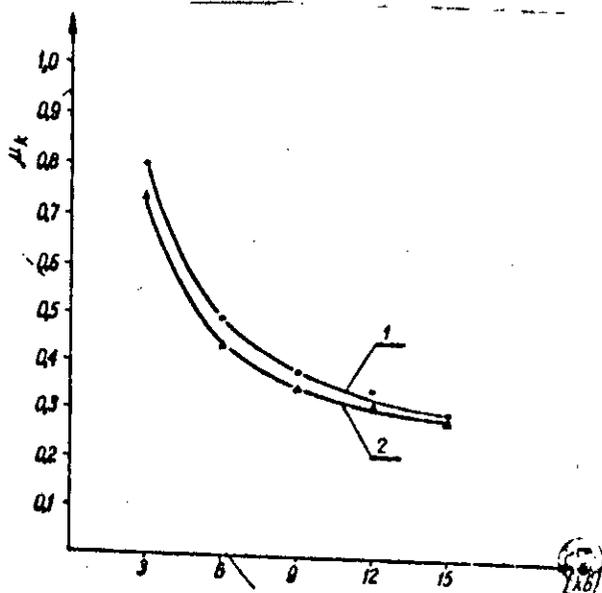


Fig. 2. — Dépendance du coefficient de friction de la charge pour l'ajustement fonte 1-8 non-traitée chimiquement — fonte 1-8 phosphatée (courbe 1) et ajustement monominéral (courbe 2) (échantillon et anti-échantillon exécuté de ce même matériau c'est-à-dire de la fonte 1-8 et phosphatée). Vitesse de frottement 0,367 m/s. [16]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] TRAITEMENTS DE SURFACES CONTRE L'USURE: Journées d'études du 25-26/05/1967, ECOLE CENTRALE DE LYON - CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIKES. DUNOD, FRANCE (1967).
- [2] R.ROSELL: Phosphatation, documentation HQ. S.N.V.I. (1980)
- [3] Cl.BEAUVAIS, Y.BARY: Application de la microscopie électronique à l'étude des couches de phosphates cristallines. Galvano-Organo N°403. (SEPTEMBRE 1970).
- [4] GUY BACQUIAS: Phosphatation et protection des surfaces. GALVANO-ORGGANO N°338.(MARS 1965).
- [5] THEOPHILE GUEGUEN: Techniques de l'Ingénieur. Traitement de surfaces par voie chimique. M 1575. (1980).
- [6] METALS HANDBOOK: Phosphatation. TOME 5. (1980).
- [7] GUY LORIN: Phosphatation des métaux. DUNOD, FRANCE (1973).
- [8] G.V.AKIMOV: Théorie et méthodes d'essai de la corrosion des métaux. DUNOD, FRANCE. (1957).
- [9] J.BARRALIS, G.MAEDER: Précis de métallurgie: Elaboration, structures, propriétés et normalisation. AFNOR. NATHAN. (MARS 1983).
- [10] I.LAKHTINE: Métallurgie et traitements thermiques des métaux. EDITIONS MIR. MOSCOU. (1978).
- [11] INSTRUCTIONS D'ENTRETIEN. Document E.M.D - G.M.C. MI 1758. (SEPTEMBRE 1975).

- [14] TECHNICAL DEPARTEMENT: Technical specifications N°276.
METALLGELLSCHAFT A.G. BONDER. (NOVEMBRE 1957).
- [14] E.LABIB_-GHALI: Thèse de Doctorat. PARIS. (1968).
- [12] M.ASTKINAT: GALVANOTECHNI1. (DECEMBRE 1968).
- [15] JOSEPH E.BOSICH: Prévention de la corrosion. ENTREPRISE
MODERNE D'EDITION- TECHNIQUE ET DOCUMENTATION. FRANCE
(1972).
- [16] KOZLOWSKI: Frottement à sec des couches de phosphates
manganeux.GALVANO- ORGANO N°444. (MAI 1974).
- [17] MANUEL D'ENTRETIEN DU MOTEUR G.M.C - E.M.D. (1975).