

# *Etude physicochimique et électrochimique de la protection d'un acier au carbone par les monofluorophosphates. I. Influence d'un traitement de conversion chimique*

J. J. ROBIN, J. DURAND, L. COT

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux, ERA CNRS No. 314, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex, France*

A. BONNEL, M. DUPRAT, F. DABOSI

*Laboratoire de Métallurgie Physique, ERA CNRS No. 263, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France*

Received 19 March 1982

A l'aide de méthodes électrochimiques stationnaires (relevé des courbes courant-tension, mesure de la résistance de polarisation) nous avons étudié le comportement en milieu NaCl 3% d'un acier au carbone (XC 38) ayant subi une phosphatation cristalline ou amorphe puis un post-traitement par les monofluorophosphates de zinc ou de potassium. Nous avons montré que tous les traitements réduisaient la corrosion du substrat métallique mais à des degrés différents selon le type de traitement.

L'analyse physico-chimique des couches issues des différents traitements a été conduite par analyse chimique, microscopie électronique à balayage et spectroscopie de photoélectrons (ESCA). Dans le cas de la phosphatation cristalline nous avons montré qu'il y a formation d'une solution solide  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \leq x \leq 3$ ); un post-traitement par le monofluorophosphate de potassium entraîne la formation d'un composé de formule moyenne  $\text{Zn}_{0,5}\text{K}_{1,1}\text{PO}_{3,35}\text{F}_{0,4}$ .

Different chemical conversion treatments have been applied to a XC 38 carbon steel. Using electrochemical methods (steady-state cathodic polarization curves, polarization resistance measurements) it has been shown that all the treatments reduce the corrosion rate of the metallic substrate; nevertheless, great differences in the degree of protection provided were found depending upon the treatment used. A physico-chemical analysis of the layers resulting from different treatments has been carried out using chemical analysis, scanning electron microscopy and photoelectron spectroscopy.

It has been shown that, in the case of zinc phosphatation, there is formation of a solid solution  $\text{Fe}_x\text{Zn}_{3-x}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \leq x \leq 3$ ); in the case of zinc phosphatation with a potassium monofluorophosphate post-treatment there is formation of a compound with average stoichiometric formula  $\text{Zn}_{0,5}\text{K}_{1,1}\text{PO}_{3,35}\text{F}_{0,4}$ .

## 1. Introduction

Dans le cadre du traitement anti-corrosion des surfaces métalliques, il est souvent fait appel — en particulier dans l'industrie automobile — à des procédés de phosphatation. On forme ainsi entre le substrat métallique et le milieu agressif une véritable barrière minérale constituée de cristaux

plus ou moins denses et de taille variée. Cependant les zones intercrystallines comportent des microfissures pouvant constituer des sites privilégiés pour le développement de la corrosion. A cet effet, un post-traitement est appliqué après la phosphatation: il a pour but de colmater les fonds de zones.

Jusqu'à présent ce sont des solutions de sels de chrome hexavalent qui ont été essentiellement utilisées dans ce type de traitement. Par suite, d'une part des problèmes de toxicité liés à l'utilisation des sels de chrome, d'autre part de l'efficacité des fluorures dans le processus de phosphatation, nous avons pensé que les sels dérivés de l'anion monofluorophosphate ( $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$ ) pouvaient s'avérer très efficaces dans le traitement anti-corrosion [1].

Nous avons d'abord absorbé insoluble suivant la méthode décrite par Lange [2] et caractérisé plusieurs de ces sels [3]. Nous avons ensuite examiné la possibilité de leur insertion comme agents de post-traitement (test au brouillard salin: Norme ASTM 13117 et test d'adhérence peinture: Norme AFNOR No. 30038). Il est alors apparu que les monofluorophosphates de potassium et de zinc conciliaient au mieux les impératifs de résistance à la corrosion et d'adhérence peinture [4]. Cependant ce type de test n'est que qualitatif et de surcroît présente l'inconvénient d'être long et d'une appréciation subjective. En conséquence, le présent travail a pour objectif d'aborder le problème non seulement de façon plus quantitative mais aussi dans des délais beaucoup plus courts. Pour ce faire nous avons mis en oeuvre des méthodes électrochimiques stationnaires qui nous ont permis d'entreprendre une étude systématique ayant pour but l'optimisation des divers traitements (influence des temps de phosphatation et de post-traitement). De plus, nous avons parallèlement utilisé la spectroscopie de photoélectrons (ESCA), la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique pour caractériser la formation et la composition des couches superficielles formées.

Des analyses réalisées par l'Institut Pasteur ont montré que les monofluorophosphates sont biologiquement inoffensifs.

## 2. Conditions expérimentales

### 2.1. Matériau et milieu

L'acier retenu dans cette étude est la nuance XC 38 (Norme AFNOR) dont la composition pondérale (%) en éléments autres que le fer est la suivante:  $0.35 \leq C \leq 0.40$ ;  $0.50 \leq \text{Mn} \leq 0.80$ ;  $0.10 \leq \text{Si} \leq 0.40$ ; P et S  $\leq 0.035$ .

Le milieu corrosif est constitué par une solution

à 3% de chlorure de sodium pur cristallisé de marque 'Prolabo' dans de l'eau distillée. Tous les essais ont été effectués à la température ambiante.

### 2.2. Modalités de traitement de phosphatation et de post-traitement

Le traitement de base est la phosphatation au fer (amorphe) ou au zinc (cristalline) effectuée selon la séquence suivante:

1. polissage au papier au carbone de silicium de grades successifs 80 – 180 – 320 – 500.
2. dégraissage alcalin à 60°C pendant 10 min.
3. rinçage à l'eau froide.
4. phosphatation cristalline ou amorphe à 60°C.
5. rinçage à l'eau distillée.
6. séchage et étuvage à 60°C pendant 30 min.

Dans le cas d'un post-traitement, les échantillons phosphatés sont immergés dans des solutions de  $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$  ou  $\text{ZnPO}_3\text{F} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  à 10 g  $\text{dm}^{-3}$  maintenues à 60°C puis séchés et étuvés à 60°C.

### 2.3. Mesures électrochimiques

Au cours des essais électrochimiques nous avons utilisé une électrode à disque (surface 1  $\text{cm}^2$ ) tournant à une vitesse constante de 1000  $\text{tr min}^{-1}$ . Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes courant-tension stationnaires ou la détermination de la résistance de polarisation a été décrit en détail par ailleurs [5].

### 2.4. Analyse physicochimique

**2.4.1. Evaluation du 'poids de couche'.** Les échantillons phosphatés ou phosphatés et post-traités sont immergés dans des solutions d'anhydride chromique à 100 g  $\text{dm}^{-3}$ , à 80°C et pendant 15 min afin de dissoudre le revêtement. Les éléments fer et zinc ainsi obtenus en solution sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique (AA175 Varian).

**2.4.2. Spectroscopie ESCA.** Les échantillons ont subi des traitements selon le processus décrit précédemment. La surface analysée est de  $0.7 \times 1.0 \text{ cm}^2$ . Le spectromètre est du type HP 5950 A utilisant la source excitatrice  $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$  ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ).

2.4.3. *Microscopie électronique à balayage.* Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope à balayage Jeol type JSM 35.

### 3. Resultats et discussion

#### 3.1. Influence des post-traitements sur la tenue à la corrosion des phosphatations amorphe et cristalline

Les surfaces phosphatées sont post-traitées soit par le monofluorophosphate de potassium ( $K_2PO_3F$ ) soit par le monofluorophosphate de zinc ( $ZnPO_3F-2.5H_2O$ ). Les temps de traitement sont de 5 min pour la phosphatation et de 4 min pour le post-traitement.

A partir des courbes cathodiques courant-tension stationnaires et selon une analyse critique de ces courbes décrite en détail par ailleurs [5] nous avons déterminé la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  pour les divers types de traitement. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 1. Sur ce même tableau, nous avons reporté les valeurs de la densité de courant cathodique  $i_{(-1000)}$  relevées au potentiel de  $-1000$  mV/ECS: dans le cas du métal nu ce potentiel correspond à celui à partir duquel la réaction de réduction de l'eau se superpose de façon notable à celle de réduction de l'oxygène dissous [5]. Dans le cas d'études sur les revêtements, cette dernière grandeur est parfois considérée comme représentative du degré de porosité du revêtement [6]. Enfin nous avons également rapporté les valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$  déterminée au voisinage immédiat ( $\pm 5$  mV) du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

A l'examen de ce tableau, il apparaît que la phosphatation au zinc comparée à celle au fer procure par elle-même une bien meilleure protec-

tion de l'acier; il en est de même après application des post-traitements. En conséquence nous avons uniquement retenu la phosphatation cristalline pour la poursuite de l'étude. Notons dès à présent que l'application du post-traitement améliore généralement la tenue à la corrosion sauf dans le cas d'une phosphatation cristalline post-traitée par le monofluorophosphate de potassium; une explication de ce phénomène sera donnée plus loin (cf. 3.3).

#### 3.2. Caractérisation des couches formées

L'originalité du post-traitement par  $K_2PO_3F$  et les résultats encourageants obtenus après tests au brouillard salin [4], nous ont amenés à caractériser les couches formées. Dans ce but, deux méthodes d'analyse ont été retenues:

- analyse chimique des éléments par dissolution de la couche,
- étude des éléments présents en surface par spectroscopie de photoélectrons (ESCA).

##### 3.2.1. Analyse chimique

###### (a) Acier phosphaté

Six éprouvettes d'acier XC 38 traitées dans le même bain phosphatant pour différents temps d'immersion ont subi une première pesée. Les couches obtenues sont dissoutes et une seconde pesée des échantillons conduit alors au poids de couche tandis que les teneurs en zinc et fer contenus dans les solutions d'attaque sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Par ailleurs, une solution d'anhydride chromique, dans laquelle une électrode non traitée a été immergée dans les mêmes conditions que précédemment, a été analysée. Le but de cette opération est d'étudier l'influence des solutions

Tableau 1. Influence des post-traitements sur les phosphatations au fer et au zinc

Traitement	Post-traitement	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$i_{(-1000)}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
Néant	Néant	$-585 \pm 10$	$550 \pm 10$	$550 \pm 10$	$100 \pm 10$
Phosphatation au fer	Néant	$-550 \pm 10$	$210 \pm 40$	$580 \pm 30$	$180 \pm 20$
Phosphatation au fer	$K_2PO_3F$	$-560 \pm 20$	$140 \pm 20$	$480 \pm 60$	$270 \pm 30$
Phosphatation au fer	$ZnPO_3F-2.5H_2O$	$-525 \pm 5$	$90 \pm 20$	$430 \pm 60$	$340 \pm 50$
Phosphatation au zinc	Néant	$-500 \pm 5$	$1.6 \pm 0.3$	$15 \pm 3$	$12\ 000 \pm 4000$
Phosphatation au zinc	$K_2PO_3F$	$-525 \pm 15$	$4.5 \pm 0.5$	$30 \pm 4$	$6000 \pm 1000$
Phosphatation au zinc	$ZnPO_3F-2.5H_2O$	$-530 \pm 10$	$0.8 \pm 0.2$	$7 \pm 2$	$47\ 000 \pm 5000$

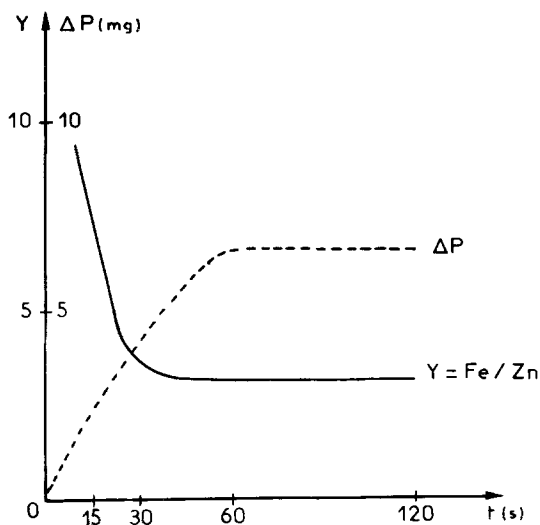


Fig. 1. Variations du poids de couche ( $\Delta P$ ) et du rapport Fe/Zn en fonction du temps d'immersion dans le bain de phosphatation.

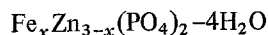
d'attaque sur le substrat. En effet, en cas de dissolution de l'acier, le test perd sa validité. Le dosage spectrométrique a permis de constater que cette attaque ne se produisait pas et que le fer dosé provenait uniquement de la dissolution de la couche de phosphatation.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 1 et font apparaître que:

(i) le 'poids de couche' atteint une limite dès la première minute de traitement; au delà, on ne note plus d'augmentation de poids des éprouvettes.

(ii) Dès les premiers instants de traitement, le rapport Fe/Zn décroît pour atteindre une valeur stable à partir d'une minute de traitement.

Le variation en sens inverse de rapport Fe/Zn et du poids de couche montre qu'au début de la phosphatation il se forme un phosphate mixte riche en fer alors que, lorsque le temps de dépôt augmente, c'est un phosphate riche en zinc qui se dépose. Ceci implique la formation d'une solution solide du type:



De plus, il résulte de ces observations que la couche phosphatée se forme au cours de la première minute d'immersion et ne semble plus évoluer par la suite.

Tableau 2. Influence du temps de post-traitement sur la dissolution de la couche de phosphatation

	Temps de post-traitement (s)		
	60	180	600
Bilan pondéral (g)	+ 0.0006	+ 0.0001	- 0.0007
Dosage du fer (ppm)	$\approx 0$	< 0.1	< 0.1
Dosage du zinc (ppm)	1.20	1.40	2

(b) *Acier phosphaté au zinc post-traité par  $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$*   
Des échantillons phosphatés dans le même bain et dans les mêmes conditions sont post-traités pendant des temps différents dans des solutions de  $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$  à  $10 \text{ g dm}^{-3}$  maintenues à  $60^\circ \text{C}$ . Ceux-ci sont pesés avant et après post-traitement tandis que les solutions ayant servi au post-traitement sont analysées par absorption atomique. Les teneurs en fer et zinc, pouvant provenir d'une dissolution éventuelle de la couche de phosphatation, sont dosées. Le Tableau 2 résume l'ensemble des résultats obtenus.

Le bilan pondéral établi fait apparaître une augmentation de poids pour des temps de post-traitement courts alors que pour des temps plus longs, la perte de poids traduit une dissolution de la couche de phosphatation.

### 3.2.2. Analyse des couches superficielles par spectroscopie de photoélectrons

#### (a) Etude des échantillons phosphatés

Le spectre en énergie d'un échantillon phosphaté est représenté par la Fig. 2. Le Tableau 3 regroupe les énergies de liaison et les aires normalisées des différents pics photoélectriques pour diverses valeurs de la durée du traitement.

L'analyse de ce tableau fait ressortir:

1. Un léger déplacement en énergie des pics photoélectriques du fer entre 15 et 60 s de traitement. Celui-ci peut être attribué à un lent passage du fer combiné sous forme d'oxyde à celle d'un phosphate comme l'ont signalé Saison [7] et Labib Ghali [8].

2. Quel que soit le temps de traitement, les énergies de liaison du zinc, du phosphore et de l'oxygène restent inchangées.

Cela signifie que l'environnement chimique de ces éléments est indépendant du temps de traitement. En ce qui concerne l'oxygène et le

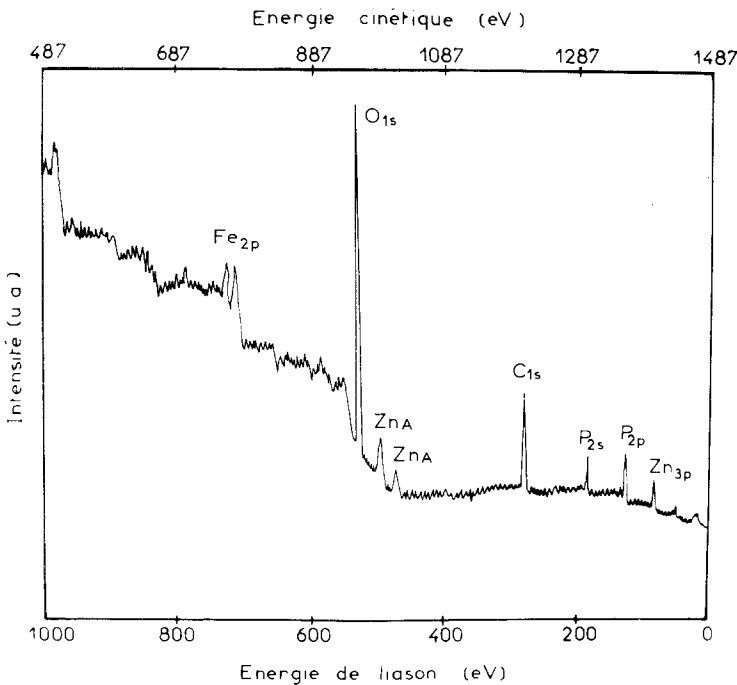


Fig. 2. Spectre de photoélectrons d'un échantillon phosphaté au zinc.

phosphore, il est raisonnable d'envisager la formation d'un groupement phosphate. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas de traitements de 30, 60 et 300 s où les rapports  $O_{1s}/P_{2p}$  sont déterminés suivant la relation:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{I_A \sigma_B E'_C A}{I_B \sigma_A E'_C B} \quad (1)$$

dans laquelle les indices A et B représentent deux atomes différents, C la concentration atomique, I l'aire du pic photoélectrique de l'élément dans le

composé,  $\sigma$  la section efficace de l'atome (tabulée par Scofield [9]), et  $E'_C$  l'énergie cinétique mesurée [10].

Les valeurs du rapport  $O_{1s}/P_{2p}$  sont respectivement de 3.79–3.92–3.79. Pour une durée de traitement de 15 s, le rapport  $O_{1s}/P_{2p} = 5.48$  traduit un excès d'oxygène. Celui-ci peut s'expliquer par la faible épaisseur du revêtement et par la croissance d'un phosphate sur une couche d'oxyde de fer.

Tableau 3. Influence du temps de phosphatation sur les aires normalisées et sur les positions des pics photoélectriques

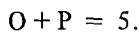
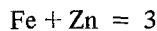
		Temps de traitement (s)			
		15	30	60	300
Fe <sub>2p</sub>	Énergie de liaison Fe <sub>2p</sub> <sup>3/2</sup> (eV)	710.5	710.9	711.3	711.1
	Énergie de liaison Fe <sub>2p</sub> <sup>1/2</sup> (eV)	724.0	724.4	725.0	725.0
	Aire normalisée (ua)	1572	905	745	697
Zn <sub>2p</sub>	Énergie de liaison (eV)	1021.5	1021.7	1021.7	1021.7
	Aire normalisée (ua)	565	956	1059	1248
Zn <sub>3s</sub>	Énergie de liaison (eV)	139.7	139.7	139.6	139.7
	Aire normalisée (ua)	54	77	86	99
P <sub>2p</sub>	Énergie de liaison (eV)	132.6	132.7	132.9	132.9
	Aire normalisée (ua)	124	192	182	199
O <sub>1s</sub>	Énergie de liaison (eV)	530.7	530.5	530.8	530.8
	Aire normalisée (ua)	1406	1504	1475	1559

Pour un élément donné, les aires normalisées sont proportionnelles à la quantité présente en surface. Lorsque le temps d'immersion augmente nous observons:

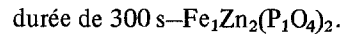
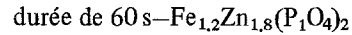
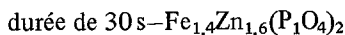
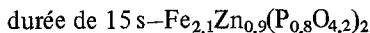
- (a) une plus forte teneur en zinc
- (b) un accroissement de la concentration en phosphore dès les premiers instants de traitement. Au delà de 30 s, un état stable est atteint.
- (c) une quantité d'oxygène constante.
- (d) une diminution de la teneur en fer.

En ce qui concerne les éléments fer et zinc, le rapport  $Fe_{2p}/Zn_{2p}$  déterminé suivant la relation [1] décroît de 2.50 à 0.50 confirmant ainsi l'existence d'un gradient de concentration au sein de la couche.

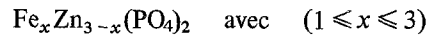
Par ailleurs, la présence de phosphophyllite ( $FeZn_2PO_4$ ) $_2$ -4H $_2$ O dans la couche de phosphatation, mise en évidence par diffraction des rayons X, permet d'écrire:



Nous obtenons ainsi, pour les différentes durées de phosphatation, les formules brutes suivantes:



De façon générale, nous pouvons conclure que ces couches sont constituées de phosphates mixtes de fer et de zinc de formule générale:



Dans cette formule il n'apparaît pas les quatre molécules d'eau de la phosphophyllite. Ceci peut s'expliquer par le lent dégazage se produisant lors de l'introduction de l'échantillon dans la chambre d'analyse. Ce dégazage peut provenir d'une déshydratation du revêtement dans une enceinte où règne une pression de l'ordre de  $10^{-9}$  mb.

(b) *Etude des échantillons phosphatés post-traités par  $K_2PO_3F$*

Le spectre en énergie d'un échantillon phosphaté post-traité est représenté sur la Fig. 3. Par comparaison avec celui de l'acier phosphaté (Fig. 2) nous constatons l'apparition des éléments potassium, fluor, une nette diminution des pics  $Fe_{2p}$  et la présence des pics du zinc.

En effet la couche de phosphatation est formée de cristaux en forme d'aiguilles et de feuillets croissant perpendiculairement à la surface de l'échantillon métallique et présentant de larges

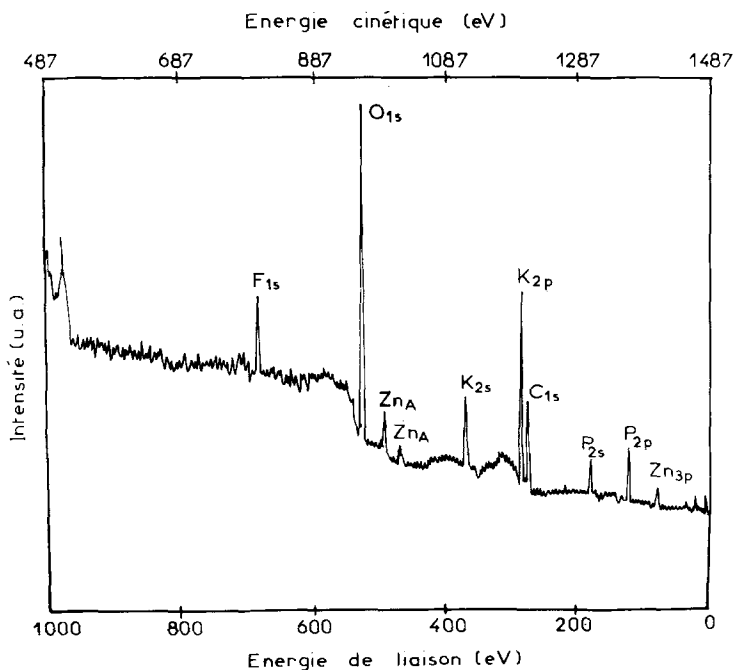


Fig. 3. Spectre de photoélectrons d'un échantillon phosphaté au zinc post-traité par  $K_2PO_3F$ .

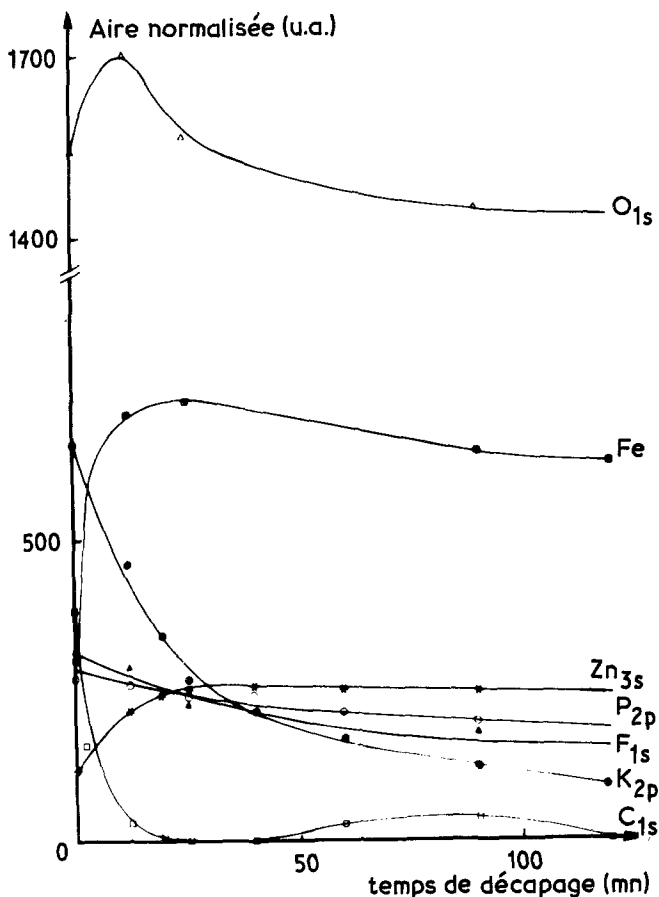


Fig. 4. Profil de concentration des éléments P, O, F, K, Zn, Fe et C en fonction du temps de décapage.

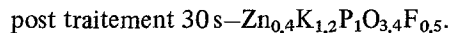
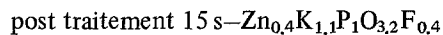
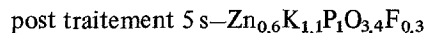
zones intercrystallines. Lors du post-traitement ces fonds de zone sont comblés par le monofluorophosphate de potassium tandis que ces aiguilles réagissent peu avec ce composé. Ces aiguilles et feuillets sont riches en zinc comme le montre l'analyse chimique et ceci explique donc la présence du pic relatif au zinc alors que le fer n'apparaît pas car présent plus en profondeur.

Dans le but de mieux connaître la nature de la couche, nous avons étudié la répartition des éléments Fe, Zn, P, K, O, F et C en son sein. Pour cela, nous avons procédé à des décapages successifs sur un échantillon phosphaté post-traité par  $K_2PO_3F$ . La Fig. 4 permet de caractériser les profils de concentration correspondants.

Dès que l'on procède au décapage, la teneur en fer augmente rapidement pour atteindre une valeur quasi-constante tandis que la concentration en carbone s'abaisse pour disparaître totalement à partir de 20 min de décapage. Après 40 min d'attaque ionique, la réapparition du carbone peut

être liée au fait que l'on se retrouve à l'interface couche de phosphatation/post-traitement. Cette hypothèse est confirmée par les profils de concentration des éléments Zn, P et O. L'épaisseur moyenne de la couche de post-traitement est alors évaluée à 50 nm.

La présence de zinc en surface et sa stabilisation au cours du décapage peut indiquer que lors de l'immersion de la pastille phosphatée, Zn se recombine avec  $K_2PO_3F$ . En effet, si, pour différents temps de post-traitement, on effectue au niveau de la surface un calcul stœchiométrique, en prenant comme base un atome de phosphore par formule, on obtient les relations suivantes:



Ces relations traduisent que le post-traitement conduit à la formation d'un composé phospho-



Fig. 5. Aspect en microscopie à balayage de la surface d'un échantillon phosphaté au zinc pendant 60 s.



Fig. 6. Aspect en microscopie à balayage de la surface d'un échantillon phosphaté au zinc pendant 60 s et post-traité par  $K_2PO_3F$  pendant 60 s.

oxyfluoré à base de potassium et de zinc. Ce dernier apparaît indépendant du temps d'immersion dans le bain de  $K_2PO_3F$ .

Pour les éléments K et F, la Fig. 4 montre que ces derniers sont encore présents pour des longs temps de décapage. Deux hypothèses sont alors possibles:

(i) Au fur et à mesure que l'on prolonge le décapage, ces éléments sont repoussés au sein de la couche et conduisent alors à une imprécision sur l'évaluation de l'épaisseur du post-traitement.

(ii) En accord avec les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (Figs 5 et 6) nous pouvons penser que le post-traitement influe principalement sur les fonds de zones interstitielles. En effet, en raison du fort pouvoir mouillant des surfaces [4], lors de l'immersion dans le bain de  $K_2PO_3F$ , la solution pénètre dans tous les interstices visibles sur la Fig. 5. Après émergence et par suite des effets de capillarité, il est raisonnable d'envisager que la majeure partie de la solution subsistant en surface se situe dans ces interstices. Il en résulte un dépôt accru dans ces derniers qui justifie la présence des éléments K et F après décapage de plus de 1.5 h.

A l'issue de cette étude, nous pouvons envisager que la couche de phosphatation est formée dès la première minute d'immersion et que le post-traitement donne lieu à un composé phospho-

oxyfluoré de fer et de zinc qui colmaterait les fonds de zone. Dans ce qui suit nous nous sommes attachés à vérifier cette dernière hypothèse et à optimiser les temps de traitement de façon à aboutir à une bonne protection de l'acier.

### 3.3. Influence des temps de traitement sur la tenue à la corrosion

La tenue à la corrosion et le degré de porosité étant, dans des travaux antérieurs [6, 11–14], considérés comme liés, nous avons retenu pour cette étude le tracé stationnaire des courbes de polarisation cathodique qui nous renseigne sur ces deux caractéristiques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 4.

Pour un temps de post-traitement donné, les plus faibles vitesses de dissolution correspondent à une durée de phosphatation supérieure ou égale à une minute. Ce résultat corrobore ceux de l'analyse chimique où nous avons montré que le poids de couche et le rapport Fe/Zn étaient constants à partir d'une minute de traitement. Au delà de ce temps, les variations de la densité de courant de corrosion sont beaucoup plus faibles et peuvent être attribuées à une modification de structure de la couche. En effet, selon Cheever [15] les cristaux de phosphates qui croissent sur l'acier conduisent à une structure en plaques con-



Tableau 4. Influence des temps de phosphatation et de post-traitement sur la tenue à la corrosion et le degré de porosité

Temps de post-traitement (s)	$i$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	Temps de phosphatation (s)		
		30	60	300
0	$i_{\text{corr}}$	$195 \pm 15$	$1.9 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.3$
	$i_{(-1000)}$	$525 \pm 20$	$135 \pm 20$	$48 \pm 7$
5	$i_{\text{corr}}$	$225 \pm 45$	$3 \pm 0.4$	$2.3 \pm 0.3$
	$i_{(-1000)}$	$545 \pm 5$	$90 \pm 35$	$24 \pm 2$
15	$i_{\text{corr}}$	$95 \pm 35$	$3.3 \pm 0.5$	$2.3 \pm 0.3$
	$i_{(-1000)}$	$430 \pm 50$	$90 \pm 30$	$35 \pm 5$
60	$i_{\text{corr}}$	$75 \pm 15$	$3 \pm 0.5$	$2.3 \pm 0.3$
	$i_{(-1000)}$	$365 \pm 50$	$55 \pm 10$	$33 \pm 4$
240	$i_{\text{corr}}$	$60 \pm 15$	$3.6 \pm 0.4$	$3.7 \pm 0.2$
	$i_{(-1000)}$	$380 \pm 80$	$130 \pm 25$	$80 \pm 20$

tenant du fer dont les plans sont grossièrement parallèles au substrat et à une structure en aiguilles, moins riche en fer, qui croît généralement suivant une direction perpendiculaire au substrat. Les clichés de la Fig. 7, obtenus par microscopie électronique à balayage, montrent ces différentes structures et permettent d'envisager un colmatage des fonds de zones interstitielles par dissolution partielle des aiguilles lorsque le temps de phosphatation augmente. Cette hypothèse est confirmée:

Par l'évolution de la stoechiométrie en surface montrant un enrichissement en zinc (ESCA).

Par la diminution du degré de porosité ( $i_{(-1000)}$ ).

Le Tableau 4 montre une bonne corrélation entre le degré de porosité déterminé par la valeur de  $i_{(-1000)}$  et la tenue à la corrosion déterminée par  $i_{\text{corr}}$ , sauf dans le cas d'une phosphatation de 60s où la valeur obtenue de  $i_{\text{corr}}$  est anormalement basse.

Pour un temps de phosphatation suffisant ( $> 60$  s), la meilleure tenue à la corrosion est obtenue pour un temps de post-traitement variant entre 5 et 60 s. Au delà, on constate une tenue à la

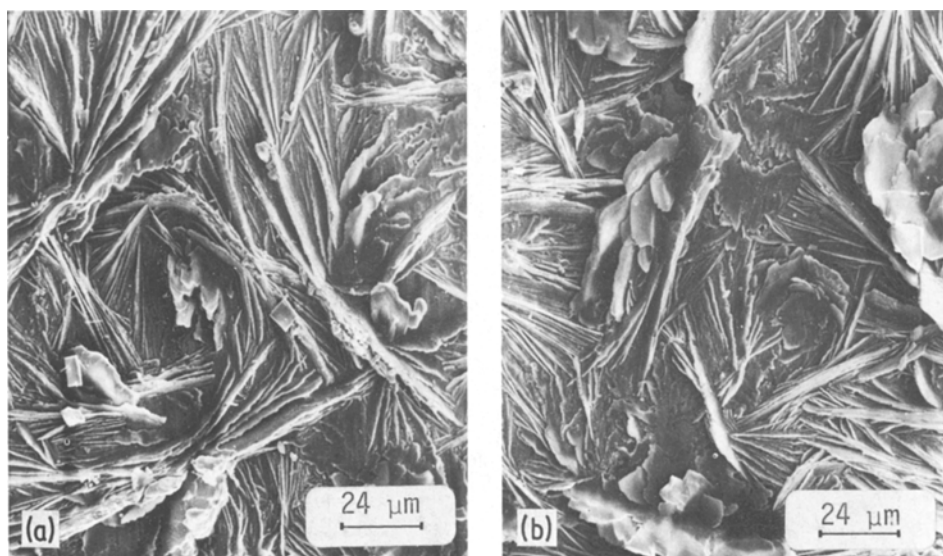


Fig. 7. Aspect en microscopie à balayage de la surface d'un échantillon phosphaté. (a) Phosphatation de 60 s. (b) Phosphatation de 300 s.

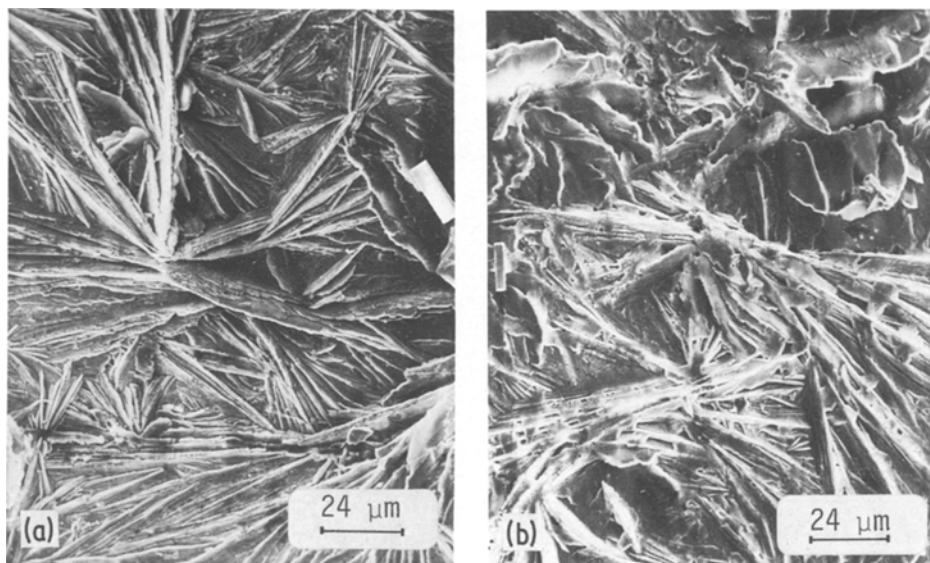


Fig. 8. Aspect en microscopie à balayage de la surface d'un échantillon phosphaté au zinc et post-traité par  $K_2PO_3F$ . (a) Phosphatation 300 s + post-traitement 60 s. (b) Phosphatation 300 s + post-traitement 240 s.

corrosion légèrement moins bonne. En accord avec le bilan pondéral du Tableau 2 et les clichés de la Fig. 8, celle-ci s'explique par une dissolution du revêtement de base. Contrairement au cas précédent, l'augmentation du degré de porosité avec le temps de post-traitement exclut la possibilité d'un colmatage des fonds de zone par les produits de dissolution. Il en résulte qu'un temps de post-traitement trop important entraîne une tendance à la dissolution du revêtement de base.

En conclusion, il apparaît que le post-traitement n'apporte qu'une faible amélioration de la tenue à la corrosion. On serait ainsi tenté de remplacer ce dernier par un temps de phosphatation plus important mais, outre le fait de colmater les fonds de zones interstitielles, le post-traitement a pour but d'améliorer l'accrochage de la peinture et nous avons montré [4] que les monofluorophosphates participaient très fortement à l'accrochage de la peinture.

Nous avons abordé cet aspect du problème dans la deuxième partie de ce travail [16].

#### Remerciements

Les Auteurs tiennent à remercier le Professeur

Tran Minh Duc pour sa participation à l'étude par ESCA.

#### Bibliographie

- [1] B. Parrant, L. Cot, J. Durant et W. Granier, Brevet français No. 76 11 738 (1976).
- [2] W. Lange, *Ber.* **62** (1929) 78.
- [3] J. Durand, Thèse de Doctorat, Montpellier (1977).
- [4] J. L. Payen, Thèse d'Univeristé, Montpellier (1978).
- [5] M. Duprat, N. Bui et F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem* **9** (1978) 455.
- [6] R. W. Zurilla, V. Hospadaruk, Paper No. 780 187, National Society of Applied Electrochemistry Meeting, Detroit (March 1978).
- [7] J. Saison, Thèse de Doctorat, Paris (1962).
- [8] E. Labib Ghali, Thèse de Doctorat, Paris (1968).
- [9] J. H. Scofield, *UCRL*, **51** (1973) 326.
- [10] K. Siegbahn, C. Nordling, C. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, H. Gelius, T. I. Bergmark, L. O. Werne, R. Manne et Y. Baer, 'ESCA Applied to Fill Molecules', North-Holland Publishing Co, Amsterdam (1969).
- [11] J. F. Andrew, S. G. Clarke et E. E. Longhurst, *J. Appl. Chem.* **4** (1954) 47.
- [12] W. Machu, *Korrosion and Metallschutz*, **20** (1944) 1.
- [13] J. B. Lakeman, D. R. Gabe, M. O. W. Richardson, *Trans. Met. Finish.* **55** (1977) 47.
- [14] G. D. Cheever, *J. Paint. Technol.* **41** (1969) 259.
- [15] *Idem, ibid*, **39** (1967) 504.
- [16] A. Bonnel, M. Duprat, F. Dabosi, J. Durand et L. Cot, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 711.