

Analyse par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA) de revêtement du fer étamé électrolytique refondu E₂

*M. Ferrag ;
*H. Taallah ;
** D. Costa ;
**P. Marcus .

Résumé

Ce travail présente la caractérisation par spectroscopie de photoélectron (XPS ou ESCA), de surface du fer étamé électrolytique refondu élaboré en ligne (**Sider El Hadjar**), entre dans le cadre d'un projet de recherche - DRA (Direction de Recherche Appliquée - Annaba) et d'un accord programme de coopération Algéro-Française.

Le fer étamé électrolytique est destiné à la fabrication de l'emballage métallique. Le premier objectif de l'emballage métallique est la protection physico-chimique du produit à commercialiser. La propriété la plus fondamentale est l'énergie chimique ou la résistance à la corrosion. Les défauts de structure et de surface du fer étamé sont à l'origine de la mauvaise qualité du produit et par suite de la dégradation du revêtement du matériau

Les analyses par spectroscopie à photoélectron X (XPS ou ESCA) ,du Fer électrolytique SIDER , ont permis de connaître la nature et la composition chimique des couches superficielles . L'analyse angulaire à haute résolution et quantitative à permis la proposition d'un modèle de couche et l'épaisseur du film a été déterminée.

La connaissance de la structure aussi complexe du fer étamé permet de mieux comprendre et contrôler les problèmes de surfaces et d'interfaces du matériau lors de son comportement vis à vis à la résistance à la corrosion.

Abstract

The electrolytic Tinplate is elaborated to manufacture the metallic packing .The first objective of this metallic packing is the physico-chemical protection of the product to be commercialized. The most important and fundamental property is the chemical enertia or the resistance to corrosion.

The structure defects and the surface are the main origin of the poor quality of the product and resulting in coating material degradation.

This has led us in this study to characterize the coating surface by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS ou ESCA) of electrolytic tinfoil elaborated by Sider (Annaba-Algerie) according to Ferrostan / US / Steel Proceeding. This steel is made to manufacture the packing of agro-alimentary industry.

XPS reveals a thin coating essentially Cr+3. Chromium hydroxide and / or oxide have also been detected. The analysis at high and quantitative angular resolution have showed a stratified structure and the model of layer has been proposed. The Thickness of film of passivation has also been determined (45Å).

These analyses have been of a great importance in knowing the nature and chemical composition of superficial layers in order to obtain a competitive steel with high resistance to corrosion.

• INTRODUCTION

Les défauts de surface du fer étamé électrolytique élaboré en ligne sont à l'origine de la mauvaise qualité du matériau et par suite de la dégradation du revêtement dont le rôle est loin d'être négligeable par rapport à la résistance à la corrosion et des propriétés superficielles.

La structure générale du fer étamé est composée d'une feuille d'acier extra-doux recouverte sur les deux faces d'une couche d'alliage d'étain. De plus, la surface comporte un film de passivation composé essentiellement d'oxydes d'étain et de chrome et même de chrome métallique. Dans une structure aussi complexe que le fer étamé, les problèmes de surface et d'interface jouent un rôle prépondérant, d'une part dans l'élaboration du matériau et d'autres part dans son comportement en matière de résistance à la corrosion en tant qu'emballage métallique pour l'agro-alimentaire [1,2]. Ce sont les couches superficielles du matériau donc qui gouvernent l'aptitude du fer étamé à la résistance à la corrosion et l'adhérence des vernis et au soudage étain/Plomb.

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) nous a permis de caractériser le matériau. C'est une technique d'analyse chimique de surface permettant d'identifier la nature, la concentration et les états de valence des éléments composant la surface analysée. L'analyse angulaire résolue en profondeur permet de connaître la stratification de ces éléments.

• PROCÉDE D'ELABORATION DU FER ETAMÉ

Le procédé d'étamage électrolytique acide Ferrostan / US / Steel : fait appel à un électrolyte à base d'acide phénolsulfonique (APS) , d'ions stanneux provenant de la dissolution d'anodes d'étain et d'agents d'addition ou brillanteur. Ces agents d'addition sont nécessaires pour obtenir un dépôt d'étain suffisamment dense et fusible .

La ligne d'étamage électrolytique comprend diverses sections :

- Préparation de la surface de l'acier de base (dégraissage et décapage)
- Etamage électrolytique
- Refusion et brillantage du revêtement
- Traitements de surface (passivation et huilage).

Le fer étamé électrolytique n'acquiert son fini brillant et sa couche d'alliage qu'après fusion du revêtement d'étain. Lorsque l'opération de fusion n'est pas effectuée le fer étamé est dit mat.

L'opération de refusion a pour but de brillanter le dépôt d'étain. La bande étamé est portée à une température supérieure au point de fusion de l'étain de 30 degrés, par effet joule ou induction . Ensuite la bande est trempée dans l'eau (50 degrés) pour solidifier le dépôt d'étain.

La fusion du dépôt d'étain crée une couche d'alliage d'étain FeSn₂ qui améliore l'accrochage de l'étain sur le fer, l'aptitude au soudage et à la résistance à la corrosion.

La passivation se fait par un traitement cathodique dans un bain de bichromate de sodium. Ce traitement stabilise le film d'oxyde d'étain, augmente son énergie chimique et permet d'éviter la formation de sulfure d'étain.

Le huilage a pour but d'éviter les abrasions de faciliter le glissement des feuilles de fer étamé. Le type d'huile utilisée est : Diotylsebacate (DOS). L'uniformité et l'importance du film d'huile jouent un rôle important aussi bien lors des opérations d'impression que de vernissage.

Les deux faces du fer étamé électrolytique peuvent avoir le même revêtement d'étain ou des revêtements d'épaisseurs différentes (différentiel)[3,4].

Types de revêtements élaborés au niveau de la ligne SIDER et les plus utilisés dans l'industrie agro-alimentaire :

Revêtement identique (taux d'étamage g/m ²)	
5,6 g/m ²	double face E1
11,2 g/m ²	double face E2
16,8 g/m ²	double face E3
22,4 g/m ²	double face E4

CONDITIONS EXPERIMENTALES

SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS OU ESCA)-

Principe et méthode d'analyse

La spectroscopie des photoélectrons X (X-ray photoelectron spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons émis par effet photoélectrique sous irradiation d'un rayonnement X. La spectroscopie ESCA est une technique très performante permettant une caractérisation chimique précise des surfaces, en raison de l'analyse quantitative superficielle (les premières couches atomiques sous-jacentes à la surface du matériau étudié), et des informations fournies sur la nature chimique des éléments (variation de l'énergie de

liaison en fonction de l'environnement chimique des atomes photoionisés et leur degré d'oxydation).

Les analyses sont réalisées dans un spectromètre VG ESCALAB Mark II (Laboratoire de physico-chimie des surfaces ENSCP, Paris, France). La source de rayons X utilisée est la raie K du Mg (1253.6 eV)[5].

L'étude des surfaces des échantillons a été faite avec la technique d'analyse à angle variable (angle resolved XPS). La variation de l'angle d'analyse θ induit une variation de la profondeur analysée (assimilée à $3\lambda \sin\theta$). Plus l'angle d'analyse (angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle sont détectés les photoélectrons) est petit, plus la contribution des espèces situées en extrême surface est grande, ce qui permet d'obtenir des informations sur la distribution des espèces chimiques en profondeur et d'avoir donc des informations sur la stratification du film.

Echantillons utilisés

Les échantillons utilisés sont industriels, élaborés au niveau de la ligne d'étamage selon le procédé Ferrostan/US/Steel.

Caractéristiques

Fer étamé refondu du type E₂- brillant (revêtement d'étain de 11,2 g/m²)

Les échantillons E₂ sont identiques sur les deux faces.

L'épaisseur des échantillons est de 0,22 mm

La composition chimique de l'acier de base est du type A9 :

C 0,04- 0,15% Mn 0,20- 0,70% Si < 0,01% P 0,01- 0,15% S 0,015- 0,05%

ANALYSES XPS

Avant analyses, les échantillons ont été rincés à l'acétone en ultrasons puis séchés.

Echantillons de références

Chrome

Les films passifs formés sur le chrome ou sur des alliages contenant du chrome ont été largement étudiés en XPS au laboratoire de physico-chimie des surfaces [6,7,8]. Nous utilisons donc des références pour les énergies de liaison du chrome Cr2p3/2 dans l'oxyde Cr2O3 et l'hydroxyde Cr(OH)3 qui ont été soigneusement établies et représentées dans le tableau suivant: Tableau 1

élément	Cr(met)	Cr+3 (oxyde)	Cr+3(hydroxy)
EB (eV)	574.2	576.5 - 576.9	577.2 - 577.4

Dans le présent travail, la possibilité de présence de chrome à l'état Cr+6 est à considérer. L'énergie de liaison de Cr+6 (dans CrO3 ou dans l'acide chromique) est de 579,2 eV; elle a été mesurée au laboratoire par immersion d'or dans de l'acide chromique.

Etain

Deux films sur l'étain ont été étudiés : [9,10,11] Un film épais où seuls les oxydes d'étain sont visibles en XPS.

Un film mince où apparaissent une composante oxyde et une composante métallique.

Les valeurs des énergies de liaison sont représentées dans le tableau 2

Etat d'oxydation	Sn(met)	Sn (ox)
EB (eV)	485.1	487.1

Nous pouvons comparer ces données à celles de la littérature.

Les valeurs des énergies données par le handbook of X-ray photoélectron spectroscopy [12] sont: Sn (met) 484,65 eV et Sn(oxyde) 486.4 eV. Des analyses sur du fer étamé [10,11] donnent 484,9 eV Sn (met) et 486.8 eV Sn(ox). Nous constatons que dans tous les cas on a une valeur moyenne de E (ox -met) de l'ordre de 2 eV.

ANALYSE XPS DU FER ETAME

Traitement qualitatif du spectre complet

L'analyse du spectre complet de E2 (brillant) révèle la présence de chrome, étain, oxygène et carbone. Figure 1 :

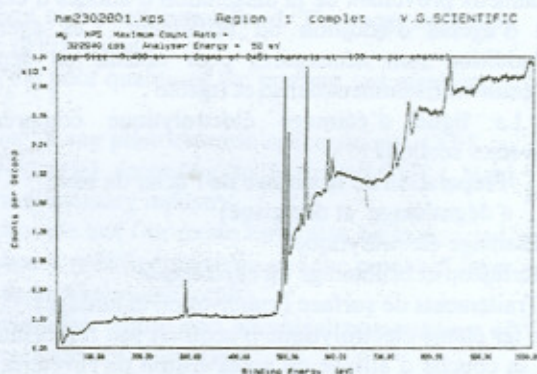


Figure 1: Spectre large de l'échantillon E₂

On remarque qu'il n'y pas de fer ce qui n'est pas étonnant, compte tenu de l'épaisseur du revêtement de l'étain (voir fig.1).

Le carbone correspond à une couche de contamination et surtout à la présence du film d'huile présent sur la surface (malgré le nettoyage de la surface avant analyse).

Analyse des régions à haute résolution:

Les régions étudiées sont : Sn 3d, Cr 2p3/2, O1s, C1s .

Analyse des régions à $\theta = 90^\circ$

Des analyses à haute résolution pour les éléments qui nous intéressent (Sn, Cr, O, C) ont montré, après traitement des spectres (soustraction du background, fit des différents signaux)

L'analyse de la région Sn3d présente deux contributions :

Un pic correspondant à une énergie de liaison de 487,1 eV relatif à l'oxyde SnOx (SnO, SnO2) et un pic à une énergie de liaison de 485.1 eV relatif à l'étain métallique Sn°. Figure 2

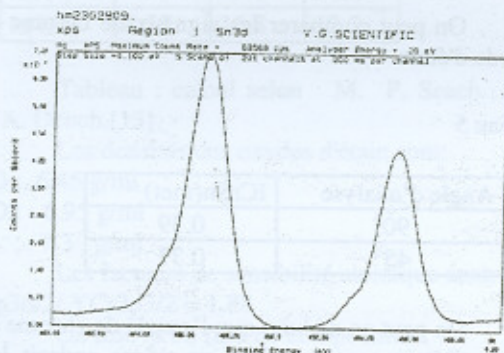


Figure 2: Spectre à haute résolution de la région Sn3d

L'analyse de la région Cr2p révèle la présence de Cr+3 (oxyde et hydroxyde) et pas de Cr+6 (le Cr+6 est totalement réduit en Cr+3). Mais il y a absence de Cr Métallique. L'énergie de liaison de Cr+3 est de 577.6 eV. Figure 3 :

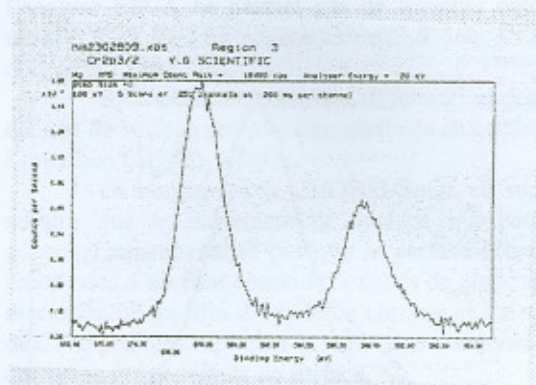


Figure 3: Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2

Nous attribuons l'absence de Cr métallique à une éventuelle oxydation du Cr initialement présent au niveau du film passif. Notons que certains auteurs ont mentionné que le Cr n'est pas présent systématiquement .

La région O1s comporte plusieurs contributions: Figure 4 :

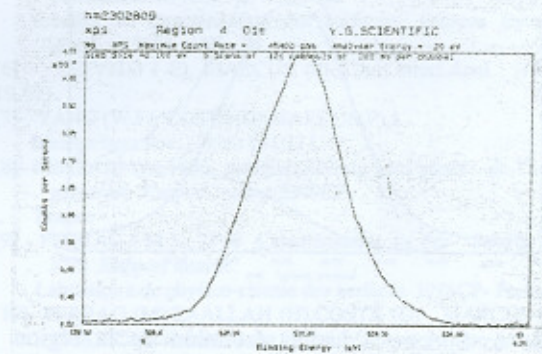


Figure 4: Spectre à haute résolution de la région O1s

Le signal de l'oxygène O1s est à 532.1eV ; il est composé de O2 dans les oxydes d'étain à 535.0 eV, de OH dans Cr (OH) 3 à 531.7 eV ,O2 dans H2O à 532.5 eV.

Variations angulaires

Les analyses angulaires permettent de connaître donc la stratification éventuelle du film de surface. Figures après déconvolution : .5 et 6

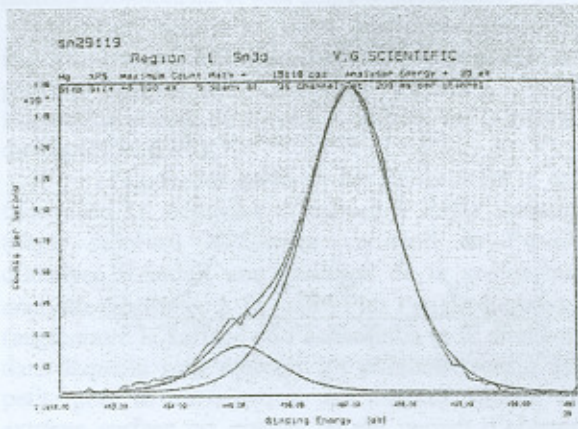


Figure 5: Spectre à haute résolution de la région Sn3d - après traitement (déconvolution)

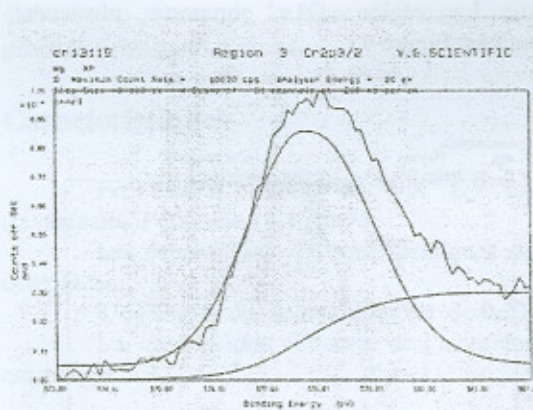
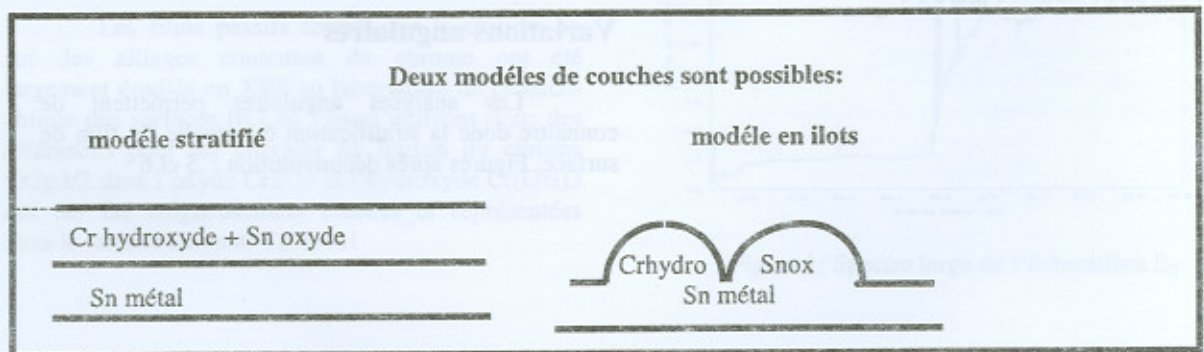


Figure 6: Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2 - après traitement (déconvolution)

Stratification Cr/Sn

On ne constate pas d'effet angulaire, le rapport des intensités ICr/ISn ($\theta = 45^\circ$ et 90°) ne varie pas beaucoup avec la diminution de l'angle d'analyse.



Les résultats sont représentés sur le tableau 3:

angle d'analyse	ICr/ISn	IO/ICr	IO/Sn
90°	0.33	3.00	1.00
45°	0.41	2.79	1.14

L'absence d'effet angulaire peut s'expliquer par plusieurs hypothèses:

- Une grande rugosité de surface impliquant une mauvaise définition de l'angle d'analyse.
- Le chrome à l'état d'oxydation +3 n'est pas localisé au dessus de l'étain.
- Un film de passivation discontinu.-Une grande porosité de surface de la couche d'étain.

Stratification oxydes d'étain/ Sn métallique

Les analyses angulaires sont représentées dans les tableaux 4 et 5

Tableau 4

Angle d'analyse	ISn(ox)/ISn(met)
90°	7.45
45°	8.03

On peut comparer les signaux de chrome et d'oxyde d'étain

Tableau 5

Angle d'analyse	ICrSn(met)
90°	0.39
45°	0.37

On peut en déduire que l'oxyde de chrome et l'oxyde d'étain sont localisés au même endroit les oxydes de chrome et d'étain sont localisés au dessus du Sn métal.

Mais nous pouvons noter tout de suite la faible variation angulaire observée pour le rapport IS_{SnOx}/IS_{Snmet} . Nous écartons l'hypothèse d'un film d'oxyde ne recouvrant pas toute la surface métallique (film discontinu). Une très grande rugosité de surface impliquant une mauvaise définition de l'angle d'analyse nous semble la meilleure explication. N'ayant donc pas d'information angulaire, nous ne pouvons conclure sur la stratification du film d'oxydes (pour lesquels par ailleurs nous savons que la variation est assez faible).

Traitement quantitatif

Pour le traitement quantitatif, nous allons faire l'hypothèse d'un film homogène, ce qui nous permet de connaître la composition et l'épaisseur moyenne de ce film.

Pour ce traitement quantitatif, nous avons calculé les valeurs des libres parcours moyens de l'étain Sn métallique et Sn oxyde. Les facteurs de sensibilité atomiques ont été pris dans le handbook (wagner).

Tableau 6

	Sn ⁰	SnO	SnO ₂
$\lambda(A^\circ)$	12.1	23.8	17.7
$\lambda(45^\circ)$	8.55	16.8	12.5

Tableau : calcul selon M. P. Seah and W. A. Dench. [13]

Les densités des oxydes d'étain sont:

SnO : 6.45 g/ml

SnO₂ : 6.95 g/ml

Sn⁰ : 7.3 g/ml

Les facteurs de sensibilité atomique sont:

$YSn_{3d/2}/YCr_{2p_{3/2}} = 1.88$

On trouve un film de composition:

50% SnO_x et 50% Cr(OH)₃ et d'épaisseur 45 Å.

CONCLUSION

L'analyse XPS de échantillons de fer étamé, révèle la présence d'un film d'oxydes de surface homogène et non stratifié, d'épaisseur 40 - 45 Å et de composition 50 - 60 % SnO_x et 40 - 50 % de Cr⁺³ sous forme d'hydroxyde.

Dans ce film, la présence de SnO_x peut-être attribué à une réduction incomplète lors de l'opération de passivation [9]. La présence de Cr(OH)₃ est due à la réduction des chromates; nous n'observons ni Cr⁺⁶, ni Cr à l'état métallique, contrairement aux hypothèses émises dans la littérature.

Cet oxyde n'est pas stratifié, le mélange SnO_x et Cr hydroxyde est homogène. Cependant,

l'analyse ESCA ne permet pas de trancher entre le modèle d'un film homogène et celui d'îlots d'oxyde d'étain et de chrome.

Si le film est constitué d'îlots d'oxydes, les défauts de surface peuvent être attribués aux défauts à l'interface Cr(OH)₃ - SnO_x.

La couche mixte Cr(OH)₃-SnO_x en surface montre que le traitement de surface n'a pas été convenablement réalisé puisque la surface n'est pas recouverte d'un film continu d'oxydes de chrome. La discontinuité du film d'oxyde de chrome et l'absence de Cr⁺⁶ peuvent expliquer la mauvaise résistance à la corrosion et les défauts de surface.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- FOUSSE (D.), DE KAINLIS (G), 1982 La spectroscopie ESCA - AUGER, son principe et ses applications au fer blanc. Bulletin CRFB., p 12-16.
- [2]- FOUSSE (D.), DARRE (J.M), 1981 Synthèse des études ESCA - sur l'adhérence des vernis en epoxyphénoliques, bulletin CRFB, p 6-8.
- [3]- MARSALA (P), 1982 étamage continu: principes et applications. Galvano-organo.526 p 431 - 434
- [4]- Operating manuel electroplating line developed by us. United States Steel Corporation, 1980
- [5]- MARCUS (P), MINA DUC (T). Spectroscopie de photoélectrons (ESCA), méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, éditions Eyrolles, Paris (1988) p 48 - 64.
- [6]- DE VITO (E), MARCUS (P), Surf. Interf. Anal. (1992) 19,403.
- [7]- YANG (W.P), COSTA (D), MARCUS (P), J Electrochem. Soc., (1994) 141,111
- [8]- BENZAID (A), 1996 Analyse XPS du film passif de l'acier galvanisé. Rapport interne ENSCP France
- [9]- FERRAG (M); 1996 Caractérisation de Fer- Sn (E₃) par XPS. Rapport interne. Laboratoire de physico-chimie des surfaces. ENSCP- France.
- [10]- FERRAG (M), TAALLAH (H), COSTA (D), MARCUS (P), 1998, Caractérisation du fer étamé électrolytique par XPS Congrès, euroméditerranéen Nantes.
- [11]- FERRAG (M), TAALLAH (H), COSTA (D), MARCUS (P), 1998, Spectroscopie à photoélectron X du fer étamé E3 électrolytique, Congrès, SF2M Paris, octobre
- [12]- WAGNER (C.D), RIGGS (W.M), DAVIS (L.E) MOULDER (J.F), MUILENBERG (J.F). Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer, phys. Electron vision, (december 1978).
- [13]- SEAH (M.P), DENCH (W.A), Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard data base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. Surface and interface Analysis, (1979), Vol 1, N°1.

*Institut de Métallurgie et Génie des matériaux. Université de Annaba. BP 12 . 23000. Annaba .

**Laboratoire de physico-chimie des surfaces. ENSCP Paris . France