



**HAL**  
open science

# Caractérisation multi-échelles d'une couche de passivation sans chrome pour emballages alimentaires en fer-blanc

Eva Ros

► **To cite this version:**

Eva Ros. Caractérisation multi-échelles d'une couche de passivation sans chrome pour emballages alimentaires en fer-blanc. Matériaux. Nantes Université, 2024. Français. NNT : 2024NANU4013 . tel-04765684

**HAL Id: tel-04765684**

**<https://theses.hal.science/tel-04765684v1>**

Submitted on 4 Nov 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : Science des matériaux

Par

**Eva ROS**

## Caractérisation multi-échelles d'une couche de passivation sans chrome pour emballages alimentaires en fer-blanc

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 21 mai 2024

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, UMR 6502

### Rapporteurs avant soutenance :

Eugénie MARTINEZ Directrice de Recherche, CEA Leti, Grenoble  
Manuel DOSSOT Maître de Conférence des Universités HDR, Université de Lorraine, LCPME, Villers-lès-Nancy

### Composition du Jury :

Présidente : Mireille RICHARD - PLOUET Directrice de Recherche, CNRS, IMN, Nantes  
Examineur : Denis PELLOQUIN Directeur de Recherche, CNRS, CRISMAT, Caen  
Dir. de thèse : Maria Teresa CALDES Chargée de Recherche HDR, CNRS, IMN, Nantes  
Co-dir. de thèse : Bernard HUMBERT Professeur des Universités, Nantes Universités, IMN, Nantes

### Invités :

Eric GAUTRON : Ingénieur de Recherche, CNRS, IMN, Nantes  
Vincent FERNANDEZ : Ingénieur de Recherche, Nantes Université, IMN, Nantes  
Elodie SOURON : Ingénieure chimiste R&D, Sherwin-Williams, Nantes









# Remerciements :

*Ces trois longues années de travail représentent bien plus qu'un aboutissement académique. Cette thèse est le fruit de nombreuses rencontres, de collaborations inspirantes et de moments riches en émotions. J'aimerais par ces quelques mots remercier chaleureusement toutes les personnes ayant contribué à ce travail minutieux et difficile qu'est la thèse.*

*Je remercie l'IMN et le laboratoire R&D de Sherwin-Williams de m'avoir accueillie pendant cette thèse. Je remercie également l'ANRT et la branche américaine de Sherwin-Williams pour le soutien financier.*

*Ensuite, je souhaite remercier sincèrement les membres de mon jury de thèse. Merci à Manuel Dossot et Eugénie Martinez d'avoir rapporté ces travaux de thèse et à Denis Pelloquin et Mireille Plouet-Richard de les avoir examinés. Merci à vous tous d'avoir nourri notre échange scientifique après la présentation. J'ai véritablement apprécié notre discussion et en particulier votre bienveillance. J'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser !*

*Merci aux personnes du laboratoire R&D de Sherwin-Williams pour leur accueil, leur patience dans les explications de leur savoir-faire et leurs disponibilités : Delphine, Laurianne, Amandine, Ghislain, Mélanie, Adeline, Arnaud, Natalie, Karine, Aurélie et les anciennes Clémentine et Eline.*

*Thanks a lot to the US team, and especially to Luke and Vicki. Thank you so much for the time spent discussing science and trying to improve our understanding of complex phenomena. Thank you both for always being super excited about this project. Thanks a lot, Vicki, for attending the defense.*

*Thanks also to Paul and James for trusting the Nantes team enough to say yes to this unexpected and lengthy project funding.*

*Evidemment, merci infiniment à Jean-Do et Elodie.*

*Merci Jean-Do d'avoir cru en notre collaboration après seulement 30 minutes d'échange dans le hall de l'école. Merci pour ta pédagogie et ton temps, toujours disponible malgré un emploi du temps surchargé. Merci d'être toujours « déter » pour tout et pour*

*l'intérêt débordant dont tu fais preuve concernant les questions scientifiques et non scientifiques.*

*Merci Elodie d'avoir accepté l'encadrement de cette thèse. Merci pour ton implication et pour l'écoute attentive lors des présentations. Tu n'avais parfois pas toutes les notions techniques mais tu as toujours essayé de comprendre et contribué à l'amélioration constante de ce travail. Enfin, même si ça n'a pas toujours été un plaisir et que j'ai pas mal subi, merci de m'avoir corrigé un bon nombre de powerpoint et de word avec la rigueur et la grande exigence dont tu fais preuve. J'ai beaucoup progressé dans ces domaines et c'est en grande partie grâce à toi.*

*Enfin, je tenais à vous remercier grandement tous les deux pour la bienveillance, la patience, la gentillesse et surtout la compréhension dont vous avez toujours fait preuve. Comme vous le savez, beaucoup d'épreuves personnelles et professionnelles se sont glissées entre moi et la thèse et donc *in fine* entre nous. Pourtant, je me suis toujours sentie suffisamment en confiance pour vous en parler et que l'on adapte l'organisation du travail. Merci infiniment pour votre confiance tout au long de la thèse.*

*Côté IMN, merci à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré : merci Jean-Yves Mevellec, Elodie Grange, Nicolas Stephant, Mickael Bretaudeau et Jacques Guillet, et celles avec qui j'ai partagé des discussions : merci Catherine, Guylaine, Magalie, Richard ...*

*Merci à Vincent pour ton temps et ton encadrement. Merci de m'avoir montré de nombreux tips sur Casa ! Merci de t'être investi dans cette thèse pour que l'on ai de super résultats.*

*Merci à Jonathan Hamon pour la formation à l'XPS et les innombrables heures passées à l'XPS à discuter de tout et rien. Merci pour ta bonne humeur qui m'a aidé de nombreuses fois.*

*Côté microscopie, merci pour l'accueil toujours excellent au CMC et pour le café !*

*Merci infiniment à Amina, la reine du FIB, pour ces lames incroyables. Sans toi cette thèse n'aurait vraiment pas été la même. Merci de nous avoir « fait passé » parmi ce planning fou du FIB. Merci pour tous les essais de lame qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit mais que j'ai bien en tête ... J'espère que la lame perdue, malencontreusement « soufflée », te permet au moins d'avoir une anecdote drollissime à raconter... ;)*

*Merci à Eric de t'être impliqué dans les manips STEM-EELS qui sont pour moi la cerise sur le gâteau. Merci pour ta pédagogie lors des séances, particulièrement lorsqu'on*

débarque face à 4 écrans avec des fenêtres de partout sur des trucs super compliqués et que t'essai d'expliquer en vulgarisant... Merci d'avoir toujours trouvé du temps pour ce projet difficile.

Merci à Marion Allart pour ton temps et ta passion lors de nos séances MEB. Tu as été un vrai support au début de la thèse.

Enfin, merci infiniment à Mayte et Bernard, mes deux directeurs-trices de thèse. Je ne pourrais jamais vous remercier assez d'avoir accepté de reprendre la direction de thèse dans un domaine qui n'avait rien à voir avec vos recherches respectives et ce quasiment 2 ans après le début de la thèse. Au vue de nos résultats, obtenus en très peu de temps je crois qu'on peut être très fiers de nous et dire que le changement, même s'il a été un peu brusque a eu du bon !

Si je personnalise un peu, Bernard, merci d'avoir toujours su trouver du temps malgré un emploi du temps constamment surchargé. Merci pour ta passion et ta curiosité que tu sais transmettre. Merci pour ta bonne humeur et pour nos discussions scientifiques. Merci infiniment pour ta bienveillance constante.

Mayte, merci d'être toi. Merci pour tes conseils et ta capacité d'écoute. Merci d'avoir su me (nous) rassurer depuis le début et jusqu'à quelques jours avant la soutenance en trouvant constamment les mots justes lors des moments de doutes. Merci pour ton exigence et ta rigueur scientifique qui m'ont fait progresser. Merci pour ta bonne humeur, ta force de persuasion et pour tous ces rires partagés. Merci de faire partie de ces femmes (scientifiques) inspirantes.

Merci à tous les doctorants et stagiaires pour les discussions pendant le midi et sur la terrasse au soleil (plus régulièrement à l'ombre et dans le froid nantais). Merci aux vieux, ceux avec qui j'ai commencé la thèse et qui ont fait que le chemin a été moins dur: Théo, Sandro, Nico, Arthur, sans oublier évidemment les deux affreux Clément et Pablo (à quand le tatoo ?). Merci aux plus jeunes : Tojo, Côme, Alexandre, Cassandre, Sarah, Zoé, Alexia, Aline et Jérémy.

Merci à mes amies qui m'ont soutenue le long de ce périple et après chaque collision et chaque victoire et merci à elles d'être toujours présentes pour célébrer. Merci à Manon et Mathilde, que dieu bénisse les AJT. Merci à Margaux, Lisa, Lucie et Chloé de m'accompagner depuis tant d'années ! Je vous aime.

*Enfin, évidemment merci maman et merci Alexiane d'avoir été présentes et merci pour votre soutien, cette thèse aura été une épreuve pour toute la famille et je suis sûre que cet accomplissement raisonne presque autant chez vous que chez moi.*

*Merci aux Masera et aux Dionnet, merci pour les interludes permettant de sortir de ma bulle de thésarde. Merci pour votre soutien constant !*

*Le dernier (mais pas des moindres), merci Nathan, merci mon chat d'avoir supporté autant pendant ces trois années et demies. Merci de m'avoir suivi à Nantes pour cette aventure digne d'un roller-coaster. Je crois qu'il ne nous reste plus qu'à profiter de la vie et j'ai hâte de partager ces futurs moments avec toi. A nous deux on pourra surmonter n'importe quelle épreuve j'en suis persuadée.*

## Table des matières

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Présentation du contexte et état de l'art.....	5
1.1 L'emballage métallique dans l'industrie alimentaire .....	5
1.1.1 Introduction.....	5
1.1.2 Fer-blanc verni.....	6
1.1.3 Point sur la corrosion des espèces soufrées .....	8
1.2 Le fer-blanc dans l'emballage métallique.....	9
1.2.1 Fabrication du fer-blanc .....	9
1.2.2 Les étapes d'étamage électrolytique : .....	11
1.2.3 Caractéristiques du fer-blanc .....	14
1.2.4 Rôle et propriétés des différentes couches .....	17
1.2.5 La structure non-idéalisée du fer-blanc .....	20
1.3 Passivation à base de Chrome VI et contexte réglementaire .....	21
1.3.1 Contexte historique sur l'utilisation de chrome hexavalent pour la passivation du fer-blanc .....	21
1.3.2 Structure et composition de la couche de passivation 311 .....	22
1.3.3 Toxicité du chrome hexavalent et contexte réglementaire.....	23
1.4 L'alternative à la passivation à base de chrome hexavalent.....	25
1.4.1 Historique des possibles alternatives à la passivation à base de chrome hexavalent .....	25
1.4.2 Etude de la littérature sur l'utilisation de traitements à base de zirconium et de titane.....	26
1.4.3 Description pratique de la nouvelle passivation CFPA : Chromium-Free Passivation Alternative.....	29
1.5 Bibliographie.....	33
Chapitre 2: Caractérisation du fer-blanc.....	39
2.1 Nature des échantillons.....	39
2.2 Préparation des échantillons .....	40
2.3 Techniques de caractérisations .....	40
2.3.1 Microscopie optique numérique.....	40
2.3.2 Profilométrie .....	41
2.3.3 Microscopie à force atomique (AFM) .....	42
2.3.4 Spectroscopie et Imagerie Raman .....	43

2.3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB) – Analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).....	45
2.4	Etude de la topographie de surface .....	46
2.5	Etude structurale et chimique .....	49
2.6	Conclusion .....	56
2.7	Bibliographie.....	58
Chapitre 3 : Caractérisation des couches de passivation appliquées sur du fer-blanc: étude comparative .....		
3.1	Techniques de caractérisation.....	60
3.1.1	Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	60
3.1.2	Imagerie de photoélectrons X (XPS).....	63
3.1.3	Microscopie électronique à balayage – Faisceau d'ion focalisé (MEB-FIB) .....	66
3.1.4	Analyses par microscopie électronique en transmission.....	67
3.2	Rappel de la structure du fer-blanc passivé .....	73
3.3	Caractérisation de la couche de passivation à base de chrome (311) .....	75
3.3.1	Analyse de la composition chimique par XPS .....	75
3.4	Caractérisation de la couche de passivation sans chrome (passivation 555) .....	82
3.4.1	Composition de la solution de passivation CFPA .....	82
3.4.2	Composition chimique de la couche de passivation 555 : une étude XPS.....	84
3.4.3	Evaluation de l'homogénéité spatiale de la passivation : imagerie XPS.....	92
3.4.4	Analyse de la couche de passivation avec une résolution spatiale nanométrique.....	95
3.5	Conclusion générale .....	109
3.6	Bibliographie.....	111
Chapitre 4 : Etude comparative de capsules corrodées fabriquées à partir de fer-blanc passivé avec chrome (311) et sans chrome (555).....		
4.1	Présentation des capsules « twist-off » (TO) .....	116
4.1.1	Fabrication des capsules .....	117
4.1.2	Tests de résistance chimique .....	117
4.2	Présentation du testeur d'adhérence par arrachement: mise à nue de l'interface métal-verniss.....	118
4.2.1	Principe et présentation de l'équipement .....	118
4.2.2	Les différentes ruptures possibles .....	119
4.2.3	Mise en place du mode opératoire: essais pour optimisation de l'arrachement.....	121

4.2.4	Modification du support existant.....	122
4.3	Présentation de la stratégie d'analyse .....	122
4.4	Préparation des échantillons .....	124
4.4.1	Fabrication des capsules et mise sous atmosphère corrosive.....	124
4.4.2	Détail du mode opératoire analytique.....	127
4.5	Identification des zones de décohésion sur les capsules corrodées.....	132
4.5.1	Comparaison morphologique et chimique des capsules standards .....	133
4.5.2	Comparaison morphologique et chimique des capsules standards avec les capsules corrodées : analyses MEB-EDX.....	139
4.5.3	Analyse XPS des capsules corrodées 311 et 555.....	150
4.6	Conclusion .....	155
4.7	Bibliographie.....	156
	Conclusion et perspectives.....	159
	ANNEXES.....	165





# Introduction générale

Une boîte de conserve, rien de plus banal ? En réalité, la boîte de conserve que l'on connaît aujourd'hui a connu une multitude d'évolutions et est un produit plus complexe qu'il n'y paraît. Elle se compose en général d'acier, et souvent de fer-blanc. Utilisé sous sa forme la plus simple, le fer-blanc serait apparu au Moyen-Age en Saxe et en Bohême, pour la fabrication d'articles ménagers<sup>1</sup>. Après une période de repos, son utilisation en tant que matériau d'emballage est boostée par l'apparition d'une méthode de préservation de la nourriture par la chaleur : l'appertisation, du nom de son inventeur Nicolas Appert, aux alentours de 1810. Ensuite, son destin évolue en Angleterre, puisque la première boîte en fer-blanc naît en 1813 dans l'atelier londonien de *Donkin & Hall*<sup>1</sup>.

Ayant connu de nombreuses évolutions, le fer-blanc que l'on connaît aujourd'hui est issu d'une multitude d'étapes de fabrication. Le « fer-noir », utilisé comme matériau de départ, se compose d'une mince feuille d'acier doux (teneur en carbone < 0,12 %) ayant été laminée (écrasée entre deux cylindres). Le passage à la dénomination « fer-blanc » se fait par recouvrement électrolytique d'étain sur les deux faces. Après cette étape « d'étamage », une « refonte » est effectuée. Elle se traduit par la création d'un alliage entre le fer et l'étain, de composition majoritaire FeSn<sub>2</sub>. Pour stabiliser la surface du fer-blanc, une couche de protection (passivation) est appliquée. Pour améliorer la résistance à la corrosion du métal, engendrée par les denrées alimentaires contenues dans des boîtes ou des bocaux, un vernis organique est déposé sur les surfaces.

Alors que la passivation à base de chrome s'est établie comme un très bon protecteur (électro)chimique du fer depuis plus de 60 ans<sup>2</sup> voilà qu'elle doit être remplacée. Pour passiver le fer-blanc, le procédé le plus répandu consiste à utiliser une solution d'application contenant du chrome hexavalent, réduit sur le support en chrome trivalent. Le chrome hexavalent est hautement toxique et classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Repro-toxique) par plusieurs réglementations, dont la réglementation européenne REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). Afin de protéger la santé des opérateurs ainsi que de limiter les quantités de déchets toxiques à retraiter induit par les bains de chrome<sup>3</sup>, la recherche d'autres procédés, notamment sans chrome, perdure depuis plusieurs décennies, alors que déjà en 1988, des alternatives à la passivation à base de chrome hexavalent sont proposées<sup>4,5</sup>. En 1993, sous l'égide de l'ECSC (European Coal and Steel Community) Research, des travaux sont réalisés sur l'utilisation potentielle de traitements à base de zirconium et de titane<sup>6</sup> puis également en 1999 en ajoutant l'étude du cérium et de composés à base d'oxalate<sup>7</sup>. Des études sur lignes industrielles sont effectuées aux Etats-Unis en 2003 avec des systèmes à base de zirconium<sup>8</sup>.

Finalement, en 2013, l'inscription de nombreuses substances contenant du chrome hexavalent dont le dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et le trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) sur l'annexe XIV de REACH fut l'élément décisif. Une fois sur cette liste, l'ECHA (European CHemicals Agency) détermine une « sunset date » après laquelle il n'est plus possible d'utiliser la substance chimique sans autorisation spécifique. Cette date a été franchie en 2017. Devant l'ampleur des travaux requis pour remplacer cette ancienne et robuste technologie, une autorisation spéciale de 4 ans a été communément accordée aux métallurgistes européens. Cette autorisation a été renouvelée pour 4 années supplémentaires afin de finaliser la mise en place d'une solution alternative. La solution choisie à l'échelle de l'Union Européenne se fonde sur l'utilisation de fluorures de titanes et de zirconium. On appellera cette passivation « Chromium-Free Passivation Alternative - CFPA ». Des essais dans les unités de production métallurgiques européennes ont commencé aux alentours de 2016, et aux alentours de 2017, les premiers prototypes de fer-blanc nouvellement passivés sont envoyés aux acteurs de l'industrie et tout particulièrement aux fournisseurs de vernis. Sherwin-Williams faisant partie de ces acteurs dans l'application alimentaire, des premiers essais en remplaçant simplement un support par un autre et en suivant les processus de tests standardisés sont menés. Contre toute attente, les premières substitutions d'un système avec une passivation au chrome par la nouvelle passivation mettent en avant des défauts de performances, particulièrement en présence d'espèces soufrées (pouvant être contenues dans les denrées alimentaires) et en encore d'avantage en milieu acide. En effet, deux propriétés primordiales à l'emballage alimentaire : la résistance à la corrosion et l'adhésion entre le métal et le vernis ont été grandement dégradées. Ces premiers constats remettaient en question la force du fer-blanc comme emballage avec sa possibilité de conserver longtemps (jusqu'à 5 ans) conserves et bocaux.

Ces problématiques macroscopiques ainsi que l'incapacité momentanée de garantir une durée de conservation appropriée exigeaient une analyse micro et nanométrique de ces nouveaux fer-blanc passivés CFPA, pour comprendre l'origine de ces changements. Ces deux points ont motivé ce travail de thèse. L'objectif premier a donc été de caractériser méticuleusement cette nouvelle couche de passivation pour essayer de comprendre la raison de ces changements observés macroscopiquement. Afin de proposer des pistes de réflexion, le travail de thèse a été découpé en différentes étapes, correspondant aux chapitres de thèses, présentées ici. Tout au long de cette étude, le comportement des deux couches de passivation a été mis en perspective en les comparant. Le détail des chapitres est donné ci-dessous :

Le premier chapitre présente les éléments de contexte et dresse un bilan des connaissances actuelles sur le fer-blanc passivé à base de chrome (traitement « cathodic dichromate » ou « CDC ») dans l'emballage alimentaire. Pour cela, la place du fer-blanc dans ce secteur ainsi qu'une description approfondie de sa fabrication et de ses propriétés sont présentées. Puis, la passivation « CDC » ainsi que le contexte réglementaire associé au changement de passivation à l'échelle de l'Union Européenne sont exposés. Enfin, une description des alternatives à la passivation à base de chrome ainsi que la solution choisie pour la passivation du fer-blanc européen sont détaillées.

Le second chapitre se concentre sur l'étude comparative des deux supports de fer-blanc. L'objectif, ici, est la compréhension de leur surface et la vérification de leur similitude, dans le but d'évaluer le support recevant les couches de passivation. Dans ce chapitre, les techniques de micro-caractérisation donnent une vision de la morphologie et de la topologie de surface, étudiées par microscopie (optique, à force atomique (AFM) et électronique) ainsi que de l'orientation cristalline (micro-Raman) et de sa composition chimique en spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

Le troisième chapitre présente la plus grande partie de ce travail de thèse en détaillant la caractérisation des couches de passivation nanométriques (< 20 nm). Une première partie concerne l'étude d'une couche de passivation à base de chrome, réalisée par XPS (spectroscopie de photoélectrons de rayons X) et couplé à de l'abrasion ionique (Ar<sup>+</sup>). La seconde partie se concentre sur l'étude de la couche CFPA. Le couplage de plusieurs techniques d'analyse avancées s'est avéré indispensable pour pouvoir la caractériser en détail. L'analyse de l'extrême surface (XPS) donne accès sa composition moyenne de surface (X,Y) puis l'utilisation d'abrasion ionique permet de modéliser la répartition des espèces chimiques au sein de la couche (Z). En mode imagerie, l'XPS précise la répartition des espèces composant la couche de passivation sur la surface (X,Y). Afin de descendre à une résolution quasi-atomique, la microscopie électronique à transmission (TEM) a été utilisée en imageant une lame fabriquée grâce à une coupe transversale préparée à l'aide d'un microscope à double faisceaux ionique et électronique (Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM)). Une représentation de la distribution des éléments (en Z) à une échelle nanométrique est proposée grâce à l'application de la spectroscopie à perte d'énergie des électrons (EELS) sur ces lames.

Enfin, dans le quatrième chapitre, et pour se rapprocher des problématiques industrielles, des couvercles ont été fabriqués à partir des deux références de fer-blanc étudiées précédemment et mis au contact d'une solution corrosive représentative d'un contexte alimentaire, puis caractérisés. Dans cette section, une première partie se consacre à la description du protocole expérimental développé ici pour l'analyse des capsules. Un testeur d'adhérence par arrachement appelé « Positest », permettant de mettre à nu l'interface métal-verniss pour l'analyser et comprendre les lieux de décohésion au sein du fer-blanc et notamment présenté. L'interface mise à nue, l'identification des espèces engagées et générées dans les phénomènes de corrosion est ainsi permise par XPS et MEB-EDX.

Finalement, une conclusion générale sur le travail effectué durant cette thèse ainsi que des perspectives pour de prochaines explorations dans le domaine de l'emballage alimentaire métallique sont présentées.

- (1) Marsal, P. Le Fer Blanc : Propriétés Générales et Évolution de Ses Caractéristiques. *Matériaux Tech.* 1982, 70 (1–2), 5–8. <https://doi.org/10.1051/mattech/198270010005>.
- (2) Salas, B. V.; Wiener, M. S.; Bastidas, J. M.; Salinas Martínez, J. R.; Badilla, G. L. Use of Steel in Food Packaging. In *Reference Module in Food Science*; 2016; pp 1–6. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.03204-2>.
- (3) Yfantis, D.; Yfantis, A.; Tzalas, B.; Schmeisser, D. A New, Chrome-Free Passivation Method of Tinsplate Used in the Canning Industry. *Corrosion* 2000, 56 (7), 700–708. <https://doi.org/10.5006/1.3280573>.
- (4) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R.; Warwick, M. E. Molybdate Passivation Treatments for Tinsplate. *Trans. IMF* 1988, 66 (1), 89–91. <https://doi.org/10.1080/00202967.1988.11870814>.
- (5) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R.; Warwick, M. E. The Development of Passivation Coatings by Cathodic Reduction in Sodium Molybdate Solutions. *Corros. Sci.* 1988, 28 (6), 577–587. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90025-X).
- (6) ECSC Research, “Development of Chromium Free Passivation Treatments for Tinsplate”, Agreement 7210-MB/810, Final Report EUR178601, Brussels, 1993.
- (7) Almeida, E.; Costa, M. R.; De Cristofaro, N.; Mora, N.; Bastidas, J. M.; Puente, J. M. Environmentally Friendly Coatings for Tinsplate Cans in Contact with Synthetic Food Media. *J. Coatings Technol. Res.* 2004, 1 (2), 103–109. <https://doi.org/10.1007/s11998-004-0004-4>.
- (8) Sinsel, J. A. *Plant Line Trial Evaluation of Viable Non-Chromium Passivation Systems for Electrolytic Tinsplate (ETP)*; 2003. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc777067/>.

# Chapitre 1 : Présentation du contexte et état de l'art

Dans ce chapitre introductif, une présentation du contexte de l'emballage alimentaire associé à cette thèse sera exposée. Ensuite, une étude descriptive de la fabrication du fer-blanc passivé ainsi que de ses caractéristiques seront présentées. Dans une troisième partie, nous nous concentrerons sur la passivation à base de chrome hexavalent, utilisé depuis de nombreuses années sur le fer-blanc. Une revue de la littérature permettra la présentation de sa composition et une description du contexte réglementaire associé à son bannissement sera discuté. Enfin, la dernière partie de ce chapitre mettra en avant les alternatives au chrome hexavalent pour la passivation du fer-blanc et présentera la nouvelle passivation sans chrome, choisie par l'industrie métallurgique.

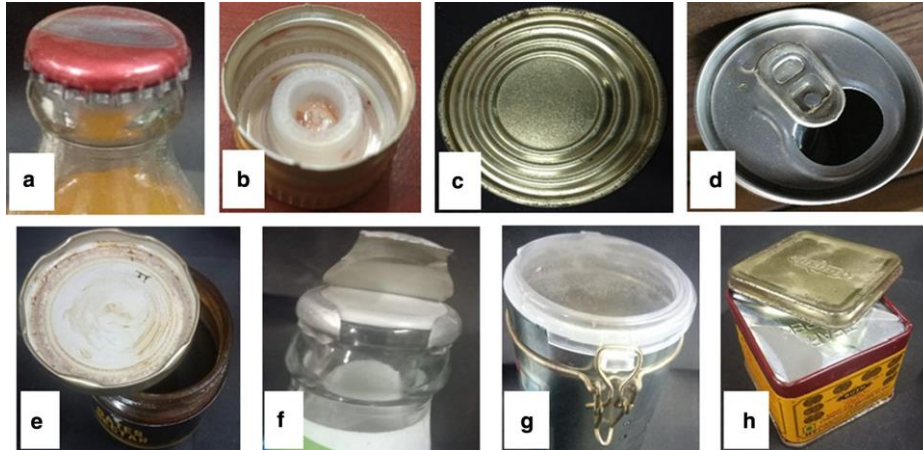
## 1.1 L'emballage métallique dans l'industrie alimentaire

### 1.1.1 Introduction

Dans la société contemporaine, l'emballage, majoritairement synthétique, est devenu omniprésent, notamment dans l'industrie alimentaire. Ce secteur représente approximativement 2% du PIB des nations développées, avec la moitié de sa production dédiée à l'alimentation<sup>1</sup>. Selon Hine (1995)<sup>2</sup>, un emballage idéal protège son contenu de la contamination et de la dégradation, facilite le transport et le stockage, et standardise la quantité de contenu.

Notre attention se portera sur les emballages métalliques, réputés pour leurs excellentes propriétés de barrière, utilisés sous diverses formes, en particulier comme couvercles de bouchons en verre<sup>3</sup>. La variété de couvercles différents est mise en lumière sur la Figure 1-1. Les principaux métaux utilisés dans ce contexte sont l'acier étamé ou chromé, et moins souvent

l'aluminium. Les aciers d'emballage les plus communs sont le fer-blanc (acier étamé) et l'acier électrochromé (ECCS, parfois appelé TFS pour "Tin Free Steel"). L'aluminium, principal matériaux des canettes de boisson, est utilisé sous forme d'alliages purifiés contenant de petites quantités, soigneusement contrôlées, de magnésium et de manganèse<sup>1</sup>.



*Figure 1-1 : Exemple de couvercles métalliques a) Bouchons couronnes b) fermeture métallique à filetage continu c) fond de boîte trois pièces d) couvercle de boîte boisson avec languette e) capsules twist-off f) capsule type Maxi-Peel g) fermeture à rabat h) couvercle à ouverture pression <sup>3</sup>*

Aujourd'hui, le fer-blanc est universellement adopté pour la fabrication de boîtes alimentaires deux-pièces (boîtes de sardine, thon...), trois-pièces (boîtes de légumes, plats préparés, nourriture pour animaux) et de couvercles en contact avec toutes sortes d'aliments. Ils se distinguent par sa robustesse, sa faible toxicité, son excellente propriété de barrière contre les gaz, l'humidité et la lumière, sa résistance aux variations de température, ainsi que son aptitude à être vernis et décoré<sup>1</sup>. Son potentiel de recyclabilité à 100% et à l'infini (en l'absence de corrosion) est également notable face au problème croissant de gestion des déchets.

### 1.1.2 Fer-blanc verni

La présente thèse se concentre spécifiquement sur le fer-blanc. Ce matériau est constitué d'une mince feuille d'acier doux (faible teneur en carbone (< 0,12 %)), avec une épaisseur variant de 0,15 à 0,5 mm, revêtu d'étain à des taux allant de 2,0 à 17 g/m<sup>2</sup> par face selon le niveau de protection souhaité contre la corrosion. Il permet de créer une gamme de produits, distingués par leur résistance à la traction et leur formabilité (capacité à prendre des formes variées), adaptés respectivement aux boîtes alimentaires soudées (exemple d'une boîte de conserve) et aux boîtes étirées (exemple d'une boîte de sardine). Les emballages en fer-blanc sont le plus souvent revêtus de vernis, améliorant ainsi leur résistance à la corrosion, et empêchant l'altération des propriétés organoleptiques des aliments en évitant le contact direct entre la nourriture et le métal. Différents types d'emballages en fer-blanc vernis sont montrés sur la Figure 1-2.



Figure 1-2: Différents emballage et couvercles en fer-blanc. Tous les emballages sont vernis <sup>4</sup>

Bien que le fer-blanc soit plus résistant à la corrosion que le fer non-étamé, l'utilisation d'un vernis de protection est le plus souvent indispensable. Les revêtements organiques sont généralement appliqués à la surface du fer-blanc avec une épaisseur variant de 1 à 10  $\mu\text{m}$ <sup>5</sup>

L'adhésion du revêtement est un facteur critique pour la protection du support métallique. Le revêtement polymère doit posséder les caractéristiques suivantes<sup>6</sup> :

- Résister à la pasteurisation ou stérilisation intervenant lors du processus de conservation des denrées alimentaires. Pendant ces opérations, une température et une pression élevées sont utilisées.
- Minimiser la dissolution de fer ou d'étain ainsi que la migration des espèces le composant dans la nourriture.
- Garantir une bonne adhésion au support métallique.
- Ne pas altérer les propriétés organoleptiques des aliments.

Bien qu'historiquement plusieurs technologies de vernissage ont été et sont employées, adaptées à l'agressivité des aliments, au type d'emballage et aux spécificités du métal utilisé<sup>7</sup> (voir Figure 1-3), le seul type de vernis exploré dans ce travail est à base de polyester, sans bisphénol A. La protection est assurée en deux couches. La première couche contient principalement des résines polyester, des résines phénoliques et du dioxyde de titane. La seconde couche contient en plus du PVC (polychlorure de vinyle). Les vernis sont à base solvant et sont cuits à la chaleur sèche.



Niveau (1)	Agressivité	Exemples de produits concernés	Spécifications retenues
1	Produits peu agressifs	Petits pois Pâtés Cassoulet	Fer-blanc ou fer chromé, vernis or époxyphénolique standard ou blanc époxyanhydride
2	Produits moyennement agressifs	Tomates pelées	Fer-blanc, vernis or époxyphénolique ou blanc époxyanhydride en une couche (éventuellement charge renforcée)
3	Produits agressifs	Fruits Produits au vinaigre	Fer-blanc, vernis or ou vernis blanc en deux couches

(1) Niveau déterminé en fonction de l'acidité.

Figure 1-3 : Spécification de protection pour les boîtes 3 pièces<sup>7</sup>

### 1.1.3 Point sur la corrosion des espèces soufrées

La protection que les vernis sur la partie intérieure d'un emballage métallique doivent offrir concerne la partie immergée de l'emballage mais aussi le volume libre d'air présent au-dessus de la surface de l'aliment, communément appelé « headspace ». La concentration de certaines espèces corrosives dans les phases liquides et vapeur de l'emballage peuvent être dramatiquement différente, selon la nature de l'espèce (sel dissous ou gaz dissous). Des agents corrosifs puissants, notamment le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) émis par les aliments ou leur conservateurs (sulfites), les résidus de pesticides employés en culture intensive<sup>1</sup>, et les acides volatiles utilisés pour la préservation alimentaire (notamment l'acide acétique) sont connus pour se concentrer dans ce volume d'air et percoler à travers les vernis de protection du métal<sup>8</sup>.

Le dioxyde de soufre est présent dans les aliments sous forme de sulfites ajoutés (faisant office d'antimicrobien et d'antioxydant) ou bien comme la résultante de la dégradation d'acides aminés comme la cystéine et la méthionine à la chaleur, notamment pendant la phase de stérilisation des aliments<sup>1</sup>. L'utilisation de dioxyde de soufre pour la préservation est réglementée et par exemple limitée par l'Union Européenne à 250 mg/kg (ppm) de SO<sub>2</sub> (potentiellement libéré) pour les tranches de citron en bocal<sup>9</sup>. L'impact sur la corrosion du SO<sub>2</sub> est significative dès 100 ppm<sup>1</sup>. Parmi les légumes les plus « sulfurants » se trouvent les fèves, les pois et les asperges. Certains herbicides ou fongicides sont à même de relarguer du SO<sub>2</sub>, ce qui peut expliquer les variations d'agressivité de certains légumes plutôt « inoffensifs » comme les haricots verts, selon leur provenance. On trouve aussi que les bisulfites ajoutés réagissent avec certains ingrédients alimentaires (aldéhydes, sucres et acides) et engendrent des formes de SO<sub>2</sub> « liés », ce qui peut expliquer l'effet modérateur du sucre sur la corrosion, par exemple dans les confitures d'agrumes.

Le dioxyde de soufre est un gaz soluble dans l'eau. On note qu'il ne faut que 100 ppb de SO<sub>2</sub> dissous dans de l'eau de mer (eg essentiellement de la saumure) pour en abaisser le pH de 7 à 6,5. La dissolution de SO<sub>2</sub> acidifie ainsi fortement le milieu<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> Déterminé de façon empirique par les fabricants de conserves.

Son coefficient de partage entre la phase liquide et la phase vapeur dépend fortement de la température. A 100°C, sa concentration en solution est à peu près 10 fois plus basse qu'à 25°C, le reste passant en phase vapeur. Ceci peut expliquer pourquoi les effets de sulfites sont beaucoup plus prononcés dans les bocaux fermés par des couvercles en verre, que dans des boites de conserves remplies à ras bord. Le coefficient de partage dépend aussi du pH<sup>8</sup>. Plus le pH est bas, comme pour des aliments acides comme les petits oignons ou les cornichons, plus la concentration de SO<sub>2</sub> dans la phase vapeur est élevée, à raison d'un facteur 10 par point de pH. Les aliments neutres comme le thon, ou les pois, s'exposent ainsi à des dommages causés par le SO<sub>2</sub> dans la phase liquide.

SO<sub>2</sub> est un agent réducteur fort et s'oxyde facilement. Les ions ferriques notamment, sont connus pour transformer SO<sub>2</sub> en ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, le contre ion de l'acide sulfurique. Les ions chlorure catalysent la même réaction en présence d'oxygène<sup>10</sup>.

Dans le cas des capsules pour bocaux en verre, la surface métallique étant plus réduite que dans d'autres emballages métalliques comme les boites de conserve (où un « espace libre » similaire peut également exister)<sup>1,11</sup>, le problème en est d'autant plus concentré, et l'efficacité totale de la couche d'étain du fer-blanc, censé jouer un rôle sacrificiel en protégeant le fer, s'en trouve d'autant mise à l'épreuve.

Ce travail tentera notamment d'approfondir les relations existantes entre la structure du fer-blanc passivé et la réponse corrosive du matériau aux éléments soufrés.

## 1.2 Le fer-blanc dans l'emballage métallique

Le fer-blanc est caractérisé par une structure stratifiée et des étapes de fabrication complexes que nous allons explorer en détail. De nos jours, le terme "ETP" est utilisé pour désigner le fer-blanc, abréviation de "Electrolytic TinPlate". Cette appellation fait référence à la méthode de dépôt d'étain effectuée électrolytiquement.

### 1.2.1 Fabrication du fer-blanc

Le processus de fabrication du fer-blanc dans l'industrie métallurgique se divise en deux grandes phases en fonction de la température des opérations : la "Phase Chaude" et la "Phase Froide"<sup>12</sup>.

- **Phase Chaude**

Cette phase comprend les étapes initiales de la production, présentées Figure 1-4 et sont plus détaillée en [ANNEXE 1]

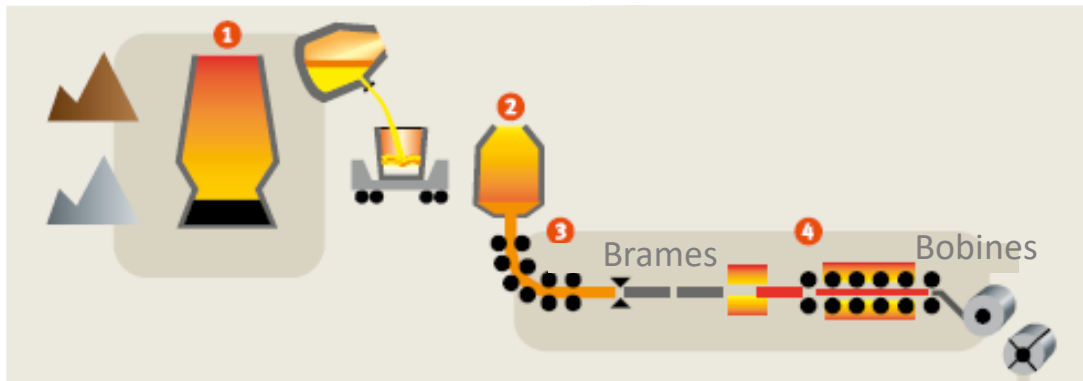


Figure 1-4 : Etapes de fabrication pendant la « Phase Chaude »<sup>12</sup>

- 1) **Fabrication de la fonte** : La fonte, un alliage principalement composé de fer avec une teneur en carbone supérieure à 2 %, est produite à partir d'environ 80 % de minerai de fer et 20 % de coke. Le coke, obtenu par la carbonisation du charbon à environ 1200 °C, est utilisé dans des hauts-fourneaux pour extraire le fer du minerai.
- 2) **Transformation de la fonte en acier** : La fonte est convertie en acier, un alliage à faible teneur en carbone (généralement inférieure à 1 %)<sup>13</sup>, en brûlant le carbone excédentaire par soufflage d'oxygène dans des convertisseurs.
- 3) **Coulage des brames** : L'acier liquide est coulé en continu pour former des brames, ou plaques d'acier solide, avec une épaisseur typique de 23,5 cm.
- 4) **Transformation des brames en bobines** : Les brames subissent un laminage à chaud (à des températures de 900 à 1200°C) pour produire des bobines de tôle d'acier, communément appelées "bobines chaudes", ou « tôle à chaud » avec une épaisseur de 1,5 à 3,5 mm<sup>14</sup>.

- **Phase Froide**

C'est durant cette phase que l'acier acquiert ses caractéristiques finales. Les étapes sont présentées Figure 1-5.

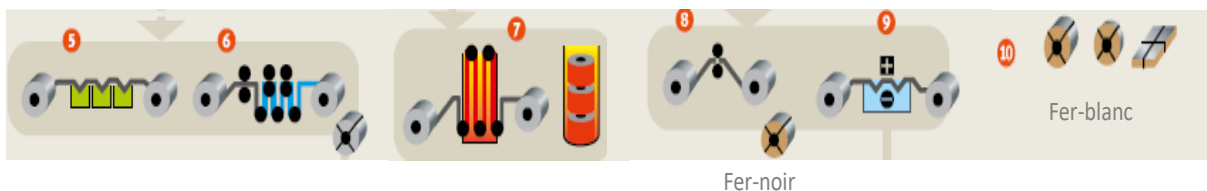


Figure 1-5: Etapes de fabrication pendant la « Phase Froide »<sup>12</sup>

- 5) **Décapage** : Élimination de la calamine (couche d'oxyde formée sur l'acier pendant le chauffage) de la surface de l'acier laminé à chaud.

- 6) **Réduction de l'épaisseur** : Un laminage à froid réduit l'épaisseur de l'acier à la dimension finale souhaitée.
- 7) **Recristallisation** : Un recuit, soit continu (gauche) soit par batch (droite), permet la recristallisation de l'acier, améliorant ainsi sa ductilité.
- 8) **« Skinpass », ecrouissage (temper)** : Cette étape ajuste les propriétés mécaniques, la rugosité de surface, et le calibre final de l'acier, désormais appelé "fer-noir". (Plus de détails sont donnés en [ANNEXE 2])
- 9) **Etamage** : L'acier subit un dépôt électrolytique d'étain, transformant la bobine en "fer-blanc".
- 10) **Traitement de surface et huilage** : Application d'une couche de passivation et d'huile pour terminer le processus.

Les étapes 9 et 10 sont a priori celles qui nous concernent le plus dans ce travail, mais nous verrons que l'étape 8 revêt une importance toute particulière.

### 1.2.2 Les étapes d'étamage électrolytique :

La transformation des bobines de fer-noir en fer-blanc implique plusieurs étapes cruciales pour assurer une qualité et une uniformité optimales du produit fini. Voici un aperçu détaillé des opérations principales<sup>14</sup> :

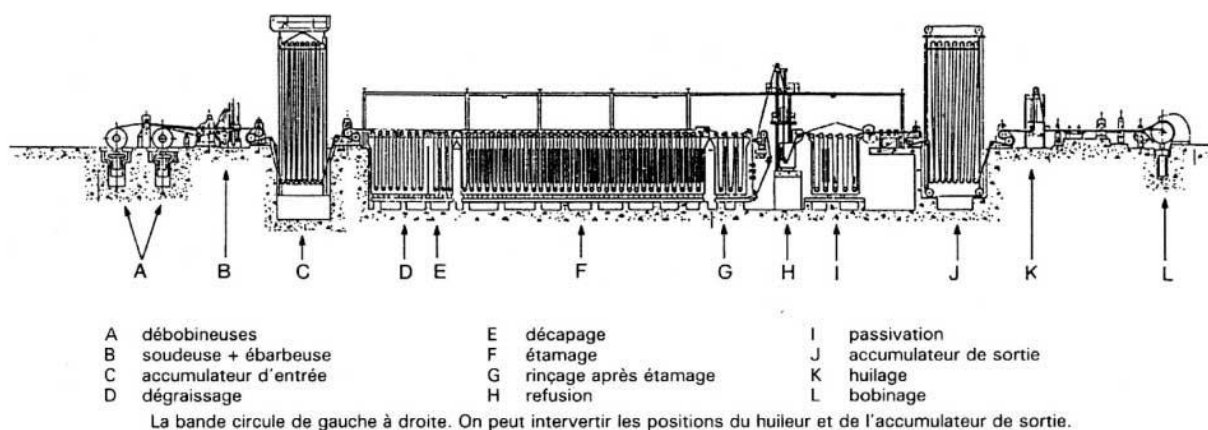
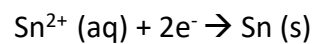


Figure 1-6 : Exemple d'une ligne d'étamage électrolytique à bacs verticaux<sup>14</sup>

9a) **Dégraissage** : Cette première étape vise à éliminer toute trace de souillures grasses, résultant d'un mélange d'huile de laminage et de poussières métalliques. La bande métallique est traitée par électrolyse dans une solution dégraissante, avec un courant de  $10 \text{ A/dm}^2$ , puis rincée à l'eau par aspersion et immersion dans un ou plusieurs bacs verticaux pour garantir une propreté parfaite de la surface<sup>14,15</sup>.

**9b) Décapage** : À la suite du dégraissage, le décapage prépare la surface du fer-noir en éliminant les oxydes superficiels et autres polluants minéraux, essentiel pour obtenir un étamage uniforme. Cette opération est effectuée à température ambiante par électrolyse dans une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), alternant les passes cathodiques et anodiques, et se termine par un rinçage soigneux.

**9c) Étamage électrolytique** : Le cœur du processus réside dans le dépôt électrolytique d'ions d'étain stanneux (Sn<sup>2+</sup>) sur la bande de fer-noir, rendue cathodique. La réaction chimique impliquée est :



Le procédé principal utilisé mondialement est le procédé Ferrostan, développé par la société américaine United States steel corporation (US Steel) en 1991<sup>16</sup>. Il consiste à immerger la bande d'acier dans des bains successifs contenant des ions Sn<sup>2+</sup>, des acides libres et des agents additifs. La bande d'acier agit comme cathode, tandis que des anodes d'étain métallique servent d'électrodes positives (anodes). Sous l'action de l'acide et de l'électrolyse, l'étain se dissout, passe dans l'électrolyte sous forme d'ions stanneux et se dépose sur la bande. (voir Figure 1-7). La composition spécifique du bain maintient la concentration stable de Sn<sup>2+</sup> en prévenant son oxydation en Sn<sup>4+</sup>, qui conduirait à des boues d'oxyde stannique non désirées<sup>14</sup>. Une étape de rinçage avec une solution diluée de l'électrolyte est ensuite effectuée.

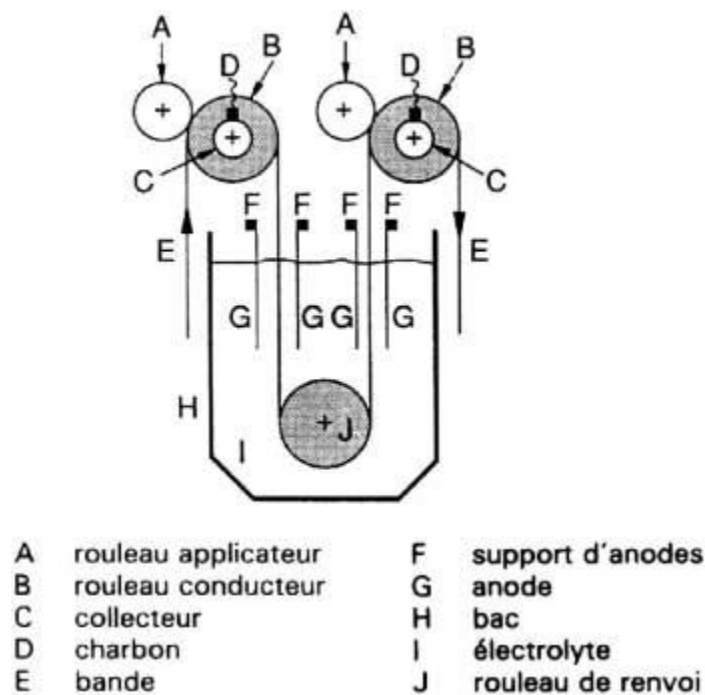


Figure 1-7 : Bac typique utilisé pour le dépôt électrolytique d'étain<sup>14</sup>. La bande de fer noire est montrée en E

Ces étapes, alliant précision chimique et contrôle technique, permettent la fabrication d'un fer-blanc de haute qualité, essentiel pour de nombreuses applications d'emballage, particulièrement dans l'industrie alimentaire.

Après l'étape d'étamage, le fer-blanc présente initialement une surface mate et terne. Pour améliorer l'aspect esthétique et la fonctionnalité du matériau, le processus se poursuit avec une étape de refonte, également connue sous le nom de brillantage. Cette étape a deux objectifs principaux : conférer à l'étain un aspect brillant et esthétiquement agréable, et favoriser la création d'un alliage entre l'étain et le fer de l'acier<sup>17</sup>. Pour cela, la bande de fer-étamée est chauffée ( $T > T_{\text{Fusion étain}} = 232 \text{ °C}$ ) en utilisant des méthodes de conduction et/ou d'induction. Cette opération résulte en la formation de l'alliage  $\text{FeSn}_2$ <sup>14,17</sup>. Après cela, la bande subit une trempe dans un bac d'eau, processus qui vise à interrompre l'oxydation de l'étain fondu tout en garantissant une granulométrie appropriée des cristaux d'étain<sup>14</sup>. L'agitation de l'eau dans le bac de trempe assure une uniformité de la taille des grains d'étain, essentielle pour obtenir une surface régulière.

La dernière étape du processus concerne le traitement de surface du fer-blanc pour assurer sa stabilité chimique. Généralement, cela implique un traitement cathodique dans des bains de dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), suivi d'un rinçage à l'eau déionisée et d'un séchage. Le film formé par ce traitement constitue la couche de passivation (couche nanométrique d'oxyde protectrice), essentielle pour la protection à long terme du matériau. Le fer-blanc passivé est ensuite lubrifié à l'aide d'une huile compatible avec le contact alimentaire pour prévenir les rayures et faciliter l'engagement ultérieur par les machines.

Enfin, un contrôle qualité rigoureux est effectué pour garantir les standards du produit fini. Ce contrôle inclut la vérification de l'absence de défauts d'aspect ainsi que la conformité des dimensions (largeur, épaisseur, longueur) et de l'épaisseur du revêtement d'étain. La bande est ensuite enroulée en bobine et découpée selon les spécifications requises par le client, assurant ainsi que le produit fini réponde aux attentes en termes de qualité et de fonctionnalité.

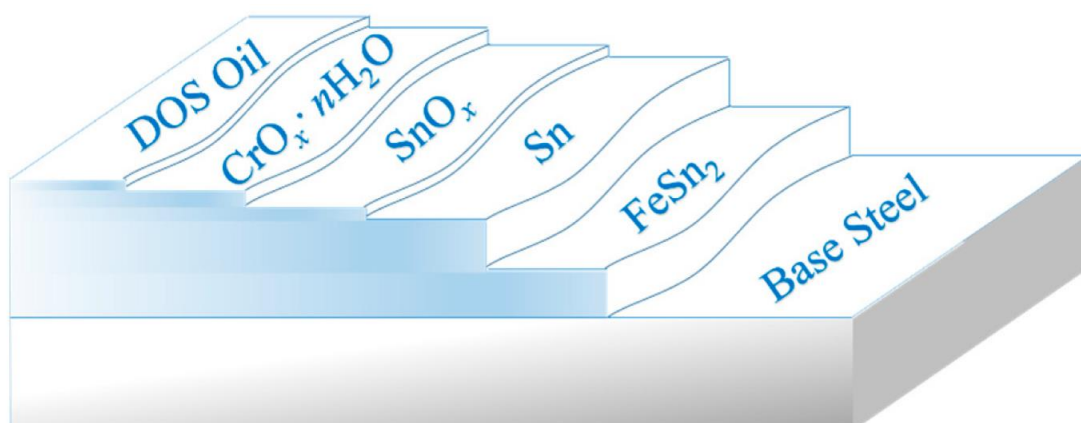


Figure 1-8 : Représentation schématique d'un fer-blanc mettant en avant la structure stratifiée composé d'un acier étamé refondu passivé et huilé. Schéma proposé par M. Wang et al.<sup>18</sup>.

## 1.2.3 Caractéristiques du fer-blanc

### 1.2.3.1 Générales

Pour bien appréhender les caractéristiques des *fers blancs* étudiés ici, il est utile de passer en revue les différentes composantes de la norme Européenne qui les régit.

La norme EN 10202:2021<sup>19</sup> et l'ISO 11949:2016<sup>20</sup> établissent des spécifications détaillées pour les aciers laminés à froid destiné à l'emballage, qu'ils soient revêtus d'étain (fer-blanc) ou de chrome (EECS) de manière électrolytique. Les paramètres de la version EN 10202 :2001 sont listés ci-dessous.

Par exemple, un *fer-blanc* codé :

*Tinplate sheet EN 10202-TS275-BA-ST-E2,8/2,8-HS-300-0,22\_800\_900* précise de nombreuses caractéristiques de support, utiles à ce travail :

- Type de produit : Feuille de fer-blanc laminée à froid.
- Norme : Conformité avec la norme EN 10202.
- Grade d'acier : S275.
- Traitement thermique : Recuit en batch (BA).
- Finition de surface : Meulée (ST).
- Revêtement d'étain : Un revêtement égal de 2,8 g/m<sup>2</sup> sur chaque côté.
- Capacité de soudage : Adapté pour le soudage à grande vitesse (HS).
- Passivation : Type 300.
- Dimensions : Épaisseur de 0,22 mm, largeur de laminage de 800 mm, et longueur coupée de 900 mm.

Le Tableau 1-1 résume ces paramètres principaux et donne quelques définitions.

*Tableau 1-1 : Les différentes caractéristiques du fer-blanc<sup>19</sup>*

Caractéristiques	Définition	Choix possibles à indiquer (non exhaustifs)
a) Une description du matériau	Bobine ou feuille de fer-blanc	tinplate coil or sheet or ECCS coil or sheet
b) le numéro de la Norme Européenne		EN 10202
c) Symbole pour les produits laminé		T
d) Classe de propriété mécanique		TS245, TS260, TS275, TS290, TS550, TH415, TH435, TH520, TH550, TH580, TH620
e) Type de recuit	Recuit en batch ( <b>BA</b> ) : processus dans lequel	<b>BA</b> (batch annealing)

	<p>la bande réduite à froid est chauffée sous forme de bobine serrée, dans une atmosphère contrôlée, selon un cycle de temps/température prédéterminé</p> <p>ou</p> <p>Recuit continu (<b>CA</b>) : processus dans lequel les bobines réduites à froid sont déroulées et chauffées sous forme de bande dans une atmosphère contrôlée, selon un cycle de temps/température prédéterminé</p>	<p>ou</p> <p><b>CA</b> (continuous annealing)</p>
f) Type de finition	<p>L'aspect de surface des produits laminés est déterminée par les caractéristiques de surface de la base en acier conjointement avec l'état du revêtement qui, dans le cas du fer-blanc, peut être soit refondu (flow-melted) soit non refondu (unflow-melted).</p>	<p><b>BR</b> : finition brillante</p> <p><b>ST</b> : finition pierre</p> <p><b>FS</b> : finition pierre fine</p> <p><b>SG</b> : finition argentée</p> <p><b>MM</b> : finition mate</p>
e) Masses d'étain revêtement et leurs combinaisons		<p>1, 1,40 , 2, 2,8, 5,6, et</p> <p><b>E</b> (pour equally vernis) ou <b>D</b> (pour differentially vernis)</p>
f) Tolérance du revêtement		<p>Application avec soudage à haute vitesse (HS) ou autre application (SP)</p>
e) Passivation	<p>Code 311, qui est le plus répandu et consiste en un traitement cathodique dans une solution de dichromate de sodium</p> <p>ou</p> <p>Code 300, qui est un simple traitement par immersion dans une solution de dichromate de sodium.</p>	<p>311</p> <p>ou</p> <p>300</p>
f) Dimensions en mm	<p>Pour les bobines : épaisseur x largeur de laminage</p> <p>ou</p> <p>Pour les feuilles : épaisseur x largeur de laminage x longueur coupée</p>	<p>e x l</p> <p>ou</p> <p>e x l x L</p>



### 1.2.3.2 Précision sur la passivation

Les chiffres indiquant la passivation dans le code de spécification du fer-blanc (ex : 311) renseignent sur le traitement de surface appliqué au matériau pour augmenter sa résistance à la corrosion et optimiser ses propriétés pour les applications d'emballage et sont détaillées<sup>17</sup> :

**1) Premier chiffre - Solution utilisée :** Ce chiffre indique le type de solution appliquée pour le traitement de passivation du fer-blanc.

- 1 : Acide chromique
- 2 : Phosphate de chrome
- 3 : Dichromate de sodium
- 4 : Carbonate de sodium

**2) Deuxième chiffre - Polarité de la bande de fer-blanc :** Ce chiffre spécifie la polarité appliquée pendant le traitement électrolytique de la passivation.

- 0 : Non électrolytique (aucune polarité appliquée)
- 1 : Cathodique
- 2 : Alternance cathodique et anodique

**3) Troisième chiffre – Charge coulombique utilisée :** Ce chiffre donne une indication du niveau d'énergie, mesuré en coulombs par décimètre carré (Cb/dm<sup>2</sup>), utilisé durant le traitement de passivation. La valeur peut varier de 0 à 4 Cb/dm<sup>2</sup>, influençant l'épaisseur et l'efficacité de la couche de passivation.

Quelques précisions supplémentaires sur les paramètres des traitements sont données dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Paramètres pour les passivations 300 et 311<sup>13</sup>

Nom usuel	Code passivation	Température solution (° C)	Courant (Cb/Dm <sup>2</sup> )	Epaisseur attendue (mg/m <sup>2</sup> )
Cathodic Dichromate : CDC	311	50 à 60	2	3,5 - 9
Dip Dichromate : DDC	300	50	0	1 - 3

Ces paramètres permettent d'ajuster précisément le traitement de passivation selon les exigences spécifiques de l'application d'emballage, garantissant ainsi la meilleure protection possible contre la corrosion pour le fer-blanc. Le choix de la solution de passivation, de la méthode électrolytique, et du niveau d'énergie appliqué sont déterminants pour les propriétés finales du produit, influençant sa durabilité, sa résistance à la corrosion, et sa sécurité pour le contact alimentaire.

Notons ici que pour la solution de passivation sans chrome dénommée « 555 » présentée plus loin, l'épaisseur d'une couche d'oxyde d'étain est également déterminée par la densité de charge coulombique appliquée pendant l'étape de génération de cette couche.

Une représentation schématique de fer-blanc étamé avec 2,8 g/m<sup>2</sup> sur chaque face et passivé selon une passivation 311 est proposé Figure 1-9.

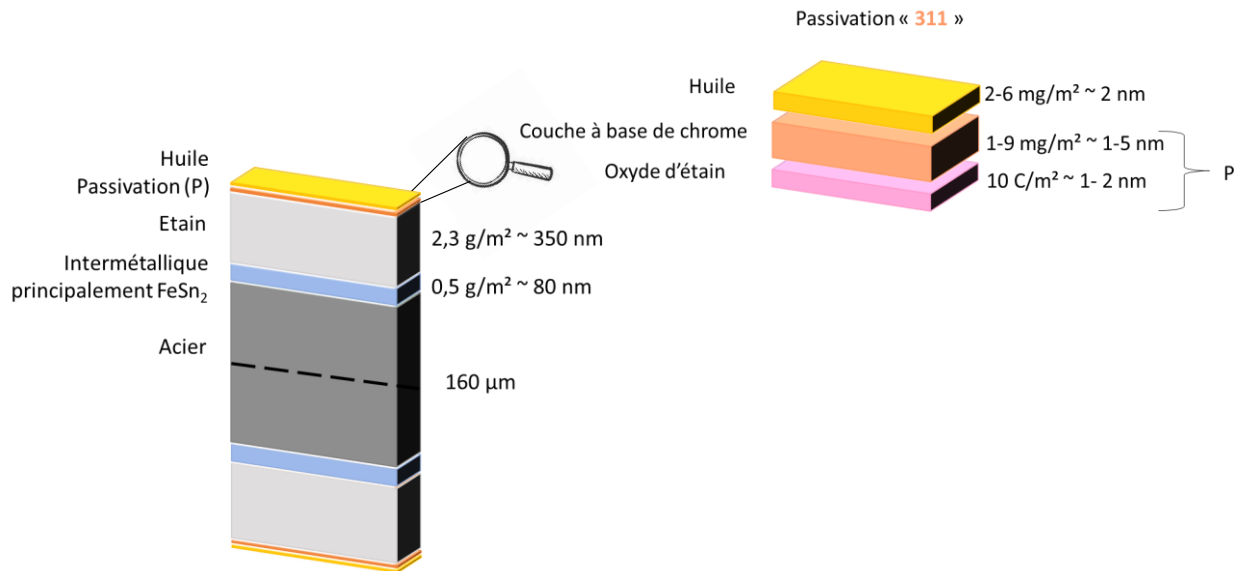


Figure 1-9 : **Représentation schématique** d'une coupe de fer-blanc E 2,8/2,8, de passivation 311 avec une épaisseur totale de la feuille de 0,16 mm. La passivation comprend la couche composée de chrome ainsi que la couche d'oxyde d'étain. Notons la structure similaire de part et d'autre de l'acier de base.

## 1.2.4 Rôle et propriétés des différentes couches

### 1.2.4.1 Couche d'étain « libre »

L'étain est choisi pour plusieurs raisons. Il facilite la soudure du fer-blanc à basse température, offre une apparence esthétique brillante après refonte, et prévient l'oxydation de l'acier. L'innocuité des ions d'étain est également un atout<sup>21,22</sup>. La capacité de modifier l'épaisseur du dépôt d'étain, grâce au contrôle du taux d'étamage (exprimé en g/m<sup>2</sup>), permet une conservation adaptable selon la nature du produit<sup>23</sup>.

Selon le grammage déposé et refondu, la surface du fer-blanc se compose d'une vaste étendue d'étain, entrecoupée de petites zones d'alliage étain-fer (FeSn<sub>2</sub>) et d'acier, associées dans la littérature à des pores et rayures dans le revêtement d'étain<sup>1</sup>. Le comportement de l'étain vis-à-vis de la corrosion diffère selon les conditions ; il est donc pertinent de distinguer la corrosion de la face externe de la corrosion de la face interne dans un emballage métallique.

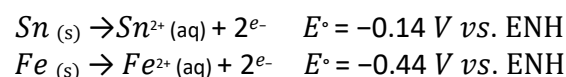
À l'extérieur, quand la surface est entièrement recouverte d'étain, ce dernier protège le fer de l'oxydation dans l'air et de l'humidité. Toutefois, si l'acier est exposé, par exemple par des rayures, cela peut entraîner l'apparition de rouille. Ce phénomène est généralement sans conséquence organoleptique car les vitesses de corrosion sont inférieures aux durées de

conservation, à condition que la corrosion ne s'accompagne pas d'une perforation (induisant un échange avec l'extérieur). La corrosion externe est principalement un problème esthétique<sup>24</sup>. Un exemple en est la corrosion filiforme, qui se produit dans des environnements chauds et humides comme des plateaux trop hermétiquement filmés. Cette corrosion débute au bord de découpe non-vernissée de la capsule et progresse à l'interface vernis-métal, produisant *in fine* la délamination du film vernis :



Figure 1-10 : Photo d'un bocal de poivron emballée par un film plastique trop hermétique où l'on peut apercevoir le délaminage du vernis

À l'intérieur d'une boîte de conserve ou d'un bocal, il est essentiel de considérer la corrosion des deux métaux, puisqu'ils sont en contact avec le contenu de l'emballage, souvent contenant un liquide formant un électrolyte. Cela crée une pile électrochimique entre les deux métaux dans l'électrolyte. Sous conditions normales (solution aqueuse aérée), les réactions sont comme suit :



Dans ces conditions, l'étain est plus noble (c'est-à-dire cathodique, donc réduit) par rapport au fer, concentrant toute l'oxydation (corrosion anodique) sur les petites zones d'acier, entraînant la dissolution du fer.

Cependant, à l'intérieur d'une boîte, dans la plupart des conditions de stockage (pH acide, absence d'air, etc.), l'étain devient anodique par rapport au fer et se dissout à sa place. L'étain agit comme *anode sacrificielle* (voir Figure 1-11). Initialement, le fer est l'anode mais, suite à une inversion de polarité, l'étain devient l'anode, protégeant l'acier. Cette inversion est due à certains constituants des aliments qui forment des complexes avec les ions d'étain, réduisant considérablement l'activité des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et rendant l'étain moins noble que le fer<sup>1,25</sup>.

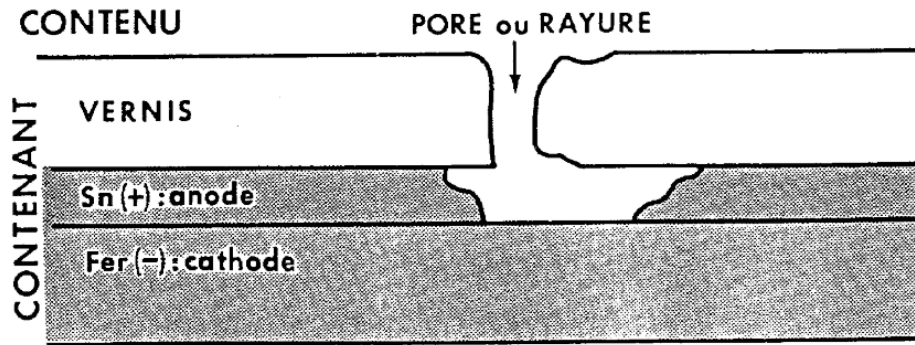


Figure 1-11 : Mise en évidence du rôle sacrificiel de l'étain<sup>24</sup>

Outre l'étain, des couches extrêmement fines au sein du fer-blanc passivé jouent un rôle crucial dans la résistance à la corrosion et les propriétés de surface. Le rôle de ces couches, principalement d'alliage et de passivation, est détaillé ci-dessous<sup>23</sup>.

#### 1.2.4.2 Couche d'étain « allié »

Un alliage  $FeSn_2$  constitue la majeure partie de la couche d'alliage formé après la refonte du fer-blanc, processus durant lequel l'étain diffuse dans le fer de la bande d'acier. Cette couche, souvent considérée comme inerte selon plusieurs études<sup>26,27,1,17</sup>, favorise une excellente adhésion du revêtement d'étain tout en offrant une protection contre la corrosion. Elle agirait comme une barrière efficace entre le contenu de l'emballage et l'acier sous-jacent. La performance de cette couche en tant que protection repose largement sur son intégrité, comme souligné par divers auteurs<sup>1,17,26,28</sup>. L'épaisseur de cette couche cristalline inerte varie généralement entre 0,15 et 2  $\mu m$ , dépendant à la fois de l'épaisseur du revêtement d'étain initial et du traitement thermique subi. La continuité de cette couche peut également être affectée par divers facteurs<sup>28</sup>. Cette intégrité peut être mise à mal par les nombreuses déformations subies par le métal pendant la fabrication d'éléments d'emballage.

#### 1.2.4.3 Traitement de surface : couche de passivation

La couche formée par traitement à la surface de l'acier étamé fondu est désignée comme la couche de passivation, faisant référence à la capacité de cette couche à rendre le métal passif, c'est-à-dire chimiquement inactif (non réactif) notamment en présence d'air.

Le rôle de cette passivation est<sup>14,15,29</sup> :

- De prévenir la croissance d'oxydes d'étain sur la surface : la présence excessive d'oxyde peut entraîner une décoloration du fer-blanc, donnant une teinte jaunâtre, et nuire gravement à l'adhésion entre le vernis et le fer-blanc. Ce phénomène est

particulièrement observé lors de stockages prolongés et pendant les processus d'étuvage, qui surviennent lors de l'application et de la cuisson des vernis ou encres. Il est par exemple plus prononcé sur la passivation 300 que sur la 311, en raison de la plus faible quantité de chrome et du caractère moins dense du dépôt.

- D'éviter la coloration due au soufre de l'étain : comme on l'a vu plus haut, ce type de coloration peut se produire lors du contact avec des produits sulfurés contenus dans les aliments.
- D'améliorer l'adhésion entre les vernis organiques et le support métallique : la couche de passivation optimise les liaisons entre le revêtement organique et la base métallique, favorisant ainsi la durabilité et l'efficacité du revêtement.
- De renforcer la résistance à la corrosion après l'application du vernis : en additionnant une barrière protectrice supplémentaire, la couche de passivation contribue à une meilleure protection du métal contre les processus corrosifs.

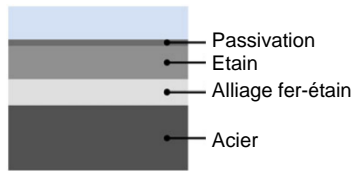
### 1.2.5 La structure non-idéalisée du fer-blanc

En 1991, Ramamurthy *et al.*<sup>28</sup> ont mis en lumière la structure complexe du fer-blanc, soulignant que la qualité de celui-ci et sa résistance à la corrosion sont partiellement dictées par les caractéristiques fines du support d'acier sous-jacent. Il a noté que l'épaisseur et l'uniformité du revêtement d'étain sont affectées par les processus de laminage précédant le dépôt d'étain. Ainsi, le profil du revêtement d'étain épouse étroitement les irrégularités du support d'acier, avec pour conséquence que, lors de la refonte, l'étain fondu tend à s'accumuler dans les creux tout en formant des couches plus fines sur les crêtes. La formation de la couche d'alliage fer-étain pendant la refonte reflète également cette topographie, menant à une distribution inégale de cette couche en fonction de la rugosité du support d'acier. Dans certains cas, cette hétérogénéité peut exposer l'alliage fer-étain jusque sur la surface externe du revêtement d'étain (visible Figure 1-12b).

En 2018, Cova Caiazza *et al.*<sup>30</sup> précisent : la vision simple de la structure du fer-blanc consistant en une couche d'étain d'épaisseur homogène, suivie d'une couche d'alliage  $\text{FeSn}_2$  et d'un support d'acier ne correspond pas à la réalité des matériaux disponibles commercialement et peut induire en erreur dans l'évaluation des propriétés de corrosion. Ils indiquent que les matériaux en fer-blanc sont caractérisés par des éléments tels que la porosité, les rayures et les variations locales d'épaisseur du film d'étain. De plus, l'idée d'une couche d'alliage intermédiaire  $\text{FeSn}_2$  devrait être remplacée par la considération d'une interface de diffusion large caractérisée par la coexistence de l'étain, du fer et de l'alliage fer-étain. Cette structure complexe influence de manière significative le comportement à la corrosion du fer-blanc, impactant directement son utilité comme matériau d'emballage alimentaire.

Un schéma comparant la vision idéalisée et un schéma plus réaliste est proposé par Cova Caiazzo *et al.*<sup>30</sup> :

### a) Structure théorique



### b) Structure réaliste

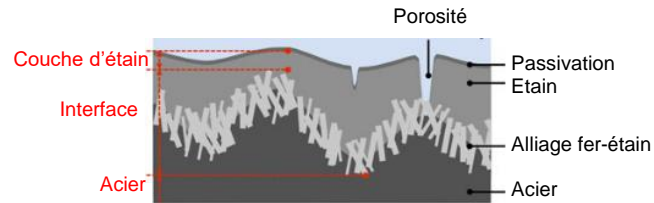


Figure 1-12 : a) Structure théorique d'un fer-blanc représenté dans la littérature. b) Vue réaliste de la structure d'un fer-blanc. Figure adaptée de Cova Caiazzo *et al.*<sup>30</sup>

Ce schéma implique toutefois une quantité totale d'étain suffisante pour napper l'intégralité de la surface et éviter les affleurements d'alliage, voire de fer nu. Dans la réalité industrielle de production, et selon les grammages d'étain déposés et la rugosité sur fer dictée par l'étape de finition, la réalité peut différer assez significativement encore de ce schéma.

Sur cette surface potentiellement assez hétérogène vient être déposée la couche de passivation. Examinons tout d'abord la passivation au chrome.

## 1.3 Passivation à base de Chrome VI et contexte réglementaire

Notre attention se portera exclusivement sur la passivation du fer-blanc 311, passivé comme son code l'indique *via* un traitement électrolytique dans une solution de dichromate de sodium (CDC).

### 1.3.1 Contexte historique sur l'utilisation de chrome hexavalent pour la passivation du fer-blanc

Dans sa revue de la littérature sur la compréhension actuelle de la couche de passivation sur le fer-blanc, Biermann<sup>31</sup> effectue un point historique sur l'utilisation du chrome. Il indique que la recherche de méthodes pour stabiliser la surface étamée remonte à l'époque de la production de fer-blanc par immersion à chaud. À cette période, bien que le film d'oxyde naturellement présent sur l'étain offre une protection initiale, il a tendance à s'épaissir rapidement, entraînant une décoloration de la surface étamée. Outre l'impact esthétique, l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde compromettrait également l'adhésion des vernis. Ces

problèmes et d'autres, comme la formation de tâches (« sulphur staining », sulfuration stanneuse en français) en présence de composés soufrés ont poussé vers des recherches approfondies sur les traitements de passivation adaptés au fer-blanc.

Mason, en 1931<sup>32</sup>, a breveté un processus dans lequel les surfaces métalliques étaient traitées avec du dichromate de sodium ou de l'acide chromique. Ce procédé est cependant resté relativement méconnu dans l'industrie du fer-blanc jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, période à laquelle la demande croissante de fer-blanc a stimulé la production de fer-blanc électrolytique sur des lignes continues à grande vitesse. Néanmoins, la stabilité de l'oxyde et les propriétés de vernissage du fer-blanc électrolytique non traité étaient considérées comme inférieures à celles du fer-blanc par immersion à chaud. Le traitement à l'acide chromique permettant de compenser ces faiblesses, il est devenu une solution privilégiée pour stabiliser la surface d'étain.

Par la suite, Neish et Donelson<sup>33</sup>, en 1960, ont revisité des brevets et études antérieures concernant la passivation du fer-blanc. Leurs recherches en laboratoire ont démontré que les traitements au dichromate de sodium étaient non seulement efficaces, mais également plus appropriés pour une application industrielle. Ils ont constaté que la protection contre l'oxydation était limitée si le film d'oxyde formé sur l'étain avant le traitement n'était pas retiré. La manière la plus simple de retirer ce film était par réduction cathodique dans une solution de dichromate de sodium, suivie d'une oxydation chimique ou électrochimique dans la solution de passivation. Ces travaux ont ensuite mené à l'introduction du traitement encore utilisé aujourd'hui de « cathodic (sodium) dichromate » (CDC) pour le traitement du fer-blanc.

### 1.3.2 Structure et composition de la couche de passivation 311

Comme déjà évoqué, les traitements cathodiques avec du dichromate de sodium (CDC) se sont imposés comme la norme pour la protection du le fer-blanc, et ce depuis plus de 60 ans<sup>34</sup>. Ces traitements aboutissent à la formation d'une couche complexe composée de chrome métallique, d'oxyde de chrome, et d'oxyde d'étain<sup>35</sup>. La nature et la quantité de ces éléments clés sont cruciaux pour définir les propriétés de la couche de passivation. Après le dépôt, un rinçage minutieux en plusieurs étapes est essentiel pour s'assurer que seuls le Cr(0) et le Cr(III) sont présents, éliminant ainsi le Cr(IV)<sup>1</sup>.

Wilcox<sup>36</sup> reprend le processus de formation du film pendant le traitement CDC, définit par Aubrun et Rocket<sup>37</sup>. Les différentes étapes sont les suivantes:

- Initialement, un film primaire d'oxyde de chrome se forme.
- Suit la réduction des oxydes d'étain qui contribue à renforcer ce film primaire.
- Puis, un film secondaire de chrome métallique se développe.
- Le film subit une altération par la réaction de l'évolution de l'hydrogène :  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- Finalement, l'évolution de l'hydrogène entraîne le dépôt de chrome métallique et d'oxyde de chrome.



En reprenant la littérature, Wilcox énumère les constituants du fer-blanc. Il indique que la présence de chrome métallique comme constituant intégral du film de passivation a été établie par plusieurs chercheurs<sup>38-43</sup>. D'autres études, utilisant la technique XPS<sup>44,45</sup>, ont également exploré cette composition, bien que Riviere<sup>45</sup> ait souligné que la concentration de  $\text{Cr}^{3+}$  dans le film variait en fonction de l'énergie du faisceau d'ions, notant une réduction rapide de l'oxyde de Cr(III) à une énergie de 5 keV. Par ailleurs, des analyses *via* microscopie électronique à transmission, spécifiquement par l'observation des motifs de diffraction<sup>38</sup>, ont révélé la présence d'oxydes tels que  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}$ , ainsi que la possibilité d'oxydes intermédiaires, et ont mis en évidence de large mono-cristaux de  $\beta\text{-Sn}$ , Cr, et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Wilcox<sup>36</sup> souligne que, l'impact du dépôt de chrome métallique dépasse l'intérêt purement académique, étant donné qu'il a été directement associé à une meilleure résistance de la surface d'étain à la coloration par les sulfures<sup>46</sup>. Azzeri *et al*<sup>40</sup> expliquent qu'il a été démontré que les propriétés finales du fer-blanc sont largement influencées par le ratio  $\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$  dans le film passif. Un ratio plus élevé est synonyme d'une meilleure résistance à la corrosion, notamment dans des environnements acides ou riches en soufre<sup>43,46,47</sup>. En revanche, il semble avoir un effet potentiellement inverse sur les propriétés de soudabilité du matériau<sup>48</sup>.

Selon Wilcox<sup>36</sup> l'analyse des films formés sur le fer-blanc suite au traitement cathodique avec du dichromate a fait l'objet d'une étude approfondie par Azzeri et Splendorini. Bien que l'évaluation la plus exhaustive de la technologie CDC, réalisée dans les années 1980, ne soit malheureusement plus accessible<sup>49</sup>, des recherches publiées deux ans après ont révélé la présence d'oxyde d'étain, de chrome métallique, et de chrome oxydé (III). Ils indiquent aussi la présence de forme hydratées comme  $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>40</sup>.

Biermann<sup>31</sup>, dans son analyse plus récente datant de 2005, confirme que la littérature penche pour un mélange d'oxyde d'étain, de chrome métallique et de chrome oxydé (hydraté). Il suggère une prédominance des hydroxydes de chrome en raison d'un pH de surface plus élevé, favorisé par la réduction de l'hydrogène par rapport à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Toutefois, au cours de son étude expérimentale, Biermann a exprimé des réserves quant à la présence réelle de chrome métallique, soulevant des questions sur la réduction des oxydes de chrome nécessaire à la formation de chrome métallique. Ces réserves sont principalement liées au fait que le chrome métallique n'a été observé qu'avec des processus d'érosion associés à l'analyse XPS. À l'inverse, ses propres analyses en XPS angulaires semblent indiquer l'absence de chrome métallique à la surface du fer-blanc passivé<sup>31</sup>.

### 1.3.3 Toxicité du chrome hexavalent et contexte réglementaire<sup>50</sup>

De multiples recherches portant sur le chrome hexavalent ont confirmé sa toxicité<sup>51,52</sup>. Le Cr(VI) est reconnu pour être cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction (catégorie 1B)<sup>53</sup>. L'effet cancérigène du Cr(VI), notamment sur les poumons humains, est bien documenté, bien que le mécanisme précis par lequel le Cr(VI) endommage l'ADN reste à élucider<sup>54,55</sup>. Des études ont également lié le Cr(VI) à une augmentation des cancers du nez et des sinus<sup>56</sup>. Depuis 1990, le Cr(VI) est classifié comme un cancérigène avéré pour l'homme par



le groupe 1 du CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer). Sur le plan environnemental, les déchets produits par les processus industriels impliquant le Cr(VI) représentent également un problème<sup>57</sup>.

En conséquence, l'utilisation du Cr(VI) fait l'objet d'une réglementation stricte. Aux États-Unis, une directive du ministère du travail intitulée « Occupational Exposure to Hexavalent Chromium » a été publiée en 2006 afin de réguler l'usage du Cr(VI)<sup>58</sup>. En Europe, le Cr(VI) est inclus dans la directive ROHS (Restriction of Hazardous Substances), aussi connue sous le nom de directive 2009/95/EC, qui vise à restreindre l'utilisation de six substances dangereuses<sup>59</sup>. Depuis 2010, les composés contenant du Cr(VI) (comme l'acide chromique, le dichromate de sodium, etc.) sont classés comme « substances extrêmement préoccupantes ». En 2013, ils ont été ajoutés à l'annexe XIV du règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation, and Restriction of Chemicals). L'intégration d'une substance à cette liste entraîne la fixation par l'Europe d'une date de fin d'utilisation libre ou « sunset date » à partir de laquelle une autorisation devient obligatoire pour son usage. Cette date a été établie au 21 septembre 2017<sup>60</sup>. Un schéma du processus REACH en vue d'une interdiction d'une substance est montrée Figure 1-13.

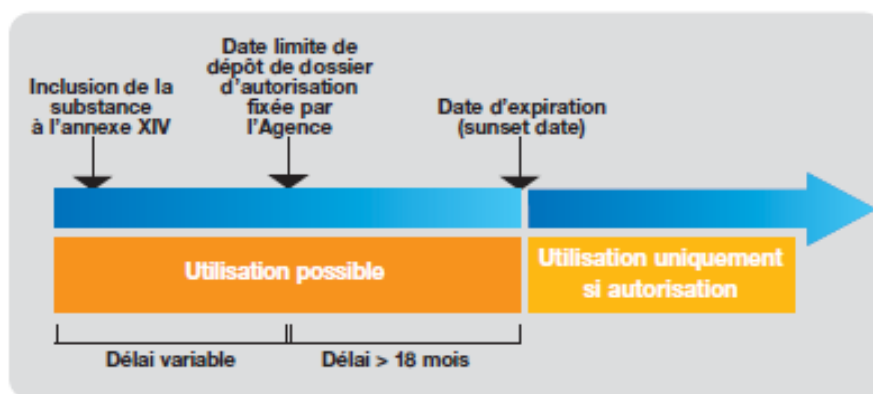


Figure 1-13 : Processus REACH<sup>61</sup>

Concernant l'usage du chrome hexavalent pour la passivation du fer-blanc, les métallurgistes ont soumis conjointement *via* l'APEAL (Association des producteurs européens d'acier pour l'emballage) une demande d'autorisation pour l'utilisation du dichromate de sodium. En 2021, puis en 2024, faute d'avoir trouvé une solution satisfaisante, notamment pour les produits au contact d'espèces soufrées, deux demandes successives ont de nouveau été effectuées et acceptées. Finalement, une dernière demande (la dernière possible selon le processus REACH) a été faite de façon individuelle par chaque métallurgiste et a été approuvée pour tous, autorisant l'utilisation jusqu'en 2028. Après cette date, l'utilisation de chrome hexavalent pour la passivation du fer-blanc (ainsi que pour les autres secteurs) devrait être définitivement bannie.

A l'heure de la rédaction de cette thèse, un communiqué de l'ECHA indique qu'une réflexion sur le retrait du chrome hexavalent comme substances soumises à autorisation est en cours. L'option envisagée serait d'inclure une restriction sur son utilisation à la place. La raison principale évoquée est la surcharge de travail imposée à l'ECHA par les dossiers relatifs au chrome hexavalent, au détriment de l'évaluation d'autres composés nocifs<sup>62,63</sup>. Si elle est

entérinée, les conséquences de cette décision ne seront pas forcément favorables aux industriels. En effet, toute utilisation qui ne serait pas dans le scope des usages permis par la Restriction serait interdite dès publication de celle-ci.

Par ailleurs, on peut noter que dans certains domaines, le remplacement de ces chromates a déjà été effectué comme par exemple l'industrie automobile européenne et l'industrie de l'ingénierie électrique<sup>53</sup>.

Nous détaillerons justement dans le point suivant les alternatives possibles à l'utilisation de chrome hexavalent.

## 1.4 L'alternative à la passivation à base de chrome hexavalent

### 1.4.1 Historique des possibles alternatives à la passivation à base de chrome hexavalent

La toxicité du chrome est reconnue depuis de nombreuses années, ce qui a mené à la recherche active de solutions de remplacement. Les supports d'aluminium et leurs alliages ont été parmi les premiers à faire l'objet d'essais de substitution dès les années 1970<sup>64</sup>. En 1998, une revue intitulée « Revue des alternatives aux chromates pour la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'aérospatiale » a été publiée. Elle énumère les solutions expérimentées comme l'utilisation de composés à base de molybdène, de cérium, de phosphates, ainsi que l'expérimentation de processus sol-gel exploitant des films d'oxydes tels que SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, et d'autres oxydes. Cette étude a marqué un pas important dans la quête d'alternatives aux chromates, soulignant l'intérêt croissant pour des solutions moins nocives tout en maintenant une protection efficace contre la corrosion pour les alliages d'aluminium dans des secteurs critiques tels que l'aérospatiale.

Pour le fer-blanc, la recherche d'alternatives a commencé un peu avant les années 1990. Bien que les études soient moins nombreuses que pour d'autres matériaux, des recherches ont tout de même été entreprises. En se basant sur des alternatives développées pour l'aluminium, différentes solutions ont été adaptées et testées sur le fer-blanc<sup>65</sup>. Parmi les options les plus explorées figurent celles basées sur le molybdène, le titane et le zirconium. Les passivations utilisant le molybdène ont été largement examinées dans la littérature<sup>36,66,67</sup> révélant une résistance à la corrosion acceptable mais une mauvaise adhésion avec les vernis époxyphénoliques largement utilisés et des problèmes de tachage dû au soufre<sup>68</sup>.

Yvantis *et al.*<sup>65</sup> essaient des alternatives chromées (sans chrome hexavalent) en complément de polymère. Des composés à base de zirconium (fluorozirconate), avec ou sans polymères, ont également été testés en faisant varier les paramètres de dépôt (temps, température,

concentration). Il a été conclu que la combinaison de copolymères acryliques et d'acide fluorozirconique constitue une alternative envisageable.

Dans les travaux d'Almeida *et al.*<sup>68</sup> des essais ont été réalisés avec du titane, du cérium, du zirconium et des oxalates. Les revêtements très fins obtenus ne couvraient pas intégralement la surface rugueuse de l'acier, mais les performances en matière de corrosion étaient meilleures pour les composés à base de cérium et de titane.

Dans cette étude, Catala *et al.*<sup>57</sup> utilisent des revêtements à base de titane ( $K_2TiF_6$  et  $NaNO_3$ ) suivant l'approche testée par De Cristofaro *et al.*<sup>69</sup>. Après avoir appliqué un vernis, les échantillons ont été soumis à des tests sous contrainte de corrosion. Les premiers résultats étaient prometteurs, mais des études plus approfondies sur des durées de corrosion plus longues et dans des conditions réelles étaient nécessaires pour confirmer leur efficacité.

#### 1.4.2 Etude de la littérature sur l'utilisation de traitements à base de zirconium et de titane

Sous la contrainte grandissante de l'Union Européenne, l'industrie a dû réagir pour trouver un substitut à la passivation à base de chrome hexavalent. Conjointement, les producteurs d'acier européens (ArcelorMittal, Thyssenkrupp, TataSteel et U.S. Steel) ont travaillé sur l'élaboration d'une alternative. Elle a été choisie 100 % exemptée de chrome et se nomme Chromium-Free Passivation Alternative (CFPA).

L'alternative choisie se tourne vers une solution basée sur des fluorures de titanes ( $H_2TiF_6$ ) et de zirconium ( $H_2ZrF_6$ ).

Dès la fin des années 1980, des recherches sur les solutions de conversion à base de titane et de zirconium ont été initiées, conduisant à la publication de plusieurs brevets<sup>70-72</sup>. Concernant les couches de conversion issues d'hexafluorures de titane et de zirconium, aboutissant *in fine* à des produits commerciaux<sup>73</sup>. Ces processus de conversion et de déposition sont rapides, ne contiennent pas ou peu de phosphates et de métaux lourds, et produisent des couches transparentes. Encore une fois, c'est l'aluminium qui est en priorité visé par ces alternatives. Plus tard, entre 2005 et 2015, l'intérêt sur les aciers galvanisés (recouverts de zinc) s'est intensifié puis encore un peu plus tard sur la protection des aciers en général<sup>73</sup>. La revue de la littérature réalisée par Milosev et Frankel décrit et commente de nombreuses compositions à l'état de recherche mais également de systèmes commerciaux plus matures. Nous allons nous baser sur ces données pour discuter du rôle des ingrédients dans les couches à base de zirconium et de titane.

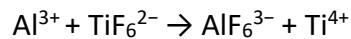
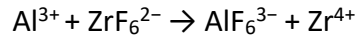
##### 1.4.2.1 Bilan sur les connaissances des traitements passivant à base de zirconium et de titane

Afin de comprendre leur mode de fonctionnement, une analyse des processus de dépôt a été proposée<sup>73</sup>. Faute de l'avoir pour du fer-blanc, le support étudié sera l'aluminium.

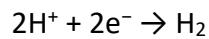
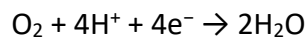
#### 1.4.2.1.1 Processus de dépôt sur l'Aluminium

Il est indiqué<sup>73</sup> que le support est plongé dans des bains contenant des fluorures à un pH bas, typiquement entre 2,8 et 4. La dissolution de l'oxyde natif sur la surface du support est la première étape, facilitée par l'action corrosive des ions des métaux hexafluorures.

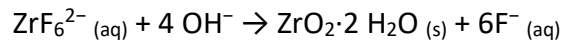
Les réactions suivantes illustrent ce processus :



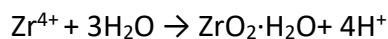
La réduction de l'oxygène et la production d'hydrogène se produisent sur les sites cathodiques :



Ces réactions cathodiques entraînent une augmentation locale du pH sur la surface, modifiant ainsi le pH interfacial. Ce changement de pH (2,5 à 8,5 par exemple dans le cas d'un support en aluminium (AA2024))<sup>74,75</sup>, favorise l'hydrolyse des fluorométalates, aboutissant à la formation de couches précipitées d'oxyde métallique hydraté. Le processus de dépôt des oxydes est donc régulé par le pH. Les réactions typiques de dépôt peuvent généralement se résumer ainsi<sup>74,75</sup> :



Et également :



Milosev et Frankel<sup>73</sup> précisent : Sur l'aluminium, les dépôts sont principalement composés d'oxydes hydratés, mais peuvent également inclure des suboxydes, des oxy-hydroxydes, et d'autres composés comme des fluorures. Le mécanisme de dépôt du revêtement de conversion varie selon le support, qui doit être activé, c'est-à-dire dissous, pour initier le processus de conversion. Les ions métalliques dissous peuvent alors précipiter et être intégrés dans le revêtement de conversion (passivation), soit au niveau de la zone interfaciale, soit sur l'ensemble du revêtement<sup>73</sup>. Comme le support de fer-blanc n'a pas été spécifiquement étudié dans ces recherches, des hypothèses sur son mode de dépôt et la nature des espèces chimiques peuvent être formulées.

#### 1.4.2.1.2 Rôle des additifs

La composition des revêtements de conversion (passivation) basés sur le zirconium et le titane varie grandement selon la composition du bain de conversion, incluant les additifs, ainsi que selon le type de support et sa chimie de surface. Ces revêtements renferment une combinaison d'oxydes de Zr et Ti, avec l'ajout de fluorures, phosphates, et divers composés organiques et inorganiques, en fonction des constituants du bain<sup>75-80</sup>. Le rôle de certains de ces additifs sont présentés dans les paragraphes suivant.

- **Additifs organiques**

Les additifs organiques tels que l'acide polyacrylique (PAA) et les polymères à base de pyrrolidine sont connus pour améliorer l'adhésion des revêtements au support sous-jacent, accroître l'homogénéité du revêtement et créer une base solide pour l'application de vernis organiques ultérieurement<sup>73</sup>.

- **Additifs inorganiques**

L'ajout de manganèse sous forme de phosphates<sup>81,82</sup> et de nitrates<sup>83</sup> dans les bains de conversion pour les revêtements à base de titane sur l'acier HDG (galvanisé à chaud) a été mis en lumière. Le manganèse améliore l'homogénéité, la morphologie et la résistance à la corrosion du revêtement à base de titane, notamment quand il est présent avec une composante organique<sup>81,82</sup>. L'addition de phosphate de manganèse limite l'acidité du bain (à un pH de 2,9 au lieu de 2,4 ici), favorisant la formation homogène de la couche de conversion (passivation), déstabilisée au préalable par un pH trop bas<sup>81</sup>. Sur un alliage d'aluminium (AA6014-T4) Andreatta *et al.* indiquent que l'ajout de phosphates améliore les propriétés barrières des couches de conversion (passivation) grâce à la formation de composés phosphatés sur le support<sup>84</sup>. D'autres additifs inorganiques comme le cuivre, le nickel, le molybdène, le vanadium, le cérium et le chrome peuvent être utilisés.

- **Couplage d'additifs organiques et inorganiques**

Dans l'analyse des revêtements à base de titane, appliqués sur de l'acier HDG, l'effet synergique des additifs organiques et inorganiques a été étudié<sup>81,82</sup>. Le principal composant organique employé était le poly-(4-vinylphénol), lié à des groupements d'ammonium quaternaire et la N-méthyl glucamine (encore appelée méglumine), tandis que le phosphate de manganèse,  $Mn_3(PO_4)_2$ , servait de composant inorganique<sup>81</sup>. La couche de polymère agissait comme un agent tensio-actif, résultant en la formation d'une couche adhésive organo-inorganique, initiée sur des zones riches en titane<sup>80</sup>. L'objectif de la phase organique était d'améliorer l'homogénéité de la couche de conversion<sup>82</sup>. Une bonne homogénéité, morphologie, et résistance à la corrosion du revêtement étaient atteintes uniquement en présence des composants organiques et inorganiques. L'ajout de  $Mn_3(PO_4)_2$  régulaient l'acidité du bain à pH 2,9, stabilisant ainsi la formation des couches. Les groupements d'ammonium quaternaire et la richesse en groupement hydroxyde de la N-méthyl glucamine étaient censés réagir avec les espèces métalliques à la surface de l'acier HDG pour former des complexes organo-inorganiques, améliorant ainsi l'adsorption du polymère sur le support<sup>81</sup>.

L'étude de ces additifs permet notamment de comprendre les ingrédients contenus dans la passivation CFPA.

### 1.4.3 Description pratique de la nouvelle passivation CFPA : Chromium-Free Passivation Alternative

#### 1.4.3.1 Composition de la passivation CFPA:

Lors d'échanges entre les métallurgistes et les fournisseurs de vernis comme Sherwin-Williams, les éléments fonctionnels principaux sont décrits comme étant sous la forme d'hexafluorures de titane et de zirconium. Il a été aussi indiqué la présence de phosphore (acide phosphorique et phosphate de manganèse) ainsi que de polymère. Ces composés ont été évoqués mais ne sont certainement pas les seuls. Etant donné que ce produit est un produit commercial, la composition précise est détenue par son fabricant, Henkel®. L'étude de la fiche de données sécurité [ANNEXE 3] nous donne des informations supplémentaires telles que la présence d'alcools (1-propoxypropane-2-ol et méthanol) et de méthanal (formaldéhyde) comme présenté dans le Tableau 1-3. Ces ingrédients sont inscrits sur la fiche de données sécurité comme suit. Cependant, comme précisé par l'article 31 du règlement REACH<sup>85</sup>, seules certaines substances, notamment celles considérées comme dangereuses selon le règlement (CE) n°1272/2008, doivent être indiquées. Cela signifie que d'autres éléments sont potentiellement présents dans cette passivation et que seule une analyse expérimentale pourrait nous permettre de les identifier.

Tableau 1-3 : Ingrédients de la Bondérite M-NT 1456 inscrit sur la fiche de sécurité

Ingrédients – nom UIPAC	Ingrédients - Nom usuels	Concentration estimée C (%)
<b>1-propoxypropane-2-ol</b>		5 < C < 10
<b>Poly(4-vinylphénol-N-méthylglucamine-formaldéhyde)</b>		5 < C < 10
<b>Hexafluorotitanate(2-) de dihydrogène</b>	Acide hexafluorotitanique (H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> )	1 < C < 5
<b>hexafluorozirconate(2-) de dihydrogène</b>	Acide hexafluorozirconique (H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	1 < C < 5
<b>bis(orthophosphate) de trimanganèse</b>	Phosphate de manganèse (Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	1 < C < 5
<b>Acide phosphorique</b>		1 < C < 5
<b>Méthanol</b>		0,1 < C < 1
<b>Méthanal</b>	Formaldéhyde	0,02 < C < 0,1

### 1.4.3.2 Application de la solution de passivation

Henkel définit ce traitement comme un « dry-in-place » soit « sans rinçage ». Cela signifie, qu'à la différence de la passivation CDC, le dépôt n'est pas fait dans de larges bains par réaction électrochimique et n'est pas non plus rincé. A notre connaissance, l'application de la solution sur la bande de métal est réalisée de deux façons différentes : soit par disques rotatifs pulvérisant, soit par un processus de dépôt à l'aide de rouleaux de transfert, de type Anilox (voir Figure 1-14). Ce dernier type de technologie se base sur l'utilisation d'un rouleau gravé de petite cellules d'un volume précis, transférant leur contenu sur un rouleau de transfert et permettant un dépôt uniforme.

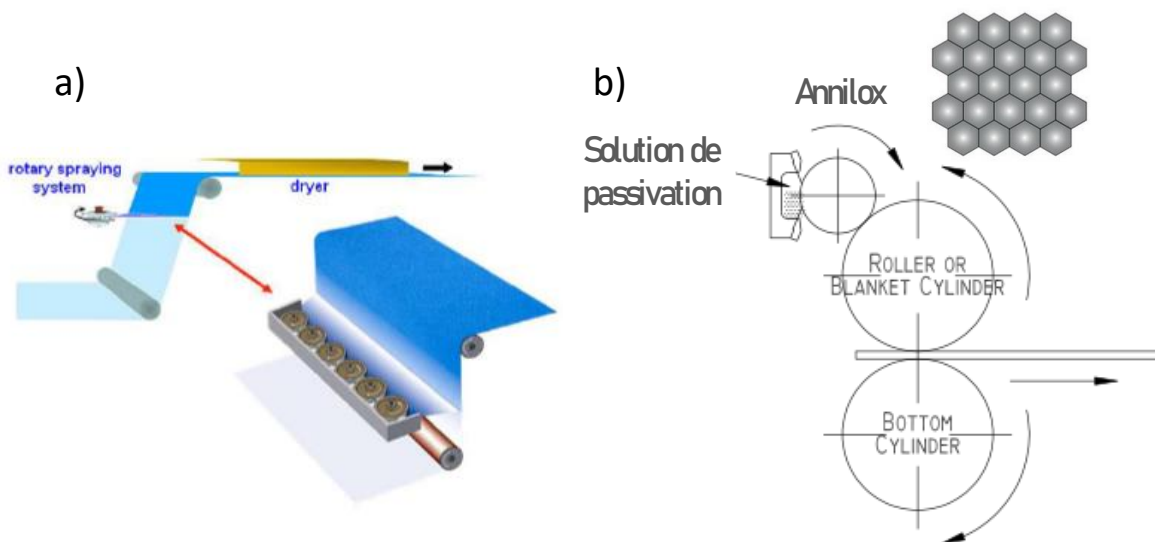


Figure 1-14 : a) Schéma de principe d'un système d'application rotatif pulvérisant la solution de passivation sur une bande de métal<sup>13</sup>. b) Exemple d'un processus d'application basé sur un système de « rouleau encreur » avec la spécificité d'un rouleau anilox dont des possibles cellules sont indiquées en gris. Chaque cellule de l'anilox est remplie d'un contenu précis ensuite transféré sur le rouleau pour être appliqué sur la bande de métal<sup>86</sup>.

Après l'application sur la bande de fer-blanc, l'ensemble est séché entre 70 et 80 °C (température sur le métal ou « pic metal temperature » (PMT)). L'épaisseur de la couche de passivation est vérifiée en mesurant la masse surfacique de titane par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX) ou X-ray fluorescence (XRF) en anglais<sup>2</sup>. Selon<sup>87</sup> et sauf accord contraire, la masse de titane doit être comprise entre 0,8 et 1,2 mg/m<sup>2</sup>. Le traitement thermique induit une conversion liquide vers solide résultant en un film mince solide, constituant la couche de passivation.

<sup>2</sup> Cette technique détecte les rayons X secondaires émis par les atomes et analyse leur énergie. Comme chaque élément a une énergie caractéristique, l'analyse qualitative est possible. Le traitement du signal par un analyseur permet l'obtention d'un spectre sur lequel on peut relever l'intensité de chaque pic, permettant l'analyse quantitative.

### 1.4.3.3 Résultats des premiers essais

Les premiers prototypes sortis d'usine ont été envoyés aux différents industriels du secteur des vernis aux alentours de 2017 pour faire des campagnes de test. Dans le secteur de l'emballage métallique pour l'alimentaire, des défauts de corrosion très importants sont identifiés, notamment pour des applications où la denrée alimentaire est stérilisée et/ou en présence d'espèces fortement corrosives telles que du soufre dans un milieu acide. Dû à ces observations, la solution envisagée a été de faire croître de façon contrôlée une couche d'oxyde d'étain afin de créer une épaisseur de protection supplémentaire face à la corrosion. Cette opération est effectuée par traitement anodique de l'étain (du fer-blanc) dans une solution de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Cependant, comme évoqué précédemment, une épaisseur d'oxyde d'étain excessive est reconnue comme responsable de problèmes d'adhésion entre le vernis et le métal. A force d'essais itératifs, un consensus sur l'épaisseur d'oxyde d'étain a été établi. L'épaisseur est déterminée par méthode électrochimique (coulométrie) avec une épaisseur devant être comprise entre 30 C/m<sup>2</sup> et 45 C/m<sup>2</sup>.

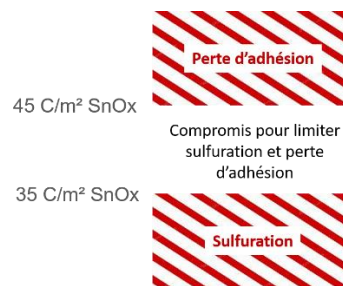


Figure 1-15 : Représentation schématique de l'épaisseur d'oxyde d'étain devant être utilisée pour les applications sensibles

Pour des applications qui ne présentent pas de risque, cette étape de croissance d'oxyde d'étain n'est pas effectuée. Les Figure 1-16 représentent la structure des deux couches de passivation : 505 et 555. La passivation 555 possède cette épaisseur plus importante d'oxyde d'étain.

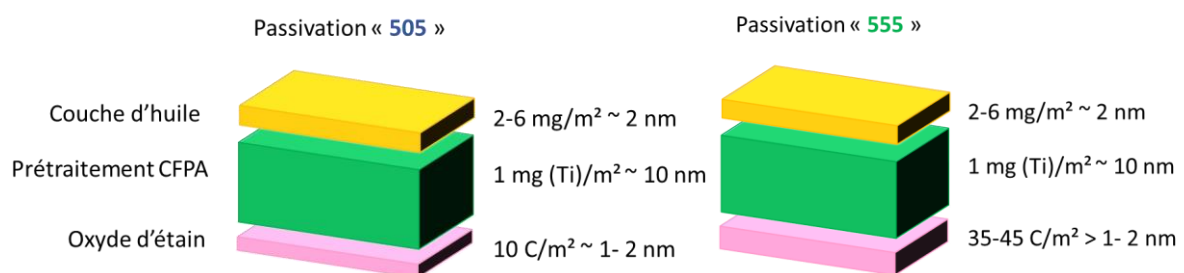


Figure 1-16 : Représentation schématique des deux passivations sans chrome. La passivation 555 comporte une couche d'oxyde d'étain plus importante que la passivation 505.

Le codage 505/555 (à trois chiffres) a été choisi par analogie avec les codages utilisés pour la passivation à base de chrome 300/311<sup>3</sup> :

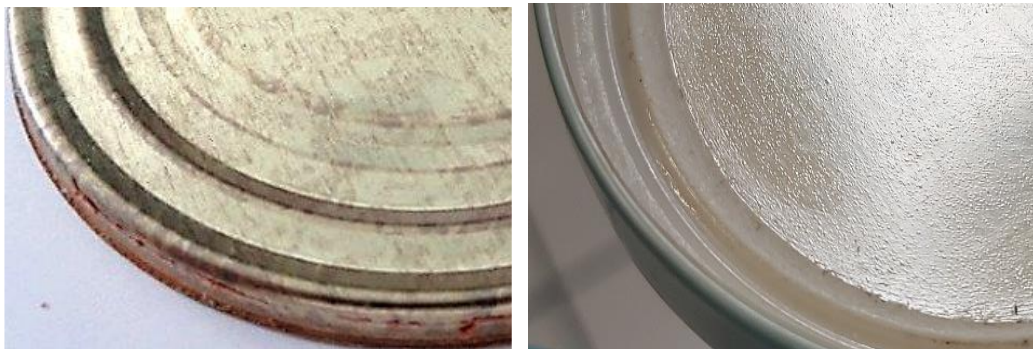
<sup>3</sup> Source interne



- Le **premier** chiffre « 5 » marque la différence avec la famille des passivations à base de chrome.
- Le **second** chiffre indique l'**absence (0)** ou la **présence (5)** de courant pour le traitement passivant (à l'instar des passivations 300/311)
- Le **dernier** chiffre marque une seconde fois la **différence** avec les passivations à base de chrome et évite ainsi toute confusion.

En 2020, lors du commencement de cette thèse, plusieurs lots de métal nouvellement passivé, provenant de différents fournisseurs, sont présents chez Sherwin-Williams. Les premières évaluations de ces métaux CFPA et en dépit de la croissance d'oxyde d'étain, avec les vernis actuels sont sans appel : la nouvelle passivation est bien moins résistante à la corrosion dans certains cas et possède une adhésion généralement moindre vis-à-vis des vernis. Ces constats corroborent en général ceux de la communauté des fournisseurs de vernis testant ce métal nouvellement passivé.

Ci-dessous à titre d'illustration sont montrées deux surfaces. A gauche, un couvercle de boîte 3-pièces soumis à environnement corrosif sulfurant standard montre des signes marqués de sulfuration (stanneuse ou ferreuse). A droite, une capsule pour bocaux, soumis à un environnement sulfité standard montre des petites cloques induites par corrosion. Dans des conditions corrosives similaires, les mêmes surfaces passivées à base de chrome, seraient totalement intactes.



*Figure 1-17 : Photo de capsules corrodées fabriquées à partir d'un métal passivé CFPA*

Certaines technologies de vernis utilisées de manière robuste jusqu'ici étant devenues insuffisamment protectrices, leur performance doit *a priori* être revisitée pour accommoder la réalité de cette nouvelle passivation. Cela nécessite une compréhension approfondie des nouveaux mécanismes d'adhésion (ou perte d'adhésion) du vernis sur la couche de passivation, ainsi que des nouveaux modes de corrosion (ou accélération de modes existants). L'objectif de cette thèse est donc de comprendre la microstructure de ce support CFPA, afin d'identifier l'origine des faiblesses d'adhésion et de corrosion observées, en comparaison avec la passivation actuelle au chrome. L'objectif final de cet effort de compréhension est de fournir à l'industrie des clés qui peuvent permettre une amélioration de l'adhésion de ces vernis, ou inspirer à Sherwin-Williams de meilleures solutions de gestion des agents sulfurants par les vernis.

## 1.5 Bibliographie

- (1) Robertson, G. L. *Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition (3rd Ed.)*; CRC Press, 2012. <https://doi.org/10.1201/b21347>.
- (2) Hine, T.; Little, B.; Company. *The Total Package: The Evolution and Secret Meanings of Boxes, Bottles, Cans, and Tubes*; Little, Brown, 1995.
- (3) Deshwal, G. K.; Panjagari, N. R. Review on Metal Packaging: Materials, Forms, Food Applications, Safety and Recyclability. *J. Food Sci. Technol.* 2020, 57 (7), 2377–2392. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04172-z>.
- (4) Kokare, S. *GCC & Africa Tinplate Metal Packaging Market Report 2017 to 2028*. <https://www.linkedin.com/pulse/sayali-kokare> (accessed 2024-04-06).
- (5) Oldring, P. K. T.; Nehring, U. *Packaging Materials: Metal Packaging for Foodstuffs*; ILSI Europe, 2007.
- (6) Geueke, B. Dossier – Can Coatings. *Food Packag. Forum* 2016, No. December, 1–10. <https://doi.org/10.5281/zenodo.200633>.
- (7) PELLETIER, Y. Revêtements Intérieurs Pour Emballages Métalliques. *Tech. l'Ingénieur Emballages* 2000, F1310 V1. <https://doi.org/10.51257/a-v1-f1310>.
- (8) Goldberg, R. N.; Parker, V. B. Thermodynamics of Solution of SO<sub>2</sub>(g) in Water and of Aqueous Sulfur Dioxide Solutions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (United States)* 1985, 90 (5), 341–358. <https://doi.org/10.6028/jres.090.024>.
- (9) *Réglement (CE) N°1333/2008 DU PARLEMENT EUROPEEN ET DU CONSEIL Sur Les Additifs Alimentaires*; 2008.
- (10) Hoppel, W.; Pasternack, L.; Caffrey, P.; Frick, G.; Fitzgerald, J.; Hegg, D.; Gao, S.; Ambrusko, J.; Albrechcinski, T. Sulfur Dioxide Uptake and Oxidation in Sea-Salt Aerosol. *J. Geophys. Res.* 2001, 106 (D21), 27575–27585. <https://doi.org/10.1029/2000JD900843>.
- (11) Chang, K.-H. Corrosion in Tinplate Cans Used for Food Storage, PhD. thesis, The Ohio State University, 2021.
- (12) ArcelorMittal. *Product Catalogue - Steel for Packaging*; 2013. [http://packaging.arcelormittal.com/repository2/Unassigned/ArcelorMittal Packaging - product catalogue.pdf](http://packaging.arcelormittal.com/repository2/Unassigned/ArcelorMittal%20Packaging%20-%20product%20catalogue.pdf).
- (13) *Présentation Manufacture of Packaging Steels. ArcelorMittal*.
- (14) Aubrun, P. Aciers Pour Emballage. *Tech. l'ingénieur Élaboration Recycl. des métaux* 1990, No. M7960 V1. <https://doi.org/https://doi.org/10.51257/a-v1-m7960>.
- (15) Deschamps, D. Régulation d'une Ligne d'étamage Électrolytique, Thèse de Doctorat, Lille 1, 1998.
- (16) U.S.Steel group. *Manual for the USS Electrolytic Tinning Process, Seventh Edition*; 1991.

- (17) ITRA Ltd. *Guide to Tinplate*; 2001. <https://www.tinplategroup.com/wp-content/uploads/2019/08/Guide-toTinplate.pdf>.
- (18) Wang, Mm.; Wang, Z.; Li, D.; Li, N. Study of Topography and Distribution State of the Nanoscale Passivation Film on a Rough Tinplate Surface. *Coatings* 2018, 8 (94), 1–18. <https://doi.org/10.3390/coatings8030094>.
- (19) *EN 10202:2001 Cold Reduced Tinmill Products - Electrolytic Tinplate and Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coated Steel*; 2001. <http://tinservice.ru/wp-content/uploads/documents/EN10202.PDF>.
- (20) *ISO 11949: 1995 (E) Cold-Reduced Electrolytic Tinplate*; 1995.
- (21) Darwish, S.; Khalil, M.; El-taher, S. A Review on the Electrochemistry of Tin. *Mater. Chem. Phys.* 1989, 21 (1), 1–47. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90100-4](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90100-4).
- (22) Šeruga, M.; Metikoš-Huković, M. Passivation of Tin in Citrate Buffer Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1992, 334 (1–2), 223–240. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80574-N](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80574-N).
- (23) Marsal, P. Le Fer Blanc : Propriétés Générales et Évolution de Ses Caractéristiques. *Matériaux Tech.* 1982, 70 (1–2), 5–8. <https://doi.org/10.1051/mattech/198270010005>.
- (24) Vignes, J.; Fousse, D.; André, G. Une Vie de Fer-Blanc Expériences Sur l'Élaboration , Les Propriétés. *Bulletin l'union des physiciens* 1994, 88 (763), 627–652.
- (25) Geary, S.; McMurray, H. N.; de Vooy, A. C. A.; Williams, G.; Lammers, K. Polarity Reversal of Iron and Tin in Aqueous Malic Acid. *ECS Trans.* 2015, 64 (28), 11–22. <https://doi.org/10.1149/06428.0011ecst>.
- (26) Morgan, E. *Tinplate and Modern Canmaking Technology - Pergamon Materials Engineering Practice Series*; Pergamon Press: University of Californy, 1985. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-07797-6>.
- (27) Covert, R.; Uhlig, H. Chemical and Electrochemical Properties of FeSn<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* 1957, 104 (9), 537–541. <https://doi.org/10.1149/1.2428648>.
- (28) Ramamurthy, S.; Walzak, T. L.; Lu, S. F.; Lipson, T. C.; McIntyre, N. S. Study of Tinplate Structure Using Imaging Secondary Ion Spectrometry. *Surf. Interface Anal.* 1991, 17 (12), 834–841. <https://doi.org/10.1002/sia.740171203>.
- (29) Catalá, R.; Cabañes, J. M.; Bastidas, J. M. An Impedance Study on the Corrosion Properties of Lacquered Tinplate Cans in Contact with Tuna and Mussels in Pickled Sauce. *Corros. Sci.* 1998, 40 (9), 1455–1467. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00050-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00050-X).
- (30) Cova Caiazzo, F.; Brambilla, L.; Montanari, A.; Mischler, S. Chemical and Morphological Characterization of Commercial Tinplate for Food Packaging. *Surf. Interface Anal.* 2018, 50 (4), 430–440. <https://doi.org/10.1002/sia.6386>.
- (31) Biermann, M. C. A Critical Assessment of the Current Understanding of Chromium Passivation Treatments on Tinplate, Magister Scientiae, Pretoria, 2005.
- (32) Mason, S. R. U.S Patents 1827204 and 1827247, 1931.

- (33) Neish, R. .; Donelson, J. . The Stabilizing of Tinfoil Surfaces. *Food Technol.* 1960, *14*, 37–42.
- (34) Salas, B. V.; Wiener, M. S.; Bastidas, J. M.; Salinas Martínez, J. R.; Badilla, G. L. Use of Steel in Food Packaging. In *Reference Module in Food Science*; 2016; pp 1–6. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.03204-2>.
- (35) Bastidas, J. M.; Cabañes, J. M.; Catalá, R. Evaluation of Prolonged Exposure of Lacquered Tinfoil Cans to a Citrate Buffer Solution Using Electrochemical Techniques. *Prog. Org. Coatings* 1997, *30* (1–2), 9–14. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00669-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00669-8).
- (36) Wilcox, G. D. Molybdate-Based Passivation Treatments for Tin, Tinfoil and Zinc, Loughborough University of Technology, 1986.
- (37) Aubrun, P.; Rocquet, P. The Mechanism of Metallic Chromium Electrodeposition in the Cathodic Dichromate Treatment of Tinfoil. *J. Electrochem. Soc.* 1975, *122* (7), 861–865. <https://doi.org/10.1149/1.2134362>.
- (38) Abu-Varon, A.; Smith, D. A. Some Transmission Electron Microscope Observations of the Structure and Composition of Passivation Films on Tinfoil. *Br. Corros. J.* 1979, *14* (3), 133–136. <https://doi.org/10.1179/000705979798275780>.
- (39) Azzerri, N.; Splendorini, L. Passivity of Metal and Semiconductors Composition, Structure and Properties of Passivation Layers on Tinfoil; Froment, M., Ed.; Elsevier Science Publishers B.V (Amsterdam), 1982; p 707.
- (40) Azzerri, N.; Splendorini, L.; Battistoni, C.; Paparazzo, E. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Analysis of Passivated Electrolytic Tin Plate Surfaces. 1982, *15* (3), 255–275. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90066-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90066-4).
- (41) Britton, S. C. Examination of the Layer Produced by Chromate ‘Passivation Treatments’ of Tinfoil. *Br. Corros. J.* 1975, *10* (2), 85–90. <https://doi.org/10.1179/000705975798320882>.
- (42) Britton, S. C. Electrochemical Assessment of Chromium in Passivation Films on Tinfoil. *Br. Corros. J.* 1965, *1* (3), 91–97. <https://doi.org/10.1179/000705965798328038>.
- (43) Rauch, S. E.; Steinbicker, R. N. A Study of Surface Chromium on Tinfoil. *J. Electrochem. Soc.* 1973, *120* (6), 735. <https://doi.org/10.1149/1.2403547>.
- (44) Servais, J. P.; Lempereur, J.; Renard, L.; Leroy, V. Examination by ESCA of the Constitution and Effects on Lacquer Adhesion of Passivation Films on Tinfoil. *Br. Corros. J.* 1979, *14* (3), 128–132. <https://doi.org/10.1179/000705979798275717>.
- (45) Rivière, J. . Effect of Ion Bombardment Conditions on the Chemical Profil through the Surface of Tinfoil. *Mater. Sci. Eng.* 1980, *42*, 49–54. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(80\)90009-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(80)90009-9).
- (46) Rocquet, P.; Aubrun, P. Sulphide Staining inside Tinfoil Cans and Its Prevention. *Br. Corros. J.* 1970, *5* (5), 193–197. <https://doi.org/10.1179/000705970798324379>.
- (47) Soepenbergh, E. N.; Vrijburg, H. G.; Spruit, A. G. No Title. In *1st Int. Conf. on Tinfoil, ITRI*; London, 1976; p 282.

- (48) Salm, D. Composition of Passivation Films on Tinfoil. *BHP Tech. Bull* 1972, 16, 2.
- (49) Azzerri, N.; Splendorini, L. No Title. *Imballaggio* 1980, No. 292, 65.
- (50) Ely, M. Conversion Chimique Des Surfaces d ' Alliages d ' Aluminium sans Chrome Hexavalent, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01591196>.
- (51) O'Brien, P.; Kortenkamp, A. The Chemistry Underlying Chromate Toxicity. *Transit. Met. Chem.* 1995, 20 (6), 636–642. <https://doi.org/10.1007/BF00136433>.
- (52) Kendig, M. W.; Buchheit, R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *Corrosion* 2003, 59 (5), 379–400. <https://doi.org/10.5006/1.3277570>.
- (53) Pokorny, P.; Szelag, P. Chromate Conversion Coating and Their Current Application. *Metalurgica* 2014, 55 (2), 253–256. <https://doi.org/https://hrcak.srce.hr/file/215827>.
- (54) Proctor, D. M.; Suh, M.; Campleman, S. L.; Thompson, C. M. Assessment of the Mode of Action for Hexavalent Chromium-Induced Lung Cancer Following Inhalation Exposures. *Toxicology* 2014, 325, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2014.08.009>.
- (55) Suzukil, Y.; Z, K. F. Reduction of Hexavalent Chromium by Ascorbic Acid and Glutathione with Special Reference to the Rat Lung. *Arch. Toxicol.* 1990, 64 (3), 315–319. <https://doi.org/10.1007/BF02010721>.
- (56) Département Prévention Cancer Environnement - Centre Léon Bérard. *Chrome VI et ses composés*. <https://www.cancer-environnement.fr/fiches/expositions-environnementales/chrome-6-et-ses-composes/> (accessed 2024-04-06).
- (57) Catalá, R.; Alonso, M.; Gavara, R.; Almeida, E.; Bastidas, J. M.; Puente, J. M.; De Cristaforo, N. Titanium-Passivated Tinfoil for Canning Foods. *Food Sci. Technol. Int.* 2005, 11 (3), 223–227. <https://doi.org/10.1177/1082013205054933>.
- (58) *Occupational Exposure to Hexavalent Chromium, US Dept. of Labor, OSHA Federal Register # 71:10099-10385, 28 Feb 2006.* <https://www.osha.gov/laws-regs/federalregister/2006-02-28-0>.
- (59) *Directive RoHS. Sodemann Ressorts.* <https://www.ressorts-sodemann.fr/information/rohs> (accessed 2024-04-06).
- (60) ECHA. *Sunset date for Chromium VI compounds approaches - what should downstream users do?* <https://echa.europa.eu/fr/-/sunset-date-for-chromium-vi-compounds-approaches-what-should-downstream-users-do> (accessed 2024-04-06).
- (61) Théry, D. *REACH - Autorisation du trioxyde de chrome et des autres composés du chrome VI – Point d'actualité.* [http://chrome-dur.fr/wp-content/uploads/2017/12/note\\_chrome\\_vi\\_pour\\_les\\_nuls.pdf](http://chrome-dur.fr/wp-content/uploads/2017/12/note_chrome_vi_pour_les_nuls.pdf).
- (62) FROU, P. Coup de Théâtre Pour Le Chrome Hexavalent Dans REACH. *Traitements & Matériaux*. 2024. <https://traitementsetmatériaux.fr/coup-de-theatre-pour-le-chrome-hexavalent-dans-reach>.
- (63) ECHA. *ECHA to prepare restriction proposal on chromium (VI) substances.*

<https://echa.europa.eu/fr/-/echa-to-prepare-restriction-proposal-on-chromium-vi-substances> (accessed 2024-04-06).

- (64) Twite, R. L.; Bierwagen, G. P. Review of Alternatives to Chromate for Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys. *Prog. Org. Coatings* 1998, 33 (2), 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(98\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(98)00015-0).
- (65) Yfantis, D.; Yfantis, A.; Tzalas, B.; Schmeisser, D. A New, Chrome-Free Passivation Method of Tinplate Used in the Canning Industry. *Corrosion* 2000, 56 (7), 700–708. <https://doi.org/10.5006/1.3280573>.
- (66) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R.; Warwick, M. E. The Development of Passivation Coatings by Cathodic Reduction in Sodium Molybdate Solutions. *Corros. Sci.* 1988, 28 (6), 577–587. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90025-X).
- (67) Wilcox, G. D.; Gabe, D. R.; Warwick, M. E. Molybdate Passivation Treatments for Tinplate. *Trans. IMF* 1988, 66 (1), 89–91. <https://doi.org/10.1080/00202967.1988.11870814>.
- (68) Almeida, E.; Costa, M. R.; De Cristofaro, N.; Mora, N.; Bastidas, J. M.; Puente, J. M. Environmentally Friendly Coatings for Tinplate Cans in Contact with Synthetic Food Media. *J. Coatings Technol. Res.* 2004, 1 (2), 103–109. <https://doi.org/10.1007/s11998-004-0004-4>.
- (69) De Cristofaro, N.; Puente, J. .; Bastidas, J. .; Catalá, R.; Almeida, E. *ESC Research, Environmentally Friendly Coated Tinplate for Food Cans. Final Report ECSC Project 7210-PR/193*; Brussels, Belgium, 2003.
- (70) Tomlinson, C. *Chromate free conversion coatings for metals*. <http://www.google.com/patents/US5759244>.
- (71) Dollman, D. Y.; Dolan, S. E.; Steinbrecher, L. E. *Composition and process for treating metal*. <http://www.google.com/patents/US5534082>.
- (72) Karmaschek, U.; Roland, A.; Vennschott, H.; Wennemann, E. *Chromium-free conversion coating treatment of aluminium*. <http://www.google.com/patents/US5584946>.
- (73) Milošev, I.; Frankel, G. S. Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165 (3), C127–C144. <https://doi.org/10.1149/2.0371803jes>.
- (74) Li, L.; Desouza, A. L.; Swain, G. M. In Situ PH Measurement during the Formation of Conversion Coatings on an Aluminum Alloy (AA2024). *Analyst* 2013, 138 (15), 4398–4402. <https://doi.org/10.1039/c3an00663h>.
- (75) Li, L.; Whitman, B. W.; Swain, G. M. Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3. *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162 (6), C279–C284. <https://doi.org/10.1149/2.0901506jes>.
- (76) Brady, M. P.; Leonard, D. N.; Meyer, H. M.; Thomson, J. K.; Unocic, K. A.; Elsentriecy, H. H.; Song, G. L.; Kitchen, K.; Davis, B. Advanced Characterization Study of Commercial Conversion and Electrocoating Structures on Magnesium Alloys AZ31B and ZE10A. *Surf. Coatings Technol.* 2016, 294, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.066>.

- (77) Laha, P.; Schram, T.; Terry, H. Use of Spectroscopic Ellipsometry to Study Zr/Ti Films on Al. *Surf. Interface Anal.* 2002, 34 (1), 677–680. <https://doi.org/10.1002/sia.1386>.
- (78) Lunder, O.; Lapique, F.; Johnsen, B.; Nisancioglu, K. Effect of Pre-Treatment on the Durability of Epoxy-Bonded AA6060 Aluminium Joints. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2004, 24 (2), 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2003.07.002>.
- (79) Lunder, O.; Simensen, C.; Yu, Y.; Nisancioglu, K. Formation and Characterisation of Ti-Zr Based Conversion Layers on AA6060 Aluminium. *Surf. Coatings Technol.* 2004, 184 (2–3), 278–290. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.003>.
- (80) Nordlien, J. H.; Walmsley, J. C.; Østerberg, H.; Nisancioglu, K. Formation of a Zirconium-Titanium Based Conversion Layer on AA 6060 Aluminium. *Surf. Coatings Technol.* 2002, 153 (1), 72–78. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01663-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01663-2).
- (81) Le Manchet, S.; Verchère, D.; Landoulsi, J. Effects of Organic and Inorganic Treatment Agents on the Formation of Conversion Layer on Hot-Dip Galvanized Steel: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *Thin Solid Films* 2012, 520 (6), 2009–2016. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.09.064>.
- (82) Le Manchet, S.; Landoulsi, J.; Richard, C.; Verchère, D. Study of a Chromium-Free Treatment on Hot-Dip Galvanized Steel: Electrochemical Behaviour and Performance in a Saline Medium. *Surf. Coatings Technol.* 2010, 205 (2), 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.009>.
- (83) Winiarski, J.; Masalski, J.; Szczygieł, B. Corrosion Resistance of Chromium-Free Conversion Coatings Deposited on Electrogalvanized Steel from Potassium Hexafluorotitanate(IV) Containing Bath. *Surf. Coatings Technol.* 2013, 236 (3), 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.056>.
- (84) Andreatta, F.; Lanzutti, A.; Paussa, L.; Fedrizzi, L. Addition of Phosphates or Copper Nitrate in a Fluotitanate Conversion Coating Containing a Silane Coupling Agent for Aluminium Alloy AA6014. *Prog. Org. Coatings* 2014, 77, 2107–2115. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.020>.
- (85) *Reglement REACH > Titre IV > Article 31. Service national d'assistance réglementaire REACH.* [https://reach-info.ineris.fr/consultation\\_section/28654/28702](https://reach-info.ineris.fr/consultation_section/28654/28702) (accessed 2024-04-06).
- (86) *What is anilox.* ART INTERNATIONAL. <https://www.aniloxinternational.com/what-is-anilox/> (accessed 2024-04-06).
- (87) *Declaration of Conformity of Chrome Free Passivation Alternative (CFPA) material with the new draft of the EuroNorm EN10202 (Cold reduced tinmill products — Electrolytic tinplate and electrolytic chromium/chromium oxide coated steel).* APEAL, 2020. [https://www.apeal.org/wp-content/uploads/2021/02/APEAL-declaration-on-EN-conformity\\_CFPA\\_vFinal-4.pdf](https://www.apeal.org/wp-content/uploads/2021/02/APEAL-declaration-on-EN-conformity_CFPA_vFinal-4.pdf) (accessed 2024-03-22).

# Chapitre 2: Caractérisation du fer-blanc

Ce chapitre vise à caractériser et à comparer le fer-blanc utilisé dans les deux méthodes de passivation examinées dans le cadre de cette thèse. Notre intention était de garantir la similitude du matériau de base avant d'entamer l'analyse des couches de passivation.

Dans une première partie, seront décrits les échantillons étudiés et les techniques d'analyses utilisées. Ensuite, la morphologie des échantillons sera abordée par l'utilisation de la microscopie optique tandis que profilométrie et microscopie à force atomique (AFM) nous donneront une description de la topographie. Enfin, l'étude structurale (atteinte en spectroscopie et imagerie Raman) et chimique (MEB-EDX) des échantillons concluront cette description.

## 2.1 Nature des échantillons

Deux types de fer-blanc, provenant du métallurgiste ArcelorMittal et reçus en 2020, constituent les systèmes étudiés dans cette thèse. Le Tableau 2-1 indique les principales caractéristiques de ces deux systèmes de fer-blanc passivés au chrome (311) et sans chrome (555).

*Tableau 2-1 : Principales caractéristiques des systèmes fers blancs étudiés*

Code passivation	Epaisseur (mm)	Taux d'étamage ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Caractéristique mécanique	Finition de surface	Rugosité moyenne Ra ( $\mu\text{m}$ )	Lubrification
311/555	0,16	E: 2,8/2,8	TH580	Meulé fin ou meulé	0,25-0,45 0,35-0,60	Sébacate de dioctyl

Le taux d'étamage noté  $E$  2,8/2,8, indique que le même taux d'étain est déposé de chaque côté ( $E$  pour « equal») de la bande d'acier. Ce taux est en moyenne de  $2,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  et peut descendre à  $2,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  localement<sup>1</sup>. L'épaisseur moyenne d'étain correspondante est d'environ 380 nm.

Le *TH 580* fait référence aux propriétés mécaniques du fer-blanc. La norme européenne NF EN 10202<sup>1</sup> indique que, pour cette valeur, le fer-blanc possède une limite d'élasticité entre



530 et 630 MPa. La valeur d'élasticité déterminera l'usage du produit finit, ici par exemple, la fabrication de capsules « twist-off » et de boîtes étirées.

La finition de surface correspond à l'aspect final du fer-blanc. Le *meulé fin* et le *meulé* (*fine stone* ou *light stone* et *stone en anglais*) se caractérisent par un aspect strié et brillant, résultant du choix des cylindres utilisés pour le laminage final et de la refonte de l'étain après étamage<sup>1-3</sup>. La rugosité moyenne de l'acier Ra, liée directement au choix des cylindres de laminage, sera comprise entre 0,25 µm et 0,60 µm.

Dans la suite de ce manuscrit, l'échantillon de fer-blanc passivé par traitement cathodique dans une solution de dichromate de sodium sera appelé fer-blanc 311. L'échantillon passivé sans chrome (Chrome Free Passivation Alternative) avec une croissance contrôlée de l'oxyde d'étain et dépôt d'une solution de *Bondérite M-NT 1456* sera quant à lui nommé fer-blanc 555.

## 2.2 Préparation des échantillons

Les feuilles de fer-blanc, fabriquées sous la forme de « rouleaux », sont coupées et conditionnées par le métallurgiste sur des palettes. Dans cette étude, les feuilles de métal sont reçues carrées et mesurent 1 m<sup>2</sup>. Dès leur arrivée à Sherwin-Williams, elles sont stockées avant d'être découpées en feuilles de plus petite taille (~ 20 cm x 30 cm). Les échantillons ont été coupés selon différents formats et conditionnés dans des pochettes plastiques en polypropylène pour faciliter leur transport vers les laboratoires d'analyse.

## 2.3 Techniques de caractérisations

### 2.3.1 Microscopie optique numérique

Les échantillons de fer-blanc ont été imagés grâce à un microscope optique (100x à 1000x) relié à une caméra numérique et à un logiciel de traitement d'images permettant une capture et une analyse des images en temps direct. Des logiciels de traitement d'image permettent, par exemple, une mise au point de l'image automatique ou une vision 3-dimensions (3D).

Nous avons utilisé un microscope numérique de la marque KEYENCE, modèle VHX-2000, équipé d'un objectif zoom Z100 R avec une gamme de grossissements allant de 100x à 1000x.

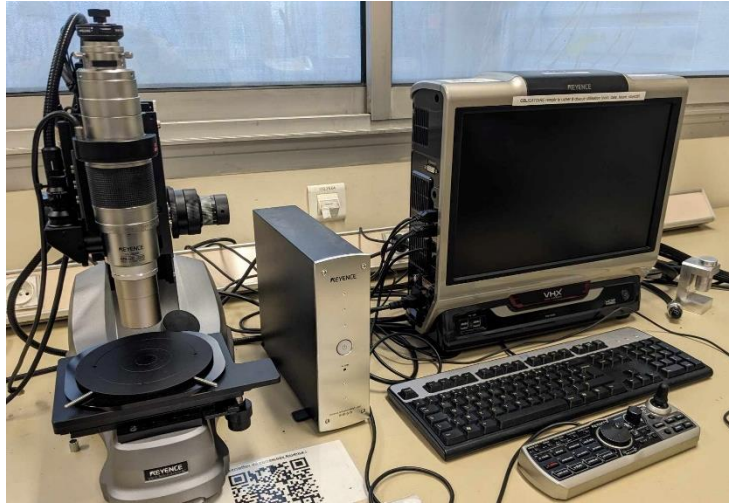


Figure 2-1 : Microscope numérique Keyence VHX-2000 équipé de l'optique grossissante Z100R (100x à 1000x) (à gauche), du moniteur d'affichage (à droite) et de la manette de navigation (en bas)

### 2.3.2 Profilométrie

La profilométrie à contact permet l'analyse du relief de la surface d'un solide. Il est par exemple possible de mesurer une différence de hauteur (marche) pour évaluer l'épaisseur d'un dépôt de couche mince (de quelques nm à quelques mm), de déterminer le rayon de courbure d'une surface ou bien d'évaluer la rugosité d'un échantillon (du nm au  $\mu\text{m}$ ). Etudier la rugosité d'un échantillon consiste à évaluer les aspérités et les creux d'une surface.

Le principe de la profilométrie (Figure 2-2a) est relativement simple. La pointe d'un stylet est en contact physique avec l'échantillon et se déplace sur celui-ci horizontalement (axe X sur le schéma Figure 2-2a). Un capteur piézoélectrique solidaire de la pointe mesure les variations de hauteur (axe Z) au fur et à mesure du déplacement. Lorsque la mesure est terminée, les données sont transférées au logiciel pour être affichées et visibles par l'utilisateur. Un exemple de ligne de profil est donné Figure 2-2b.

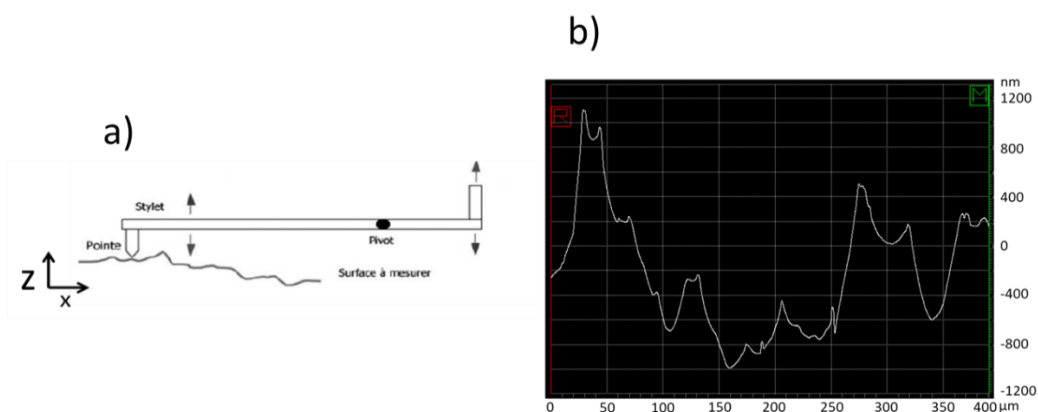


Figure 2-2 : a) Schéma de principe de la profilométrie à contact<sup>4</sup>, b) ligne de profil montrant les variations de hauteur (axe Z en nm sur la droite), obtenue sur une longueur de 400  $\mu\text{m}$

L'équipement utilisé pour évaluer la rugosité des échantillons est le profilomètre Dektak 8 ainsi que le logiciel associé Dektak 32 de la société VEECO. Deux caméras CDD (Charged Couple Device) avec 2 orientations différentes sont installées. En version standard, le stylet du profilomètre est équipé d'une pointe en diamant d'un rayon de 2,5  $\mu\text{m}$ , pouvant appliquer une force équivalente à ce qu'exercerait une masse allant de 2 mg à 15 mg. La plage de mesure horizontale s'étend de 50  $\mu\text{m}$  à 50 mm et l'échantillon doit mesurer au minimum 10x10  $\text{mm}^2$ .

### 2.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) a permis l'étude de la topographie du fer-blanc à l'échelle nanométrique. Pour cela, une pointe de taille nanométrique, supportée par un microlevier, cartographie la surface de l'échantillon en la balayant en (X,Y), comme schématisé dans la Figure 2-3. L'interaction entre l'échantillon et la pointe génère des forces attractives ou répulsives. En fonction du relief de l'échantillon, la pointe sera attirée ou repoussée, faisant fléchir le levier. Pour enregistrer ces interactions en fonction du déplacement (X,Y) de l'échantillon par rapport à la pointe, un faisceau laser est envoyé sur la surface du microlevier réfléchissante. Cette réflexion est alors dirigée sur une diode quatre cadrans : sans déflexion du levier les quatre cadrans sont éclairés de manière identique, équilibrée, si en revanche une déflexion du levier est produite par une interaction pointe-échantillon, un déséquilibre d'éclairage entre les parties de la photodiode apparaît, mesurant donc cette interaction. L'analyse de ces mesures permettent de remonter en premier lieu à la topographie de l'échantillon.

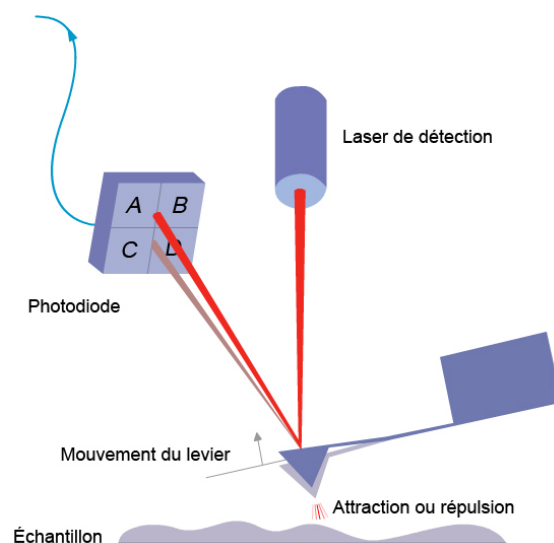


Figure 2-3 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope AFM<sup>5</sup>. Le faisceau laser dirigé vers le dos du levier, se réfléchit sur celui-ci et finit sa course sur les cadrans d'une photodiode. Lorsque la pointe bouge sur l'échantillon, des interactions répulsives ou attractives se créent, faisant varier la position de la pointe et donc *in fine*, la réflexion du faisceau laser sur le cadran de la photodiode.

Après plusieurs décennies de développement en AFM, les mesures peuvent se faire selon différents modes, dont le mode à contact intermittent, aussi appelé « tapping » en anglais. Avec ce mode, le bras du levier oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée pour toucher périodiquement la surface. La hauteur

entre la pointe et l'échantillon est ajustée afin d'avoir une amplitude constante et permet ainsi de suivre le relief de l'échantillon pendant le déplacement du microlevier. A partir de ce mode tapping, un mode « PeakForce tapping » (Bruker) a été développé. A la différence du « tapping » classique, ce mode ci fait osciller le bras du levier à une fréquence bien en dessous de sa fréquence de résonance. Ceci permet une variation en  $z$  à plus faible amplitude. Lors des contacts intermittents entre la pointe et l'échantillon, une courbe de force de l'ordre du piconewton est directement mesurée par la déflexion du bras-levier. Ces interactions très faibles permettent une excellente résolution spatiale et des contacts moins « violents » qu'en mode tapping simple, entre la pointe et l'échantillon.

Les analyses AFM dans ce travail ont été réalisées avec un microscope Multimode 8 Nanoscope V (Bruker) équipé du mode Scan Asyst et peakforce QNM mode<sup>6</sup>. Le mode d'imagerie « PeakForce ScanAsyst » se basant sur la technologie « PeakForce tapping », en ajoutant une optimisation automatique des paramètres importants pour la production d'une image (point de départ, vitesse de balayage, retour du pic de force, ...), a été utilisé. Les mesures ont été faites à l'air avec des pointes *ScanAsyst-air* triangulaires en nitrure de silicium avec un rayon de courbure de 2 nm. Le bras du levier triangulaire a une constante de force de  $0,4 \text{ N.m}^{-1}$  et une fréquence de résonance de 70 kHz.

#### 2.3.4 Spectroscopie et Imagerie Raman

La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique de caractérisation non destructrice qui analyse les vibrations des liaisons entre les atomes d'un composé et renseigne ainsi sur leur nature chimique. Un rayonnement monochromatique, de fréquence connue  $\nu_0$ , provenant généralement d'un laser, est envoyé sur la surface de l'échantillon. La majorité du rayonnement va être réfléchi, réfracté ou transmis et une petite partie sera diffusée par l'échantillon. Dans un processus de diffusion, le photon de fréquence  $\nu_0$  entre en interaction avec les nuages électroniques du composé *via* soit sa polarisabilité soit sa susceptibilité électrique. Cette interaction dévie le photon de sa trajectoire initiale. Dans la plupart des cas, cette interaction se fait sans changement de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé. On parle alors de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Dans d'autres cas (avec une bien plus faible probabilité), la diffusion se fait avec un changement de fréquence (diffusion inélastique), on parle alors de diffusion Raman, du nom du physicien qui a eu le prix Nobel (1930) pour la découverte et l'interprétation de ce processus physique. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ( $\nu_0 - \nu$ ), on parle de diffusion Stokes. Si elle est supérieure, on parle de diffusion anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu$ ). Les différents cas de diffusion de photons sont schématisés Figure 2-4. Dans ce travail, nous n'avons utilisé que la partie Stokes du spectre Raman pour nos analyses chimiques et structurales.

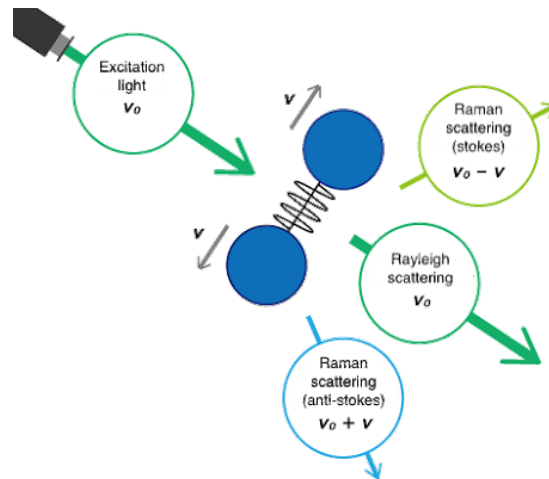


Figure 2-4 : Schéma de la diffusion élastique de Rayleigh et inélastique Stokes et anti-Stokes<sup>7</sup>

Conservation de l'énergie faisant, si lors de l'interaction photon-nuage électronique de la matière, le photon « change » d'énergie, c'est que la matière a gagné en énergie dans un processus Stokes. Cette énergie échangée au cours du processus correspond à un quantum d'énergie caractéristique du système éclairé. Avec une excitation dans le domaine visible ou proche UV, ce quantum correspond à un mode de vibration caractéristique du système étudié. Pour une molécule, il s'agira d'un mode de vibration de liaison intramoléculaire (étirement de liaison covalente, déformation d'angle entre liaisons, etc...) tandis que pour un système solide, il s'agira d'un mode de phonon de propagation d'une vibration dans le solide (pour un cristal, il s'agit des phonons de vecteurs d'onde de phonon quasi nuls situés au centre de la première zone de Brillouin). L'ensemble des raies observées constituant un spectre Raman est donc caractéristique du matériau. On parle parfois d'empreinte spectrale car le spectre est caractéristique des liaisons chimiques et des structures organisées entre atomes (cristallographiques pour nos cas).

Les spectromètres Raman sont souvent couplés à des microscopes optiques ( $\mu$ -Raman) afin d'analyser des objets ou des surfaces microscopiques. Dans certains cas, l'utilisation du mode confocal optique permet une sélection spatiale de la provenance des signaux Raman jusqu'au critère optique de Rayleigh, permettant une séparation spatiale meilleure que le micromètre entre objets (résolution latérale de l'ordre de 700nm et axiale de 1,5  $\mu$ m dans un diélectrique avec une longueur d'onde de 514 nm par exemple) situés dans le plan de focalisation. Ceci permet de plus de réduire les signaux optiques parasites et d'améliorer le contraste chimique de l'image. A partir du  $\mu$ -Raman, il est alors possible d'enregistrer des mesures « point par point » sur une zone spatiale préalablement déterminée, aboutissant à une véritable cartographie des groupements chimiques et/ou structuraux. Ceci permet de combiner l'information Raman spectroscopique avec l'information spatiale donnée par microscopie. On aboutit, à la fin, à une image dite « hyperspectrale » pour laquelle chaque pixel contient un spectre. Il est ensuite possible de sélectionner des régions sur les spectres et d'obtenir une cartographie des régions sélectionnées. C'est ce qu'on appelle l'imagerie Raman. C'est particulièrement utile pour renseigner sur la possible hétérogénéité de surface.

Dans ce travail, les deux fers blancs ont été caractérisés par imagerie Raman. Pour cela, nous avons utilisé le spectromètre Raman microconfocal InVia Reflex de Renishaw. Celui-ci est composé d'un spectromètre Raman avec différentes longueurs d'ondes ( $\lambda = 457, 488, 514, 633, 785 \text{ nm}$ ) et d'un microscope confocal Leika (X5, X10, X20, X50, X100) permettant d'atteindre une résolution latérale de l'ordre de 300 nm. La longueur d'onde d'excitation de 514,53 nm et une irradiance focalisée sur l'échantillon d'environ 10 mW sur  $4 \mu\text{m}^2$  ont été choisis pour ce travail.

### 2.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) – Analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique courante d'observation et d'analyse de la surface d'un échantillon. Elle permet la visualisation de détails micrométriques avec une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ). Couplée à une analyse EDX (spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X), elle permet aussi de déterminer la composition chimique élémentaire d'un échantillon.

L'analyse MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons primaires sur la surface à analyser. Ces électrons vont interagir avec la matière et émettre notamment, des électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que des rayons X (voir schéma Figure 2-5). Les électrons secondaires, de faible énergie, renseignent sur le contraste topographique, tandis que les électrons rétrodiffusés, d'énergie plus importante, renseignent sur le contraste chimique (numéro atomique (Z) moyen). Les rayons X, d'énergies caractéristiques pour chaque élément, renseignent sur la nature chimique des éléments de la surface.

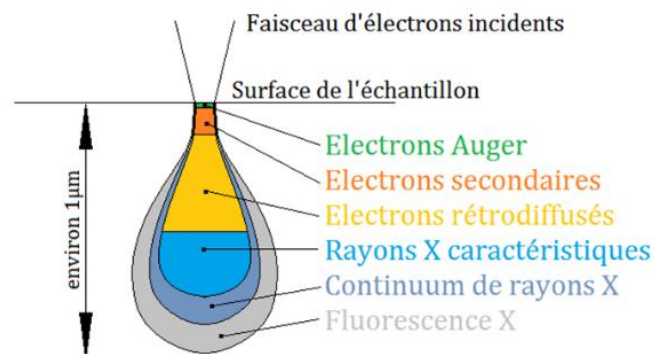


Figure 2-5 : Présentation schématique de la poire d'interaction des électrons avec la matière au MEB<sup>8</sup>. Les profondeurs de provenance des différents rayonnements caractéristiques sont également imagées.

Deux microscopes électroniques à balayage couplés avec une sonde EDX ont été utilisés pour imager la surface de nos échantillons. Un Zeiss Leo 1450VP avec une sonde EDX X-mas 80 d'Oxford Instrument (logiciel INCA) utilisant comme source d'électrons un filament de tungstène, ainsi qu'un Zeiss FEG Merlin à émission de champ (effet Schottky) équipé d'une sonde EDX X-mas 50 d'Oxford Instrument (logiciel INCA) ont été utilisés. Ce dernier a permis d'obtenir une meilleure résolution spatiale.



## 2.4 Etude de la topographie de surface

Les images optiques des deux fers blancs étudiés (voir Figure 2-6) montrent une surface hétérogène. On distingue une structure striée, que l'on retrouve souvent pour des finis « meulé fin », accompagnée d'une refonte d'une faible quantité d'étain. Cette structure anisotrope résulte du processus de fabrication des feuilles d'acier minces. L'épaisseur est réduite en laminant la bande d'acier entre des rouleaux de travail. Ici, pour une finition « meulé fin », la majorité des rouleaux utilisés ont à leur surface une structure sous forme de crêtes et de vallées. Lors de l'érouissage (laminage), la texture et la rugosité des rouleaux est imprimée sur l'acier, résultant en cette structure striée, où l'on voit apparaître les stries de laminage.

La Figure 2-6 montre des structures similaires pour les deux fers blancs, passivés 311 et 555.

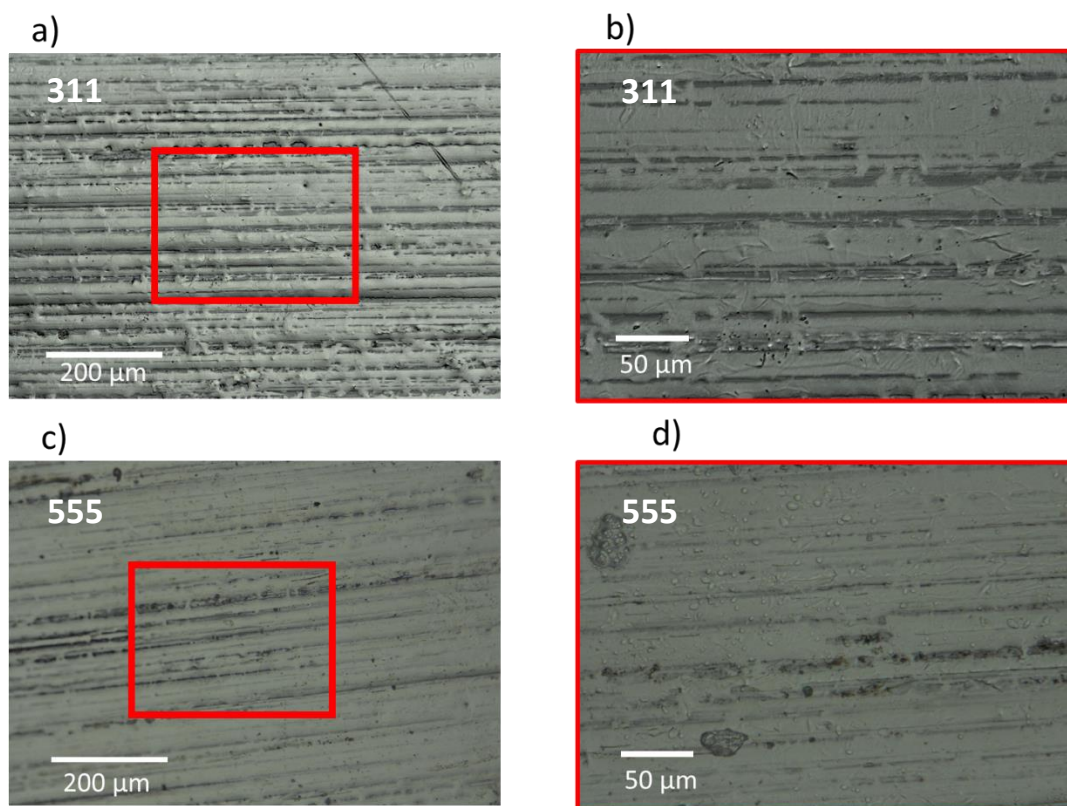


Figure 2-6 : Images optiques du fer-blanc a) 311 et c) 555. Les agrandissements des zones encadrées en rouge sont montrées dans les figures b) 311 et d) 555

Afin de confirmer si l'hétérogénéité spatiale observée optiquement est liée à une hétérogénéité topographique, nous avons étudié la rugosité des échantillons. A l'aide d'un profilomètre, 11 balayages successifs perpendiculairement aux lignes de laminages ont été effectués. Le stylet a appliqué une force équivalente de 3 mg sur chaque échantillon pendant 20 secondes. La résolution latérale de la mesure était de 118 et 65 nm pour l'échantillon 311 et 555 respectivement. Ceci indique qu'une crête ou une vallée de largeur inférieure à ces valeurs ne seront pas séparables.

L'exemple d'une ligne de profil en rugosité de chaque échantillon est présenté Figure 2-7. Le stylet du profilomètre s'est déplacé sur plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  (708  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon 311 et 391  $\mu\text{m}$  pour le 555) et a enregistré la variation de hauteur mesurée. Pour les deux échantillons, on note une large différence de hauteur entre les valeurs hautes de crête (1200 nm au maximum) et les valeurs plus basses de vallées (autour de -800 nm). A partir de ces courbes de mesures, est calculé un «  $R_t$  » ou « hauteur totale », représentant la différence de hauteur entre la plus haute crête et la vallée la plus basse. Un  $R_{t311} \sim 2,0 \mu\text{m}$  pour l'échantillon 311 et un  $R_{t555} \sim 1,9 \mu\text{m}$  pour l'échantillon 555 sont déduit.

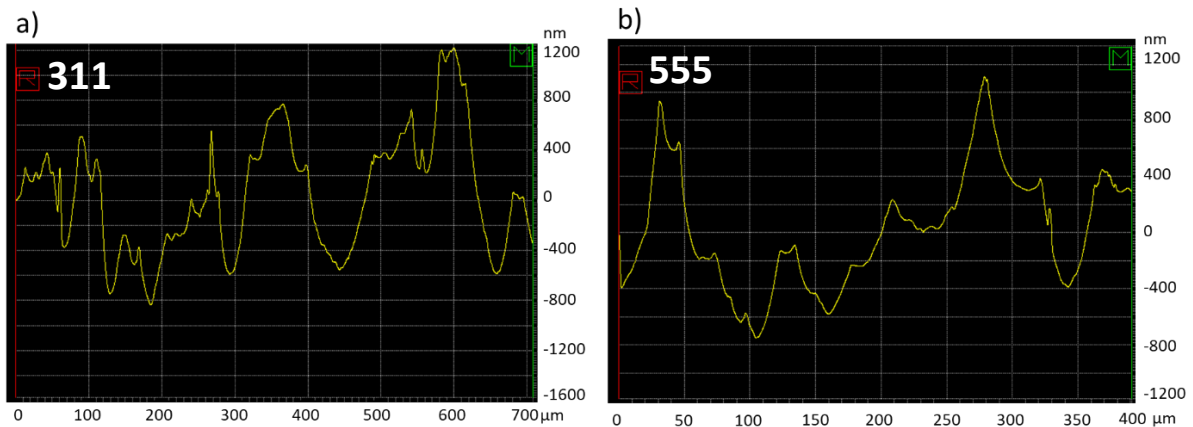


Figure 2-7 : Ligne de profil en rugosité de l'échantillon fer-blanc a) 311 et fer-blanc b) 555

La Figure 2-8 montre la représentation en (3D) de l'ensemble des 11 balayages collectés sur une largeur avoisinant les 30  $\mu\text{m}$ .

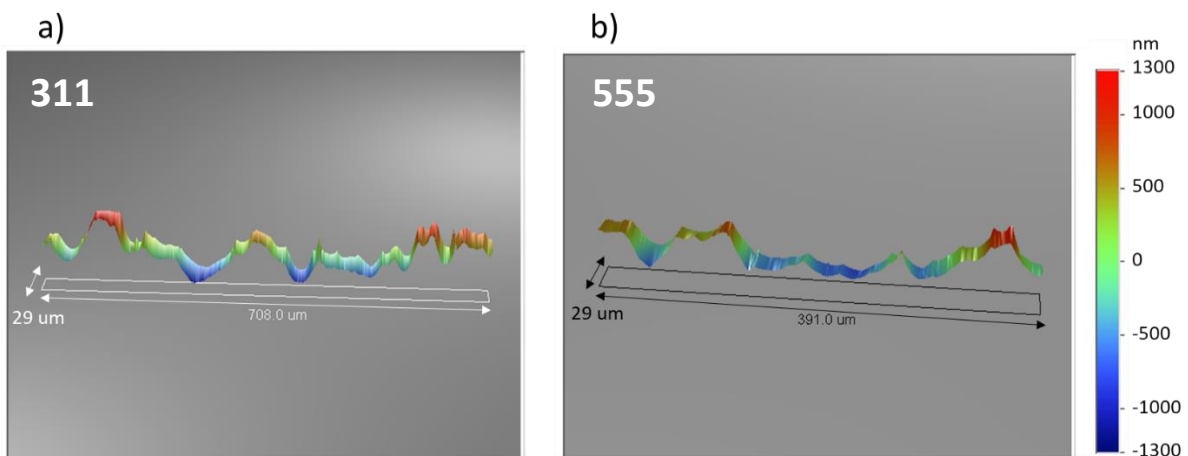


Figure 2-8 : Représentation 3D de la surface de fer-blanc a) 311 et b) 555

Cette vue 3D confirme, sur une largeur de 30  $\mu\text{m}$ , une hétérogénéité topographique, avec une structure en crêtes et vallées et des rugosités importantes. Ces mesures confirment nos attentes puisqu'une rugosité moyenne  $R_a$ , comprise entre 250 nm et 600 nm était annoncée (Tableau 2-1) pour ces deux échantillons.



Afin de corrélérer cette rugosité avec le contraste de rétrodiffusion obtenue sur les images optiques, nous avons mesuré les différences topographiques sur un point remarquable grâce à la microscopie à force atomique (AFM). Le but était de savoir si les lignes foncées sur l'image optique étaient caractéristiques d'une crête ou d'une vallée. La zone entourée en rouge sur la Figure 2-9a a été choisie car sa morphologie locale est légèrement différente du reste de la surface. La présence de la forme circulaire en position 1), à côté de la ligne 2) nous a permis de nous repérer sur l'échantillon. La Figure 2-9b représente la topographie de surface analysée par AFM. La taille de l'image est de  $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ . On retrouve la forme circulaire 1) ainsi que la ligne 2) à côté qui apparaissent au maximum de la hauteur analysée ( $\sim 740\ \text{nm}$ ). La Figure 2-10 est une vue 3D de la topographie de la surface. Grâce à ces mesures, on peut conclure que les zones apparaissant sombres sur les images optiques sont des crêtes qui diffusent la lumière dans toutes les directions de l'espace et donc faiblement vers la caméra de détection optique. Les zones claires quant à elles correspondent aux vallées sur lesquelles la lumière est plus fortement rétrodiffusée vers la caméra. De plus, on peut noter grâce à l'image optique (Figure 2-9a) que la largeur des bandes à contraste clair semble en moyenne plus importante que celles des bandes à contraste foncé. Ainsi, les zones de vallées semblent plus larges que celles de crêtes. Grâce à ces informations, nous avons pu identifier à l'aide des images optiques, si la nature des zones analysées par les autres méthodes d'investigation était une crête ou une vallée.

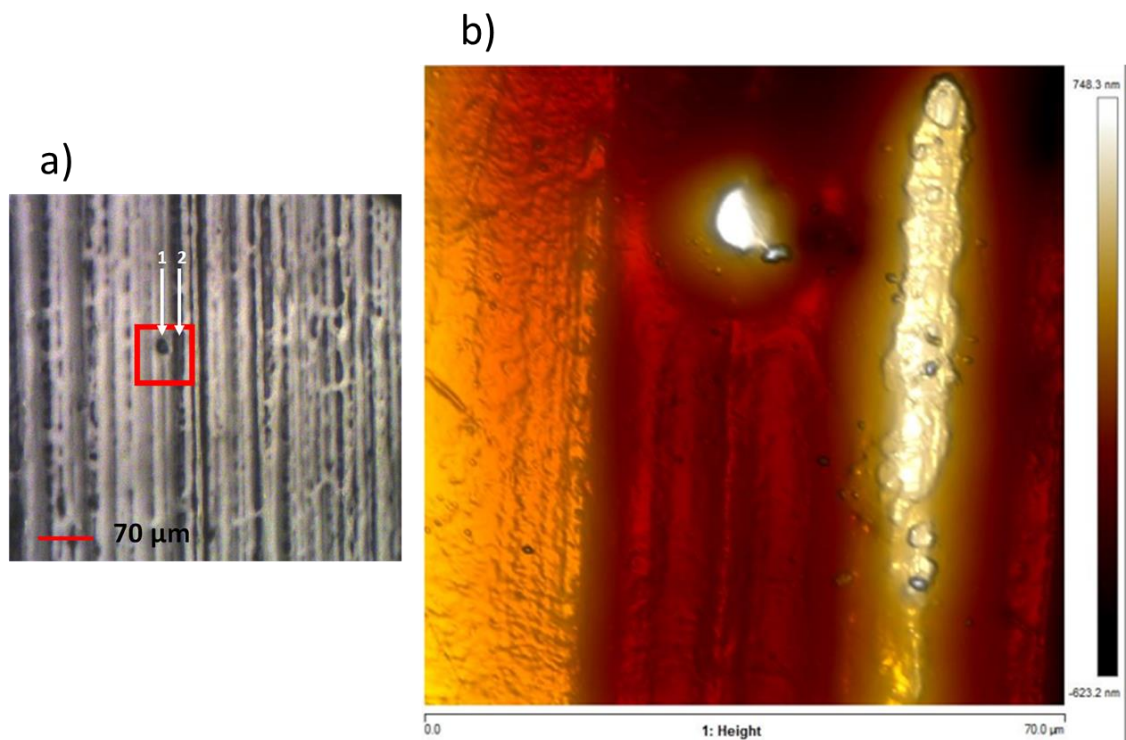


Figure 2-9 : a) Image optique prise avec la caméra de l'AFM montrant les lignes de laminage d'un fer-blanc 555. La zone entourée en rouge a été analysée ensuite par AFM b) vue topographique du scan ( $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ ) de la zone entourée en rouge mesurée par AFM et mettant en évidence les zones foncées optiquement comme étant des crêtes

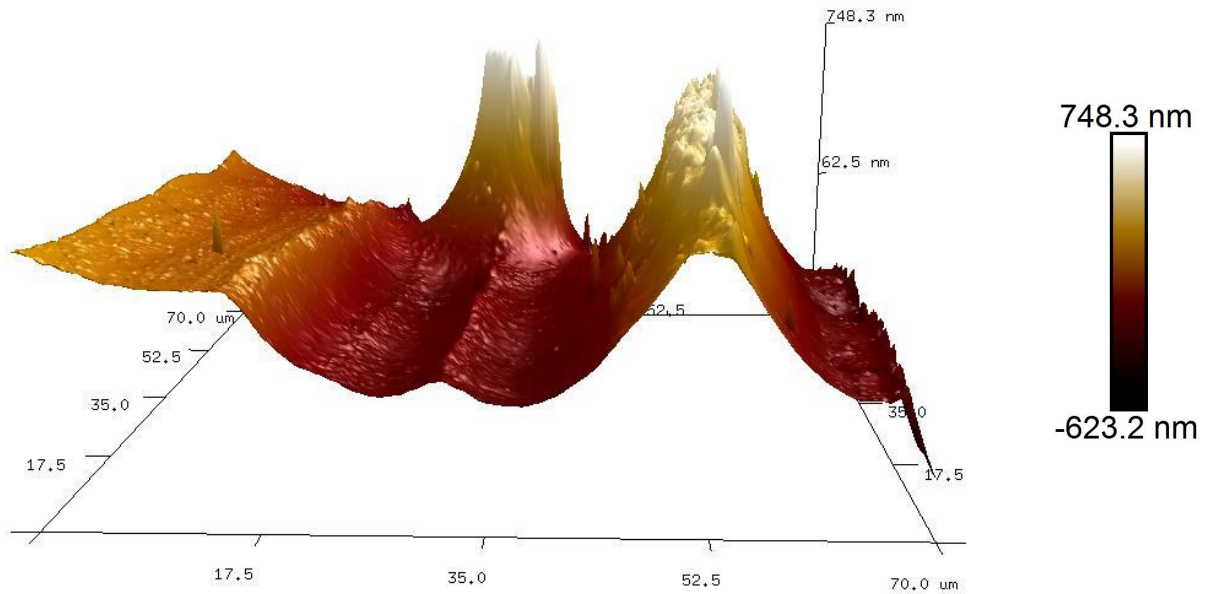


Figure 2-10 : Vue 3D de la topographie analysée par AFM (70 μm x 70 μm)

## 2.5 Etude structurale et chimique

Nous avons souhaité caractériser structurellement nos supports sur une surface comprenant crêtes et vallées. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'imagerie Raman. La Figure 2-11 présente les images optiques des échantillons de fer-blanc 311 et 555 avec différents grossissements.

La Figure 2-12 met en évidence les surfaces analysées par μ-Raman pour le fer-blanc 311 (Figure 2-12a)) et le fer-blanc 555 (Figure 2-12b)). Les paramètres d'acquisition sont résumés dans le Tableau 2- 2.

Tableau 2- 2 : Conditions d'acquisition utilisées pour l'obtention des cartographies Raman

Echantillon	Taille surface analysée (μm)	Nombre de points analysés	Temps de mesure par point (s)	Pas entre chaque mesure (nm)
<b>Fer-blanc 311</b>	38 μm x 6 μm	1001	1	500 nm
<b>Fer-blanc 555</b>	12 μm x 10 μm	525	1	1000 nm

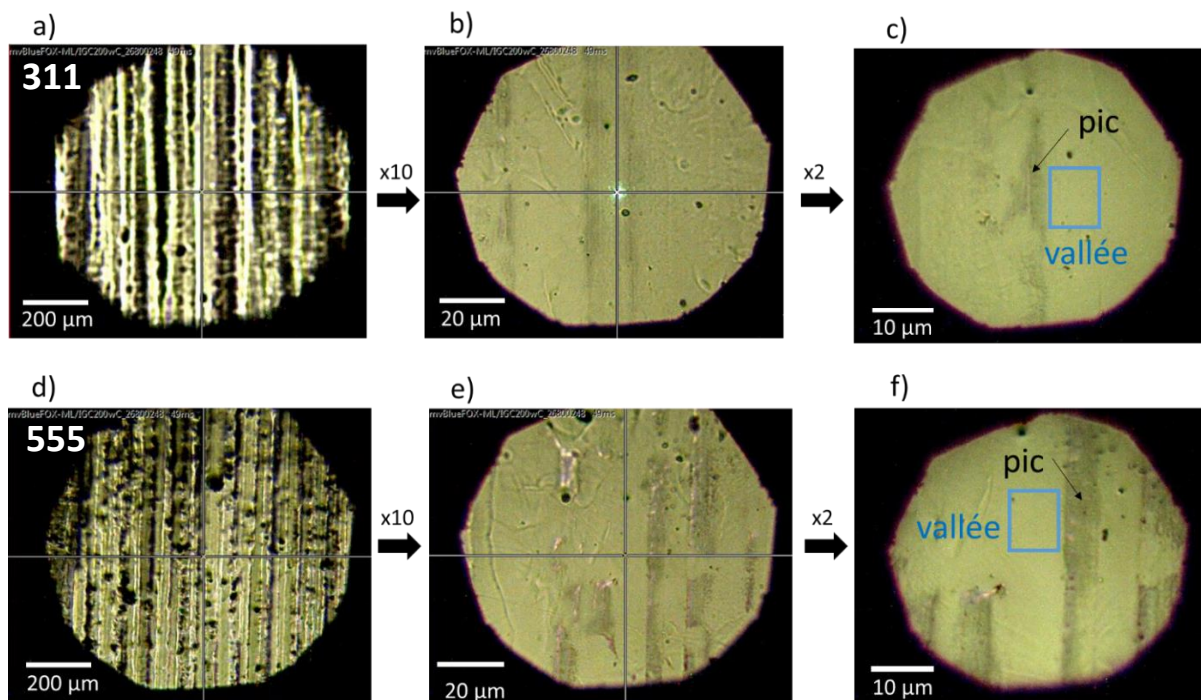


Figure 2-11 : Images optiques du fer-blanc 311 (a), b), c)) et du fer-blanc 555 (d), e), f)) prises à différents grossissements a), d) X5 ; b), e) X50 ; c), f) X100. Les figures c) et f) mettent en évidence les zones de crêtes et de vallées

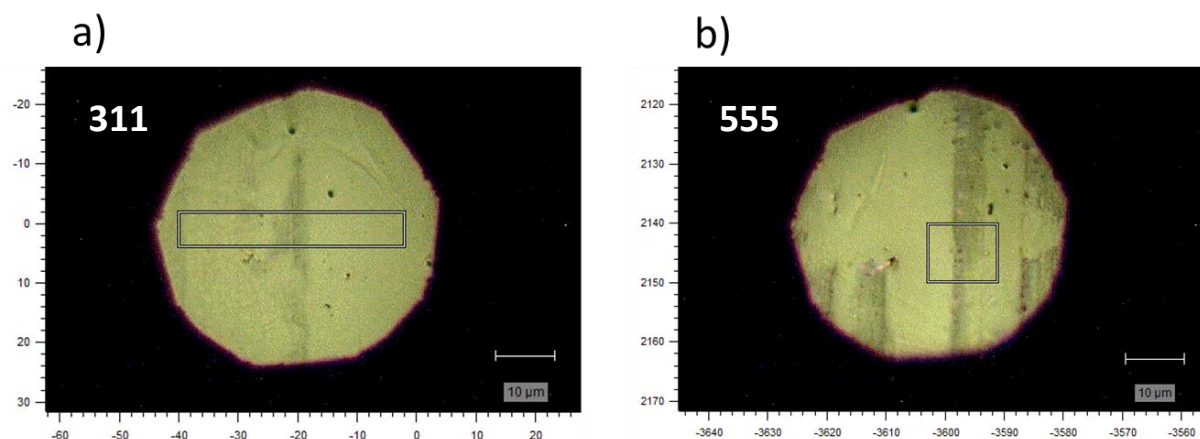


Figure 2-12 : Images optiques de fer-blanc a) 311 et b) 555 avec mise en évidence des zones analysées en  $\mu$ -Raman

Les cartographies de spectroscopie Raman des supports ont mis en évidence, pour les deux références, la présence de deux régions spectrales d'intérêt : un premier signal à  $147 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-13a) et un second à  $126 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-13b). Les deux signaux sont caractéristiques d'une structure  $\text{FeSn}_2^9$ . Le signal à  $147 \text{ cm}^{-1}$  intense présente une largeur à mi-hauteur (FWHM) de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Le signal à  $126 \text{ cm}^{-1}$ , moins intense, a une FWHM de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Le

signal à  $147\text{ cm}^{-1}$  est associé au mode vibrationnel  $A_{1g}$  des phonons Sn-Fe dans la structure  $\text{FeSn}_2$ , tandis que le signal à  $126\text{ cm}^{-1}$  est lié au mode vibrationnel  $E_g$  des phonons Sn-Fe<sup>9</sup>.

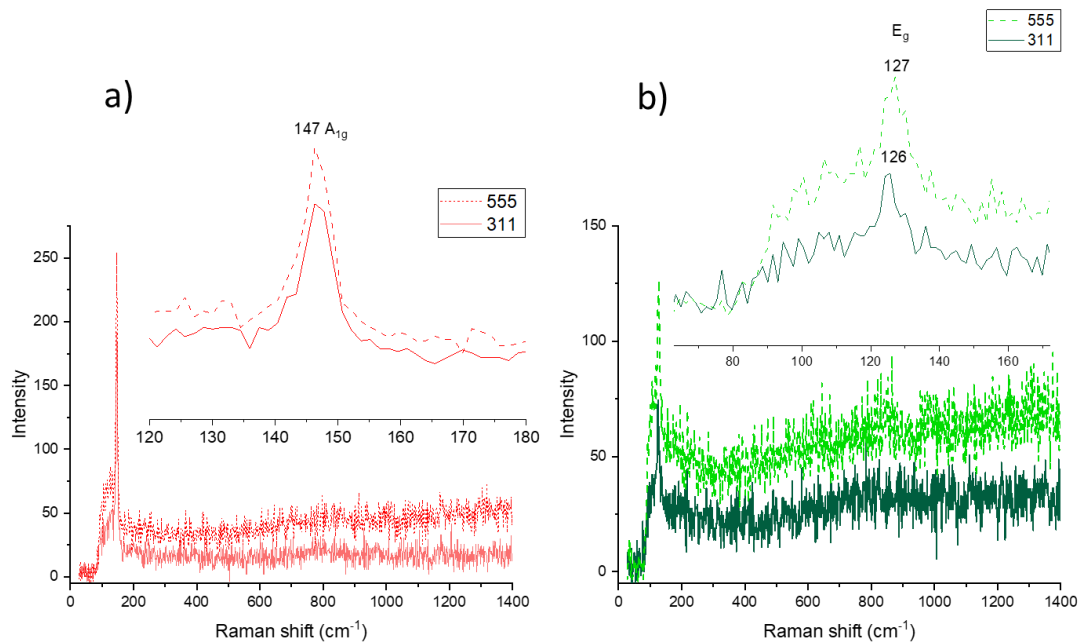


Figure 2-13 : Exemple de spectres Raman obtenus au sein des surfaces analysées (Figure 2-12). La figure a) montre la vibration des phonons Fe-Sn à  $147\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillons 555 et 311. La figure b) montre la vibration des phonons Fe-Sn à  $126\text{ cm}^{-1}$  (311) et  $127\text{ cm}^{-1}$  (555)

La Figure 2-14 montre les images obtenues à partir des données spectrales et reconstruites en fausses couleurs. Pour chaque spectre, le signal Raman du mode  $A_{1g}$ , exprimé en rouge, a été intégré de  $140$  à  $155\text{ cm}^{-1}$  tandis que le mode  $E_g$ , exprimé en vert, a été intégré de  $118$  à  $135\text{ cm}^{-1}$ . Une anti-corrélation entre les deux signaux est observée pour les deux références. Cette anti-corrélation peut s'expliquer par les résultats obtenus par Armbrüster *et al.*<sup>9</sup>. Ils démontrent, pour un cristal de  $\text{FeSn}_2$ , que les différentes orientations cristallographiques par rapport à l'orientation du champ électrique permettent de séparer les réponses Raman de deux signaux  $A_{1g}$  et  $E_g$ . Suivant la notation de Porto<sup>10</sup> et selon Armbrüster *et al.*, le signal Raman du mode  $A_{1g}$  est mesuré lorsque le faisceau laser dirigé suivant la direction  $(x)$ , excite le cristal avec un champ électrique suivant l'axe  $z$  du cristal et que le signal Raman rétrodiffusé  $(\bar{x})$  est analysé en polarisation  $(z) : x(zz)\bar{x}$ . Le mode  $E_g$  est en revanche mesurable pour un système d'orientation  $x(yz)\bar{x}$ . Par conséquent, nos mesures Raman montrent alors que différentes orientations cristallographiques sont présentes dans la couche intermétallique. Les cartographies montrent que le mode  $A_{1g}$  est mesuré majoritairement dans les zones foncées optiquement, correspondant à l'emplacement d'une crête, tandis que le mode  $E_g$  est plutôt mesurable dans les zones de vallées. Puisque expérimentalement, ni l'orientation du champ électrique du faisceau laser exciteur, ni celle de la polarisation d'analyse du Raman ne sont changées, les corrélations « zone sombre-mode  $A_{1g}$  » et « zone claire-mode  $E_g$  » semblent indiquer, que sur les zones de crêtes les cristaux de  $\text{FeSn}_2$  sont orientés avec leur



axe (c) parallèle au plan moyen de l'échantillon, tandis que dans les zones claires cet axe (c) est perpendiculaire au plan moyen de l'échantillon.

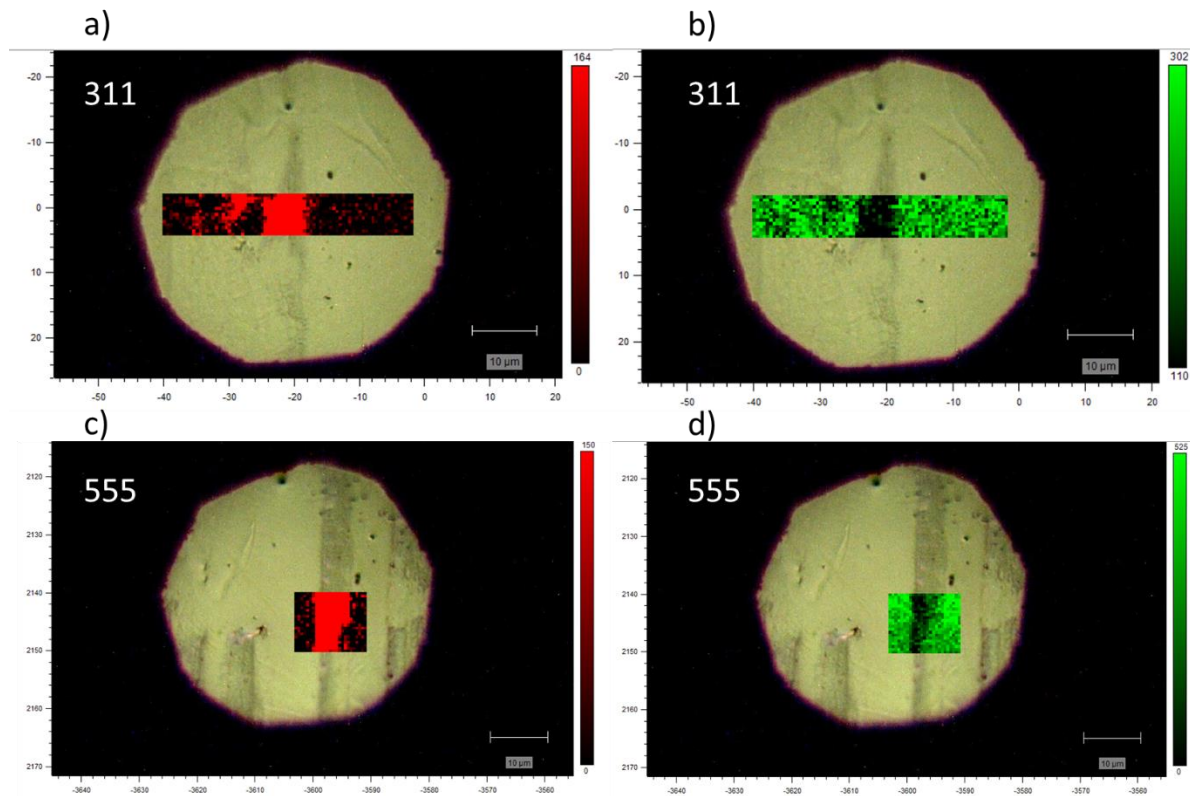


Figure 2-14 : Images hyperspectrales obtenues après intégration d'une gamme spectrale a), c) de 140 à 155  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux phonons vibrant à 147  $\text{cm}^{-1}$  et b), d) de 118 à 135  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux phonons vibrant à 126  $\text{cm}^{-1}$ . Il apparaît une anti-corrélation entre les deux modes de vibration.

Ainsi, l'imagerie Raman, nous indique une hétérogénéité structurale qui suit l'hétérogénéité spatiale et topographique des motifs anisotropes créés lors des opérations de laminage. Cette tendance est autant présente pour le fer-blanc 311 que pour le fer-blanc 555.

Afin de tester si cette hétérogénéité structurale s'accompagnerait d'une hétérogénéité chimique autre, non mesurable par spectrométrie Raman, une caractérisation des deux supports métalliques par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX) a été réalisée.

Les Figure 2-15 et Figure 2-16 montrent respectivement l'aspect des surfaces des fers blancs 311 et 555 à différents grossissements (100x et 500x). Nous nous sommes placés à une distance de travail de 15mm, avec une tension de 20 kV et un courant entre 200 et 430 pA.

Les images d'électrons secondaires (a) et (c) révèlent une structure topographiquement hétérogène suivant un motif anisotrope : celui des stries de laminage. Les images d'électrons-rétrodiffusés (b) et (d) apportent une précision concernant cette hétérogénéité de surface. Elle semble être liée à une hétérogénéité de composition chimique. En effet, le contraste des images d'électrons-rétrodiffusés est fonction du Z moyen des atomes en présence. Plus un élément à un Z important, plus il apparaît clair, on peut donc supposer un dépôt riche en étain (Z=50) sur les zones de contraste claires. Au contraire, les zones de

contraste foncés seraient plus riches en fer ( $Z=26$ ) et comporteraient moins d'étain. Les tendances sont similaires pour le fer-blanc 311 et le fer-blanc 555.

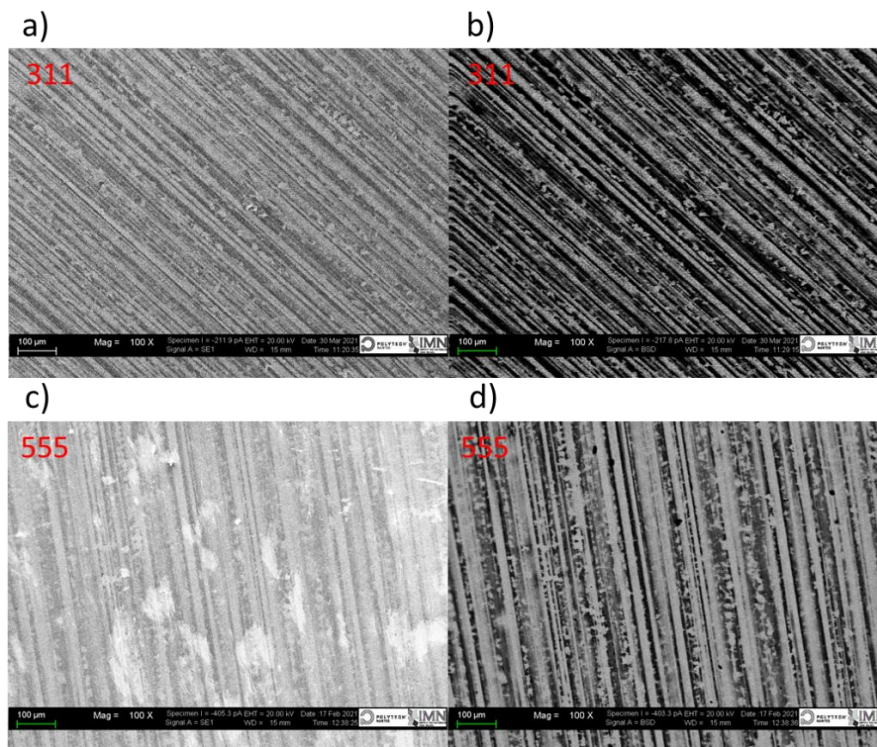


Figure 2-15 : Images MEB des supports : *électrons secondaires* (a) fer-blanc 311, (c) fer-blanc 555 ; *électrons rétrodiffusés* (b) fer-blanc 311 (d) fer-blanc 555. Toutes les images ont été prises avec un grandissement **x100**

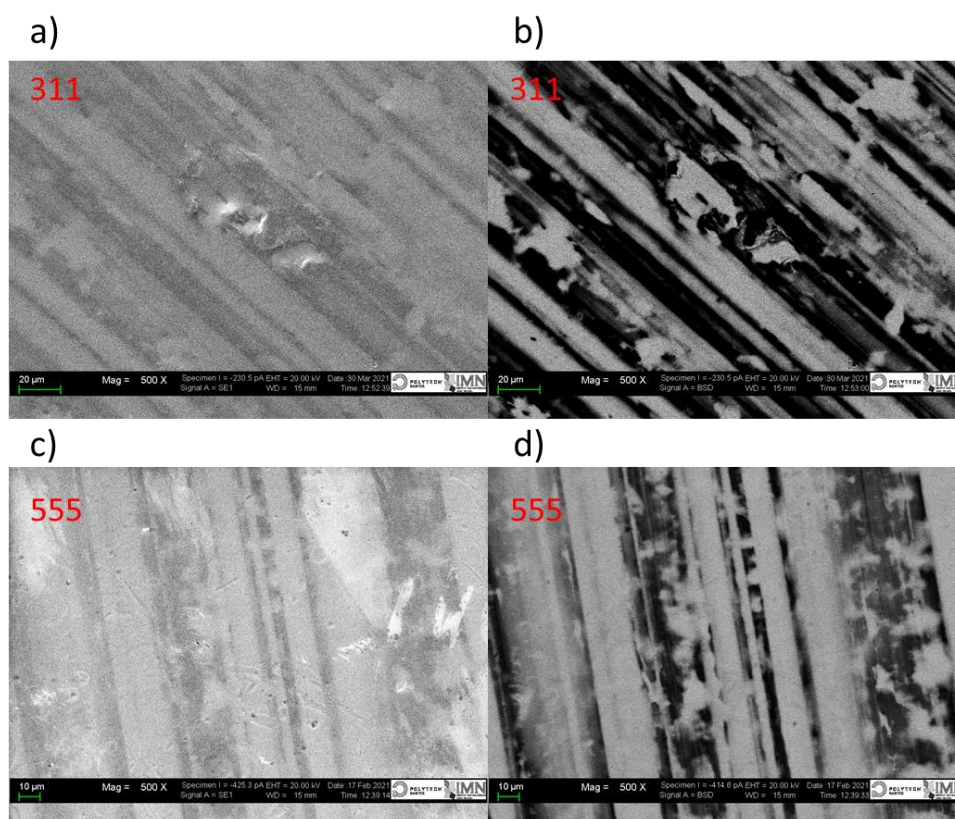


Figure 2-16 : Images MEB des supports : *électrons secondaires* (a) fer-blanc 311, (c) fer-blanc555 ; *électrons rétrodiffusés* (b) fer-blanc 311 (d) fer-blanc 555. Toutes les images ont été prises avec un grandissement **x500**

Pour confirmer l'hypothèse d'une hétérogénéité chimique, des spectres EDX ont été enregistrés sur une zone de crête (zone sombre sur les images d'électrons secondaires) et de vallée (zone claire). Nous nous sommes placés à une distance de travail de 7 mm, avec une intensité de 380 pA. Nous nous sommes assurés d'avoir un minimum de 100 000 coups afin d'avoir un rapport signal/bruit convenable. La tension d'accélération a été choisie à 20 kV pour avoir une résolution suffisante autour de 6 keV. En effet, la section efficace est maximale pour  $E_{\text{incident}} = 3 E_{\text{transition}}$ . Avec ce voltage, l'analyse élémentaire avec les raies K du fer et L de l'étain est optimale (voir Tableau 2- 3).

Les spectres EDX d'un échantillon fer-blanc 311 sont présentés dans la Figure 2-17 et les semi-quantifications correspondantes dans le Tableau 2- 4. Comme attendu, on détecte la présence de raies-X caractéristiques de l'étain ( $L_1, L\alpha_1, L\beta_1, L\beta_2, L\gamma_2$ ) et du fer ( $K\alpha_1, K\beta_{1,3}, L\alpha_{1,2}$ ).

Tableau 2- 3 : Energies de photons X de quelques niveaux d'énergie. Les chiffres entre parenthèses sont les intensités relatives des pics par rapport à la raie principale du niveau électronique indexé à 100

Elément	Série K (eV)		Série L (eV)						
Fe	$K\alpha_1$ : 6,404 (100)	$K\beta_{1,3}$ : 6,391 (50)	$L_{\alpha_{1,2}}$ : 0,705						
Sn			$L_1$ : 3,045 (4)	$L_{\alpha_2}$ : 3,435 (11)	$L_{\alpha_1}$ : 3,444 (100)	$L\beta_1$ : 3,663 (60)	$L\beta_2$ : 3,905 (16)	$L\gamma_1$ : 4,131 (7)	

Le spectre EDX d'une vallée (Figure 2-17 c)) montre que l'étain y est l'élément majoritaire. Au contraire, le spectre EDX d'une crête (Figure 2-17 b)) montre un mélange de fer et d'étain. Les quantifications élémentaires en pourcentage massique sont présentées dans le Tableau 2- 4. Avec une profondeur d'analyse avoisinant le micromètre, nos résultats montrent qu'une vallée est composée majoritairement d'étain (~ 97 % d'étain et ~ 3% de fer). Au contraire, une crête est composée majoritairement de fer (~ 67 % de fer et ~ 31 % d'étain).

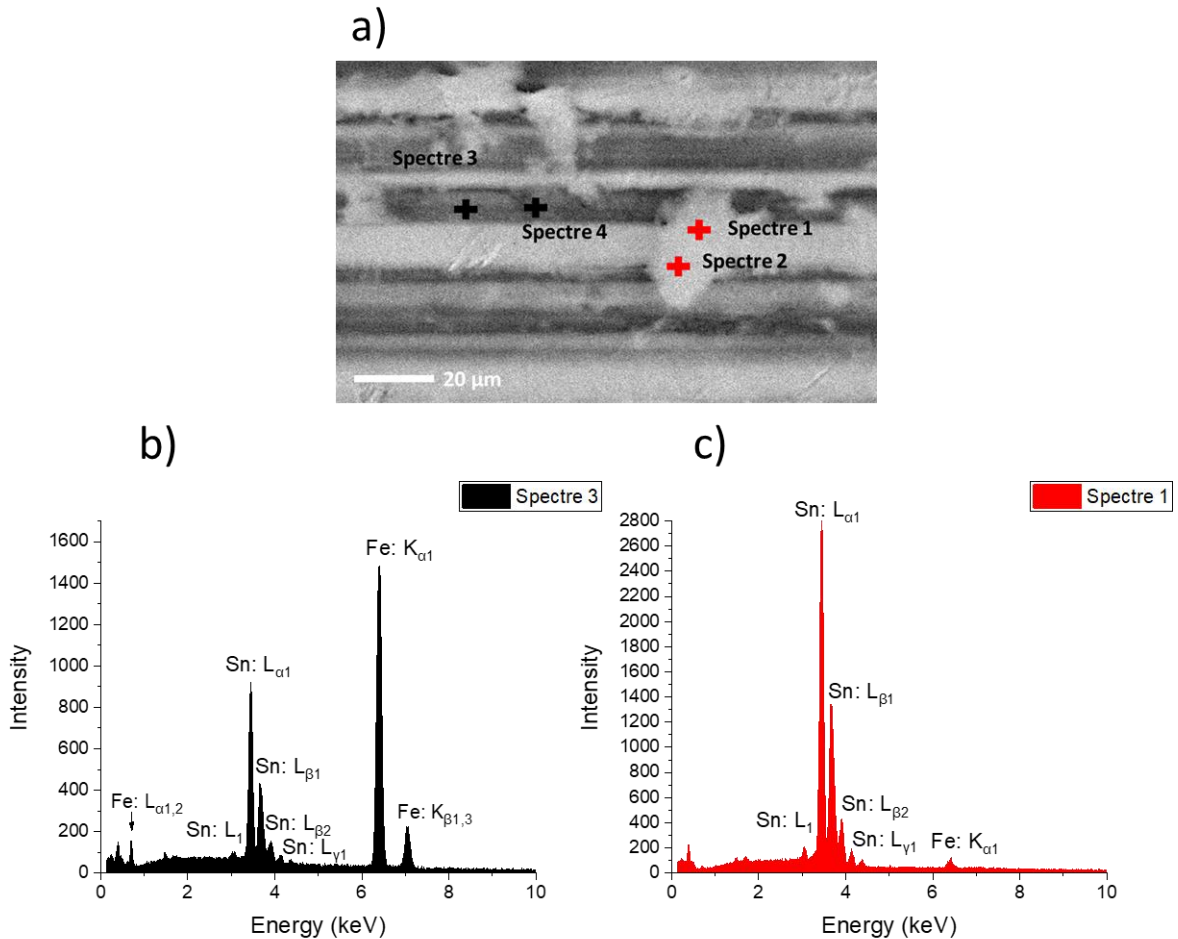


Figure 2-17 : a) Image d'électrons secondaires d'un fer-blanc 311 avec identification des zones d'analyses EDX. b) et c) Spectres EDX enregistrés respectivement sur une crête (spectre 3) et dans une vallée (spectre 1)



Tableau 2- 4: Moyennes des semi-quantifications élémentaires calculées à partir des spectres EDX enregistrés dans une vallée (spectre 1 et 2) et sur une crête (spectre 3 et 4)

	% massique	
	Sn L	Fe K
<b>Moyenne spectre 1 et 2 (écart-type)</b>	97,4 ( $\pm 0,2$ )	2,6 ( $\pm 0,2$ )
<b>Moyenne spectre 3 et 4 (écart-type)</b>	33,2 ( $\pm 1,3$ )	66,8 ( $\pm 1,3$ )

Les différences de composition chimique entre crête et vallée indiquent un dépôt inhomogène de l'étain sur l'acier. Il est possible que lors de la refonte de l'étain, la quantité d'étain soit trop faible pour recouvrir de manière homogène toute la surface rugueuse de l'acier, se localisant préférentiellement dans les vallées. Ceci est d'autant plus réaliste qu'avec des quantités plus importantes d'étain déposé ( $>2,8 \text{ g.m}^{-2}$ ), les marques striées sont moins visibles<sup>11,12</sup>. Ces constatations semblent généralisables à l'ensemble du fer-blanc produit en raison de la variété d'échantillons industriels étudiés dans la littérature et des constats toujours similaires<sup>11-14</sup>.

## 2.6 Conclusion

L'étude des fers blancs 311 et 555 a mis en évidence des nombreuses hétérogénéités intrinsèques au support. Les différentes microscopies (optique, Raman, électronique) ont montré une surface hétérogène avec la présence de nombreuses stries anisotropes, induites par la fabrication de l'acier. L'analyse profilométrique a mis en évidence le lien entre l'hétérogénéité spatiale et la topologie de surface. En effet, les stries observées représentent des différences de hauteurs sur l'échantillon, correspondant soit à des crêtes soit à des vallées. Grâce à la microscopie à force atomique, nous avons montré que les zones de contraste optique foncées sont des crêtes et les zones claires, des vallées.

L'analyse Raman a confirmé l'existence d'un intermétallique  $\text{FeSn}_2$ . De plus, le couplage avec la microscopie confocale a mis en évidence une orientation cristalline différente en fonction de la position spatiale (sur une crête ou dans une vallée). Ainsi, une hétérogénéité d'orientation structurale s'ajoute et est corrélée, à l'hétérogénéité spatiale et topographique.

Les analyses chimiques (EDX) effectuées sur les échantillons ont démontré qu'à une profondeur d'environ  $1 \mu\text{m}$ , les vallées sont composées en majorité d'étain alors que les crêtes en majorité de fer. Les échantillons de fer-blanc présentent ainsi également une hétérogénéité chimique et certainement une hétérogénéité de potentiel chimique de surface.

Ce premier chapitre a mis en évidence la similitude, en termes d'hétérogénéité, des deux supports fer-blanc (311 et 555). Cependant, d'un point de vue industriel, des dégradations notables de résistance vis à vis de la corrosion et de l'adhésion existent dans le cas du fer-

blanc passivé 555. La variable entraînant ces différences provient donc pour l'essentiel du changement de couche de passivation. Pour essayer de comprendre la différence de performances industrielles, le chapitre suivant va caractériser ces nouvelles couches de passivation et mener une étude comparative avec les couches utilisées jusque-là, composées de chrome.

## 2.7 Bibliographie

- (1) NF EN 10202: 2001, Cold Reduced Tinmill Products - Electrolytic Tinplate and Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coated Steel. <http://tinservice.ru/wp-content/uploads/documents/EN10202.PDF>.
- (2) *Site internet Mundolatas - Fer-blanc tout ce que vous devez savoir, (s.d.)*. <https://mundolatas.com/fr/fer-blanc/> (accessed 2024-02-06).
- (3) ITRA Ltd. *Guide to Tinplate*; 2001. <https://www.tinplategroup.com/wp-content/uploads/2019/08/Guide-toTinplate.pdf>.
- (4) Tiana, D. Approche Des Mécanismes de Frittage Du {UHMWPE} : Étude Du Comportement Mécanique à l'état Solide et à l'état Fondu, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 2013. <https://www.theses.fr/178985228>.
- (5) Boehly, A. *Site internet Sciences et Avenir - EN IMAGE: un nano monde haut en couleurs, 2015*. [https://www.sciencesetavenir.fr/fondamental/materiaux/en-images-un-nano-monde-haut-en-couleurs\\_29547](https://www.sciencesetavenir.fr/fondamental/materiaux/en-images-un-nano-monde-haut-en-couleurs_29547) (accessed 2024-02-06).
- (6) Kyeyune, B. Atomic Force Microscopy, Master, African Institute for Mathematical Sciences, 2017. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.17356.10887>.
- (7) *Site internet Jasco - Spectroscopie Raman, (s.d.)*. <https://www.jascofrance.fr/spectroscopie/raman/> (accessed 2024-02-06).
- (8) Emile HAYE. Substitutions Anioniques et Cationiques de Films Minces d'orthoferrite de Lanthane LaFeO<sub>3</sub> Elaborés Par Pulvérisation Cathodique Magnétron, Thèse de Doctorat, Lorraine, 2016. [http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC\\_T\\_2016\\_0094\\_HAYE.pdf](http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2016_0094_HAYE.pdf).
- (9) Armbrüster, M.; Schnelle, W.; Cardoso-Gil, R.; Grin, Y. Chemical Bonding in Compounds of the CuAl<sub>2</sub> Family: MnSn<sub>2</sub>, FeSn<sub>2</sub> and CoSn<sub>2</sub>. *Chem. - A Eur. J.* 2010, 16 (34), 10357–10365. <https://doi.org/10.1002/chem.201001473>.
- (10) Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* 1966, 142 (2), 570–574. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>.
- (11) Wang, Mm.; Wang, Z.; Li, D.; Li, N. Study of Topography and Distribution State of the Nanoscale Passivation Film on a Rough Tinplate Surface. *Coatings* 2018, 8 (94), 1–18. <https://doi.org/10.3390/coatings8030094>.
- (12) Melvin, C.; Jewell, E.; Miedema, J.; Lammers, K.; Vooys, A.; Allman, A.; McMurray, N. Identifying Interlayer Surface Adhesion Failure Mechanisms in Tinplate Packaging Steels. *Packag. Technol. Sci.* 2019, 32 (7), 345–355. <https://doi.org/10.1002/pts.2443>.
- (13) Yfantis, D.; Yfantis, A.; Tzalas, B.; Schmeisser, D. A New, Chrome-Free Passivation Method of Tinplate Used in the Canning Industry. *Corrosion* 2000, 56 (7), 700–708. <https://doi.org/10.5006/1.3280573>.
- (14) Pandey, S.; Mishra, K. K.; Ghosh, P.; Singh, A. K.; Jha, S. K. Characterization of Tin-Plated Steel. *Front. Mater.* 2023, 10 (January), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1113438>.

# Chapitre 3 : Caractérisation des couches de passivation appliquées sur du fer-blanc: étude comparative

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la couche de passivation CFPA ainsi que d'analyser son interaction avec le fer-blanc sous-jacent. Du fait de la faible épaisseur de la couche et de la rugosité du support, une approche multi-techniques et multi-échelles fut nécessaire. Afin de mettre en perspective les caractéristiques de cette nouvelle passivation, une étude comparative avec un fer-blanc passivé avec du chrome a été menée.

Après une présentation des techniques de caractérisations utilisées, la première partie du chapitre sera consacrée à la description de la structure du fer-blanc et plus particulièrement des deux couches de passivation. Ensuite, les premières expériences dédiées à l'analyse de la couche de passivation à base de chrome seront présentées. Une analyse de la composition élémentaire chimique des espèces contenues dans cette couche a été réalisée grâce à l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). En particulier, le couplage avec de l'érosion ionique ( $Ar^+$ ) a permis de décrire les profils de distribution en profondeur (Z) des espèces à travers la couche.

Dans une seconde partie, la couche constituant la nouvelle passivation sera investiguée. Comme pour la passivation à base de chrome, l'identification de la nature chimique et l'organisation des espèces au sein de la couche furent réalisées grâce au couplage XPS-érosion. Pour évaluer l'homogénéité spatiale (en X,Y) de la couche nanométrique de prétraitement, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de l'imagerie XPS. A cette analyse en surface, de type « top-view » (X,Y), ont été ajoutés des techniques d'analyse en profondeur (en Z). Notamment, l'utilisation d'un microscope à double faisceaux électronique et ionique (MEB-FIB) a permis la réalisation d'une coupe transversale perpendiculaire aux stries de laminage aboutissant *in fine* à la fabrication d'une lame suffisamment mince pour être analysée en microscopie électronique en transmission (MET), imagée en STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy-high-angle annular dark-field). Ces analyses couplées à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et croisées avec les mesures précédentes ont permis d'obtenir une « image » des distributions chimiques des éléments constituant la nouvelle couche de passivation CFPA.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre dressera le bilan des similitudes et des différences entre les deux couches de passivation, avec et sans chrome.

## 3.1 Techniques de caractérisation

### 3.1.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une analyse d'extrême surface, permettant de sonder les 5 à 10 premiers nanomètres de la matière. Il est possible de déterminer de façon semi-quantitative, la composition chimique de la surface ainsi que l'environnement chimique de chaque élément la constituant (sauf hydrogène et hélium).

#### 3.1.1.1 Principe de l'XPS

Cette spectroscopie se base sur l'analyse d'électrons émis après interaction des rayons X avec la matière. Un faisceau de RX monochromatique, possédant une énergie  $h\nu$  est focalisé sur la surface d'un échantillon. L'absorption d'un photon par l'atome donne lieu à l'émission d'un électron. Cet électron émis se nomme photoélectron et son énergie cinétique est mesurée à l'aide d'un analyseur<sup>1</sup>. On peut ensuite, grâce au principe de conservation de l'énergie, remonter à l'énergie de liaison du photoélectron:

$$EL = h\nu - EC \quad (1)$$

Avec EL correspondant à l'énergie de liaison, EC à l'énergie cinétique du photoélectron,  $h$  à la constante de Planck et  $\nu$  à la fréquence du rayonnement X.

L'énergie de liaison est caractéristique de l'orbitale à partir de laquelle l'électron est éjecté. Ainsi, en comptant les photoélectrons, en fonction de leur énergie (unique à chaque élément), on peut tracer un spectre XPS.

#### 3.1.1.2 Erosion ionique

Il est possible de coupler l'analyse XPS classique à de l'érosion ionique, permettant d'analyser une épaisseur plus importante que les 5-10 nm évoqués. Les mesures (destructrices) sont réalisées sous forme de cycle : une acquisition suivie d'une érosion et ce, jusqu'à la profondeur analysée souhaitée. L'érosion est réalisée en projetant des ions chargés sur la surface de l'échantillon afin qu'ils rentrent en collision avec les atomes et les délogent (Figure 3-1a). Un spectre XPS est ensuite mesuré de nouveau à la surface de l'échantillon abrasés. Dans nos expériences XPS, des ions Argon ( $Ar^+$ ) ont été utilisés pour l'érosion.

Ce type de mesure aboutit in fine à l'obtention d'un profil de concentration atomique des éléments présents en fonction du temps d'érosion, et donc de la profondeur, comme schématisé Figure 3-1b. L'érosion ionique peut également être utilisée pour retirer la contamination de surface (i.e. décapage ionique), irrémédiable en XPS. Nous avons utilisé l'érosion dans ces deux buts : retirer la contamination de surface ainsi que tracer les profils de

concentration en profondeur des espèces composant les couches de passivation afin d'en caractériser leur répartition. Il paraît important de préciser que les ions  $\text{Ar}^+$  utilisés pour l'érosion peuvent réduire les surfaces composées d'oxydes.

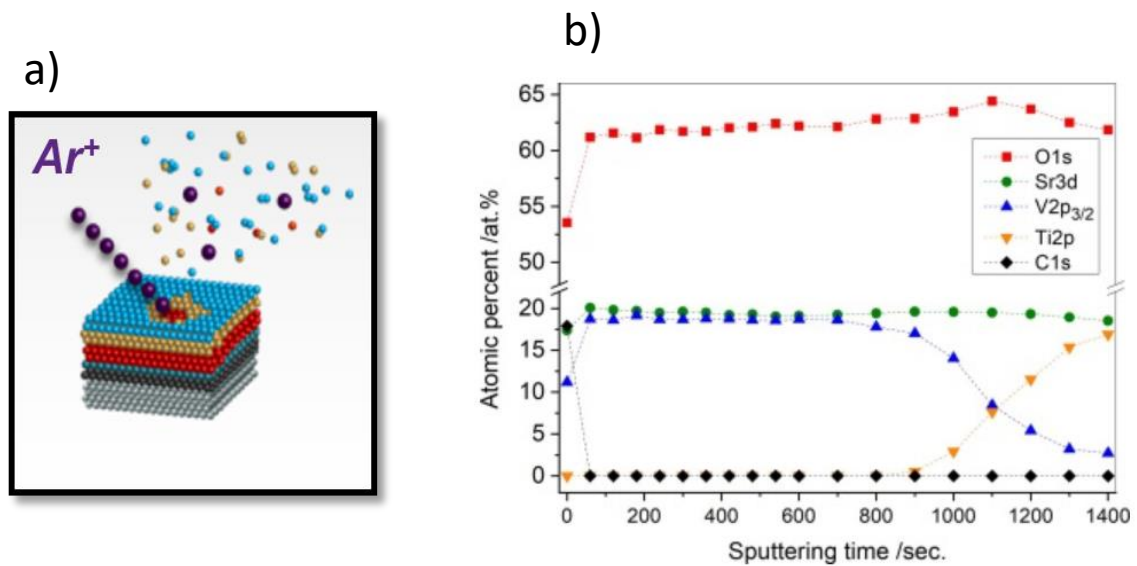


Figure 3-1 : a) Schéma de principe de l'envoi d'un faisceau d'ion Argon (violet) sur la surface multicouche<sup>2</sup>  
 b) Exemple d'un profilage en profondeur d'un film mince de  $\text{SrVO}_3$  de 40 nm d'épaisseur (canon monoatomique  $\text{Ar}^+$  énergie 4000 eV)<sup>3</sup>

### 3.1.1.3 Description de l'appareillage

Un schéma des composés principaux d'un spectromètre XPS est donné Figure 3-2.

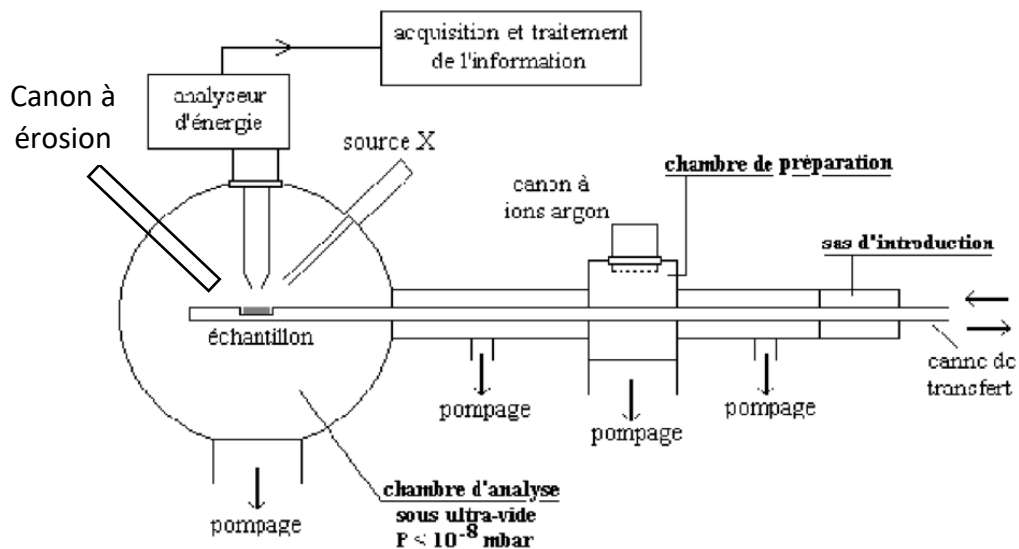


Figure 3-2 : Schéma de principe d'un XPS<sup>4</sup>

Le protocole de mesure est le suivant : l'échantillon est préparé et fixé sur un porte échantillon, souvent par ruban adhésif en carbone. Ensuite, il est introduit dans un sas d'introduction afin de permettre son dégazage, puis finalement dans la chambre d'analyse sous ultravide. L'ultravide permet une collecte des photoélectrons. Le sas et la chambre d'analyse sont séparés par des vannes afin de permettre un pompage successif et ainsi éviter de détériorer le vide dans la chambre d'analyse. Dans cette chambre, les rayons X sont envoyés sur l'échantillon et les photoélectrons collectés perpendiculairement à la surface de l'échantillon. L'analyseur mesurera et séparera leur énergie cinétique, puis le détecteur effectuera le comptage. Un logiciel associé permet de tracer en temps direct l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison.

Deux spectromètres de la marque Kratos ont été utilisés dans ce travail : le modèle Axis ULTRA et le modèle Axis NOVA. Les mesures faites sur le dispositif NOVA ont été réalisées en couplant l'analyse classique avec de l'érosion ionique. Pour cela, un canon d'ion argon monoatomique a été utilisé (énergie de 500 V et 2 kV).

Les caractéristiques de base des deux équipements sont similaires et sont détaillées ci-dessous.

*Tableau 3-1 : Présentation des caractéristiques principales des spectromètres utilisés*

	<b>ULTRA</b>	<b>NOVA</b>
<b>Source X</b>	Aluminium	Aluminium
<b>Puissance</b>	300 W	300 W
<b>Monochromateur</b>	Quartz	Quartz
<b>Energie de la source</b>	1486,6 eV	1486,6 eV
<b>Analyseur</b>	Sphérique	Hémi-sphérique
<b>Vide pendant mesures</b>	< 5 x 10 <sup>-9</sup> mbar	< 1,5 x 10 <sup>-7</sup> mbar (érosion)

Les mesures sont réalisées de la façon suivante : un spectre large (résolution faible et gamme spectrale d'environ 1200 eV) est d'abord enregistré afin d'évaluer la composition chimique globale de l'échantillon. Ensuite, un spectre de zone (haute résolution et gamme spectrale faible, typiquement 20-30 eV) de chaque niveau de cœur à caractériser est enregistré. Ce dernier permet l'analyse spécifique de l'environnement chimique d'un ou plusieurs éléments identifiant par exemple les types de liaison et le degré d'oxydation. Le temps d'acquisition pour les spectres de zones est choisi de façon à avoir une intensité comprise entre 5 000 et 10 000 coups. Cependant, dans le cas des expériences d'érosion, les temps de mesure importants nécessitent parfois un compromis, signifiant des signaux moins intenses ou moins résolus.

Les conditions expérimentales pour les analyses des couches de passivation à base de chrome et CFPa sont détaillées respectivement parties 3.3.1.1 et 3.4.2.1, avant la présentation des analyses correspondantes.

#### 3.1.1.4 Traitement de données

Le traitement des données est réalisé avec le logiciel CasaXPS (version 2.3.26rev1.1E). Pour chaque fichier de mesure, l'ensemble des éléments sont calibrés avec la valeur du niveau de cœur C 1s du carbone de contamination (284,8 eV) ou celle de Sn 3d<sub>5/2</sub> métallique (484,6 eV), si le signal du carbone était trop faible (notamment après les mesures d'érosion). Ces conditions seront à nouveau précisées lors de la présentation des résultats.

Les spectres larges ont permis d'identifier l'ensemble des éléments constitutifs de la surface. Ensuite, chaque élément identifié a été enregistré sur un spectre de zone. Toutes les quantifications relatives ont été faites à l'aide des spectres de zone afin d'améliorer la précision des résultats. La modélisation du fond continu a été principalement faite en utilisant un modèle « Shirley », bien que pour certains niveaux de cœur, le fond continu a été soustrait avec le modèle « U 2 Tougaard ». Chaque contribution élémentaire est ensuite quantifiée grâce aux facteurs de sensibilité (RSF) de Kratos disponibles dans le logiciel.

La décomposition en éléments simples (modélisation) des spectres de niveau de cœur, permet l'identification de l'environnement chimique de l'élément. Il est alors possible d'évaluer la contribution de chaque état d'oxydation en modélisant une forme de raie la plus proche possible de la forme du signal. Les formes de raies les plus utilisées utilisent un mélange des fonctions Lorentzienne (L) et Gaussienne (G). La fonction la plus utilisée est en général la forme de raie « GL(30) » possédant un rapport L/G = 0,3. On peut ajouter des paramètres supplémentaires en utilisant une forme de raie de type « LA (a, b, c) » représentant une forme fonctionnelle Lorentzienne convoluée avec une Gaussienne. Cette seconde forme de raie permet de donner un caractère asymétrique à la raie notamment utilisée dans le cas des métaux. Dans ce travail, un mélange de ces deux formes de raie a été utilisées et sont détaillées pour chaque élément lors des mesures. Après des premiers essais, les paramètres des formes de raie « GL » et « LA » ont été ajustés en utilisant la fonction « Test Peak Model » du logiciel CasaXPS.

L'outil « Residual Standard Deviation » (Residual STD) évalue l'adéquation entre le modèle mathématique et le signal expérimental. En gardant en tête que cet outil est seulement mathématique, il a été utilisé pour discriminer différents modèles de décomposition des niveaux de cœur.

### 3.1.2 Imagerie de photoélectrons X (XPS)

#### 3.1.2.1 Principe de l'imagerie

L'imagerie XPS permet de visualiser la répartition spatiale élémentaire à la surface d'un échantillon (résolution spatiale ~ 10 μm). De façon quantitative, on peut évaluer par exemple l'hétérogénéité spatiale sur la surface du fer-blanc passivé. Comme nous savons que le support est hétérogène à une échelle micrométrique (chapitre 2), il peut s'avérer intéressant



d'évaluer si l'hétérogénéité du support joue un rôle sur l'homogénéité du dépôt des espèces composant la passivation.

### *3.1.2.2 Mesures*

De la même façon que pour acquérir un spectre XPS en mode conventionnel, plusieurs paramètres doivent être choisis pour acquérir des images. On détermine dans un premier temps, la zone spatiale mesurée sur l'échantillon (grâce à une caméra optique présente dans l'XPS). Ensuite, le nombre de points par images (pixel) est choisi. Puis, la résolution spatiale ainsi que le temps de mesure pour chaque image sont déterminés. Il convient ensuite de déterminer la gamme spectrale, l'énergie de passage et le pas de la mesure. Expérimentalement, on se place à une énergie donnée et on enregistre l'intensité du signal pour chaque pixel de l'image. Ce processus permet l'obtention d'images filtrée en énergie ou image parallèle<sup>5</sup>. La mesure est réitérée à une autre énergie et ainsi de suite pour chaque domaine spectrale d'intérêt<sup>6</sup>.

Dans le domaine de l'imagerie XPS, les résultats peuvent être présentés de deux manières : comme images ou comme spectres. Dans les images dites élémentaires, une cartographie des éléments présents en surface est réalisée. Pour cela, un balayage en énergie de chaque niveau de cœur à analyser est réalisé en mesurant une série d'images. La répartition spatiale des éléments est obtenue par cette méthode. Les images peuvent aussi par la suite être reconverties en spectres (deuxième mode de présentation). Pour cela, une gamme d'énergie est choisie, dans laquelle se trouve un pic d'énergie de liaison définie. Les intensités d'un pixel unique ou d'un groupe de pixels sont ensuite tracées en fonction de l'énergie, permettant ainsi d'obtenir des spectres de petites zones issues de l'image<sup>6</sup> (de préférence homogène chimiquement).

### *3.1.2.3 Traitement de données : la méthode de l'Analyse en Composante Principale (ACP)*

Le traitement de données s'avère indispensable dans le cas de la spectro-imagerie au vu de la quantité de données générées. Par rapport à un spectre XPS classique, les intensités de chacun des spectres de la « cartographie » sont bien plus faibles. Afin d'extraire des données représentatives, il convient d'améliorer le rapport signal/bruit. Cela est fait en utilisant des méthodes numériques/statistiques. La méthode d'analyse en composante principale (ACP)<sup>5</sup>, a été utilisée dans notre travail. L'ACP fait partie de la branche des méthodes dites chimiométriques, qui représente le regroupement de méthodes mathématiques et statistiques exploitant les données multivariées. Une donnée multivariée est une donnée composée de plusieurs variables. C'est par exemple le cas pour un cube de donnée spectrale, composé de 3 variables (x,y, et l'énergie de liaison dans le cas de l'XPS). Avant l'utilisation de cet outil, une étape de prétraitement des données est effectuée afin de réduire le bruit et améliorer la qualité des données pour rendre possible leur interprétation. L'ACP consiste à réduire la dimensionnalité (plusieurs millions à 3 ou 4) en conservant la plus grande quantité possible d'informations. Géométriquement, on réduit la dimensionnalité d'un ensemble de

données en projetant leur coordonnées d'origine dans un nouvel ensemble d'axes, appelé composantes principales ou parfois facteurs cachés, latents ou encore dans les travaux de Fairley *et al.* « abstracts factors ». Après plusieurs opérations mathématiques, ces composantes sont reformulables en des combinaisons linéaires des variables d'origine, où chaque composante représente une variance maximale dans les données. On projette de nouveau les données d'origine dans ce nouvel espace et il devient possible de visualiser les individus proches les uns des autres en utilisant un « masque » de seuillage. Les individus sont proches lorsqu'ils sont similaires en terme de structure et de variance parmi les données. De cette façon, des groupes, des clusters parmi l'ensemble des individus sont représentés ou visualisés et permettent ainsi de distinguer les « patterns » représentatifs au sein de tout le jeu de données et d'en avoir une bonne vue statistique.

#### 3.1.2.4 Paramètres expérimentaux et traitement de données

La technique d'imagerie a été utilisée sur l'échantillon de fer-blanc passivé 555. L'équipement de mesure utilisé est le modèle Axis NOVA en mode imagerie équipé d'un miroir analyseur hémisphérique<sup>7</sup>. Pour éviter un potentiel effet de charge causé par la présence de polymère au sein de l'échantillon, les mesures ont été faites sous neutraliseur avec une énergie de passage de 40 eV. L'échantillon a été préparé et collé à l'aide de scotch carbone sur un morceau de PET, afin de l'isoler complètement. La résolution instrumentale déterminée sur le pic de la fonction ester (O-C=O) du polyéthylène téréphtalate (PET) est de  $1,2 \pm 0,03$  eV. Avant de faire les mesures, il a été vérifié que la résolution énergétique sur l'isolant PET était en accord avec celle obtenue sur un échantillon conducteur d'argent, à savoir, résolution Ag  $3d_{5/2}$  = 1,9 eV avec EP de 80 eV et un pas de mesure de 0,5 eV, résolution Ag  $3d_{5/2}$  = 1,0 eV avec EP de 40 eV et un pas de mesure de 0,25 eV.

De l'imagerie parallèle (i.e. chaque image correspondant à une énergie de liaison) sur une zone de  $900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$  a été réalisée. 256 points (pixels) par image, chacun de taille de  $3,5 \mu\text{m} \times 3,5 \mu\text{m}$  ont été choisis. Les mesures ont été effectuées avec deux énergies de passage (EP) : 80 eV avec un pas de 0,5 eV pour les spectres larges et 40 eV avec un pas de 0,25 eV pour les spectres de zone. Le temps de mesure de chaque pixel a varié entre 2 et 8 minutes, représentant au total 18 heures d'acquisition. Au fur et à mesure des différentes acquisitions successives, la gamme d'énergie correspondant à l'ensemble des niveaux de cœur des éléments a été enregistrée soit Mn 2p, O 1s, Sn 3d, Ti 2p, N 1s, C 1s, P 2s et Zr 3d.

A partir du méta-fichier de données, on obtient un nombre important d'images à différentes énergies. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, une première étape de compression des images est effectuée, passant de  $256 \times 256$  pixels à  $128 \times 128$  pixels. Cette première étape permet d'améliorer l'intensité par pixel et de pouvoir ainsi utiliser la méthode ACP<sup>5</sup> qui permet d'identifier les zones de composition chimique équivalente sur l'échantillon. Cette méthode a été appliquée aux images parallèles obtenues (370 au total). Puis toutes les images compressées ont été projetées sur 3 « abstracts factors » différents. Ces 370 images ont été ensuite converties en spectres afin d'être quantifiées pour extraire la proportion de chaque élément. Puis, chaque spectre est reconverti en image. En appliquant ensuite les facteurs de sensibilité correspondant à chaque élément, des images quantitatives peuvent être obtenues

(cartographies). Dans un second temps, à partir de ces cartographies et en appliquant un filtre (masque) à 8 niveaux avec le même nombre de pixels, on peut extraire 8 spectres avec une bonne statistique et avec des informations sur la répartition spatiale élémentaire à la surface.

### 3.1.3 Microscopie électronique à balayage – Faisceau d’ion focalisé (MEB-FIB)

Un microscope FIB (Focused Ion Beam) Dual Beam (double faisceaux ionique et électronique) a été utilisée pour préparer des lames en section transverse. Le faisceau ionique est utilisé pour déposer la matière et pour le « milling » ou usinage de l’échantillon. Une représentation de l’équipement est schématisée Figure 3-3a. Cette technique puissante permet la réalisation de coupes transversales dans la matière menant *in fine* à la fabrication de lame mince pouvant être analysée en S/TEM (typiquement de moins de 100 nm d’épaisseur). Dans ce travail, c’est cette application qui a été utilisée.

La configuration de l’équipement est la suivante : la colonne FIB, positionnée à 54° par rapport à la colonne MEB accélère les ions gallium ( $\text{Ga}^+$ ). L’échantillon lui, est incliné de 54° pour être perpendiculaire à la colonne ionique (Figure 3-3b). Le courant appliqué sur le FIB permet aux ions  $\text{Ga}^+$  d’user la surface (courant 300 pA à 30 nA) ou bien de déposer de la matière (courant de 50 pA à 300 pA). Les systèmes d’injection de gaz (GIS) sont insérés dans la chambre sous vide pour injecter du platine (Pt) ou du carbone (C) à l’état gazeux. Les ions  $\text{Ga}^+$  interagissent avec le gaz, entraînant le dépôt d’un film solide amorphe de Pt ou  $\text{C}^8$ . Les différents paramètres et les étapes de préparations relatives à la fabrication d’une lame de fer-blanc passivé 555 sont détaillés partie « 3.4.4.1 **Fabrication d’une lame en section transverse de fer-blanc passivé à l’aide d’un MEB-FIB** ».

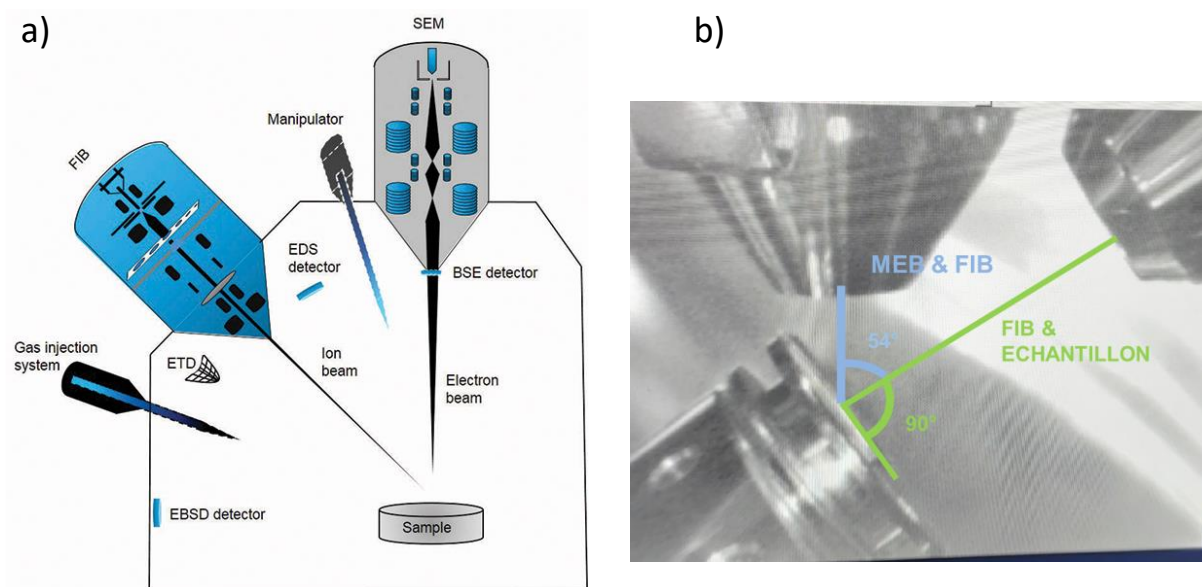


Figure 3-3 : a) Schéma de principe des principaux éléments constituant un MEB-FIB<sup>9</sup>. b) Vue à l’intérieur de la chambre de mesure et mettant en évidence la configuration particulière utilisée.

L'équipement utilisé est un MEB-FIB Zeiss Crossbeam 550 L, équipé d'un système de cryogénéisation permettant de travailler à très basse température pour éviter la dégradation d'échantillons sensibles au vide ou aux faisceaux (électronique et ionique). Les images ont été enregistrées avec une tension de 5 kV.

### 3.1.4 Analyses par microscopie électronique en transmission

#### 3.1.4.1 Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

Dans un microscope électronique à transmission conventionnel (CTEM), un faisceau d'électron produit par un canon à électrons et accéléré par une différence de potentiel (80-300 kV), est envoyé sur un échantillon très mince ( $\sim 100$  nm) à l'aide de lentilles magnétiques appelées condenseurs (« C1 lens » sur le schéma Figure 3-4a). Le faisceau d'électrons parallèle illumine entièrement la zone à observer, puis passe à travers en étant modifié par sa structure cristalline et sa composition chimique. Une première image agrandie de l'échantillon (mode image) et le cliché de diffraction électronique (mode diffraction) sont alors formés respectivement dans le plan image et le plan focal de la lentille objective (« Upper objective lens » sur la Figure 3-4a)).

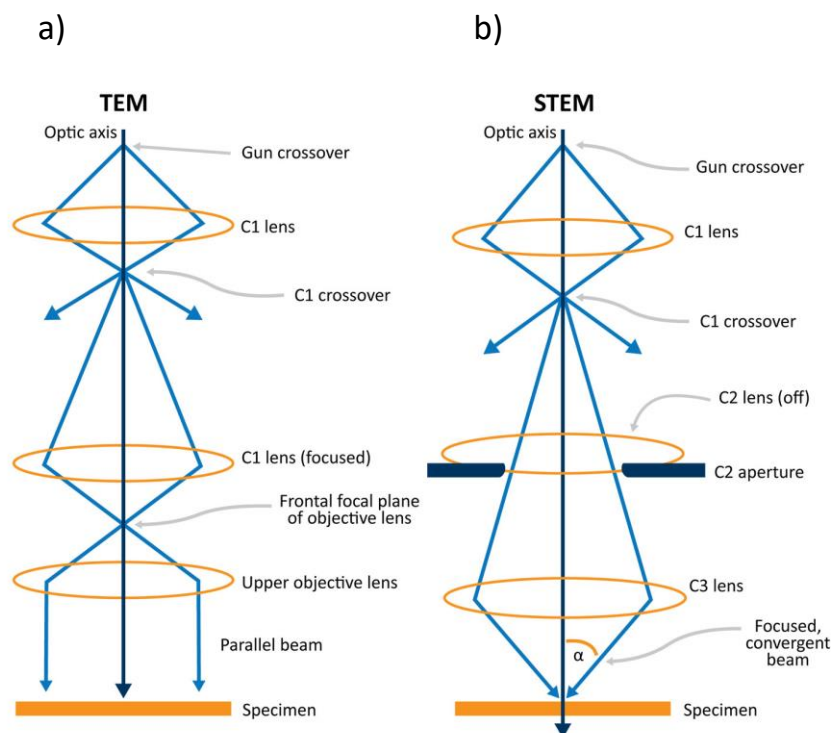


Figure 3-4 : Représentation schématique simplifiée d'un a) TEM et b) du mode balayage STEM<sup>10</sup>

Le mode de fonctionnement choisi (image ou diffraction) sera déterminé par le courant des lentilles intermédiaires. Les autres lentilles du microscope sont utilisées pour agrandir progressivement l'image ou le cliché de diffraction formé par la lentille objective. Pour observer des détails de taille inférieure au nanomètre dans l'image formée, un grandissement

de l'ordre du million est requis. Comme l'image est formée par les lentilles (image indirecte), sa résolution est fortement limitée par les aberrations optiques.

La variante STEM (Figure 3-4b), utilisé dans ce travail permet de focaliser le faisceau sur une zone très réduite dont la taille va déterminer la résolution de l'image . La sonde électronique balaie la zone à observer. En traversant l'échantillon, certains électrons sont déviés. Ces électrons sont détectés par des capteurs et utilisés pour construire des images directes avec une résolution atomique. Les configurations classiques comprennent un détecteur annulaire qui capture les électrons ayant subi des chocs élastiques et un détecteur central qui collecte ceux ayant perdus de l'énergie. En utilisant un analyseur, il est possible de séparer ces électrons en fonction de leur énergie et de mesurer leur nombre. Cela correspond à la technique de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) détaillée ci-dessous.

Le détecteur annulaire peut être étendu pour collecter les électrons déviés à des très grands angles par les noyaux atomiques (diffusion Rutherford). Le contraste de l'image obtenue dépend du numéro atomique (Z) des atomes diffuseurs.

Ce mode à grand angle (Figure 3-5) appelé HAADF (high angle annular dark field) ou « Z-contraste », peut donc permettre de visualiser directement les colonnes atomiques

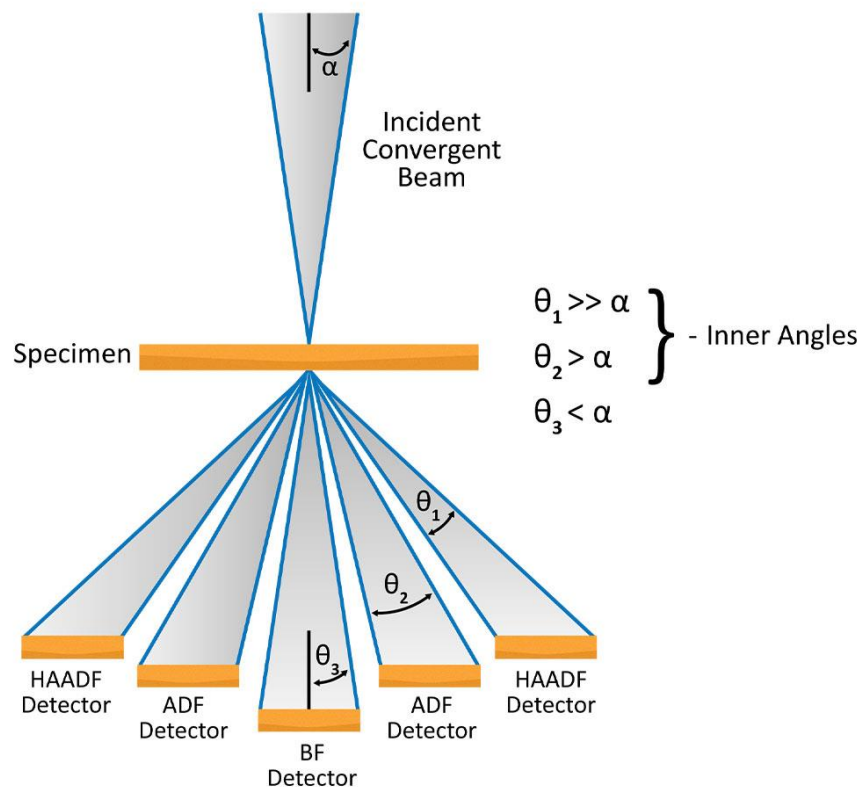


Figure 3-5 : Schéma de principe des différents détecteurs utilisés pour l'acquisition d'une image dont le détecteur grand angle HAADF<sup>10</sup>

D'autre part, comme dans un TEM, le faisceau incident ionise les atomes, qui émettent des rayons X lors de leur désexcitation. Ces rayons X, vont avoir une énergie différente, propre à chaque atome. La composition chimique de l'échantillon peut donc être déterminée en utilisant un spectromètre pour trier les photons X selon leur énergie (spectroscopie EDX). Les détecteurs EDX sont incorporés dans la colonne du microscope autour de l'échantillon.

### *3.1.4.2 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)*

#### *3.1.4.2.1 Principe*

Lors de l'interaction électrons-matière, les électrons perdent une partie de leur énergie : c'est cette perte d'énergie qui est mesurée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Les différentes gammes d'énergies sondées fournissent une large variété d'informations. Deux gammes d'énergies sont différenciées. La première correspond aux « pertes proches » où l'intensité est élevée, correspondant généralement à une gamme de 0 à 50 eV. On retrouve sur ces spectres un pic intense de perte d'énergie nulle (électrons n'ayant pas ou peu interagi avec l'échantillon), un pic « plasmon » (particulièrement intense pour les métaux), correspondant aux excitations collectives des électrons de conduction (voir Figure 3-6a) et éventuellement des transitions inter-bandes. Des informations comme l'épaisseur de l'échantillon, l'identification des phases, ou la largeur de bande interdite peuvent en être extraites.

Le seconde gamme d'énergie utilisée correspond aux « pertes de cœur » à plus haute énergie (entre 50 et environ 2 000 eV). Ce sont ces pertes qui nous intéressent particulièrement dans ce travail car elles permettent notamment de déterminer la composition chimique ainsi que l'environnement chimique d'un matériau. Cela est permis par l'observation de seuils d'ionisation, caractéristique des éléments (voir Figure 3-6b). Sur ces spectres, on observe, superposée à un fond continu décroissant, une succession de discontinuités sous forme de sauts d'intensité nets et situés à des énergies caractéristiques correspondant à l'excitation des électrons de cœur de l'échantillon<sup>11</sup>. L'intensité des seuils est bien plus faible que celle des pics plasmon.

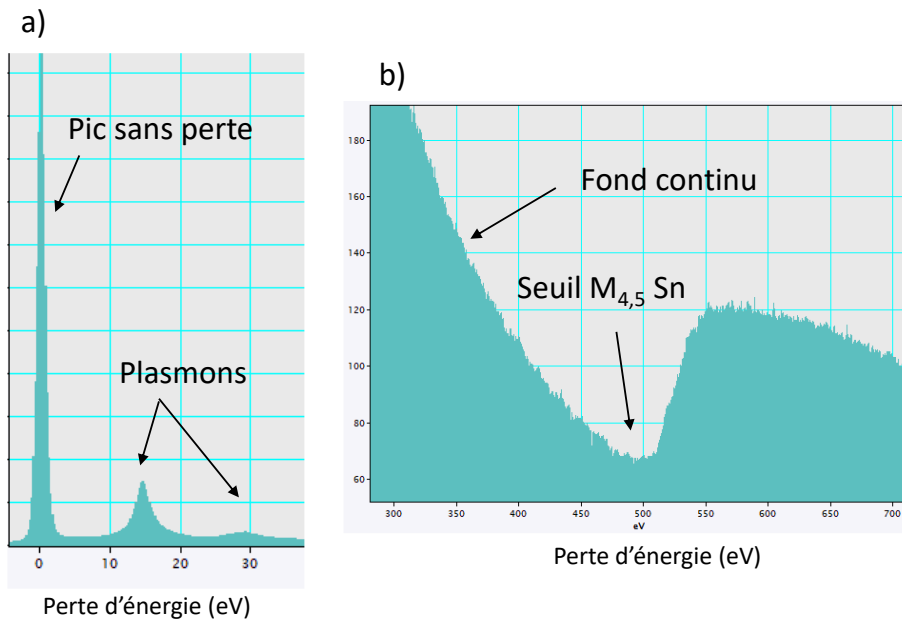


Figure 3-6 : a) Région des pertes faibles d'un spectre EELS mettant en avant le pic sans perte et les pics plasmons de l'étain métallique. b) Région des pertes lointaine où l'on voit le seuil d'ionisation de l'étain M<sub>4,5</sub>

Couplée au STEM, cette technique permet d'avoir accès à une information chimique avec une résolution nanométrique.

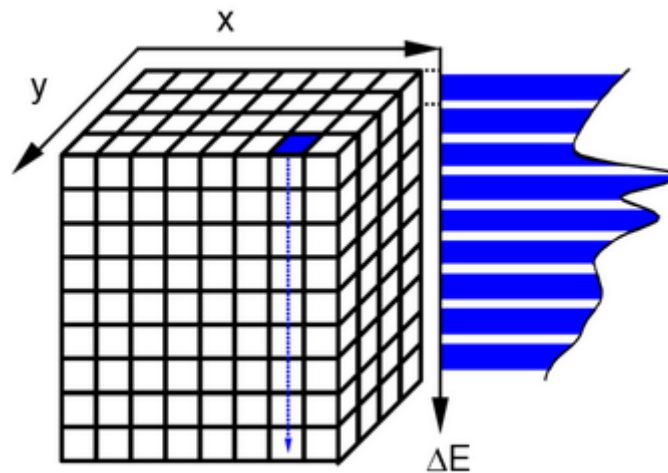


Figure 3-7 : Représentation d'un cube de donnée créé lors de l'imagerie EELS. Les axes X,Y contiennent l'information spatiale tandis que la direction Z correspond au spectre d'énergie<sup>12</sup>

L'imagerie spectrale permet, en plus, de combiner l'information spectroscopique nanométrique à une information spatiale (X,Y). Pour cela, un « cube de donnée » (Figure 3-7) est obtenu. Les deux axes du cube correspondent à l'information spatiale et la troisième dimension est le spectre en énergie. L'ensemble des données résulte en un spectre-image (SI),



pour lequel chaque pixel de l'image contient un spectre. Nous nous sommes appuyés sur cette technique pour la caractérisation de la couche de passivation CFPA.

#### 3.1.4.2.2 Traitement de données

Plusieurs étapes de post-traitement sont effectuées via le logiciel DigitalMicrograph (Gatan).

Lors de l'acquisition typique en mode « Dual EELS », on enregistre l'image ADF ainsi que les spectres-images correspondants, séparés entre pertes proches et pertes de cœur. Les spectres sont repositionnés en énergie (afin d'avoir la valeur du pic sans perte à 0 eV) et débruités (par ACP avec outil automatisé « Simple Denoised » du logiciel). Le travail s'est ensuite focalisé sur l'étude des spectres de « perte de cœur » afin d'identifier à une échelle nanométrique la répartition des éléments composant la couche de passivation 555. La première étape consiste à identifier les seuils en présence, cela a été fait *via* les valeurs implémentées dans Gatan ainsi que les pages internet « EELS Database<sup>13</sup> » et « EELS info<sup>14</sup> ».

Ensuite, une étape de soustraction du fond-continu est effectuée (*via* utilisation d'une loi puissance) en se plaçant devant le seuil avec une largeur d'environ 30 % de la valeur du seuil comme recommandé<sup>15</sup>. Cette règle a été respectée sauf dans le cas du seuil du zirconium où la forte présence du seuil du carbone ne pouvait le garantir. Dans ce cas, une largeur de 5 % du seuil a été appliquée.

Dans un second temps, et afin de mieux séparer les signaux du bruit de fond, nous avons recouru à une analyse en composante principale (ACP)<sup>16</sup>. Cette procédure est relativement automatisée grâce aux outils « ACP decompose » qui permet de repérer les mêmes informations sous forme de composante suivi de l'outil « Varimax ». Ces différents outils sont implémentés dans le logiciel DigitalMicrograph.

Pour l'étude des références constituées de poudre de SnO et SnO<sub>2</sub>, une soustraction du fond continu (loi puissance) suivit une déconvolution des pertes multiples ont été effectuées. La fonction Fourier ratio<sup>4</sup> a été utilisée.

#### 3.1.4.3 Paramètres expérimentaux : STEM, EDX, EELS

Les mesures STEM/EDX/EELS ont été réalisées sur un microscope Thermo Fisher Scientific Themis Z G3 corrigé sonde. Les spectres EDX ont été acquis avec un système Super-X équipé de 4 détecteurs. Les spectres EELS ont été obtenus avec un filtre en énergie Gatan GIF Quantum ERS 966 équipé d'une caméra CCD US1000 et d'une caméra à détection directe des électrons (K2). La caméra US1000 a été utilisée pour pouvoir bénéficier du mode Dual-EELS

L'image HAADF a été acquise en mode STEM avec une tension d'accélération de 80 keV, une taille de pixel de 1,9 nm et un grandissement de l'ordre de 13 000. La cartographie EDX correspondante, a été réalisée avec un temps de séjour par pixel (dwell time) de 5 µs, une

---

<sup>4</sup> Voir section « Fourier ratio deconvolution » pour plus de détail sur la fonction utilisée : <https://eels.info/how/quantification/quantify-extracted-signal>



taille de pixel de 1.9 nm et un courant de sonde de  $\sim 40$  pA. Pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant, 83 passages (frames) ont été superposées après correction de la dérive.

Les spectres EELS des couches de passivation ont été acquis en mode STEM dans les conditions suivantes : tension d'accélération de 80 kV, courant de sonde de 0,2 nA, demi-angle de convergence de 20,7 mrad et demi-angle de collection de 24,3 mrad. La valeur de dispersion en énergie était de 0,25 eV/canal et la résolution en énergie de 1,25 eV (largeur à mi-hauteur du pic sans perte). Pour obtenir une résolution spatiale suffisante sur un champ d'observation large, la taille des pixels a été fixée à 1nm et le temps d'exposition au faisceau d'électrons a été fixé à 0,05 s/pixel.

Les spectres EELS des standards de SnO et SnO<sub>2</sub> ont été acquis dans les mêmes conditions que ceux de la couche de passivation mis à part pour la résolution spatiale (2 nm/pixel).

## 3.2 Rappel de la structure du fer-blanc passivé

La structure du fer-blanc passivé étudiée dans ce travail (étamage 2,8 g/m<sup>2</sup> similaire des deux côtés de la bande d'acier) est rappelée en Figure 3-8. Elle se constitue d'un acier doux (teneur en carbone < 0,12 %) <sup>17</sup> d'une épaisseur de 160 µm, recouvert d'une couche d'étain allié avec le fer, provenant de l'acier, composé principalement de FeSn<sub>2</sub> <sup>18-20</sup>. Cette couche est elle-même recouverte d'une couche d'étain « libre », toutes deux de taille avoisinant la ou les centaines de nanomètres. Enfin, la surface est couverte d'une couche de passivation puis huilée, ici, avec du sébacate de dioctyl (decandioate de bis-2-ethylhexyl). Ces deux dernières couches sont inférieures à la dizaine de nanomètres.

Sébacate de dioctyl (DOS)

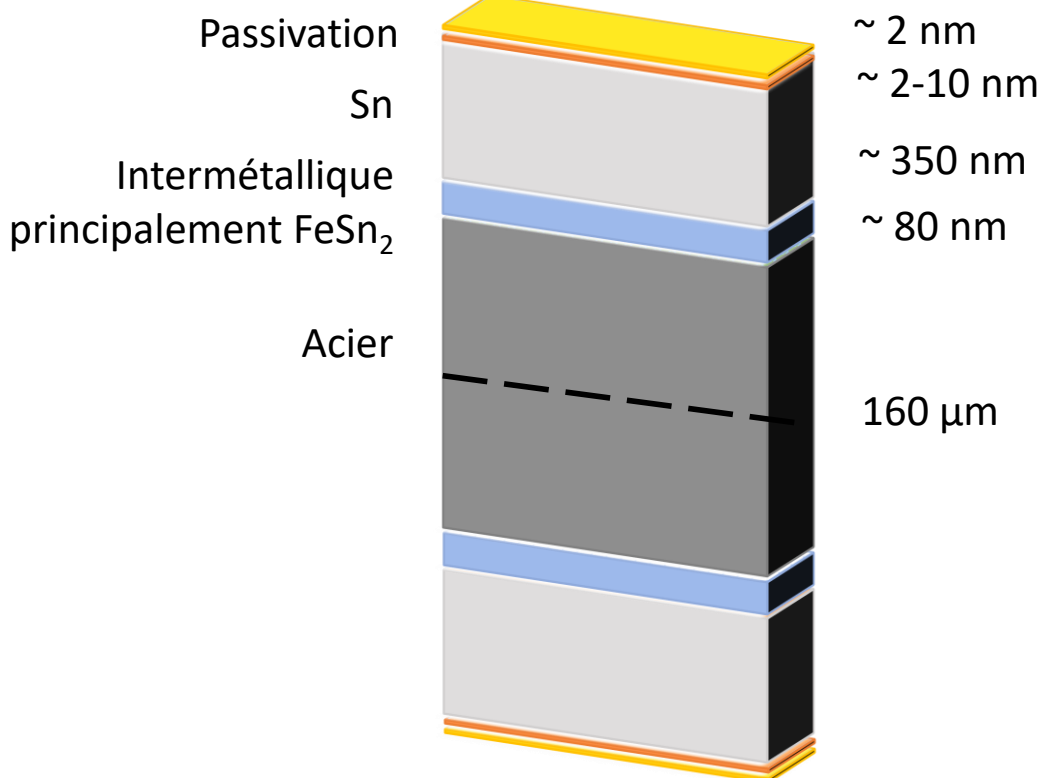


Figure 3-8 : Représentation schématique de la structure du fer-blanc étudié, synthétisant les épaisseurs de l'intermétallique, de la passivation et du sébacate de dioctyl donnés dans différentes sources <sup>17,19,21-24</sup>. L'épaisseur d'étain est calculée à partir du taux d'étain déposé (2,8 g/m<sup>2</sup>). L'épaisseur de l'acier renseignée par le fournisseur.

La passivation à base de chrome étudiée est codée sous le nom de passivation « 311 ». Ce code indique notamment que le dépôt de la couche de prétraitement a été obtenu de façon électrochimique. En effet, le traitement passivant est fait en immergeant la bande d'acier étamée dans une solution aqueuse à base de dichromate de sodium (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ajusté par des ajout d'acide chromique (CrO<sub>3</sub>) pour maintenir un pH en 4,7 et 5,7 et en appliquant un courant cathodique de 2 Cb/dm<sup>2</sup>. Le taux de chrome est compris entre 3,5 et 9,0 mg/m<sup>2</sup> (norme EN 10202:2001). Ce traitement se nomme aussi « CDC » pour Cathodic Di-Chromate. Avec ce

traitement, il est en général accepté d'avoir sur la bande, un mélange d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_x$  (avec  $1 \leq x \leq 2$ ), de chrome (III) sous sa forme oxydée  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et hydroxylée  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , ainsi qu'en quantité moindre du chrome métallique<sup>25-27</sup>, bien qu'il ne soit parfois pas détecté<sup>28,29</sup>. De faibles quantités de chrome hexavalent sont parfois identifiées<sup>27,29</sup>. La littérature évoque des épaisseurs comprises entre 1 et 20 nm<sup>17,19,21-23</sup>, mais plus souvent inférieures à 5 nm.

La nouvelle passivation est référencée sous le code « 555 ». Il est décrit dans la norme EN 10202:2021 ainsi que dans des documents fournis par l'APEAL (voir en [ANNEXE 4]), que ce code correspond à une passivation « titane/zirconium » précédée par une étape de « conditionnement », correspondant à une croissance contrôlée de l'oxyde d'étain. Cette étape de conditionnement est obtenue *via* un traitement anodique dans du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et a pour but d'obtenir un dépôt d'oxyde d'étain minimum de 30 Cb/m<sup>2</sup>. Ensuite, la solution de prétraitement est déposée et son épaisseur est contrôlée par le taux de titane à la surface du métal. Il doit être compris entre 0,8 et 1,2 mg/m<sup>2</sup>. Une épaisseur totale de la couche de passivation, légèrement plus grande que celle de la passivation à base de chrome et avoisinant les 10 nm, a été indiquée par les fournisseurs de métaux.

Après le traitement passivant, une fine couche de lubrifiant, sébacate de dioctyle (DOS), est appliquée. La littérature indique une épaisseur d'environ 2 nm<sup>17,19,23,24</sup>.

Deux schémas, ayant pour but de résumer la structure des deux passivations étudiées, sont montrés Figure 3-9.

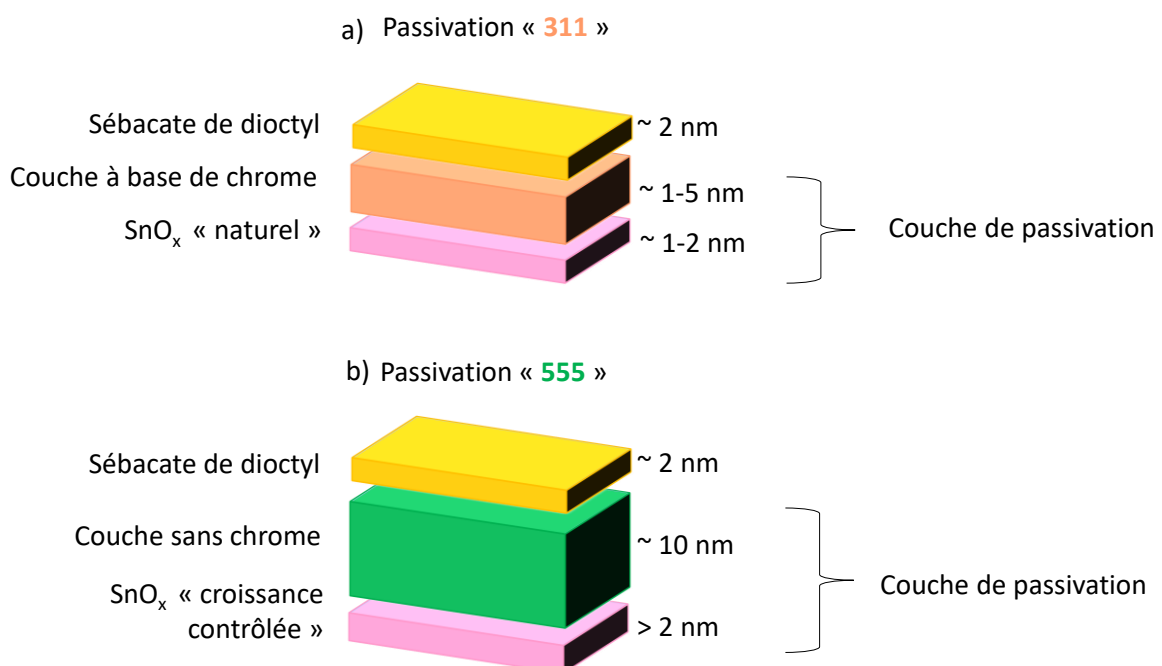


Figure 3-9 : Structure idéale de l'extrémité du fer-blanc passivé a) à base de chrome b) sans chrome et recouvert d'huile de lubrification. La couche de passivation contient la couche d'oxyde d'étain ainsi que la couche de prétraitement (avec ou sans chrome).

Les épaisseurs des différentes couches données pour mieux imaginer leur finesse, ne représentent cependant pas des valeurs absolues. De plus, les valeurs données sont des moyennes apparentes ne tenant pas compte des différences de concentration locale.

### 3.3 Caractérisation de la couche de passivation à base de chrome (311)

Cette étude a comme objectif de confronter les caractéristiques de notre échantillon 311 à celles des couches de passivation contenant du chrome (*via* dépôt CDC), décrites dans la littérature.

Afin de connaître la distribution spatiale (X,Y) de la composition chimique de la couche de passivation nanométrique déposée sur la surface du fer-blanc, la spectroscopie XPS a été utilisée. Pour réaliser une analyse en profondeur (Z) de la répartition des éléments au sein de la passivation et du fer-blanc, la spectroscopie XPS couplée à l'érosion progressive de la surface a été mise en œuvre.

#### 3.3.1 Analyse de la composition chimique par XPS

##### 3.3.1.1 Préparation de l'échantillon et paramètres expérimentaux

L'échantillon a été découpé (~ 2 cm x 1 cm) et collé sur le porte échantillon à l'aide d'un scotch carbone conducteur (visible Figure 3-10). Concernant les paramètres de l'érosion, la tension du canon d'ions monoatomiques Ar<sup>+</sup> utilisée est de 2 kV, la taille de la zone érodée de 3 mm x 3 mm et la taille de la zone analysée est une gaussienne bidimensionnelle de largeur à mi-hauteur de 700 μm x 300 μm. 12 cycles de 10 secondes d'érosion, arrivant *in fine* à un temps d'érosion de 120 secondes ont été réalisés. Les spectres larges ont été enregistrés avec une énergie de passage de 80 eV correspondant à une résolution en énergie de 0,95 eV et un pas d'analyse de 0,5 eV. Les spectres de zone, avec une résolution de 0,55 eV, ont été enregistrés avec une énergie de passage de 20 eV et un pas d'analyse de 0,1 eV. Les gammes spectrales ainsi que les temps d'acquisition pour chaque zone sont données dans le Tableau 3-2. Tous les spectres sont calibrés avec le niveau de cœur de l'étain métallique Sn 3d<sub>5/2</sub> à 484,6 eV.

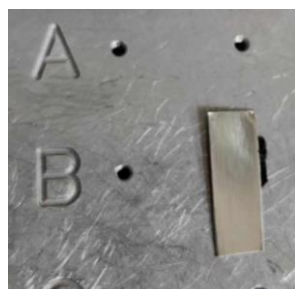


Figure 3-10 : Echantillon (~ 2 cm x 1 cm) de fer-blanc 311 collé sur le porte échantillon

Tableau 3-2 : Paramètres d'acquisition utilisés

Élément et orbitale	Gamme spectrale (eV)	Temps d'acquisition (minutes)
Spectre large	0 - 900	5
Cr 2p	570 - 594	8
O 1s	525 - 542	6
Sn 3d	480 - 500	6
C 1s	280 - 293	7

### 3.3.1.2 Spectre large

Le spectre large de la surface, après une érosion de 10 secondes, est présenté Figure 3-11. Cette très courte érosion a pour but d'enlever l'huile déposée à la surface ainsi que la contamination de surface. Le spectre met en évidence la présence de chrome, d'oxygène, d'étain et de carbone. Le chrome et l'oxygène proviennent de la passivation, l'étain du support métallique ou bien de la couche d'oxyde d'étain contenue dans la passivation. Le carbone résulte de la contamination de surface et/ou de l'huile. Dans le Tableau 3-3 sont montrés les pourcentages atomiques de chacun des éléments, calculés à partir des spectres de zone.

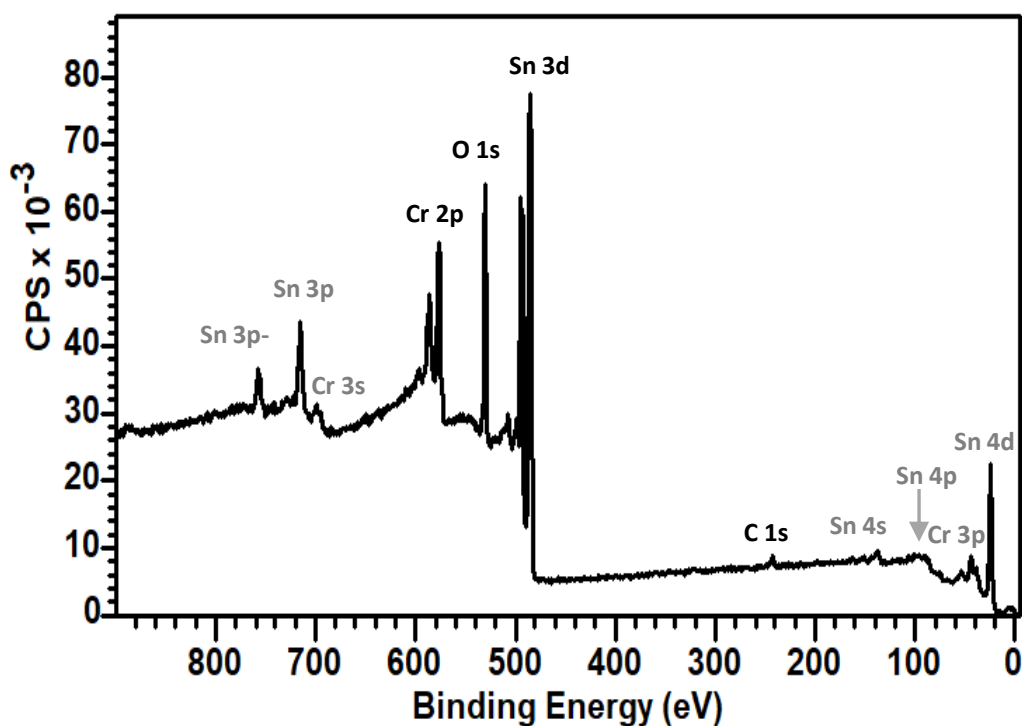


Figure 3-11 : Spectre large de la surface du fer-blanc 311, après une érosion de 10 secondes. Les niveaux de cœur principaux sont annotés en noir.

Tableau 3-3 : Quantification (% atomique) des éléments constituant la surface de fer-blanc passivé 311 après 10 secondes d'érosion

Élément	Pourcentage atomique (%)	Incertitude ( $\pm 3\sigma$ ) (%)
Oxygène	51,4	0,9
Chrome	25,1	0,9
Étain	22,0	0,6
Carbone	1,5	0,6

### 3.3.1.3 Niveaux de cœur : états d'oxydation des éléments

#### a) Décompositions des niveaux de cœur Sn 3d<sub>5/2</sub> et O 1s

Les spectres des niveaux de cœur Sn 3d<sub>5/2</sub> et O 1s (décomposés en éléments simples) ainsi que les paramètres des décompositions sont présentés Figure 3-12 et Tableau 3-4, respectivement.

Pour l'étain, au moins deux états d'oxydations sont identifiés. Une première composante « a » (484,6 eV) correspond à de l'étain métallique Sn(0)<sup>30-32</sup>. Une seconde composante « b » (486,2 eV) correspond à de l'étain oxydé (+II) ou (+IV) sous la forme SnO ou SnO<sub>2</sub><sup>30-32</sup>. La détection de l'étain métallique indique que la couche de passivation est plus fine que la profondeur d'analyse de l'XPS, c'est-à-dire environ 10 nm.

Concernant l'oxygène, la décomposition du niveau de cœur a mis en évidence deux composantes. La première « a » à 530,3 eV est associée aux oxygènes du réseau (O<sup>2-</sup>) des oxydes des métaux (e.g. Cr et Sn)<sup>33,34</sup>. La seconde composante, « b » à 531,8 eV est attribuée à des ions oxygène dans un réseau comportant des lacunes d'oxygène et/ou à des hydroxydes<sup>12</sup>.

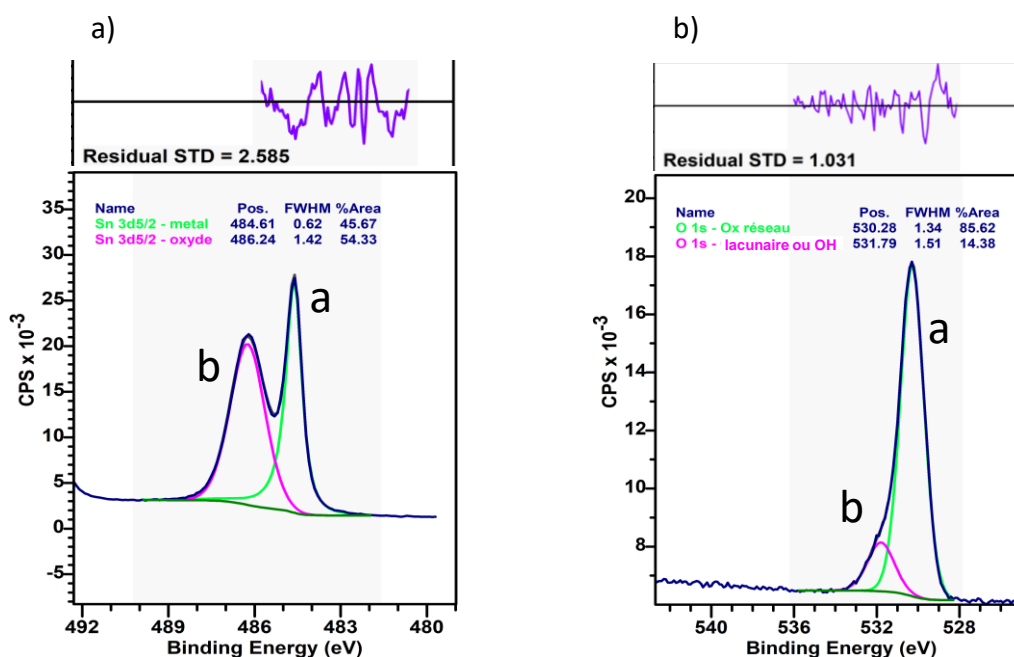


Figure 3-12 : Spectre des niveaux de cœur décomposés de a) O 1s et b) Sn 3d<sub>5/2</sub> après 10 secondes d'érosion

Tableau 3-4 : Résultats de la décomposition des niveaux de cœur Sn 3d<sub>5/2</sub> et O 1s après 10 secondes d'érosion (calibration avec Sn 3d<sub>5/2</sub> métal = 484,6 eV et soustraction du fond continu avec modèle « Shirley »)

	Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Forme de raie	Assignment
Sn 3d <sub>5/2</sub>	a	484,6	0,6	45,67	LA(1.2,1.5,5)	Métal Sn(0)
	b	486,2	1,4	54,33	GL(30)	Oxyde SnO et/ou SnO <sub>2</sub>
O 1s	a	530,3	1,3	85,62	GL(30)	Ions oxygène du réseaux (O <sup>2-</sup> )
	b	531,8	1,5	14,38	GL(30)	Ions oxygène dans un réseau lacunaire et/ou hydroxydes

b) Décomposition du niveau de cœur Cr 2p<sub>3/2</sub>

Concernant le niveau de cœur Cr 2p, la littérature discutant de la caractérisation des couches de passivation à base de chrome sur du fer-blanc, décrit généralement la présence de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de l'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub> et parfois de chrome métallique<sup>25,28,29</sup>. Cependant, les traitements des signaux ne prennent pas en compte la présence de plusieurs états finaux après le processus de photoionisation, induisant la présence de multiplets. En effet, lorsqu'un ion a plusieurs électrons non appariés, comme l'oxyde de chrome Cr (III) (3p<sup>6</sup> 3d<sup>3</sup>), il est possible d'avoir des couplages entre les électrons non appariés des niveaux de cœur (création de trou après le processus de photoionisation) et les électrons non appariés des couches externes. Ce phénomène a notamment été mis en évidence par les calculs de Gupta et Sen<sup>35</sup>. En se fondant sur la présence de ce multiplet, M. Biesinger *et al.*<sup>36</sup> ont proposé un modèle de décomposition sur lequel nous nous sommes basés pour décomposer le spectre de Cr 2p<sub>3/2</sub>. Cette décomposition consiste à attribuer 5 pics correspondant au multiplet du chrome dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un pic large (largeur à mi-hauteur maximale de 2,5 eV) dans Cr(OH)<sub>3</sub>, ainsi qu'un pic fin (largeur à mi-hauteur maximale de 0,95 eV) asymétrique, correspondant au métal Cr(0). Cette dernière composante permet de tenir compte de l'épaule sur le spectre de niveau de cœur.

Plusieurs essais d'ajustement ont été menés sur le spectre de Cr 2p<sub>3/2</sub>. Les essais de décomposition sont présentés Figure 3-13 et les paramètres correspondants dans le Tableau 3-5.

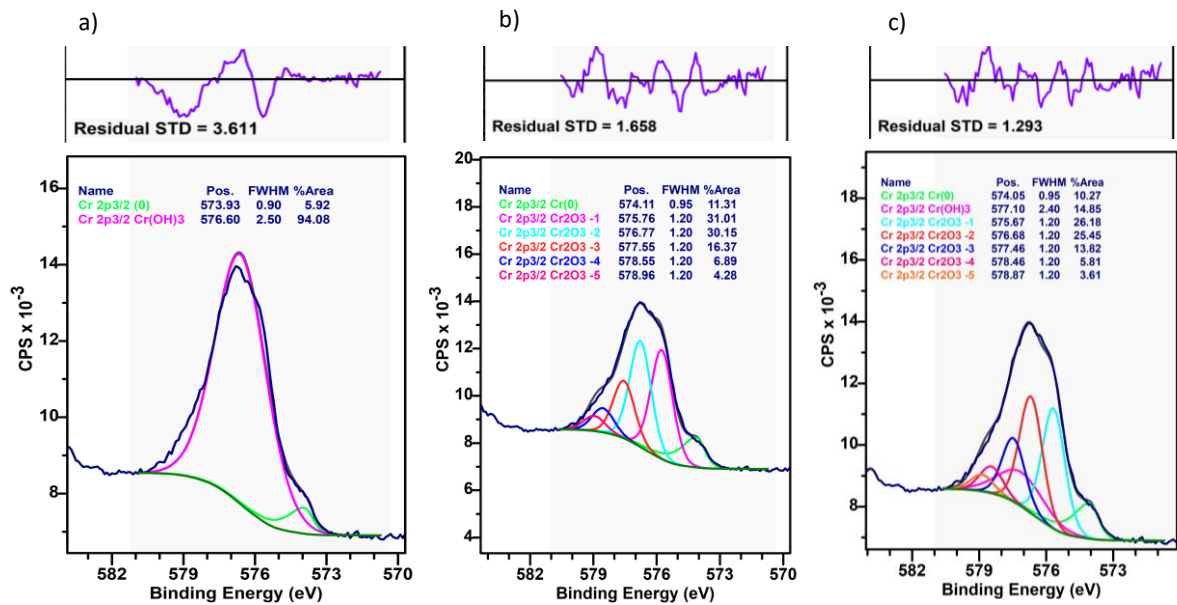


Figure 3-13 : Essais de décomposition du pic Cr 2p<sub>3/2</sub> avec a) un mélange Cr(OH)<sub>3</sub> et Cr(0), b) un mélange de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (multiplet) et Cr(0), c) un mélange de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (multiplet), Cr(OH)<sub>3</sub> et Cr(0). Les énergies de liaison sont calibrées avec Sn 3d<sub>5/2</sub> métal = 484,6 eV. Les paramètres de décomposition utilisés sont présentés dans le Tableau 3-5



Tableau 3-5 : Contraintes et paramètres utilisés pour les essais de décomposition du signal de Cr 2p<sub>3/2</sub> (Calibration avec Sn 3d<sub>5/2</sub> métal = 484,6 eV et soustraction du fond continu avec modèle « Shirley »  
 $\Delta$  signifie que la forme de raie utilisée est GL(30))

		Forme de raie	Contrainte largeur à mi-hauteur (eV)	Contrainte position (eV)	Contrainte d'aire (%)
<b>Essai ajustement a)</b>	Cr(0)	LA(1.3,4,5)	[0.8 , 0.95]	[574.5,573.9]	-
	Cr(OH) <sub>3</sub>	$\Delta$	[0.58 , 2.5]	-	-
<b>Essai ajustement b)</b>	Cr(0)	LA(1.3,4,5)	[0.8 , 0.95]	[574.5,573.9]	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1)	$\Delta$	[0.8 , 1.2]	-	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2)	$\Delta$	1) * 1	1) + 1,01	1) * 0,97
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3)	$\Delta$	1) * 1	1) + 1,79	1) * 0,52
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4)	$\Delta$	1) * 1	1) + 2,79	1) * 0,22
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5)	$\Delta$	1) * 1	1) + 3,20	1) * 0,14
<b>Essai ajustement c)</b>	Cr(0) a)	LA(1.3,4,5)	[0.8 , 0.95]	[574.5,573.9]	-
	Cr(OH) <sub>3</sub> b)	$\Delta$	[0.58 , 2.5]	[577.4,577.1]	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1)	$\Delta$	[0.8 , 1.2]	-	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2)	$\Delta$	1) * 1	1) + 1,01	1) * 0,97
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3)	$\Delta$	1) * 1	1) + 1,79	1) * 0,52
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4)	$\Delta$	1) * 1	1) + 2,79	1) * 0,22
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5)	$\Delta$	1) * 1	1) + 3,20	1) * 0,14

Nous avons commencé en décomposant le niveau de cœur Cr 2p<sub>3/2</sub> avec deux contributions, une première correspondant à de l'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub> et une deuxième attribué à du chrome métallique Cr(0) (voir Figure 3-13a). Cette première tentative n'aboutit pas, l'enveloppe du pic n'est pas correctement ajustée et le Residual STD est trop grand (~ 3,6). Un deuxième essai avec uniquement des composantes relatives à l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et au chrome métallique Cr(0) (Figure 3-13b) aboutit à un meilleur ajustement avec un Residual STD de 1,7. Enfin, un troisième essai (Figure 3-13c), fait en imposant la présence de Cr(OH)<sub>3</sub> en plus de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cr(0), conduit à une décomposition finale avec un bon ajustement et un Residual STD de 1,3. Cette dernière décomposition nous semble être la plus représentative du signal obtenu. De plus, la présence de Cr (III) sous forme d'oxyde et d'hydroxyde, est en accord avec les deux contributions identifiées dans le spectre du niveau de cœur de l'oxygène (Figure 3-12b). Le Tableau 3-6 résume les résultats (composante, énergie de liaison, largeur à mi-hauteur, concentration atomique (%) et assignation) de la troisième décomposition « c » (Figure 3-13c), qui sera le modèle retenu pour décrire les différentes espèces de chrome composant la passivation 311.

Tableau 3-6 : Résultats de la décomposition du niveau Cr 2p<sub>3/2</sub> **décomposition « c »** après 10 secondes d'érosion (calibration avec Sn 3d<sub>5/2</sub> métal = 484,6 eV et soustraction du fond continu avec modèle « Shirley »)

	Composante	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Concentration atomique (%)	Assignment
Cr 2p <sub>3/2</sub>	a)	574,1	0,9	10,3	Cr(0)
	b)	577,1	2,4	14,8	Cr(OH) <sub>3</sub>
	1)	575,7	1,2	26,2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	2)	576,7	1,2	25,5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	3)	577,5	1,2	13,8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	4)	578,5	1,2	5,8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	5)	578,9	1,2	3,6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 3.3.1.4 Erosion progressive de la surface : répartition des éléments

Afin de déterminer le profil en profondeur (Z) des concentrations atomiques des différentes espèces, nous avons réalisé des érosions successives (durée totale de 120 secondes), suivies pour chacune d'entre elles d'un enregistrement des spectres XPS des niveaux de cœur des éléments constituant la surface. A partir des spectres de niveaux de cœur (C 1s, O 1s, Cr 2p<sub>3/2</sub>, Sn 3d<sub>5/2</sub>) les profils en concentration ont été tracés. Les deux composantes de Sn 3d<sub>5/2</sub>, métal et oxyde ont été tracées distinctement. Les profils sont présentés Figure 3-14.

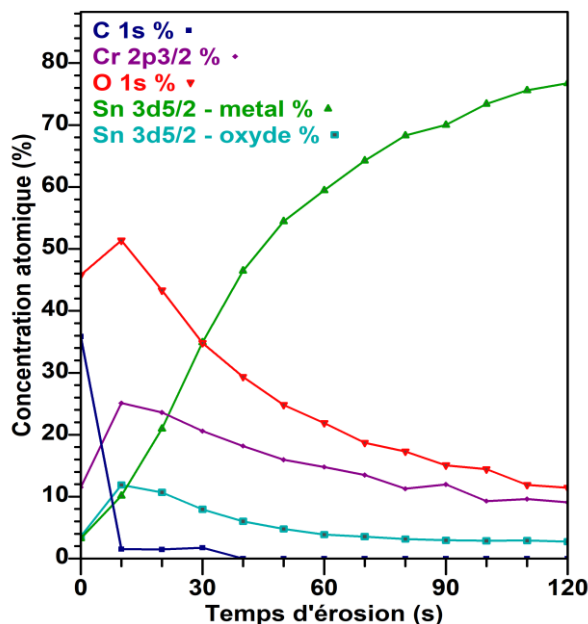


Figure 3-14 : Profil en concentration des espèces présentes à la surface du fer-blanc passivé 311

Comme attendu, le carbone est l'élément majoritaire sur la surface sans érosion. Cependant, il diminue et disparaît en quasi-totalité dès la première érosion, indiquant qu'il provient majoritairement de la contamination de surface.

Les allures des courbes d'oxydes d'étain et de chrome (composé d'oxyde, d'hydroxyde et de chrome métallique) sont relativement similaires, avec un maximum après 10 secondes d'érosion puis une diminution progressive jusqu'à la fin de l'érosion. En particulier, pour l'oxyde d'étain, la concentration relative stagne à environ 3 % à partir de 80 secondes d'érosion. Le chrome quant à lui est encore relativement bien présent avec une concentration relative de 10 % à la fin de l'érosion. La courbe relative à l'oxygène a une allure très proche de celle des métaux de transition (Sn et Cr), indiquant, comme attendu, que les éléments Cr et Sn sont liés avec des atomes d'oxygène. Il reste encore 14 % d'oxygène après les érosions, indiquant une érosion partielle de la couche de passivation. Enfin, l'étain métallique augmente progressivement, commençant à ~ 3 % de la surface et composant, après 120 secondes d'érosion ~ 77 % de l'échantillon, indiquant que l'on s'approche du support métallique.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que la couche de passivation 311 est constitué d'un mélange d'oxydes:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_x$ , associé à des hydroxydes  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et à du chrome métallique. Ces espèces semblent mélangées au sein de la couche de passivation et situées au-dessus de l'étain métallique. Enfin, l'épaisseur de la couche est inférieure à 10 nm.

## 3.4 Caractérisation de la couche de passivation sans chrome (passivation 555)

### 3.4.1 Composition de la solution de passivation CFPA

Une voie de passivation sans chrome se fonde sur l'application d'une formulation hybride sur le support de fer-blanc. En effet, la Bonderite® M-NT 1456, formulée par Henkel est à la base de la passivation sans chrome plus communément appelée « Chromium-free passivation alternative » ou CFPA. A partir de la fiche de donnée sécurité, il est possible de connaître la nature d'une partie des constituants ainsi qu'une estimation de leur concentration comme indiqué dans le Tableau 3-7. La formulation se décline sur un ensemble d'acides inorganiques et organiques : acide hexafluorotitanique ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ), acide hexafluorozirconique ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), et acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , complétée avec un alcool-éther le 1-propoxypropane-2-ol, un alcool le méthanol, et une aldéhyde le formaldéhyde. Du phosphate de manganèse (II) et un polymère le poly(4-vinylphénol-N-méthylglucamine-formaldéhyde) sont aussi présents dans cette composition.

Tableau 3-7 : Ingrédients de la Bonderite® M-NT 1456 et leur concentration selon la fiche de donnée sécurité [ANNEXE 3]

Ingrédients – nom UIPAC	Ingrédients - Nom usuels	Concentration estimée C (%)
<b>1-propoxypropane-2-ol</b>		5 < C < 10
<b>Poly(4-vinylphénol-N-méthylglucamine-formaldéhyde)</b>		5 < C < 10
<b>Hexafluorotitanate(2<sup>-</sup>) de dihydrogène</b>	Acide hexafluorotitanique (H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> )	1 < C < 5
<b>hexafluorozirconate(2<sup>-</sup>) de dihydrogène</b>	Acide hexafluorozirconique (H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> )	1 < C < 5
<b>bis(orthophosphate) de trimanganèse</b>	Phosphate de manganèse (Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	1 < C < 5
<b>Acide phosphorique</b>		1 < C < 5
<b>Méthanol</b>		0,1 < C < 1
<b>Méthanal</b>	Formaldéhyde	0,02 < C < 0,1

Selon la fiche technique [ANNEXE 5], la solution est liquide (densité à 20° C de 1,1) de couleur brune claire et acide (2 < pH < 2,5). Cette formulation est ensuite diluée dans de l'eau déminéralisée (~ 95 %) avant d'être appliquée sur le fer-blanc préalablement lavé et séché [ANNEXE 5]. Deux voies d'application sur le fer-blanc sont possibles : (i) soit sur du fer-blanc avec à sa surface une épaisseur contrôlée d'oxyde d'étain (code 555) soit (ii) sans couche d'oxyde d'étain contrôlée (code 505) [ANNEXE 4]. Après application, l'ensemble est ensuite séché entre 70 et 80°C (température sur le métal ou « pic metal temperature » (PMT). L'uniformité du dépôt est réalisée en contrôlant la masse surfacique de titane (~ 1.0 mg.m<sup>-2</sup>) par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX) ou X-ray fluorescence (XRF) en anglais<sup>5</sup>.

Le traitement thermique induit une conversion liquide vers solide résultant en un film mince solide, constituant la couche de prétraitement. Dans notre travail, l'obtention de cette couche constituera l'alternative à la passivation avec chrome (CFPA). La détermination de la composition de cette couche de prétraitement, composant la couche de passivation, a été investiguée par spectroscopie de photoélectrons (XPS).

<sup>5</sup> Cette technique détecte les rayons X secondaires émis par les atomes et analyse leur énergie. Comme chaque élément a une énergie caractéristique, l'analyse qualitative est possible. Le traitement du signal par un analyseur permet l'obtention d'un spectre sur lequel on peut relever l'intensité de chaque pic, permettant l'analyse quantitative.

### 3.4.2 Composition chimique de la couche de passivation 555 : une étude XPS

#### 3.4.2.1 Préparation de l'échantillon et paramètres expérimentaux

A partir d'un morceau de l'échantillon métallique (~ 2 cm x 1 cm), un montage flottant a été réalisé. Comme la présence du polymère aurait pu créer des effets de charge, l'échantillon a été complètement isolé. Pour cela, un morceau a été collé à l'aide d'un scotch carbone sur une feuille plastique de polyéthylène téréphtalate (PET). Concernant les paramètres de l'érosion, la tension du canon d'ions monoatomiques Ar<sup>+</sup> utilisé a été de 500 V, la taille de la zone érodée de 3 mm x 3 mm et la taille de la zone analysée approximativement 700 µm x 300 µm. 3 cycles d'érosion de 180 secondes suivies 14 cycles de 360 secondes ont été réalisées, aboutissant *in fine* à un temps d'érosion de 99 minutes. Les spectres larges ont été enregistrés avec une énergie de passage de 80 eV et un pas d'analyse de 0,5 eV. Les spectres de zone ont été enregistrés avec une énergie de passage de 40 eV et un pas d'analyse de 0,1 eV. Les gammes spectrales ainsi que les temps d'acquisition pour chaque zone sont données dans le Tableau 3- 8.

Tableau 3- 8 : Paramètres d'acquisition utilisés

Elément et orbitale	Gamme spectrale (eV)	Temps d'acquisition (minutes)
Spectre large	0 - 1200	5
F 1s	679 - 696	4
Mn 2p	635 - 670	6
O 1s	527 - 540	1
Sn 3d	481 - 506	1
Ti 2p	452 - 473	3
N 1s	392 - 411	1
C 1s	281 - 293	1
P 2s – Zr 3d	174 – 203	5

#### 3.4.2.2 Spectre large

La détermination de la composition de la couche de passivation d'épaisseur nanométrique, a été réalisée par spectrométrie XPS, technique d'analyse de surface avec une faible profondeur d'analyse (< 10 nm). A la réception des échantillons de fer-blanc passivés, une fine couche d'huile (~ 2 nm) est présente, à laquelle s'ajoute une couche de contamination de surface. Elles ont imposé une étape d'érosion pour éliminer ces « pollutions » et permettre une analyse de la composition de la couche de passivation. La Figure 3-15 montre sa composition après une très légère érosion (180 secondes à 500 V).

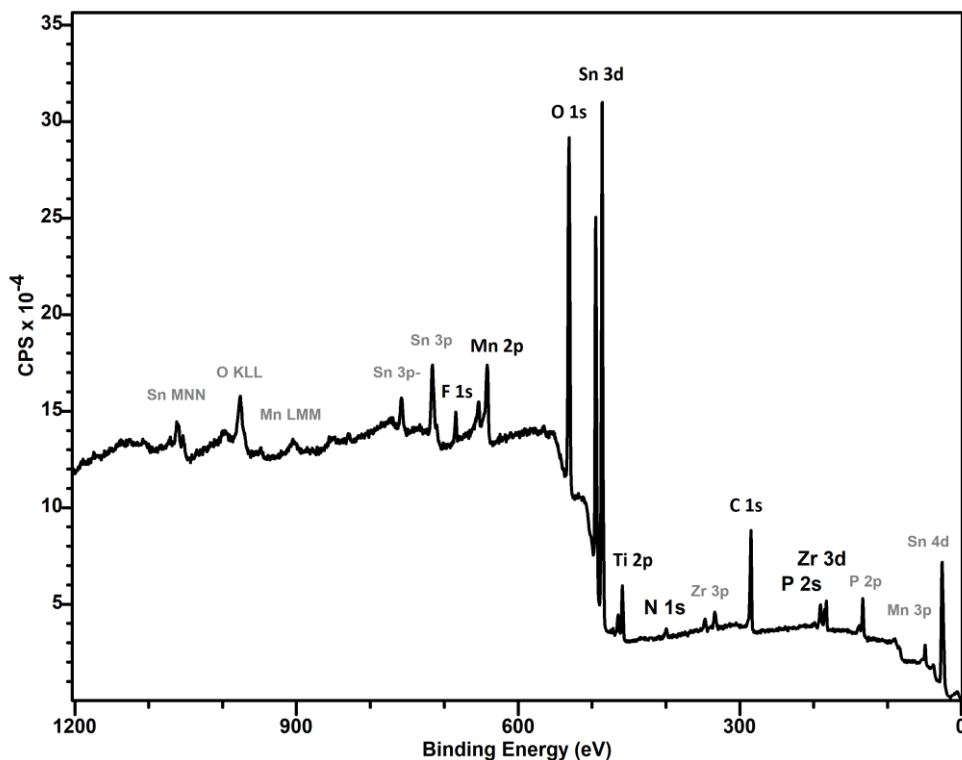


Figure 3-15 : Spectre large XPS de l'échantillon de fer-blanc 555 après 180 secondes d'érosion. Les niveaux de cœur principaux sont indiqués en noir.

Le spectre présenté en Figure 3-15 montre la présence de tous les éléments (à l'exception de l'hydrogène), compris dans la formulation initiale de la solution de passivation (Tableau 3-7). En effet, en plus des signaux de l'oxygène et du carbone (provenant du polymère, des oxydes métalliques et des restes de la contamination après érosion), manganèse, titane, zirconium, phosphore, fluor et azote sont détectés. De l'étain pouvant provenir de l'oxyde ou du métal sous-jacent est également observé.

Après ce spectre large, la proportion relative de chaque élément est obtenue par quantification des signaux spectraux de photoélectrons des niveaux de cœur. Le résultat est donné dans le Tableau 3-9. On note une très forte proportion d'oxygène (41 %) et de carbone (30 %). Concernant les métaux de transition, mise à part l'étain qui fait partie du support, le manganèse est le métal de transition le plus abondant dans la couche de passivation avec un pourcentage atomique de 7 %. Le titane est présent à 3 % et le pourcentage atomique de zirconium est inférieur à 2%. D'autre part, le phosphore est présent à 6 % et l'azote et le fluor montrent des pourcentages atomiques inférieurs ou égaux à 2 %.

Tableau 3-9 : Pourcentage (%) atomique de la surface de fer-blanc 555 après 180 secondes d'érosion

Élément	Pourcentage atomique (%)	Incertitude ( $\pm 3\sigma$ ) (%)
Oxygène	41,8	0,6
Carbone	30,3	0,6
Etain	8,7	0,1
Manganèse	7,3	0,3
Phosphore	5,9	0,3
Titane	3,0	0,3
Azote	1,6	0,6
Fluor	1,3	0,3
Zirconium	1,0	0,1

### 3.4.2.3 Niveaux de cœur : état d'oxydation des éléments

Afin de connaître précisément l'état d'oxydation des éléments constituant la couche de passivation, les spectres des niveaux de cœur ont été finement analysés. Les spectres à haute résolution du Ti 2p, P 2s et Zr 3d, Mn 2p, F 1s, Sn 3d et O 1s sont montrés en Figure 3-16 et les décompositions des pics de photoélectrons résumées en Tableau 3-10.

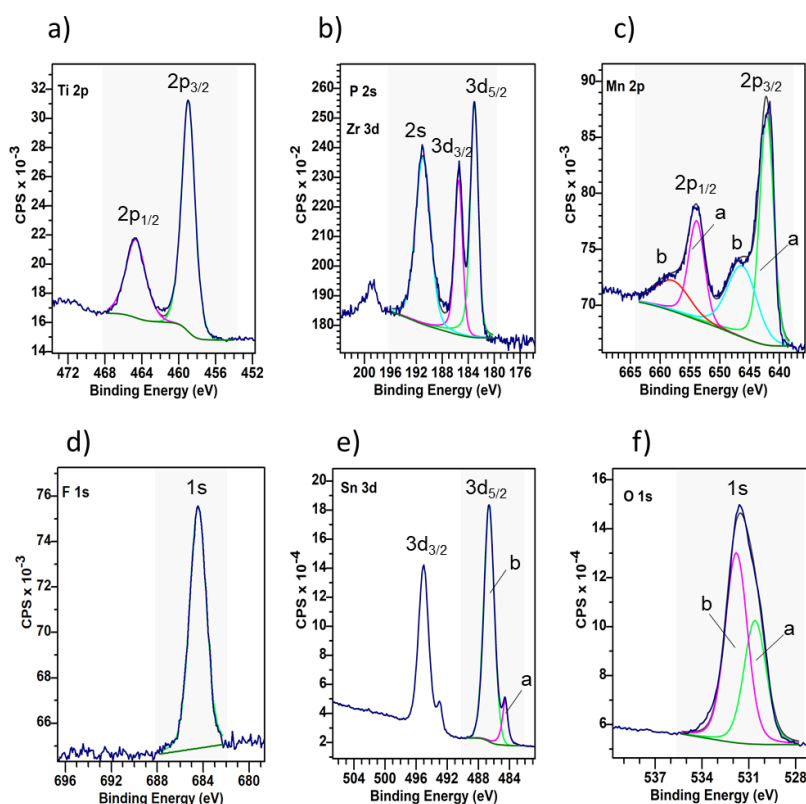


Figure 3-16 : Spectres des niveaux de cœur de Ti 2p, P 2s et Zr 3d, Mn 2p, F 1s, Sn 3d et O 1s après 180 secondes d'érosion.

Les spectres du titane (Figure 3-16a), du zirconium (Figure 3-16b) et du manganèse (Figure 3-16c) démontrent qu'ils sont oxydés. L'énergie de liaison des niveaux Ti 2p<sub>3/2</sub>

(458,9 eV) et Zr 3d<sub>5/2</sub> (183,0 eV) peut être attribuée au Ti(IV) et au Zr(IV) respectivement, comme décrit dans la littérature pour TiO<sub>2</sub><sup>37-39</sup> et ZrO<sub>2</sub><sup>38,40,41</sup>. Les signaux des niveaux Mn 2p ont été décomposés avec un pic principal « a » et un satellite « b » par souci de simplification. La position, la forme et l'intensité relative du satellite par rapport au pic principal sont en bon accord avec un état Mn(II) du manganèse comme décrit dans la littérature pour MnO<sup>34,42</sup>. Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> et Mn<sup>2+</sup> étaient attendus car les précurseurs correspondants dans la solution Bonderite® M-NT 1456 présentent les mêmes états d'oxydation.

L'énergie de liaison du niveau de cœur F 1s (Figure 3-16d) est mesurée à 684,5 eV, ce qui peut correspondre à un fluorure métallique (MF) ou à un oxyfluorure métallique (MOF)<sup>43-45</sup>. La présence de MF ou de MOF résulte probablement de l'oxydation incomplète des précurseurs fluorures (H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>), au cours du processus de séchage de la solution de Bonderite®, sensé induire la formation d'oxydes métalliques.

L'énergie de liaison du niveau P 2s (190,9 eV) (Figure 3-16b) indique la présence de phosphates de métaux de transition MPO<sub>4</sub><sup>46-48</sup>, comme attendu avec la présence initiale de Mn<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dans la formulation de la solution de passivation.

Le spectre du niveau de cœur de l'oxygène a été décomposé avec deux composantes (Figure 3-16f). La première « a » à 530,6 eV correspondant aux oxygènes de réseau des métaux de transition. La seconde « b » à 531,6 eV est attribuée aux oxygènes des phosphates et du polymère.

Enfin, d'après la décomposition du signal du niveau de cœur de Sn 3d<sub>5/2</sub> (voir Figure 3-16e), au moins deux états d'oxydation peuvent être attribués à l'étain : Sn métal (484,6 eV) et Sn(II) et/ou Sn(IV) sous forme d'oxydes (486,6 eV)<sup>30-32</sup>. La détection de Sn métal indique que la couche de passivation est probablement plus fine que 10 nm ou bien qu'elle n'est pas homogène sur toute la profondeur d'analyse de l'XPS.

Concernant les états d'oxydation Sn (II) ou Sn (IV), il a été écrit préalablement dans la littérature que le déplacement chimique entre les niveaux de cœur de Sn<sup>2+</sup> et Sn<sup>4+</sup> est trop faible pour déterminer avec certitude l'état d'oxydation de l'étain<sup>32,49</sup>. Cependant, il est parfois possible de déterminer le niveau d'oxydation de l'étain en s'intéressant aux électrons Auger<sup>32</sup>. Une étude a été faite durant cette thèse, mais elle n'a pas permis non plus de déterminer avec certitude le degré d'oxydation du Sn.



Tableau 3-10 : Energies de liaison, paramètres de décomposition et attribution chimique des niveaux de cœur montrés sur la Figure 3-16. Calibration des énergies de liaisons avec le signal de contamination de surface C 1s = 284,8 eV. Soustraction du fond continu avec modèle « Shirley » pour Sn 3d<sub>5/2</sub> et Ti 2p, U2 Tougaard pour Zr 3d, P 2s, Mn 2p et O 1s et linéaire pour F 1s.

Eléments (niveau de cœur)	Energie de liaison(eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Forme de raie	Attribution
Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,9	1,7	GL(55)	TiO <sub>2</sub>
Ti 2p <sub>1/2</sub>	464,6	2,5	GL(55)	TiO <sub>2</sub>
Zr 3d <sub>5/2</sub>	183,0	1,5	LA(0.8.1.600)	ZrO <sub>2</sub>
Zr 3d <sub>3/2</sub>	185,5	1,5	LA(0.8.1.600)	ZrO <sub>2</sub>
Mn 2p <sub>3/2</sub> (a)	642,0	2,7	LA(0.8.1.1000)	MnO
Mn 2p <sub>3/2</sub> (b)	646,1	5,7	LA(0.8.1.1000)	MnO
Mn 2p <sub>1/2</sub> (a)	653,8	3,1	LA(0.8.1.1000)	MnO
Mn 2p <sub>1/2</sub> (b)	657,7	6,7	LA(0.8.1.1000)	MnO
F 1s	684,5	1,7	LA(1.600)	MF ou MOF
P 2s	190,9	2,86	LA(1,600)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sn 3d 5/2 (a)	484,6	0,78	LA(1.2,1.5,5)	Sn métal
Sn 3d 5/2 (b)	486,6	1,54	GL(30)	SnO et/ou SnO <sub>2</sub>
O 1s (a)	530,6	1,68	LA(1,600)	O <sup>2-</sup> : O-(Ti, Zr, Mn)
O 1s (b)	531,8	1,68	LA(1,600)	O <sup>2-</sup> : O-R avec R= H, orga, P)

#### 3.4.2.4 Erosion progressive de la surface: répartition des éléments

Afin d'étudier la répartition en profondeur (Z) des différents éléments au sein de la couche de passivation, une érosion progressive de la surface a été réalisée. La Figure 3-17 montre la concentration de chacun des éléments en fonction du temps d'érosion. L'évolution du carbone peut être observé sur la Figure 3-17a. Comme attendu par la présence de l'huile (Sébacate de dioctyl) en surface et d'un polymère, le carbone est l'élément le plus abondant à l'extrême surface du fer-blanc passivé. Au début de l'érosion, la concentration atomique de carbone est d'environ 50 %, pour ensuite décroître continuellement jusqu'à atteindre 2 %, aux environs de 3000 secondes d'érosion. Directement sous la couche de carbone, tous les éléments de la couche de prétraitement Mn, Ti, Zr, F et P ainsi que la couche de SnO<sub>x</sub> sont retrouvés. Leur profil d'érosion, ne diminue pas progressivement comme celui du carbone, mais atteint un maximum avant 2500 secondes d'érosion (Figure 3-17a et b). L'étain métallique, provenant du support de fer-blanc, se situe bien sous les éléments de la passivation, comme indiqué par l'augmentation croissante de sa concentration atomique pendant l'érosion.

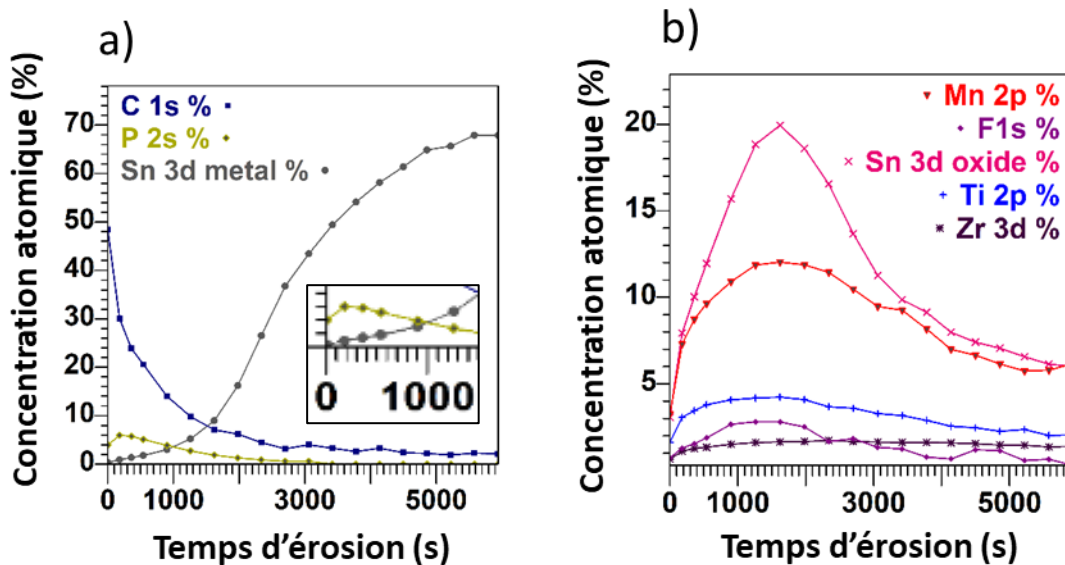


Figure 3-17 : Concentration atomique des éléments en fonction du temps de érosion. a) Profils d'érosion du carbone, du phosphore et de l'étain métallique. Un zoom est fourni pour une meilleure lisibilité. b) Profils d'érosion du manganèse, du fluor, de l'étain oxydé, du titane et du zirconium

La position relative du maximum du profil en concentration atomique du phosphore, indique que les phosphates se localisent majoritairement à la surface de la couche de prétraitement. En effet, un maximum après 200 secondes d'érosion apparaît sur la Figure 3-17a. Concernant les oxydes de métaux de transition, il est plus difficile de déterminer s'il existe un gradient de composition au sein de la couche de passivation. En effet,  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  présentent une évolution en fonction de l'érosion de leur profil de concentration atomique très similaire (Figure 3-17b). Seul  $\text{ZrO}_2$ , montre un profil en concentration moins décroissant que les autres métaux de transition. Notons de plus que les ratios  $\frac{\text{Ti}}{\text{Zr}}$  et  $\frac{\text{Ti}}{\text{Mn}}$  restent constants pendant la durée de l'érosion. Ces résultats semblent montrer un mélange entre ces oxydes et  $\text{SnO}_x$ . Ce résultat contraste avec le modèle proposé par les fournisseurs de métaux (Figure 3-9), dans lequel la couche nanométrique de  $\text{SnO}_x$  serait située sous la couche de prétraitement. L'épaisseur nanométrique de la couche de passivation, épousant la rugosité micrométrique de notre support de fer-blanc, pourrait expliquer cette contradiction apparente.

Le profil de concentration atomique du fluor suit de près celui des métaux de transition, confirmant ainsi la présence de fluorures et/ou d'oxyfluorures de métaux. De plus, la position du maximum du profil en concentration atomique, autour de 1500 secondes semble indiquer que les composés fluorés se localisent majoritairement dans les premiers niveaux de la couche de passivation.

### 3.4.2.5 Etude comparative des spectres des niveaux de cœur de Sn $3d_{5/2}$ des passivations 311 et 555

Afin de comparer les spectres de niveau de cœur de Sn  $3d_{5/2}$  et la quantité de  $\text{SnO}_x$  des deux passivations, une érosion progressive de leur surface a été effectuée (paramètres expérimentaux décrits partie 3.3.1.1). Les signaux des deux passivations après 10 secondes d'érosion sont superposés Figure 3-18 et les paramètres correspondants présentés dans le Tableau 3-11. Pour plus de clarté sur la figure, les signaux sont présentés non décomposés, bien que la décomposition a été faite et les paramètres sont à retrouver Tableau 3-4.

Comme déjà explicité, l'étain se trouve, pour les deux passivations, sous forme métallique et sous forme oxydée. Ici, notons que les positions et les largeurs à mi-hauteurs des pics de  $\text{SnO}_x$  pour les deux passivations sont similaires. En effet, les pics d'oxyde sont indexés à 486,2 eV et 486,4 eV et possèdent une largeur à mi-hauteur de 1,42 et 1,45 eV pour la passivation 311 et 555 respectivement. On peut donc supposer que la couche d'oxyde d'étain est composée des mêmes oxydes SnO et/ou  $\text{SnO}_2$ . De plus, l'aire du pic d'oxyde de la passivation 555 est plus grande que celle de la passivation 311, indiquant une épaisseur de  $\text{SnO}_x$  plus importante pour la passivation sans chrome. Enfin, l'intensité du signal de l'étain métallique est très faible dans le cas de la passivation 555, indiquant une épaisseur de la couche de passivation globale plus importante que celle de la passivation 311.

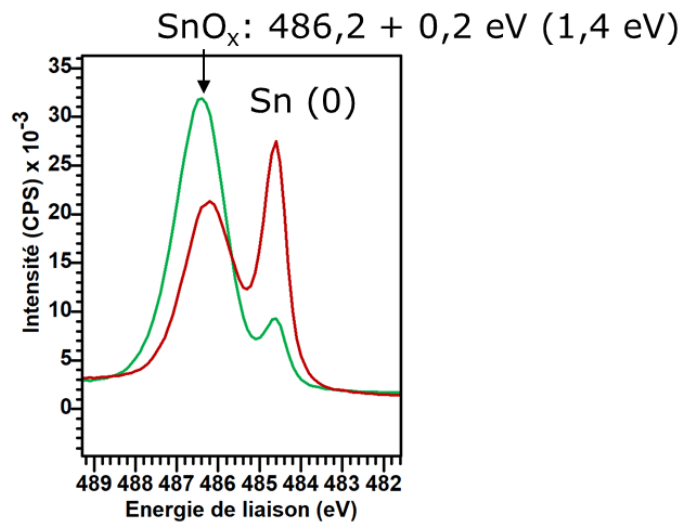


Figure 3-18 : Superposition des signaux d'étain  $\text{Sn } 3d_{5/2}$  métallique et d'étain oxydé pour la passivation 311 (courbe rouge) et 555 (courbe verte) après 10 secondes d'érosion

Tableau 3-11 : Concentration atomique relative entre Sn métal et Sn oxyde, énergie de liaison et largeur à mi-hauteur

	Passivation 311	Passivation 555
%At. Sn métal	46	13
Position [largeur à mi-hauteur] (eV)	484,61 [0,62]	484,59 [0,64]
%At. Sn oxyde	54	87
Position [largeur à mi-hauteur] (eV)	<b>486,24</b> <b>[1,42]</b>	<b>486,44</b> <b>[1,45]</b>

Les profil (en Z) de concentration atomiques d'étain métallique et d'étain oxydé sont présentés Figure 3-19. Avant érosion, le film de passivation 555 contient plus de SnO<sub>x</sub> (~90%) que la couche 311 (~60%). La tendance se poursuit pendant l'érosion. Le croisement entre la courbe de Sn métal et SnO<sub>x</sub> se produit pour un temps d'érosion plus court pour la passivation 311. Ceci indique que le ratio  $\frac{Sn\ metal}{SnO_x}$  augmente plus rapidement pour la passivation 311.

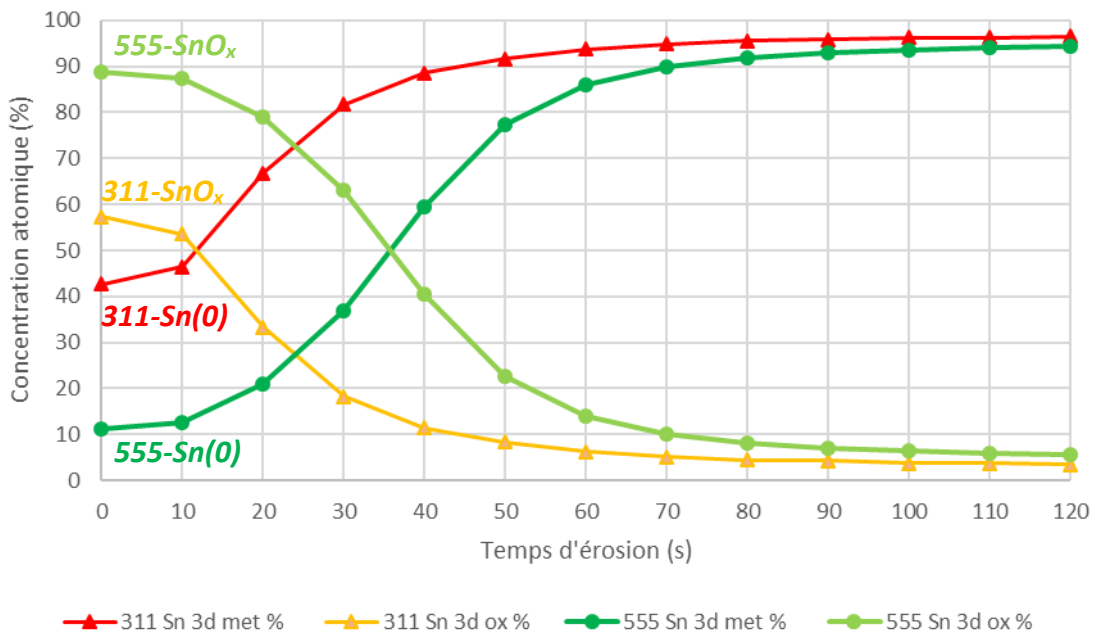


Figure 3-19 : Concentration atomique (%) d'étain métallique et d'étain oxydé pour 311 et 555 en fonction du temps d'érosion (s)

La quantité de SnO<sub>x</sub> pour les deux passivations a été déterminée. Pour ce faire, les valeurs du ratio  $\frac{[SnO_x]_{555}}{[SnO_x]_{311}}$  sans érosion et après une érosion de 10 secondes ont été calculées :

- Sans érosion :  $\frac{[SnO_x]_{555}}{[SnO_x]_{311}} = \frac{89}{57} = 1,6$
- Après 10 secondes d'érosion :  $\frac{[SnO_x]_{555}}{[SnO_x]_{311}} = \frac{87}{54} = 1,6$

Il y a 1,6 fois plus de SnO<sub>x</sub> dans la passivation 555 que dans la passivation 311 sur les échantillons étudiés.

### 3.4.3 Evaluation de l'homogénéité spatiale de la passivation : imagerie XPS

L'imagerie XPS a été utilisée afin d'étudier la répartition chimique spatiale de la couche de passivation. Cette imagerie a été conduite sur une zone de dimensions 900 μm x 900 μm avec une résolution spatiale d'environ 10 μm.

L'image optique de la zone analysée est présentée dans la Figure 3-20a. Les stries de laminage, orientées horizontalement, sont aisément observées. La rayure en diagonal visible sur l'image a servi de point de repère pour l'acquisition des spectres. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude des niveaux de cœur de Ti 2p et Sn 3d. Le titane est représentatif de la couche de prétraitement et l'étain de la couche d'oxyde SnO<sub>x</sub>, ainsi que du support.

Le traitement des données par la méthode d'analyse en composantes principales (ACP)<sup>5</sup>, décrite dans la partie 3.1.2.4 permet de construire des images chimiques quantitatives relatives (Figure 3-20b, c). Les zones bleues/violettes indiquent une faible concentration atomique. Au contraire, les zones jaunes/orangées une forte concentration locale. On remarque que le titane et l'étain sont présents sur toute la surface mais avec des variations locales significatives. En outre, la concentration d'étain varie de 2,8 à 17,4 % et celle du titane de 0,6 à 2,9 % sur la zone imagée. Ces concentrations relatives sont en bon accord avec l'estimation faite en quantifiant la surface de fer-blanc 555 (Tableau 3-9 dans la partie 3.4.2.2), puisque l'on dénombrait 3 % de titane et 8 % d'étain. La différence de concentration de l'étain peut être expliquée par la surestimation de sa prise en compte sur la zone de rayure par rapport à la surface non rayée, préalablement quantifiée. De plus, il apparaît une anti-corrélation entre le titane et l'étain. En effet, les zones riches en étain semblent pauvres en titane et inversement. Enfin, la répartition spatiale des espèces chimiques semble être corrélée à la rugosité de surface, suivant les stries de laminage.

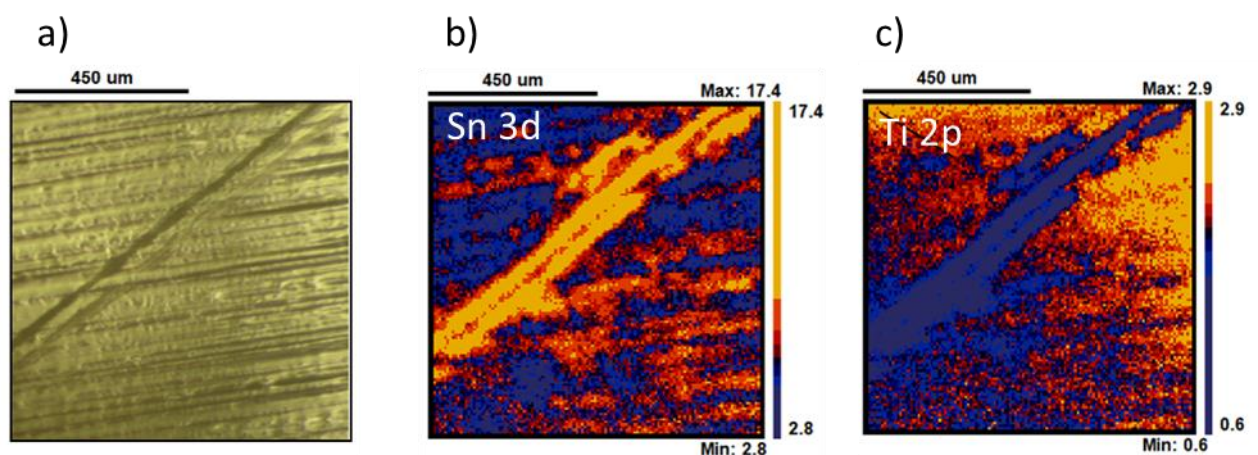


Figure 3-20 : a) Image optique de la surface de fer-blanc 555 analysée. b) Image quantitative de l'étain c) Image quantitative du titane

A partir des images quantitatives, on peut retracer 8 spectres représentant les variations de composition chimique de la surface. Les niveaux de cœur constituant ces spectres (montrés

dans la Figure 3-21a) ont été utilisés pour quantifier les éléments chimiques présents. Les résultats de la quantification sont montrés sous la forme d'histogrammes sur la Figure 3-21b. Grâce à cette quantification, il est possible de déterminer la concentration atomique de chaque élément sur la surface étudiée. La couche analysée est composée de 50 % de carbone et de 31 % d'oxygène. Ces deux éléments, principalement représentatifs de la couche de contamination, de l'huile de lubrification et du polymère ne sont pas pertinents pour caractériser l'hétérogénéité de la couche de passivation. De plus, leur concentration importante ne permet pas d'apprécier les variations des autres éléments, ainsi une nouvelle quantification a été réalisée en excluant le carbone et l'oxygène (voir Figure 3-22). La concentration de tous les éléments compris dans la passivation 555 varie, mettant en avant l'hétérogénéité (XY) de la passivation sur la zone étudiée. En effet, la concentration du manganèse évolue de 15 à 22 %, celle du titane de 7 à 12 %, celle du zirconium de 2 à 4 % et celle du phosphore de 14 à 22 %. L'étain, signature de la passivation et du support, compose jusqu'à 50 % de la surface et évolue d'un facteur deux.

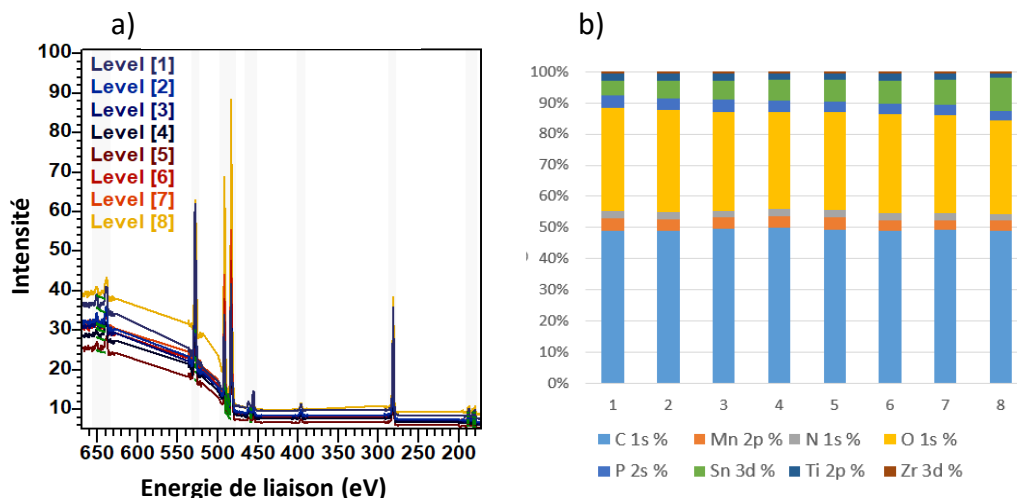


Figure 3-21 : a) 8 Spectres correspondant à la somme des couleurs des pixels provenant de la Figure 3-20b). Chaque spectre correspond à un pourcentage différent d'étain. b) Concentrations atomiques des espèces présentes en a)

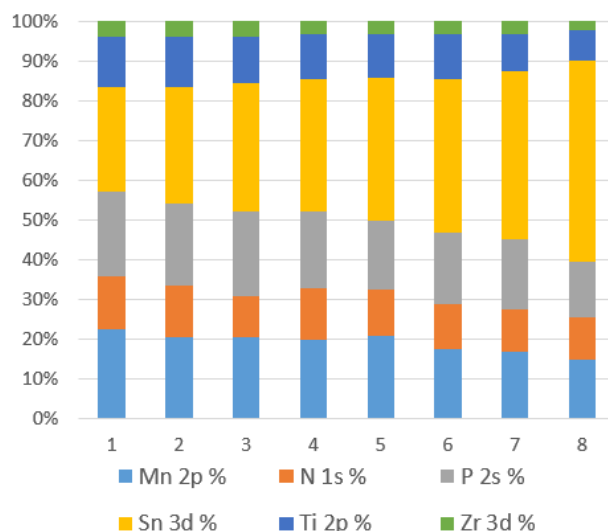


Figure 3-22 : Concentration atomique (%) des spectres Figure 3-21a) en soustrayant carbone et oxygène

Les intensités relatives des niveaux de cœur Ti 2p et Sn 3d des huit spectres obtenus à partir des images quantitatives sont montrées normalisées dans la Figure 3-23a. Pour chaque spectre, la Figure 3-23b montre la concentration atomique relative (%) d'étain et de titane. Le ratio  $\frac{Ti}{Sn}$  varie de jusqu'à un facteur 2, en fonction du spectre sélectionné. Ces résultats, ajoutés à la variation de concentration observée Figure 3-22 semblent indiquer, que l'épaisseur de titane et par extension celui de la couche de prétraitement déposée à la surface du fer-blanc n'est pas homogène spatialement.

En revanche, la valeur du ratio  $\frac{Sn\ metal}{SnOx}$  est similaire pour tous les spectres et sur toute la zone analysée. Cela indique que malgré la micro-rugosité de l'échantillon et la variation de concentration d'étain (Figure 3-20b), le ratio  $\frac{Sn\ metal}{SnOx}$  reste constant, à la résolution spatiale de l'XPS d'une dizaine de micromètres.

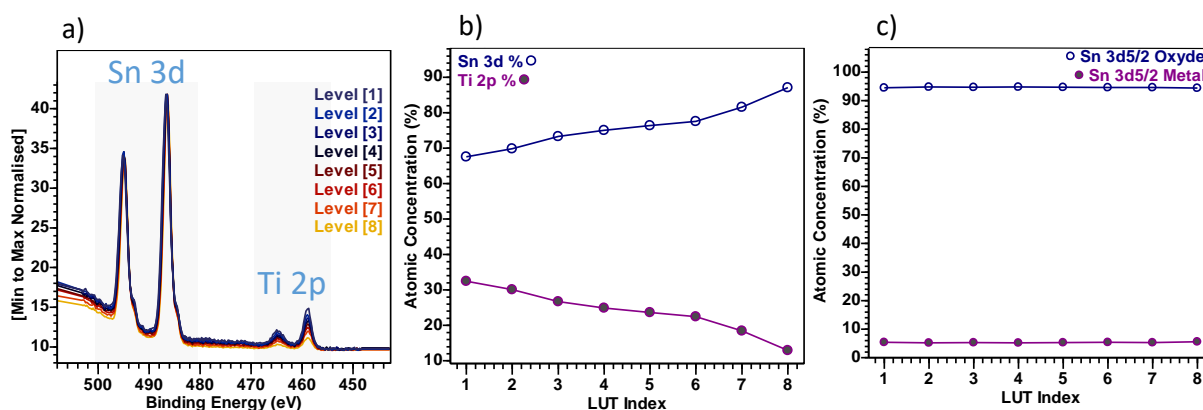


Figure 3-23 : a) Spectres superposés correspondant aux variations de compositions chimique zoomé sur le signal de Sn 3d (gauche) et Ti 2p (droite). b) Concentration atomique relative (%) entre Sn 3d et Ti 2p. c) Concentration atomique relative (%) entre Sn métal et SnOx.

Pour résumer, l'analyse conjointe de différentes techniques relatives à l'XPS (classique, érosion et imagerie), a permis la détermination de la composition chimique de la couche de



passivation 555. Cette couche est composée d'oxydes  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{SnO}_x$ . L'existence de fluorures et/ou d'oxyfluorures de métaux de transition MF et/ou MOF est notée, ainsi que de phosphates de métaux de transition  $\text{MPO}_4$  et de polymère.

D'autre part, l'analyse XPS conventionnelle couplée à l'érosion a montré que les phosphates de métaux de transition sont localisés, comme le polymère, à l'extrémité de la couche de prétraitement. Les oxydes et les (oxy)fluorures de métaux de transition, semblent quant à eux se localiser sous cette première couche, potentiellement mélangés avec  $\text{SnO}_x$ .

L'analyse par imagerie XPS a montré de plus que le dépôt des espèces est influencé par la microrugosité de l'échantillon, suivant les stries de laminage, composés de crêtes et de vallée. Cette étude a permis de mettre en évidence l'hétérogénéité spatiale du dépôt de la couche de prétraitement, sur une profondeur  $< 10$  nm et à une échelle de résolution spatiale (X,Y) de  $10 \mu\text{m}$ . Une anti-corrélation entre l'étain et le titane a été mise en avant. En revanche, le ratio  $\frac{\text{Sn metal}}{\text{SnO}_x}$  reste constant.

Cependant, ces résultats sont limités par la résolution spatiale latérale de l'XPS. Afin de connaître la distribution des éléments chimiques avec une résolution nanométrique dans les trois directions de l'espace, nous nous sommes tournés vers la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) couplée à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

#### 3.4.4 Analyse de la couche de passivation avec une résolution spatiale nanométrique

Comme discuté ci-dessus, il n'est pas possible de déterminer sans ambiguïté la distribution en profondeur des oxydes de métaux de transition dans le revêtement de prétraitement, à partir des profils de profondeur XPS en raison de la rugosité du support. Pour résoudre ce problème, nous avons combiné la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) et la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) afin d'analyser la couche de passivation avec une résolution spatiale nanométrique.

Pour ce faire, une lame en section transverse de fer-blanc passivé analysable par microscopie électronique en transmission, a été préparée à l'aide d'un MEB-FIB (microscope électronique à balayage - faisceau d'ions focalisé) selon le protocole décrit ci-dessous. Les analyses MEB-EDX ainsi que l'imagerie XPS, ont montré que la composition chimique moyenne des pics et des vallées est sensiblement différente, probablement dû à des profils de profondeur dissemblables. Par conséquent, pour l'extraction de la lame FIB, la région de la surface sélectionnée de fer-blanc contient à la fois une crête et une vallée.

##### 3.4.4.1 Fabrication d'une lame en section transverse de fer-blanc passivé à l'aide d'un MEB-FIB

Un morceau de métal a été coupé, déposé sur un plot MEB et métallisé avec du carbone ( $\sim 100$  nm). Après introduction de l'échantillon dans le microscope, une région de la surface



comprenant crête et vallée a été sélectionnée. La zone prélevée pour la fabrication de la lame est montrée dans la Figure 3-24 (rectangle rouge). Une lame perpendiculaire aux lignes de laminages, suivant une procédure dite de « lift-out »<sup>50-52</sup> a été préparée. Cela comprend, une première étape de protection *in-situ* de la zone à prélever, grâce à un dépôt de platine (Figure 3-25a) suivi d'un « milling » ou usinage des deux côtés du dépôt de platine (Figure 3-25b) à l'aide d'un faisceau d'ions gallium. Avant l'extraction de la lame, un pré-amincissement de la lame jusqu'à 1 µm d'épaisseur a été réalisé. Ensuite, un prélèvement de la lame à l'aide d'un micromanipulateur puis un soudage sur une grille TEM (Figure 3-25c) est réalisé. Enfin, le protocole se termine par un amincissement final à l'aide du faisceau ionique à basse tension pour rendre la lame analysable par microscopie électronique en transmission. L'amincissement final de la lame a été fait sous conditions cryogéniques (-140 °C) pour conserver la forme originale du matériau (en évitant une réduction des espèces oxydées (i.e. oxydes de métaux de transition) et/ou la dégradation du matériau).

Les conditions d'amincissement finales après « lift-out » sont présentées dans le Tableau 3-12.

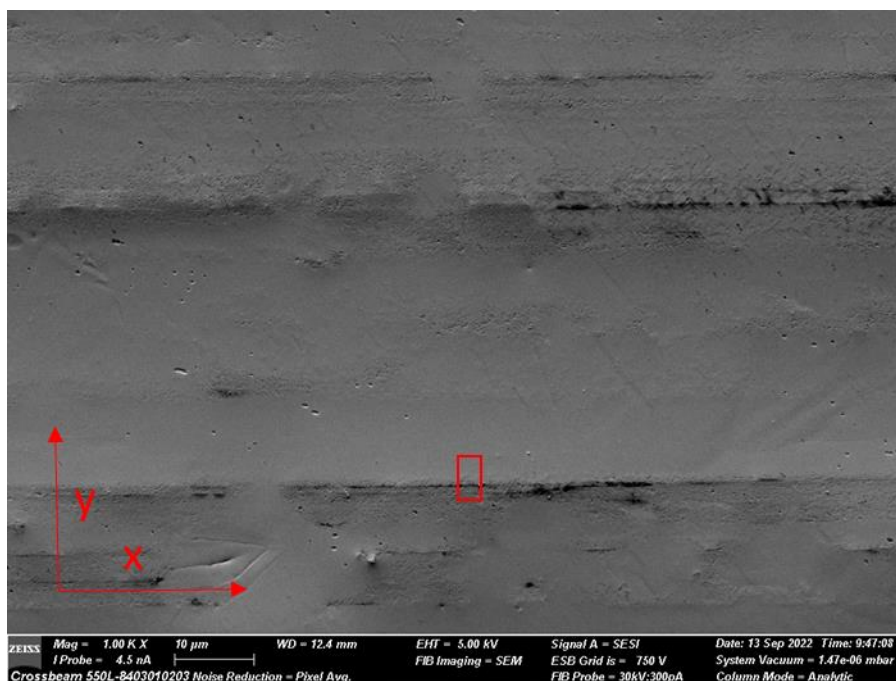


Figure 3-24 : Mise en évidence (rectangle rouge) de la zone extraite pour la fabrication de la lame sur la surface de fer-blanc 555 imagée au MEB et vue de haut en (X,Y). La zone comprend une crête (ligne noire centrale) et une partie d'une vallée. La sélection de la zone a été choisie perpendiculaire (axe Y) au sens de laminage dirigé selon l'axe X.

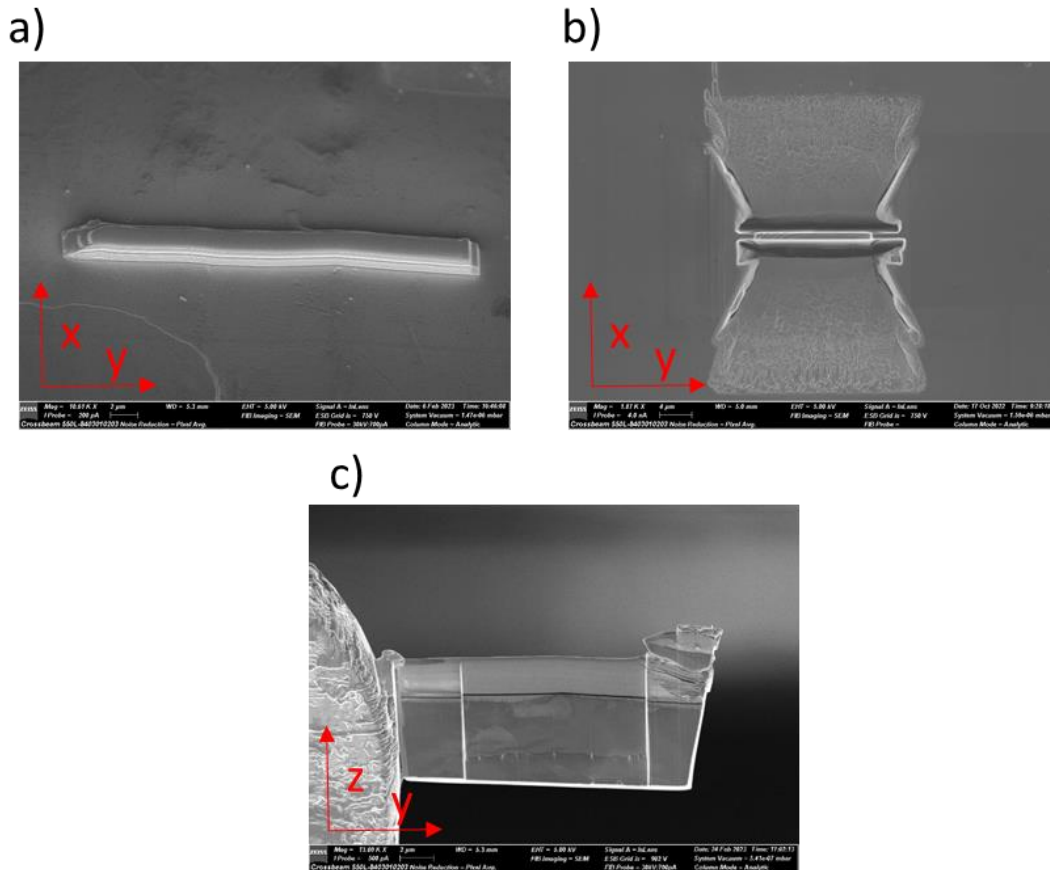


Figure 3-25 : a) Dépôt de platine sur la surface à analyser. b) Surface après « milling » des deux côtés du dépôt de platine et début de création de la lame. c) lame collée sur une grille TEM, le doigt de la lame apparaît côté gauche, l'amincissement de la zone centrale a débuté. La fine couche noire se compose d'une métallisation au carbone tandis que l'épaisse couche à sa surface correspond au dépôt protecteur de platine.

Tableau 3-12 : Présentation des conditions d'amincissement après extraction de la lame TEM

Etape	Couple tension - courant	Détails
<b>Polissage</b>	30 kV - 700 pA	
<b>Amincissement - 1</b>	30 kV - 100 et 50 pA	
<b>Amincissement - 2</b>	5 kV - 50 et 10 pA	A partir du moment où la lame est transparente aux électrons
<b>Amincissement - 3</b>	2 kV et 1 kV - 10 pA	

### 3.4.4.2 Caractérisation nanométrique de la microrugosité : STEM-HAADF et analyse EDX

La première étape d'analyse a été d'imager en mode STEM-HAADF, la zone d'intérêt de la lame préparée (voir Figure 3-26a). Cette image met clairement en évidence la micro-rugosité de surface du fer-blanc passivé. La cartographie EDX du fer, étain et oxygène (Figure 3-26b) montre que l'épaisseur du dépôt d'étain n'est pas uniforme sur la zone étudiée

(8  $\mu\text{m}$  x 1,5  $\mu\text{m}$ ). En effet, il varie de 30 nm à 600 nm entre la crête et la vallée. A l'interface fer-étain, des nano-agrégats de  $\text{FeSn}_2$  confirmant l'analyse Raman (chapitre 2) sont visibles. Enfin, la cartographie des signaux relatifs à l'oxygène (ligne verte), montre que sa concentration atomique n'est pas constante sur toute la zone analysée. Etant donné qu'il n'y a de l'oxygène que dans la couche de passivation, une épaisseur de la passivation variable en fonction de la rugosité (crête ou vallée), pourrait être envisagée, probablement plus faible sur les crêtes que sur les vallées.

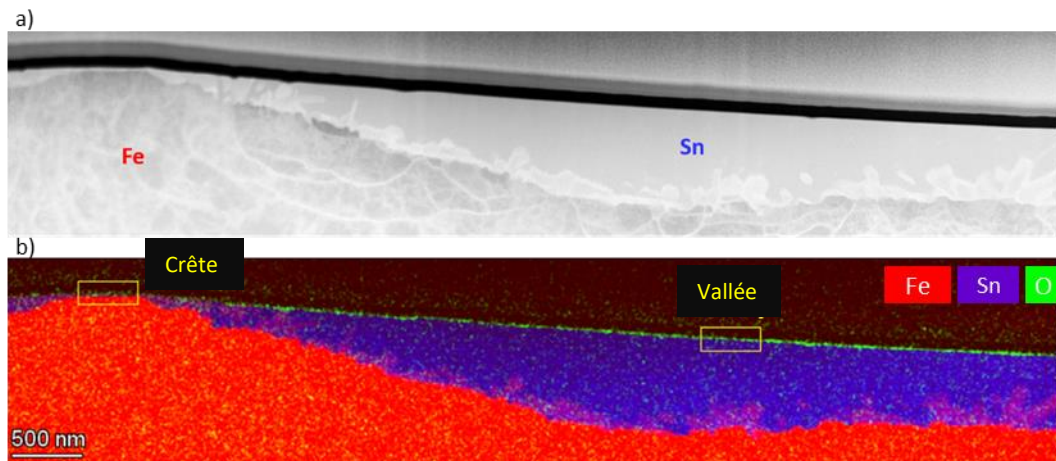


Figure 3-26: a) Image HAADF de la lame de fer-blanc (coupe transversale) passivé 555 mettant en évidence une crête et une vallée. b) Cartographie EDX correspondante mettant en évidence la crête de fer (rouge), la vallée d'étain (violet) et la couche de passivation symbolisée par l'oxygène (vert)

#### 3.4.4.3 Analyse de la structure de la couche de passivation par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Afin d'investiguer la distribution des oxydes de métaux de transition dans la couche de passivation, au niveau de la crête et de la vallée, l'analyse par STEM-EELS a été menée sur les deux zones indiquées par des rectangles jaunes sur la Figure 3-26b. Pour réaliser cette analyse, le faisceau d'électrons focalisé a balayé chaque zone sélectionnée pour obtenir des spectres-images (SI). Pour chaque pixel, l'intensité du détecteur en champ sombre annulaire (ADF) et le spectre de perte d'énergie des électrons correspondant ont été enregistrés, permettant de fournir des informations chimiques avec une résolution nanométrique (définie par la taille du pixel si celui-ci est plus grand que la taille de sonde).

Les images ADF avec les zones analysées matérialisées par des rectangles jaunes sont montrées dans la Figure 3-27a et b. Les spectres-images dans le domaine des pertes de cœur (250 – 750 eV) correspondants (après alignement avec le pic sans perte à 0 eV et débruitage par ACP), sont montrées Figure 3-27c et d. Sur la zone de la vallée, le contraste spatial en Y (horizontal) semble relativement homogène. En revanche, sur la crête, il est hétérogène, suggérant une variation de la composition chimique.

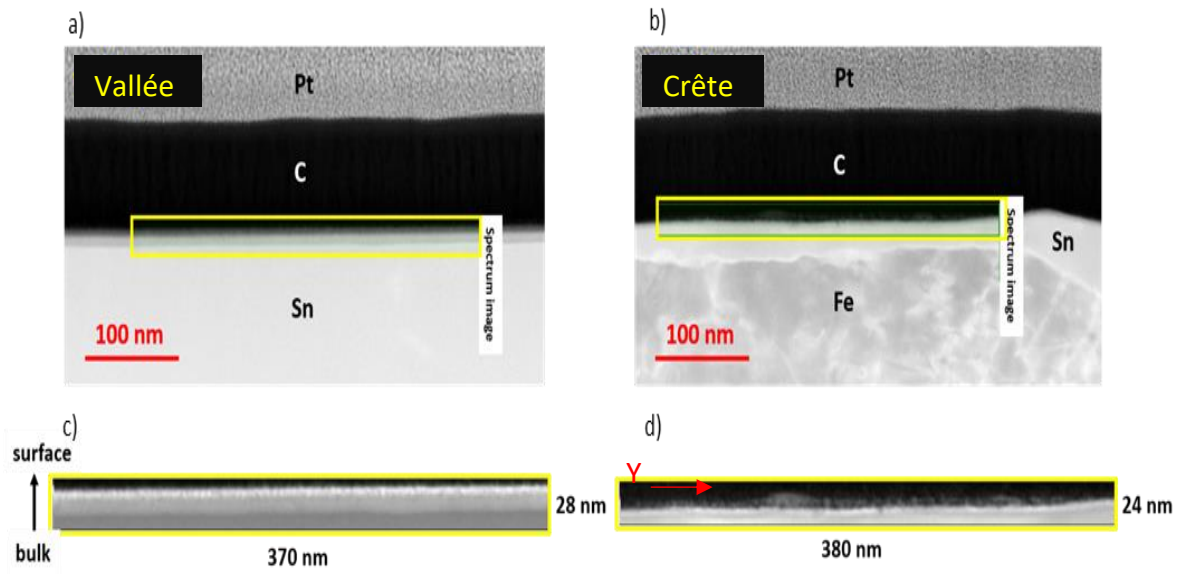


Figure 3-27 : Images ADF prises de la vallée a) et de la crête b) avec les zones analysées entourées en jaune. Spectre-images des pertes de cœur de la vallée c) et de la crête d).

Comme le montre la Figure 3-28, deux couches de contraste différent sont observées dans le SI de la zone de la vallée (layer 2 et 3) sur le support de Sn (layer 1). Les spectres EELS de pertes de cœur correspondants sont également montrés dans la figure. Dans le spectre du « layer 1 » (gris foncé), seul le seuil  $M_{4,5}$  de l'étain est observé. Dans la couche immédiatement supérieure (« layer 2 »), le seuil K de l'oxygène est également observé en plus de l'étain. L'analyse du « layer 3 » (gris blanc) montre la présence de métaux de transition provenant de la couche de prétraitement. En effet, sont détectés les seuils  $M_{2,3}$  du zirconium,  $L_{2,3}$  du titane et  $L_{2,3}$  du manganèse. De plus, la présence des seuils K de l'oxygène et du fluor suggèrent que ces métaux apparaissent sous la forme d'oxydes et sous la forme de fluorures et/ou oxy-fluorures.

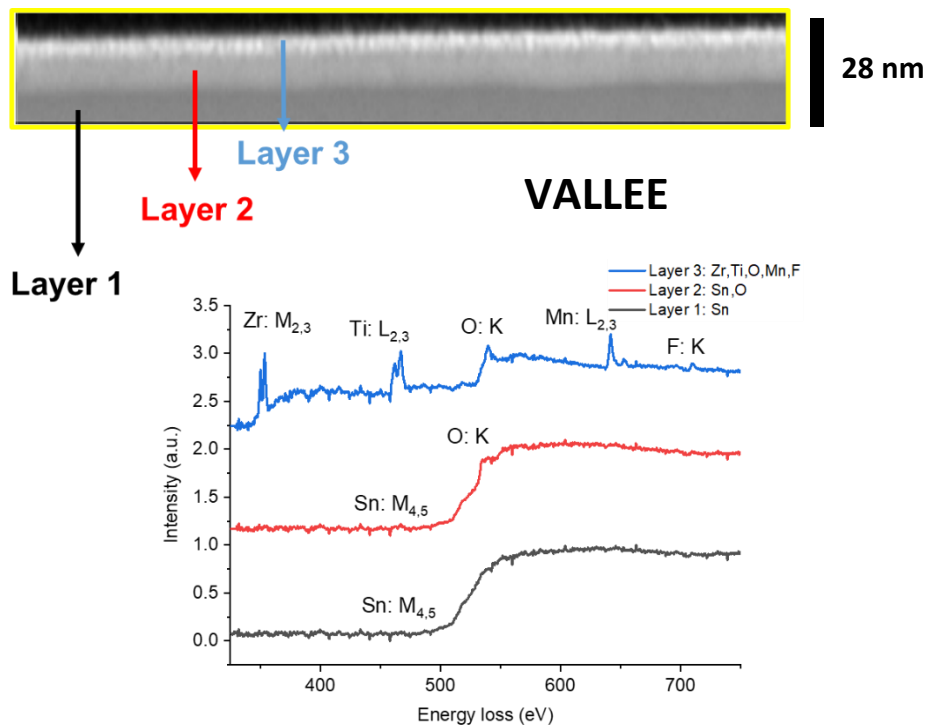


Figure 3-28 : Spectre-image acquis dans la vallée, où l'on voit clairement apparaître 3 niveaux de contrastes différents. Pour chaque niveau, le spectre des pertes de cœur est affiché. Pour chaque spectre, le bruit de fond a été modélisé et soustrait puis les spectres ont été normalisés et superposés. Les zones analysées pour extraire ces spectres sont montrées en [ANNEXE 6].

Le profil chimique en profondeur sur la crête est sensiblement différent. Bien que trois couches de contraste distinct puissent à nouveau être identifiées, leur composition chimique diffère sensiblement de celle des couches observées dans la vallée. Comme le montre la Figure 3-29, sur le spectre des pertes de cœur du « layer 1 » (gris pâle), les seuils  $L_{2,3}$  du fer s'ajoutent aux seuils  $M_{4,5}$  de l'étain. Concernant le « layer 2 » (couche blanchâtre), on voit apparaître les seuils des différents métaux de transition (Zr, Ti, Mn) en plus du seuil K de l'oxygène et du fluor, suggérant encore une fois un mélange d'oxydes et d'(oxy)fluorures de métaux. Le fer et l'étain du fer-blanc sont toujours détectés. Enfin, « le layer 3 », constitué de nano-clusters de formes irrégulières, semble majoritairement composé de zirconium (seuils  $M_{2,3}$ ) sous forme oxydé (seuil K de l'oxygène) et (oxy)fluoré (seuil K du fluor).

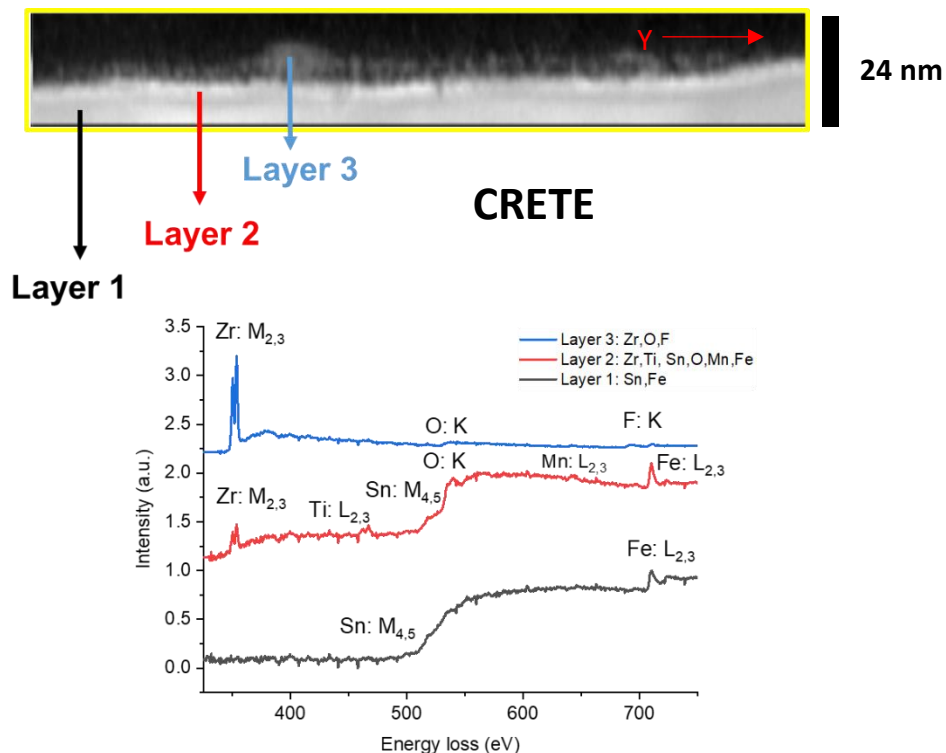


Figure 3-29: Spectre-image acquis sur la crête, avec 3 niveaux de contrastes différents. Pour chaque niveau, le spectre à hautes pertes d'énergie est affiché. Pour chaque spectre, le bruit de fond a été modélisé et soustrait puis les spectres ont été normalisés et superposés. Les zones analysées pour extraire ces spectres sont montrées en [ANNEXE 6].

Afin de mieux définir les profils chimiques en profondeur de la crête et de la vallée, une analyse en composantes principales (ACP) a été entreprise. L'ACP est une méthode statistique qui identifie les principales composantes détectées dans les données. Pour plus de détails sur la méthode ACP appliquée en EELS, la publication de Lucas *et al.*<sup>16</sup> peut être consultée. Une composante peut être composée d'un ou de plusieurs éléments qui apparaissent sur les spectres EELS reconstitués. Chaque spectre est associé à une zone de l'image originale, permettant de montrer la distribution spatiale des composantes. Les résultats de l'analyse ACP pour la zone de vallée et la zone de crête sont montrées respectivement Figure 3-30 et Figure 3-31. Sur chaque figure, la localisation spatiale de chacune des composantes est présentée à gauche, accompagnée d'une échelle des couleurs (présence maximale colorée en jaune, absence en bleu foncé). Sur la droite, la composante correspondante c.-à-d. le spectre retracé est également montré.

Concernant l'analyse de la vallée, 5 composantes sont détectées, relativement homogènes en Y. Les composantes 1 et 2 sont semblables aux « layer 1 » et « layer 2 » du spectre-image montré dans la Figure 3-28. Elles sont composées respectivement d'étain métallique et d'un mélange d'étain et d'oxygène. Les trois composantes suivantes (composantes 3, 4 et 5) contiennent un mélange de métaux de transition issus de la couche de prétraitement (Mn, Ti, Zr), ainsi que d'oxygène, de fluor et de carbone. Dans le cas de la composante 3, l'étain est aussi détecté. La présence d'oxygène et de fluor confirme la présence des oxydes et des (oxy)fluorures de métaux de transition. Le carbone peut provenir du polymère et/ou de la

couche de protection déposé lors de la préparation de la lame. En somme, ces trois dernières composantes constituent la « layer 3 » de la Figure 3-28. Un gradient des différents métaux de transition est observé. Le titane semble être présent majoritairement au centre de la couche, alors que le zirconium et le manganèse se répartissent majoritairement au centre et à l'extrémité de celle-ci.

Concernant la crête, 4 composantes sont détectées avec un contraste spatiale en Y plus hétérogène. Si l'on compare avec les couches identifiées dans le spectre-image correspondant (Figure 3-29), une première composante à base d'étain et de fer correspond bien au « layer 1 ». Cependant, les composantes donnent une idée plus fine du gradient de composition de la couche de passivation. En effet, le « layer 2 » identifié dans le spectre-image, semble plutôt composé de deux couches distinctes : un mélange d'étain, de fer et d'oxygène (composante 2) et au-dessus, une couche composée des métaux de transition issus de la couche de prétraitement (Zr, Ti, Mn) mélangés avec du carbone et du fer. Enfin, la quatrième composante qui présente une répartition spatiale en Y très hétérogène, contient du zirconium, de l'oxygène, du carbone et du fluor. Cette composante, correspond bien au « layer 3 ».



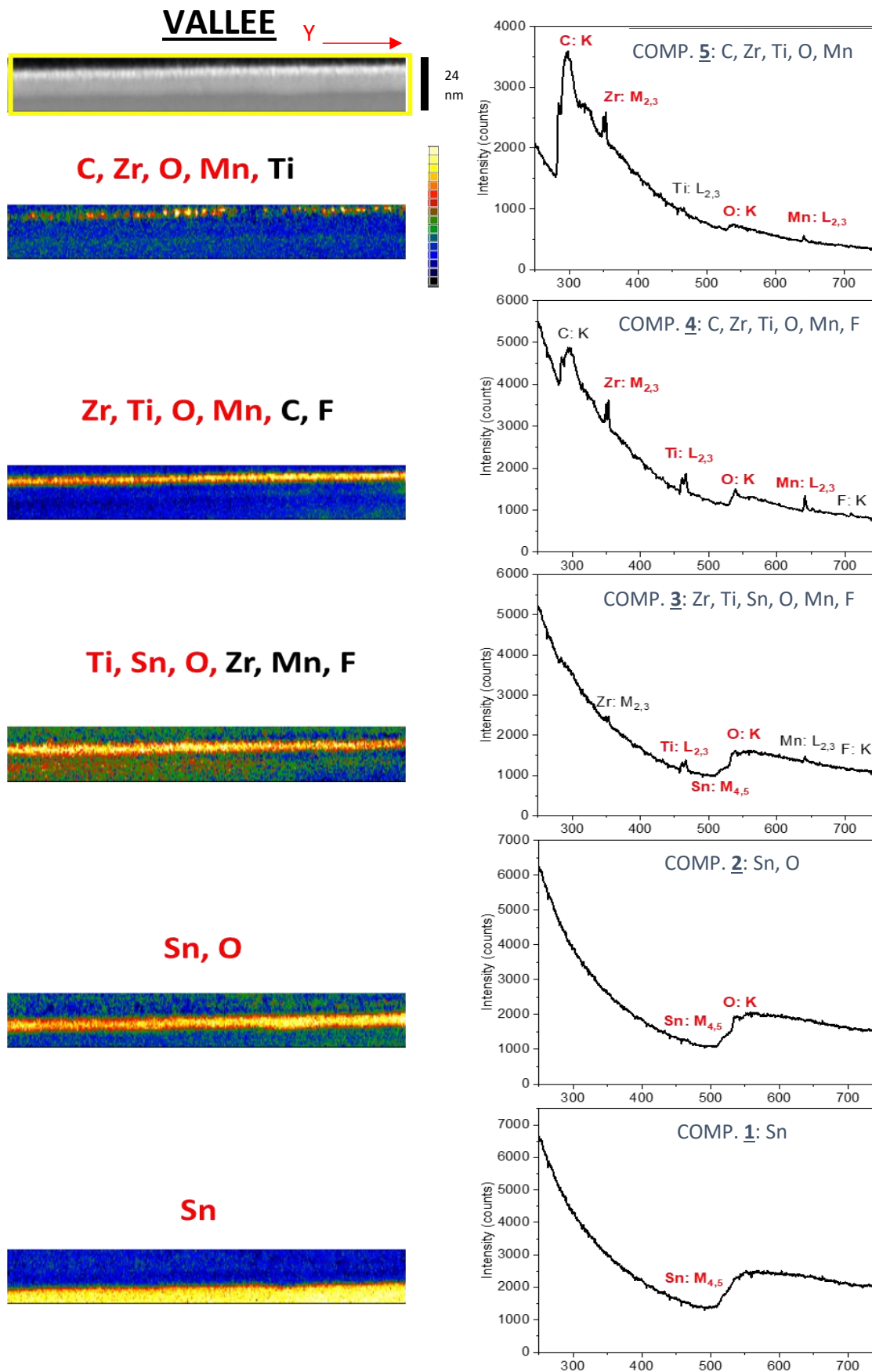


Figure 3-30 : Résultats de l'analyse ACP menée dans la vallée. Les spectres sont indiqués sur la partie droite et les seuils principaux sont annotés en rouge. Sur la gauche, la répartition spatiale de ces spectres est disposée.



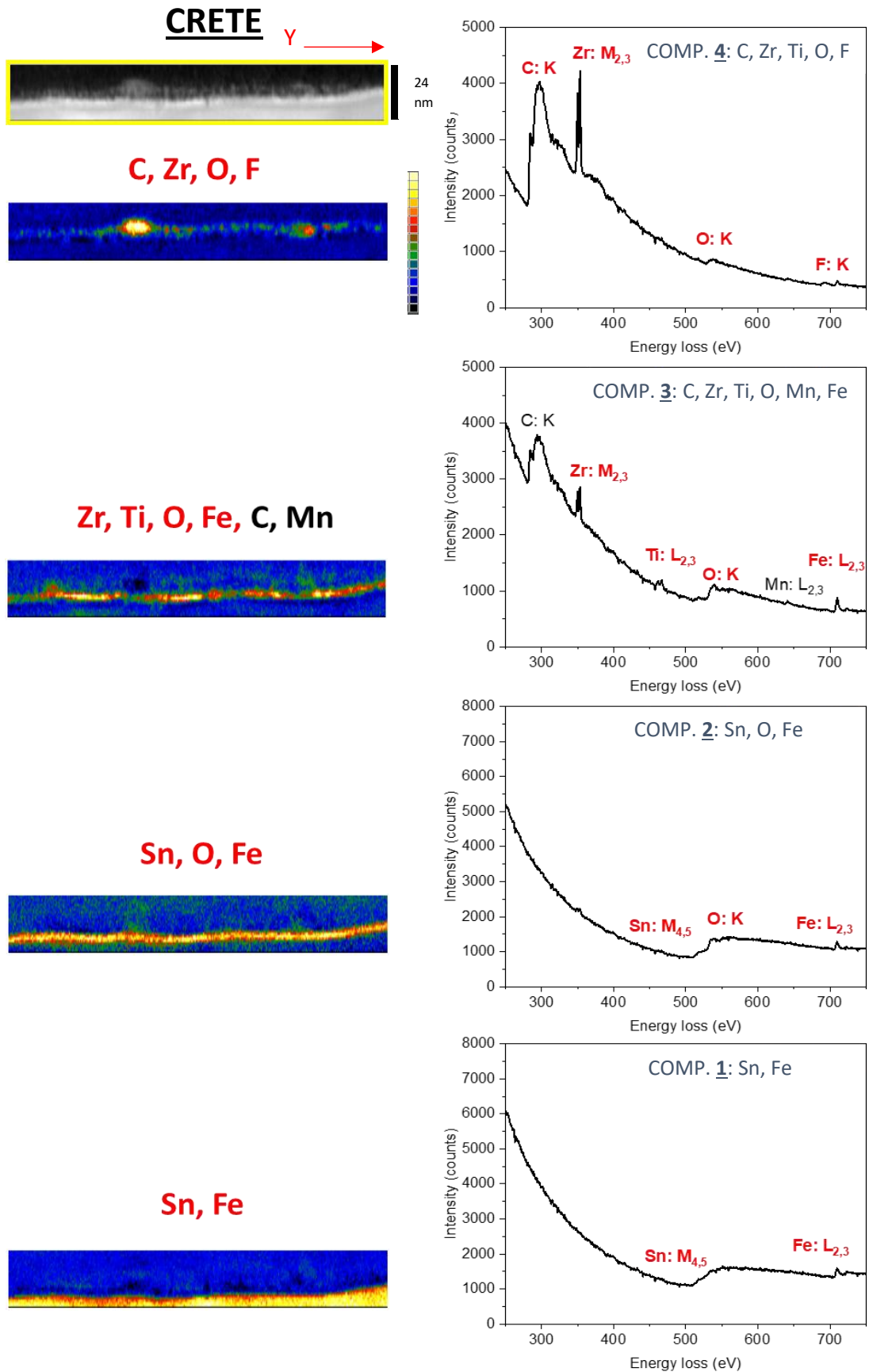


Figure 3-31 : Résultats de l'analyse ACP menée sur la crête. Les spectres sont indiqués sur la partie droite et les seuils principaux sont annotés en rouge. Sur la gauche, la répartition spatiale de ces spectres est disposée.

A partir de ces résultats, un modèle a été proposé pour les profils en profondeur des régions de crête et de vallée. Comme le montre la Figure 3-32a, l'épaisseur de la couche de passivation est plus importante dans la zone de la vallée (~ 18 nm) que dans la région de la crête (~ 8 nm). En outre, le modèle proposé par les fournisseurs de métaux (voir Figure 3-32b) est bien confirmé dans la vallée. En effet, la couche de prétraitement est située comme attendu, au-dessus de la couche protectrice d'oxyde d'étain et de la couche d'étain métallique. Cependant, au niveau de la crête, la couche protectrice d'oxyde d'étain est modifiée puisque mélangée avec du fer. De plus, le support métallique semble aussi modifié car composé d'un mélange d'étain et de fer. Cependant, ceci peut être la signature de l'intermétallique  $\text{FeSn}_2$  qui se forme à la surface fer-étain, comme montré par Raman précédemment.

Il est à noter que la composition de la couche de prétraitement située au-dessus de la couche protectrice d'oxyde d'étain, diffère notablement entre la vallée et la crête. Ainsi, dans le cas de la vallée, un gradient d'oxydes de métaux de transition qui s'étend sur trois couches nanométriques est observé. Pour la crête, les oxydes de métaux de transition, à l'exception du zirconium, apparaissent mélangés dans une seule couche. A l'extrême surface de la couche de prétraitement, une nano-couche d'oxyde de zirconium et/ou fluorure (oxyfluorure) est observée sous la forme de nano-agrégats. Le fluor a été détecté dans les deux couches de prétraitement, mais sa localisation est sensiblement différente.

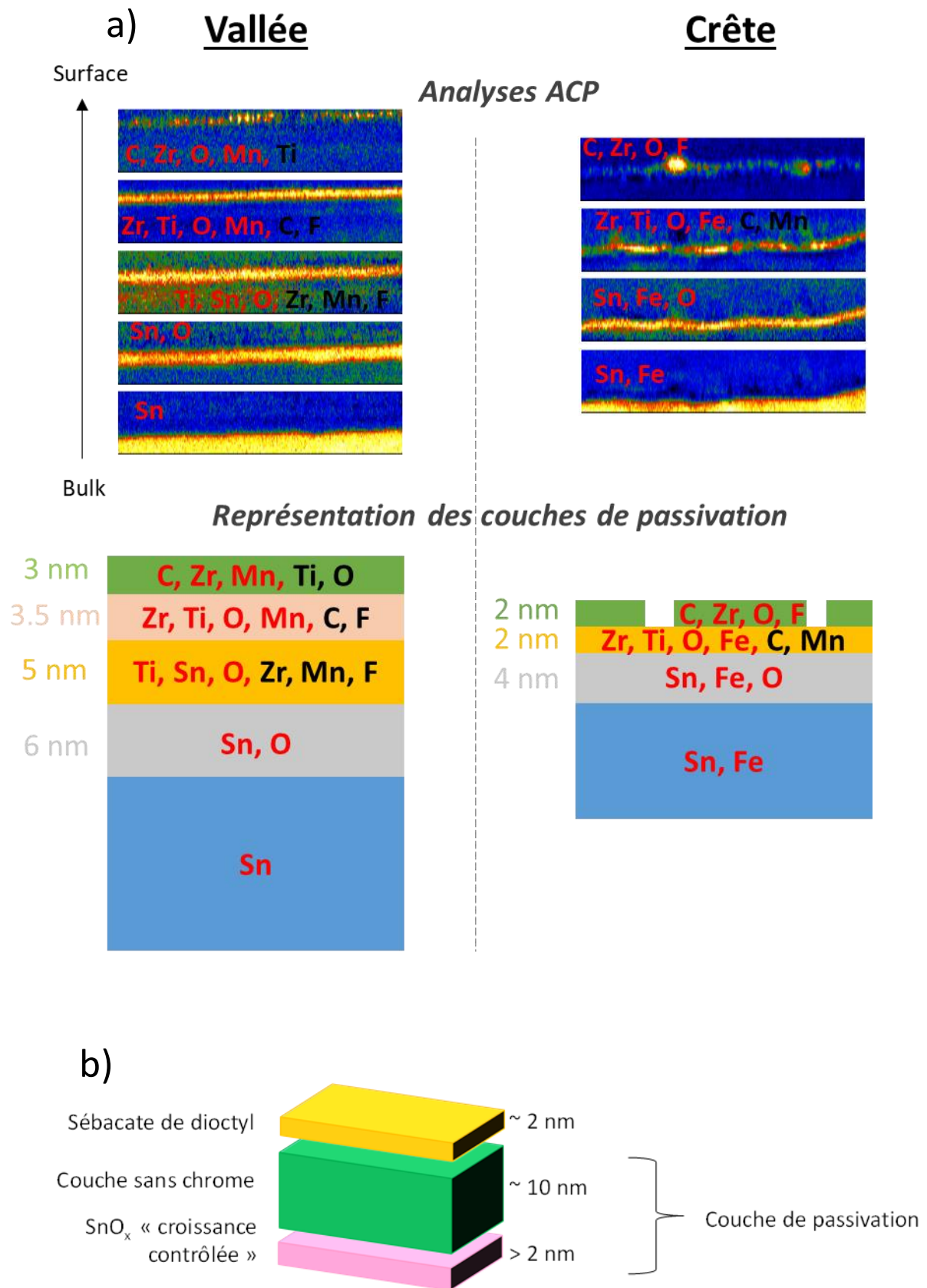


Figure 3-32 : a) Superposition des différentes couches identifiées au sein des images hyper-spectrales grâce à l'analyse ACP (en haut), pour la vallée (à gauche) et pour la crête (à droite). Sur le bas de l'image, les résultats repris et schématisés. Les éléments principaux apparaissent en rouge. b) Représentation schématique du fer-blanc 555

### 3.4.4.3.1 Détermination du degré d'oxydation de l'étain

Afin d'essayer de déterminer le degré d'oxydation de l'étain dans la couche de passivation, une comparaison des spectres EELS avec des standards a été menée.

Des grilles MET de poudres de SnO et SnO<sub>2</sub> ont été préparées en diluant une pointe de spatule de chaque poudre dans de l'éthanol et analysées en STEM- EELS. Les images ADF des cristaux de SnO<sub>2</sub> et SnO analysés sont présentées dans la Figure 3-33.

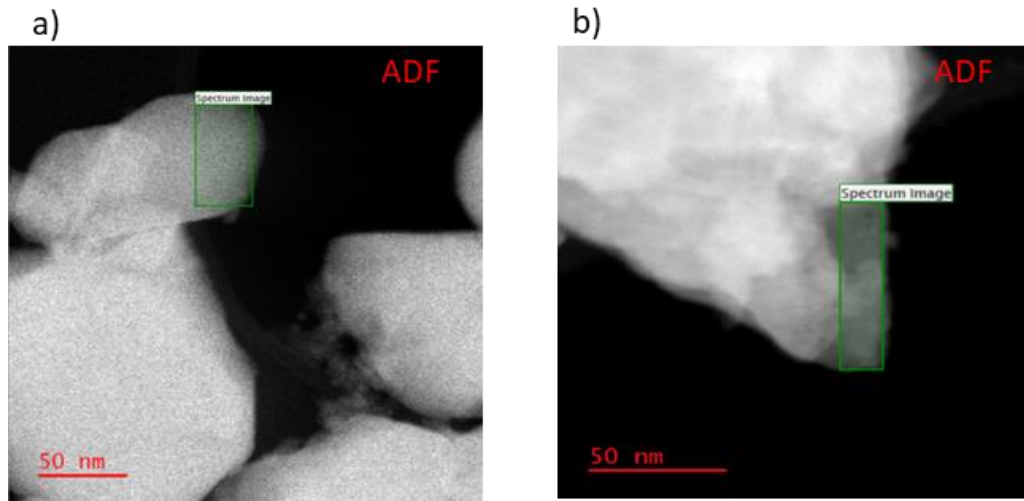


Figure 3-33 : Images STEM- ADF d'agrégats de a) SnO<sub>2</sub> et b) SnO

Les deux spectres de niveaux de cœur des références SnO et SnO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure 3-34. Le spectre correspondant au « layer 2 » de la vallée (Figure 3-28), composé d'étain et d'oxygène, est aussi présenté. Le seuil K de l'oxygène est différent en fonction de la stœchiométrie d'oxygène. Deux points de comparaison peuvent être pris en compte pour identifier l'état d'oxydation de l'étain : la différence d'énergie entre les deux pics du seuil K de l'oxygène (6,25 eV pour SnO<sub>2</sub> et 3,8 eV pour SnO), ainsi que la présence d'un massif (signalé par un astérisque sur la figure) vers 550 - 560 eV<sup>53</sup>. Le spectre correspondant au « layer 2 » de la vallée, de par le splitting des deux pics du seuil de l'oxygène (3,7 eV) ainsi que de l'absence de massif, semble plutôt montrer la présence de SnO et donc du Sn(II).

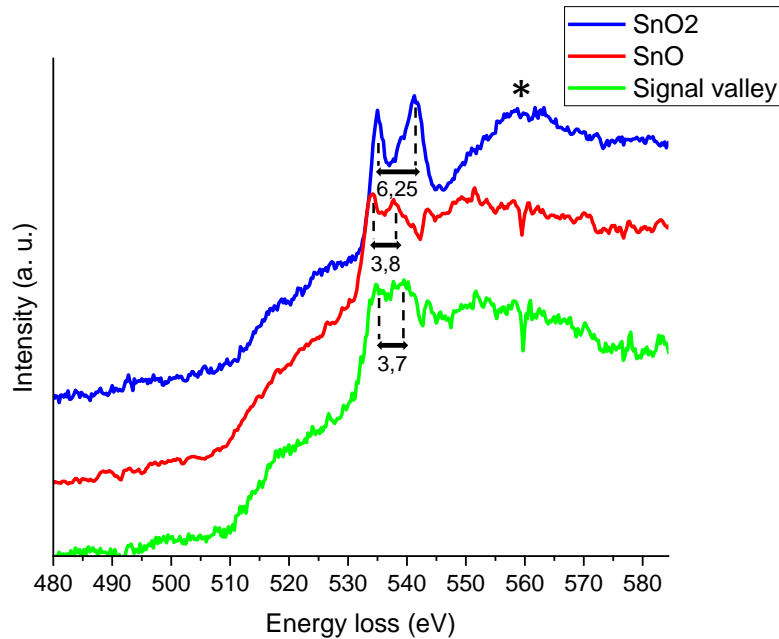


Figure 3-34 : Spectres de perte de cœur normalisés de l'échantillon de référence SnO et SnO<sub>2</sub> et signal du « layer 2 » de la vallée. Les signaux ont été déconvolués des pertes multiples.

#### 3.4.4.3.2 Conclusion de l'analyse de la couche de passivation par STEM-EELS

L'étude de la couche de passivation 555 par STEM-EELS ainsi que l'utilisation de méthode statistique (ACP) a été riche en informations à une échelle nanométrique. Les conclusions principales de cette étude sont :

- Une épaisseur variable de la couche de passivation en fonction de la localisation spatiale : une épaisseur de l'ordre de 8 nm sur une crête et de l'ordre de 18 nm sur une vallée.
- Un support métallique sous-jacent différent : de l'étain métallique dans la vallée et un mélange d'étain et de fer sur la crête, signifiant très probablement la présence de l'intermétallique FeSn<sub>2</sub>
- Une composition différente entre la crête et la vallée.
- Dans la vallée, la couche se compose d'un gradient d'oxyde voire d'(oxy)fluorures de métaux de transitions (Mn, Ti, Zr) et d'un polymère en surface, disposés sur une couche protectrice d'oxyde d'étain, qui se mélange partiellement à sa surface avec le gradient d'oxydes métalliques.
- Sur la crête, une seule couche nanométrique d'oxydes métalliques est observée et disposée sur une couche oxydée d'étain et de fer. A l'extrême surface, on identifie des nano-clusters de zirconium.
- La couche à l'extrême surface de la vallée est homogène latéralement (Y). Cette couche est beaucoup plus hétérogène sur la crête, allant jusqu'à la formation de nano-clusters à l'extrême surface.

Bien que cette étude soit limitée à une zone de  $8\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ , l'étude de la surface par MEB, décrite dans le chapitre 2, a montré une structure en « pic-vallée » qui se répète. Ainsi, nous pensons pouvoir généraliser le modèle proposé par l'étude STEM-EELS à toute la surface de fer-blanc passivé 555, d'autant plus que ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par XPS. Le modèle proposé est présenté ci-dessous Figure 3-35.

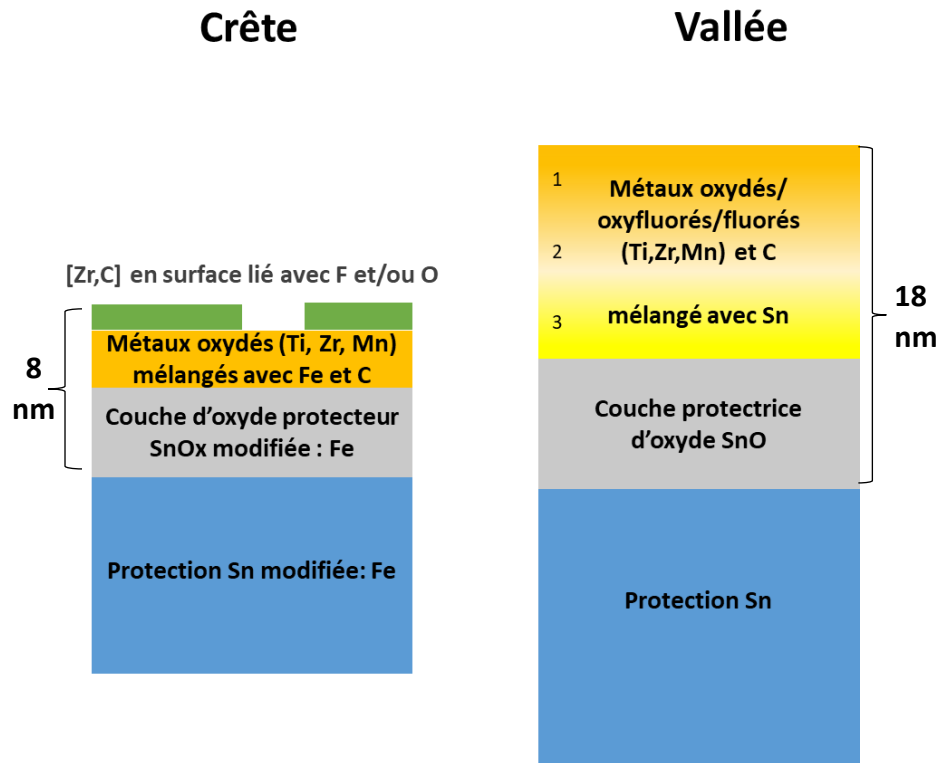


Figure 3-35 : Proposition d'un schéma de principe illustrant la différence de composition et d'épaisseur de la couche de passivation 555 sur une crête et dans une vallée.

### 3.5 Conclusion générale

Ce chapitre portait sur la caractérisation des deux couches de passivation, à base de chrome et sans chrome. L'étude par XPS de la couche de passivation à base de chrome a mis en évidence, comme attendu, un mélange d'oxydes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_x$ ), d'hydroxydes ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) et de chrome métallique. Nous avons estimé son épaisseur inférieure à 10 nm. La détermination de la distribution en profondeur de ces composés à partir des profils de profondeur XPS n'a pas été possible. Une analyse par STEM-EELS semble nécessaire.

L'étude XPS de la couche de passivation sans chrome a démontré une composition chimique moyenne variée, composée d'oxydes de métaux de transitions ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SnO}_x$ ), associés à des fluorures (oxyfluorures) et des phosphates de métaux de transition ainsi qu'un polymère. De plus, l'utilisation de l'imagerie XPS a prouvé que la présence ainsi que la quantité des espèces étaient corrélées avec les motifs de laminage, intrinsèques au support fer-blanc sous-jacent. L'analyse STEM-EELS sur une coupe transversale (FIB-SEM) a peaufiné les

observations de l'imagerie XPS en mettant en évidence la microrugosité de type « crêtes-vallées » et en permettant la caractérisation nanométrique du profil de composition chimique en profondeur. Enfin, l'analyse EELS a montré que l'épaisseur de la couche de passivation variait du simple au double (8 à 18 nm), si elle était respectivement déposée sur une crête ou sur une vallée. De plus, la composition est différente en fonction de la localisation (vallée-crête). Dans les vallées, un gradient d'oxydes voire d'(oxy)fluorures avec à son extrémité un polymère et des phosphates, se disposent sur une couche d'oxyde d'étain. Au contraire, sur les crêtes, la passivation ne contient qu'une seule nano-couche d'oxydes, disposée sur une couche oxydée comprenant étain et fer. On retrouve même, à son extrémité, des nano-clusters, signes de son hétérogénéité.

Il a donc été mis en évidence, pour la passivation CFP, que la couche de passivation sur les crêtes était très hétérogène latéralement (Y). Cela pourrait indiquer que les crêtes sont moins protégées que les vallées. En supposant la passivation à base de chrome homogène spatialement, cette différence de répartition observée pourrait être à l'origine des problèmes industriels observés. En effet, les crêtes, moins protégées, pourraient être un lieu d'attaque favorisé des espèces corrosives. Une fois la corrosion initiée, les composés de la passivation, moins présents que sur les vallées ne parviendraient pas à empêcher l'arrêt des réactions de corrosion, menant rapidement à des défauts locaux visibles.

Afin d'identifier la localisation de la naissance de la corrosion, des expériences mettant en contact les deux types de fer-blanc passivé avec des atmosphères corrosives seront menées dans le prochain chapitre.

## 3.6 Bibliographie

- (1) Strehblow, H.; Marcus, P. X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Corrosion Research. In *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*; Marcus, P., Mansfeld, F. B., Eds.; Taylor and Francis, 2005; pp 1–38.
- (2) *Ion Etch Rate Table*. XPSlibrary.com. <https://xpslibrary.com/ion-etch-rate-tables/> (accessed 2024-03-31).
- (3) Bourlier, Y.; Frégnaux, M.; Bérini, B.; Fouchet, A.; Dumont, Y.; Aureau, D. XPS Monitoring of SrVO<sub>3</sub> Thin Films from Demixing to Air Ageing: The Asset of Treatment in Water. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 553 (February). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149536>.
- (4) Phong, T. D. Synthèse et Caractérisation de Précurseurs de Cuivre, or et Iridium et Études Des Dépôts de Films Métalliques Correspondants Par CVD Pour Des Applications En Microélectronique, Thèse de Doctorat, Paris Sud 11, 2007.
- (5) Walton, J.; Fairley, N. XPS Spectromicroscopy: Exploiting the Relationship between Images and Spectra. *Surf. Interface Anal.* 2008, 40 (3–4), 478–481. <https://doi.org/10.1002/sia.2731>.
- (6) Bechu, S. Etude et Caractérisation de Couches Minces Photosensibles Organique-Inorganique à Base de Titane Pour La Conversion de l'énergie Solaire, Thèse de Doctorat, Bretagne Loire, 2016.
- (7) Walton, J.; Fairley, N. Characterisation of the Kratos Axis Ultra with Spherical Mirror Analyser for XPS Imaging. *Surf. Interface Anal.* 2006, 38, 1230–1235. <https://doi.org/10.1002/sia.2381>.
- (8) Laurita, A. Characterisation of the Surface Reactivity of Ni-Rich Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries, PhD Thesis, 2022.
- (9) Wolff, A. Focused Ion Beams: An Overview of the Technology and Its Capabilities. *Wiley Analytical Science Magazine*. 2020. <https://analyticalscience.wiley.com/content/article-do/focused-ion-beams-overview-technology-and-its-capabilities>.
- (10) Williams, D.; Carter, B. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*; Springer, Ed.; 2009. [https://doi.org/10.1007/978-981-19-3509-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-19-3509-1_4).
- (11) KARLÍK, M.; JOUFFREY, B. Étude Des Métaux Par Microscopie Électronique En Transmission (MET) - Analyse Chimique Locale. *Tech. l'ingénieur* 2008, No. 0. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4136>.
- (12) *Spectrum imaging*. EELS.info. <https://eels.info/about/techniques/spectrum-imaging> (accessed 2024-04-01).
- (13) *EELS Data Base*. <http://eelsdb.eu/spectra/> (accessed 2024-04-07).
- (14) *EELS Atlas*. EELS.info. <https://eels.info/atlas> (accessed 2024-04-07).
- (15) *Extract Signal*. EELS.info. <https://eels.info/how/quantification/extract-signal> (accessed



2024-04-01).

- (16) Lucas, G.; Burdet, P.; Cantoni, M.; Hébert, C. Multivariate Statistical Analysis as a Tool for the Segmentation of 3D Spectral Data. *Micron* 2013, 52–53, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2013.08.005>.
- (17) ITRA Ltd. *Guide to Tinplate*; 2001. <https://www.tinplategroup.com/wp-content/uploads/2019/08/Guide-toTinplate.pdf>.
- (18) Morgan, E. *Tinplate and Modern Canmaking Technology - Pergamon Materials Engineering Practice Series*; Pergamon Press: University of Californy, 1985. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-07797-6>.
- (19) Robertson, G. L. *Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition (3rd Ed.)*; CRC Press, 2012. <https://doi.org/10.1201/b21347>.
- (20) Cova Caiazzo, F.; Brambilla, L.; Montanari, A.; Mischler, S. Chemical and Morphological Characterization of Commercial Tinplate for Food Packaging. *Surf. Interface Anal.* 2018, 50 (4), 430–440. <https://doi.org/10.1002/sia.6386>.
- (21) Barone, C.; Bolzoni, L.; Caruso, G.; Montanari, A.; Parisi, S.; Steinka, I. Basic Principles of Corrosion of Food Metal Packaging. In *Food Packaging Hygiene*; Parisi, S., Ed.; Springer, 2015; pp 105–132. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14827-4>.
- (22) Marsal, P. Le Fer Blanc : Propriétés Générales et Évolution de Ses Caractéristiques. *Matériaux Tech.* 1982, 70 (1–2), 5–8. <https://doi.org/10.1051/mattech/198270010005>.
- (23) Corrosion of Tin and Tin Alloys. In *ASM Handbook*; Cramer, S. D., Covino, B. S. J., Eds.; 2005; Vol. 13B: Corro, p 186. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.a0003818>.
- (24) Maurickx-Duboc, B. Protection de l'acier Par Dépôt Inorganique et Revêtement Polymérique : Réalisation Industrielle, Comportement En Service, Résistance à La Corrosion, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 1989.
- (25) Mora, N.; Cano, E.; Bastidas, J. M.; Almeida, E.; Puente, J. M. Characterization of Passivated Tinplate for Food Can Applications. *J. Coatings Technol.* 2002, 74 (935), 53–58. <https://doi.org/10.1007/bf02697957>.
- (26) Azzerri, N.; Splendorini, L.; Battistoni, C.; Papparazzo, E. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Analysis of Passivated Electrolytic Tin Plate Surfaces. *Surf. Technol.* 1982, 15 (3), 255–275. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90066-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90066-4).
- (27) Wang, M.; Wang, Z.; Li, D.; Li, N. Study of Topography and Distribution State of the Nanoscale Passivation Film on a Rough Tinplate Surface. *Coatings* 2018, 8 (3), 94. <https://doi.org/10.3390/coatings8030094>.
- (28) Sun, J.; Qi, G. C.; Tan, Y.; An, C. Q. Characterization of Chromate Conversion Film on Tinplate Substrate by XPS and Electrochemistry Methods. *Surf. Interface Anal.* 2009, 41 (6), 449–452. <https://doi.org/10.1002/sia.3040>.
- (29) Biermann, M. C.; Sandenbergh, R. F.; von Moltke, T. v. S. Characteristics and Lacquer Adhesion on Dip and CDC Chromium Passivated Tinplate. *Corros. Sci.* 2006, 48 (10), 2925–2936. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.018>.

- (30) Lin, A. W. C.; Armstrong, N. R.; Kuwana, T. X-Ray Photoelectron/Auger Electron Spectroscopic Studies of Tin and Indium Metal Foils and Oxides. *Anal. Chem.* 1977, 49 (8), 1228–1235. <https://doi.org/10.1021/ac50016a042>.
- (31) Themlin, J.-M.; Chtaïb, M.; Henrard, L.; Lambin, P.; Darville, J.; Gilles, J.-M. Characterization of Tin Oxides by X-Ray-Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. B* 1992, 46 (4), 2460–2466. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2460>.
- (32) Willemen, H.; Van De Vondel, D. F.; Van Der Kelen, G. P. An ESCA Study of Tin Compounds. *Inorganica Chim. Acta* 1979, 34, 175–180. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)94698-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)94698-X).
- (33) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2 (6), 1319–1324. <https://doi.org/10.1039/a908800h>.
- (34) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* 2011, 257 (7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- (35) Gupta, R. P.; Sen, S. K. Calculation of Multiplet Structure of Core p -Vacancy Levels. II. *Phys. Rev. B* 1975, 12 (1), 15–19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.15>.
- (36) Biesinger, M. C.; Brown, C.; Mycroft, J. R.; Davidson, R. D.; McIntyre, N. S. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Chromium Compounds. *Surf. Interface Anal.* 2004, 36 (12), 1550–1563. <https://doi.org/10.1002/sia.1983>.
- (37) Sanjinés, R.; Tang, H.; Berger, H.; Gozzo, F.; Margaritondo, G.; Lévy, F. Electronic Structure of Anatase TiO<sub>2</sub> Oxide. *J. Appl. Phys.* 1994, 75 (6), 2945–2951. <https://doi.org/10.1063/1.356190>.
- (38) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- (39) Armelao, L.; Barreca, D.; Bottaro, G.; Bovo, A.; Gasparotto, A.; Tondello, E. Characterization of Au/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites by XPS. *Surf. Sci. Spectra* 2003, 10 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1116/11.20030901>.
- (40) Stefanov, P.; Stoychev, D.; Stoycheva, M.; Ikonov, J.; Marinova, T. XPS and SEM Characterization of Zirconia Thin Films Prepared by Electrochemical Deposition. *Surf. Interface Anal.* 2000, 30 (1), 628–631. [https://doi.org/10.1002/1096-9918\(200008\)30:1<628::AID-SIA800>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1096-9918(200008)30:1<628::AID-SIA800>3.0.CO;2-7).
- (41) De González, C. O.; García, E. A. An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface Oxidation of Zirconium. *Surf. Sci.* 1988, 193 (3), 305–320. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90438-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90438-4).
- (42) Ilton, E. S.; Post, J. E.; Heaney, P. J.; Ling, F. T.; Kerisit, S. N. XPS Determination of Mn Oxidation States in Mn (Hydr)Oxides. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 366, 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>.

- (43) Hou, C.; Liu, H.; Li, Y. The Preparation of Three-Dimensional Flower-like TiO<sub>2</sub>/TiOF<sub>2</sub> Photocatalyst and Its Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride. *RSC Adv.* 2021, 11 (25), 14957–14969. <https://doi.org/10.1039/D1RA01772A>.
- (44) Aoki, A. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies on ZnS: MnF<sub>2</sub> Phosphors. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1976, 15 (2), 305–311. <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.305>.
- (45) Shuttleworth, D. Preparation of Metal-Polymer Dispersions by Plasma Techniques. An ESCA Investigation. *J. Phys. Chem.* 1980, 84 (12), 1629–1634. <https://doi.org/10.1021/j100449a038>.
- (46) Franke, R.; Chassé, T.; Streubel, P.; Meisel, A. Auger Parameters and Relaxation Energies of Phosphorus in Solid Compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 1991, 56 (4), 381–388. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(91\)85035-R](https://doi.org/10.1016/0368-2048(91)85035-R).
- (47) Lindblad, T.; Rebenstorf, B.; Yan, Z. G.; Andersson, S. L. T. Characterization of Vanadia Supported on Amorphous AlPO<sub>4</sub> and Its Properties for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Appl. Catal. A Gen.* 1994, 112 (2), 187–208. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80219-X](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80219-X).
- (48) Paparazzo, E.; Severini, E.; Jimenez-Lopez, A.; Maireles-Torres, P.; Olivera-Pastor, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Tomlinson, A. A. G. Surface Chemistry of Chromia-Pillared Tin and Zirconium Phosphate Materials: An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study. *J. Mater. Chem.* 1992, 2 (11), 1175–1178. <https://doi.org/10.1039/JM9920201175>.
- (49) Süzer, Ş. Electron Spectroscopic Investigation of Polymers and Glasses. *Pure Appl. Chem.* 1997, 69 (1), 163–168. <https://doi.org/10.1351/pac199769010163>.
- (50) Langford, R. M.; Clinton, C. In Situ Lift-out Using a FIB-SEM System. *Micron* 2004, 35 (7), 607–611. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2004.03.002>.
- (51) Giannuzzi, L.; Kempshall, B.; Schwarz, S.; Lomness, J.; Prenitzer, B.; Stevie, F. FIB Lift-Out Specimen Preparation Techniques. In *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*; 2005; pp 201–228. [https://doi.org/10.1007/0-387-23313-X\\_10](https://doi.org/10.1007/0-387-23313-X_10).
- (52) Mayer, J.; Giannuzzi, L. A.; Kamino, T.; Michael, J. TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage. *MRS Bull.* 2007, 32 (5), 400–407. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>.
- (53) Lorenz, H.; Zhao, Q.; Turner, S.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Klötzer, B.; Rameshan, C.; Penner, S. Preparation and Structural Characterization of SnO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> Methanol Steam Reforming Thin Film Model Catalysts by (HR)TEM. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 122 (2–3), 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.057>.

# Chapitre 4 : Etude comparative de capsules corrodées fabriquées à partir de fer-blanc passivé avec chrome (311) et sans chrome (555)

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la corrosion engendrée par des espèces soufrées en milieu acide sur des couvercles métalliques. Ces couvercles nommés « capsules » dans le domaine de l'emballage métallique sont fréquemment utilisés pour fermer des bocaux en verre dans l'industrie et dans « l'artisanat » agro-alimentaire. Les capsules se constituent principalement de métal vernis déformé au diamètre souhaité. Il a été constaté en interne chez Sherwin-Williams, mais aussi chez ses concurrents ainsi que chez leurs clients, que les capsules fabriquées avec le métal passivé CFPa sont assujetties à une corrosion bien plus forte, que les capsules passivées chrome. Une résistance chimique faible est notamment identifiée lors de mise en contact avec des espèces soufrées et amplifiée en milieu acide.

Le premier objectif de ce chapitre était d'identifier à quel endroit de la structure multicouche des deux fers blancs passivés CFPa et chrome, la décohésion se produit. Le second objectif a été d'identifier sous quelle forme chimique se retrouve le soufre après corrosion, indiquant potentiellement avec quelles espèces il aurait réagi préférentiellement. La stratégie d'analyse utilisée a consisté à mettre au point une méthode de mise à nue de l'interface entre le métal et le vernis et d'analyser chimiquement les surfaces présentes des deux côtés de l'interface. Pour cela, les techniques de MEB-EDX et d'XPS ont été employées. La microscopie électronique à balayage a permis d'imager la morphologie des zones étudiées, tandis que l'EDX a donné une estimation de la composition chimique élémentaire. Enfin, l'XPS a été utilisée pour évaluer la composition chimique des extrêmes surfaces de ces interfaces, en complément de l'analyse chimique obtenue par EDX. L'XPS apporte également une description de l'environnement chimique des éléments identifiés.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des capsules « twist-off », terme anglophone utilisé pour désigner l'action d'ouvrir (ou fermer) le contenant. Ensuite, la stratégie d'analyse pour la mise à nue de l'interface métal-verniss sera exposée. Une présentation de l'équipement utilisé ainsi que du mode opératoire seront faits. Puis, nous décrirons la fabrication des échantillons corrodés et présenterons les résultats des analyses chimiques effectuées sur les différents échantillons.

## 4.1 Présentation des capsules « twist-off » (TO)

Capsule « Twist-Off » (TO) est le terme désignant le couvercle métallique utilisé pour sceller un récipient en verre. Ces capsules sont principalement utilisées pour la conservation alimentaire, comme par exemple pour des bocaux de confitures, de sauces tomates ou encore de cornichons. La denrée alimentaire contenue à l'intérieur du contenant en verre est très variée et plus ou moins agressive (corrosive) pour le métal.



Figure 4-36 : Photos de capsules twist-off<sup>1</sup>

La capsule se compose de métal, de vernis, d'un joint et optionnellement d'encre. Le métal scelle le contenant et subit la déformation appropriée pour convenir au contenant, les vernis protègent le métal de la corrosion (intérieur et extérieur) et le joint assure l'étanchéité. Dans certains cas, il est aussi possible d'ajouter une encre sur l'extérieur du couvercle pour un aspect décoratif. La Figure 4-37 indique la localisation de ces éléments.

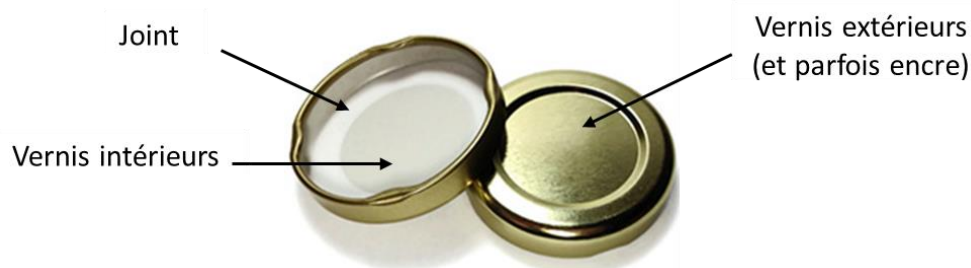


Figure 4-37 : Indications des différents éléments sur des capsules twist-off

Comme nous nous intéressons à la corrosion provoquée par les denrées alimentaires sur le métal, nous nous concentrerons sur la partie intérieure des capsules. Les vernis intérieurs sont composés en général d'un « size-coat », en contact avec le métal, et d'un « top-coat » en contact avec le « size-coat » et la denrée alimentaire.

### 4.1.1 Fabrication des capsules

La fabrication des capsules « twist-off » réalisées au laboratoire R&D de Sherwin-Williams se décompose en six étapes. Les étapes de fabrication apparaissent sur la Figure 4-38.

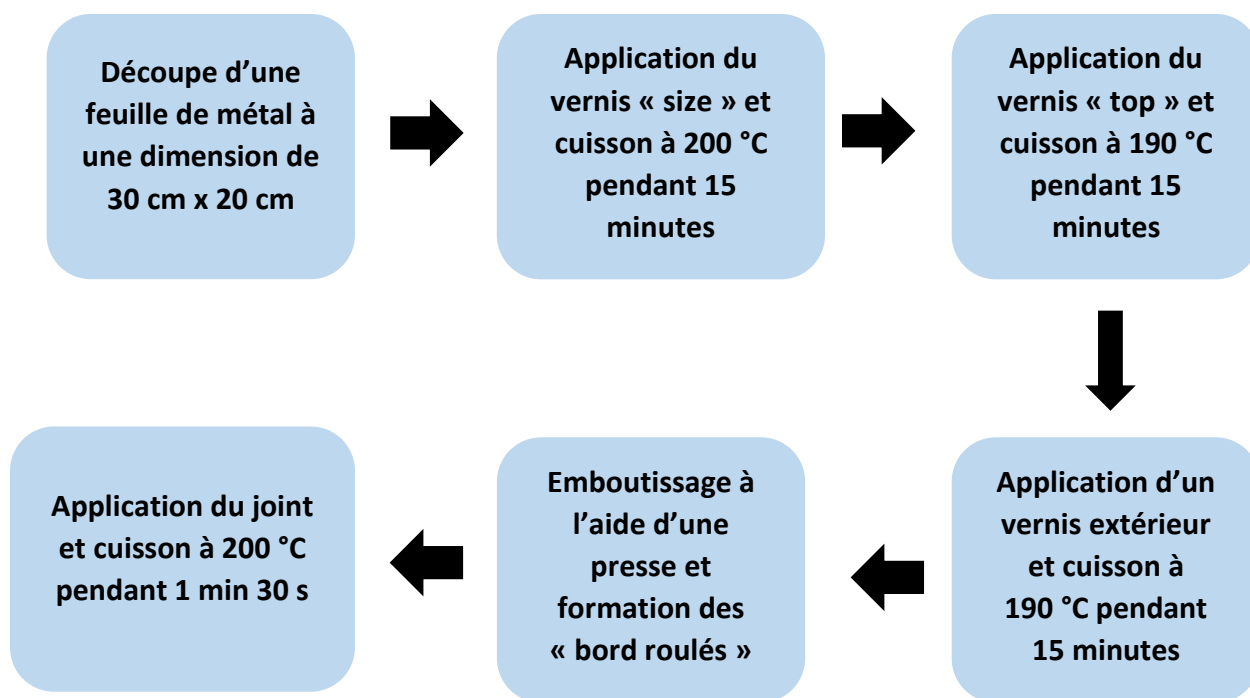


Figure 4-38 : Etapes pour la fabrication de capsules twist-off

### 4.1.2 Tests de résistance chimique

A partir des capsules jointées, des tests de résistance chimique sont réalisés. Ils consistent à mettre en contact les vernis des capsules avec des atmosphères plus ou moins corrosives, représentatives de ce qui peut se retrouver dans la matrice alimentaire contenue dans les bocaux. Les durées de conservation des bocaux sont fixées en général pour garantir les qualités organoleptiques du produit, induisant de fait, que le vernis soit capable d'empêcher la corrosion du métal pendant toute cette durée. Les solutions de « simulant » ainsi qu'une incubation des vernis permettent de s'affranchir d'un stockage de plusieurs années pour le test des vernis en sélectionnant les différents éléments corrosifs, au sein des denrées alimentaires. Ainsi, après deux mois en contact avec la solution, si les éventuels défauts observés sur les vernis sont acceptables (selon des critères de notations internes), la résistance chimique des vernis est validée par Sherwin-Williams.

Ici, nous nous sommes intéressés à la corrosion induite par des espèces soufrées en milieu acide. Le simulant contenait donc du métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) accompagné de sel ( $\text{NaCl}$ ) et d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ). Ce mélange a été identifié en interne comme capable

de reproduire l'environnement particulièrement agressif se trouvant dans un bocal de cornichons ou de petits oignons.

Pour se rapprocher de ce que subissent les capsules lors de leur utilisation dans les conserveries, les capsules sont stérilisées avec les solutions de simulant. Les étapes de stérilisation dans les conserveries alimentaires permettent de détruire les potentiels germes ou présence microbienne. Cette étape est précédée d'une étape de capsulage, dans laquelle on vient poser puis fermer hermétiquement la capsule sur un bocal.

## 4.2 Présentation du testeur d'adhérence par arrachement: mise à nu de l'interface métal-verniss

### 4.2.1 Principe et présentation de l'équipement

Pour mettre à nu l'interface métal-verniss, un appareil utilisé pour évaluer l'adhérence d'un revêtement par arrachement a été employé. L'adhérence représente la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune<sup>2</sup> ou interface. Il existe plusieurs équipements « portable » pour mesurer l'adhérence par arrachement, comme décrit dans la norme ASTM D4541-17<sup>3</sup>. L'équipement PosiTest AT utilisé ici est montrée Figure 4- 39. Le principe de fonctionnement est assez simple, un support (plot) est collé sur une surface revêtue (métal recouvert de vernis ici), ensuite, un actionneur se positionne sur ce plot, et applique une force normale à la surface pour retirer le revêtement du support. La pression d'arrachement est affichée sur le lecteur LCD.

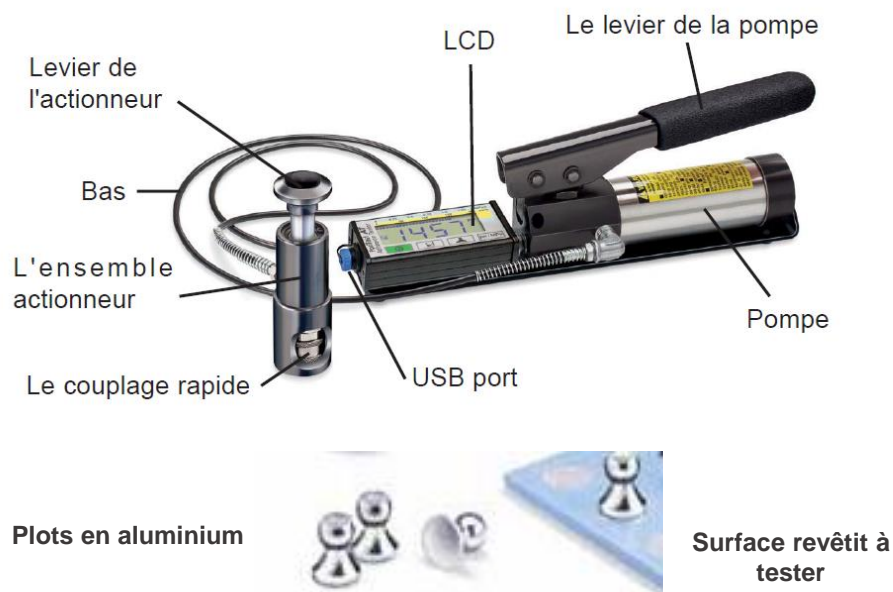


Figure 4- 39 : Testeur d'adhérence PosiTest AT-M Manuel<sup>4,5</sup>. Les diverses parties permettant son utilisation sont montrées.

Le testeur d'arrachement PosiTest mesure la force nécessaire pour l'arrachement d'une pastille de revêtement de diamètre connu, collé sur un support, au moyen d'une pompe hydraulique. La pression mesurée représente la force d'adhérence du revêtement sur son support<sup>4</sup>. Ensuite, il convient d'évaluer le pourcentage de surface décollée. Lorsque le revêtement est entièrement retiré, laissant apparaître le métal sur tout le diamètre du plot, le pourcentage est égal à 100. Lorsque qu'il y a une rupture partielle, une estimation visuelle est effectuée. La Figure 4-40 montre le système actionneur lors de l'utilisation ainsi que deux exemples de zone arrachée.

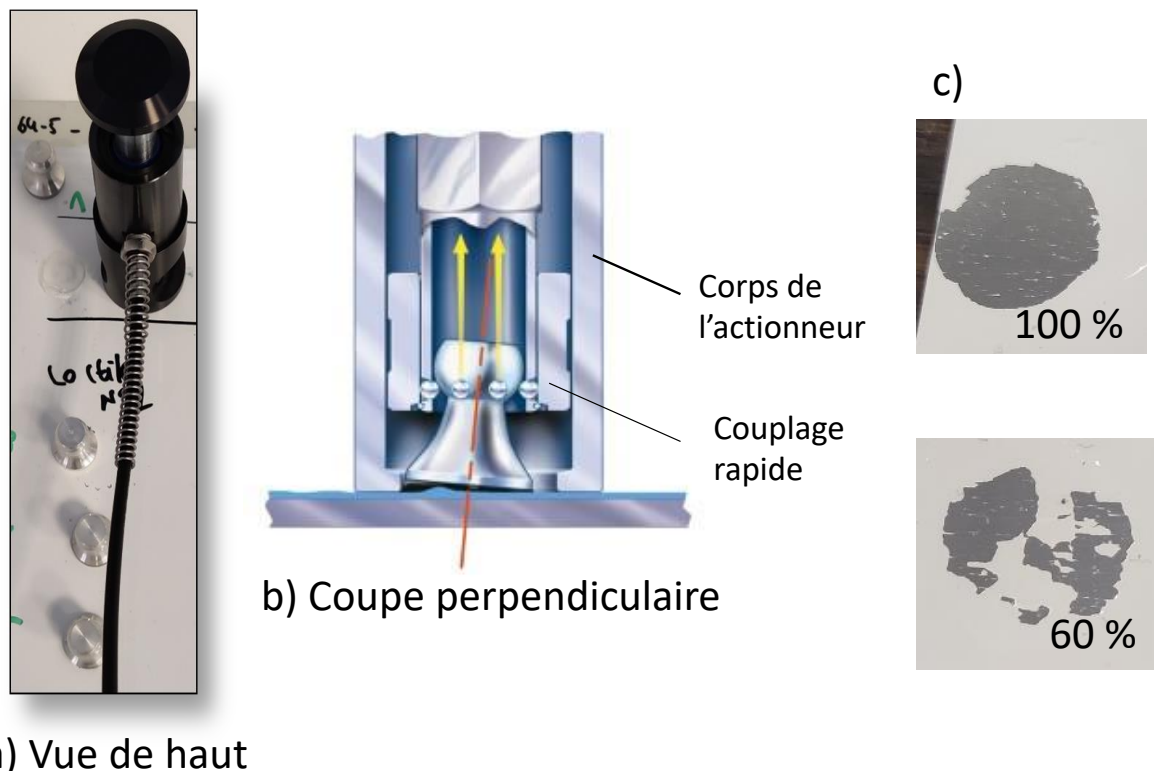


Figure 4-40 : Photos de l'actionneur pendant l'utilisation. Sur a) on peut voir l'ensemble de l'actionneur fixé sur le plot et prêt à être utilisé. b) représente une coupe du dispositif actionneur posé perpendiculairement à la surface du plot pendant la traction<sup>6</sup>. c) un exemple de deux zones ayant subi l'arrachement avec l'estimation du pourcentage correspondant.

L'instrument utilisé est un *PosiTest AT-Manuel* de la marque DeFelsko. La colle utilisée est une colle bi-composants (résine époxy et durcisseur aminé) *Epoxy Progressive* de la marque Sader.

#### 4.2.2 Les différentes ruptures possibles

Lorsque le plot est collé au vernis, plusieurs ruptures peuvent intervenir.

La Figure 4-41 schématise un plot collé sur la capsule.



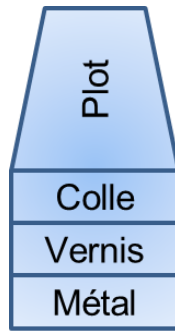
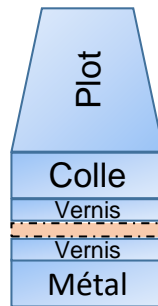


Figure 4-41 : Représentation schématique du plot collé sur une capsule permettant dans la suite de définir les interfaces d'intérêt.

Dans ce système multicouche, les zones de ruptures peuvent être cohésives (à l'intérieur d'une même couche) ou adhésives (à l'interface entre différentes couches). Les différentes possibilités de rupture sont schématisées en Figure 4-42.

Rupture **cohésive** dans le vernis:



Rupture **adhésive** à divers interfaces:

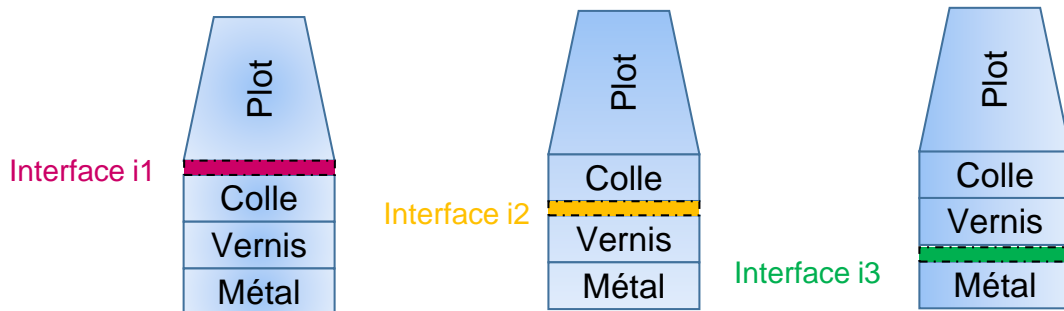


Figure 4-42 : Représentation schématique des possibilités de rupture lors de l'arrachement. Sur le **haut** de l'image, le système schématisé est une rupture **cohésive**, tandis que sur le **bas** du schéma, sont représentées les ruptures **adhésives** entre différentes interfaces

Pour obtenir une rupture adhésive à l'interface i3, représentative de l'interface métal - vernis (Figure 4-42), qui sera mise à nue, il faut faire en sorte que les autres interfaces soient plus « adhérentes » que cette troisième. Différents essais ont été conduits dans ce but et seront détaillés dans le paragraphe 4.2.3 suivant.

#### 4.2.3 Mise en place du mode opératoire : essais pour optimisation de l'arrachement

Les optimisations consistent à faire varier certains paramètres et à évaluer quand le pourcentage de vernis arraché est le plus important.

Une première étape a consisté à éviter une rupture cohésive dans la colle. Pour cela, trois colles différentes ont été testées. Les colles fréquemment utilisées pour ce genre de tests<sup>3,4</sup> sont les résines bi-composants (résine époxy et durcisseur) ou des cyanoacrylates. Trois colles bi-composantes de marques différentes ont été testées. Une colle bi-composants (résine époxy et durcisseur aminé) *Epoxy Progressive* de la marque Sader a permis de maîtriser une rupture dans l'interface i3, mettant à nu l'interface métal-verniss. Elle fut donc retenue.

Dans un second temps, nous avons souhaité améliorer l'adhésion entre le support (plot) et la colle pour éviter une rupture à l'interface i1. Pour cela, une étape d'abrasion de la surface du plot a été testée comme recommandé dans la norme ASTM D4541-17. Trois papiers abrasifs, de rugosité différentes pour l'abrasion du plot avant son collage ont été essayés. Du papier cartonné et des papiers de verre avec différents grains (600 et 1000) ont été testés. Le papier avec le grain 600 (taille de grain la plus importante) s'est avéré donner les meilleurs résultats.

Un dernier test a été effectué, en appliquant une masse (500 g) sur le support une fois collé, pour permettre une meilleure imprégnation de la colle dans le vernis et réduire une potentielle rupture à l'interface i2. Il s'est avéré que cela n'a pas amélioré les ruptures à l'interface i3 et nous n'avons donc pas gardé cette étape dans le protocole final.

A partir de ces différents tests, un protocole a été établi et est présenté ci-dessous :

- Nettoyer le plot avec de l'éthanol
- Abraser le plot sur le papier P600 en réalisant 4 lignes successives de 20 cm. Essuyer les possibles résidus sur un papier absorbant
- Mélanger les deux composants de la colle dans une coupelle et appliquer une petite quantité sur le plot à l'aide d'une spatule
- Déposer le plot comportant la colle sur la capsule à tester
- Attendre au moins 24 heures
- Procéder à l'arrachement à l'aide du positest AT- Manuel

#### 4.2.4 Modification du support existant

L'interface i3 obtenue, le métal mis à nu sur la capsule peut être analysé tandis que du côté plot, une information complémentaire doit pouvoir être obtenue, permettant d'identifier le lieu de décohésion. Cependant, la hauteur initiale du plot fourni avec l'équipement ne permettait pas son introduction dans le sas de l'XPS. Un système démontable a été conçu afin de pouvoir analyser les espèces présentes sur le plot. Le système créé en collaboration avec l'atelier mécanique de l'IMN est montré Figure 4-43. Il consiste en une rondelle démontable, positionnée à l'extrémité du plot et raccordée par une vis. Ainsi, le plot modifié est collé de la même façon qu'un plot classique sur le vernis et lorsque l'arrachement a eu lieu, la rondelle est dévissée et positionnée sur le porte-échantillon de l'XPS et analysée.

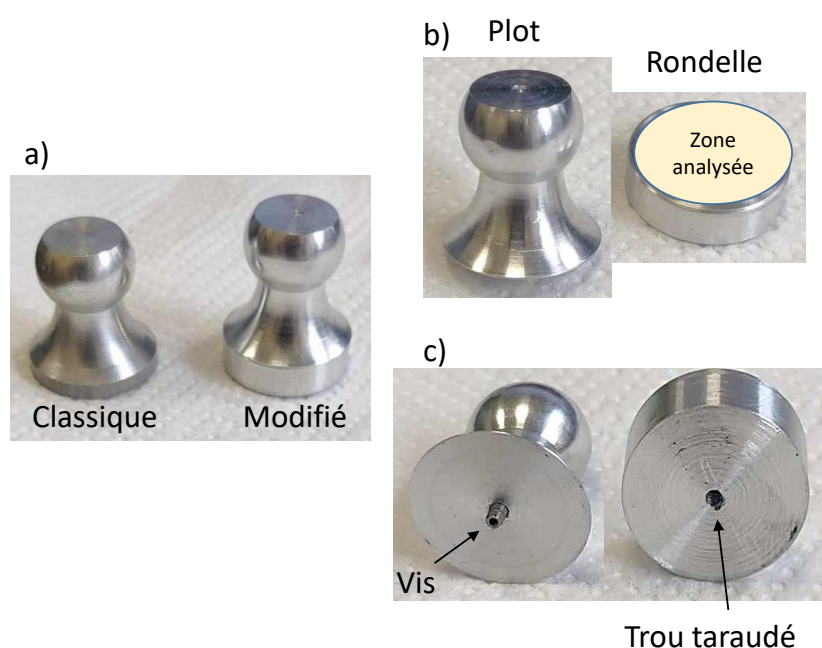


Figure 4-43 : Présentation du système de plot démontable. a) Comparaison entre un plot classique et le plot modifié. La base du plot modifiée est plus épaisse que la base classique pour accueillir la vis. b) Vue de côté du plot et de la rondelle dévissée. La zone qui sera analysée est mise en évidence. c) Vue de dessous du plot et de la rondelle permettant la vision du système dévissable.

### 4.3 Présentation de la stratégie d'analyse

L'idée est ici de comparer le comportement des capsules de fer-blanc fabriquées avec une passivation 311 (à base de chrome) et une passivation 555 (CFPA), sous contraintes de corrosion. Des capsules sans corrosion, dénommées par la suite « standards », ainsi que des capsules corrodées ont été préparées. Les capsules « standards » servent de référence et les « corrodées » représentent les échantillons à tester. Les processus de fabrication des capsules sont similaires. Les variables sont la solution mise en contact avec les capsules ainsi que

l'incubation (tous les paramètres sont détaillés dans le Tableau 4-17). Pour les échantillons « standards », des bocaux ont été remplis avec de l'eau et stockés à température ambiante. Pour les échantillons corrodés, ils ont été remplis avec une solution de simulant contenant une majorité d'eau avec de faibles quantités d'acide acétique, de chlorure de sodium et de métabisulfite de sodium. Les échantillons corrodés ont ensuite été mis sous incubation à 35 °C pour accélérer la corrosion.

Pour faciliter la compréhension de la suite de l'étude, nous rappelons dans la Figure 4-44 la structure d'un fer-blanc passivé vernis.

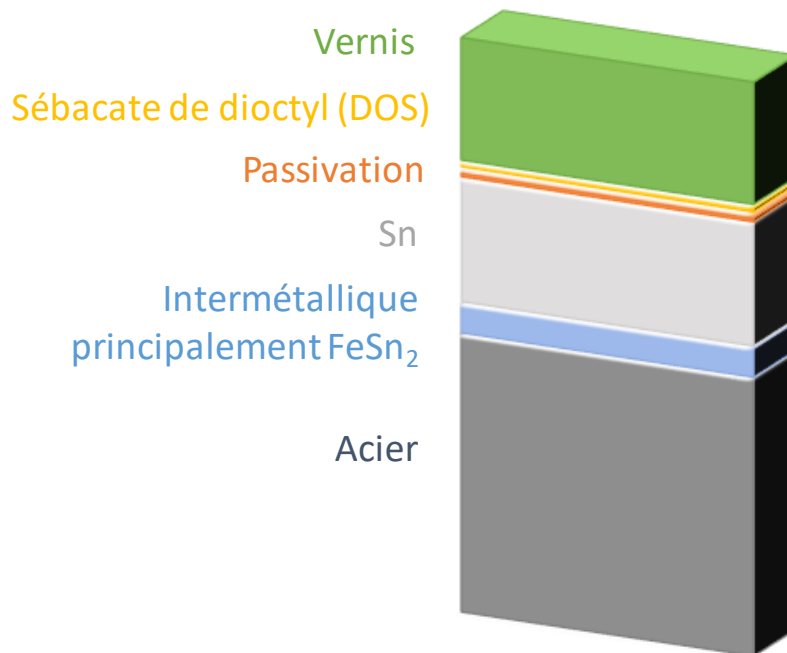


Figure 4-44 : Section schématique de fer-blanc passivé vernis mettant en avant les différentes couches le constituant

Comme mentionné dans l'introduction, dans ce chapitre nous allons essayer de répondre à deux questions principales : quel est le lieu de décohésion au sein du fer-blanc passivé et sous quelle forme chimique se trouve le soufre après corrosion.

Afin de répondre à ces questions, nous avons mis à nu l'interface métal-verniss et analysé les espèces présentes. Lors de l'arrachement, deux cotés de l'interface sont obtenus : la capsule dépourvue de vernis, laissant apparaître la surface métallique, et le plot du PosiTest constitué de colle et de vernis. Cette partie est l'image miroir (négatif) de celle arrachée sur la capsule. Ces deux échantillons renferment des informations sur la zone de décohésion et ont été analysés chimiquement et morphologiquement. Les différents échantillons analysés sont présentés dans le Tableau 4-13.

Tableau 4-13 : description des huit échantillons analysés

	Standard		Corrodé	
	Côté capsule	Côté plot	Côté capsule	Côté plot
Capsule fabriquée avec fer-blanc 555	x	x	x	x
Capsule fabriquée avec fer-blanc 311	x	x	x	x

Nous avons choisi deux techniques de caractérisation, MEB-EDX et XPS, avec des volumes d'interaction de profondeur bien différents : (i) le MEB permet de décrire la morphologie des surfaces étudiées avec une analyse EDX permettant une analyse chimique élémentaire d'une profondeur d'environ 1  $\mu\text{m}$ , (ii) la spectroscopie XPS permet d'analyser l'extrême surface (environ 10 nm) et de déterminer les environnements chimiques des espèces.

## 4.4 Préparation des échantillons

### 4.4.1 Fabrication des capsules et mise sous atmosphère corrosive

Le Tableau 4-14 résume les caractéristiques des deux fers blancs passivés, qui sont équivalentes. Le lot de fer-blanc 555 correspond à celui étudié précédemment. Le lot 311 est un nouveau lot mais comparable en tout point à celui étudié dans les chapitres précédents.

Tableau 4-14 : caractéristiques des fers blancs 311 et 555

Code passivation	Épaisseur (mm)	Taux d'étamage ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Caractéristique mécanique	Finition de surface	Rugosité moyenne Ra ( $\mu\text{m}$ )	Lubrification
311/555	0,16	E 2,8/2,8	TH580	Meulé fin ou meulé	0,25 – 0,45 0,35 – 0,60	Sébacate de dioctyle

Les capsules sont fabriquées selon le mode opératoire décrit dans la partie 4.1.1. Quelques étapes de fabrication sont montrées Figure 4-45.

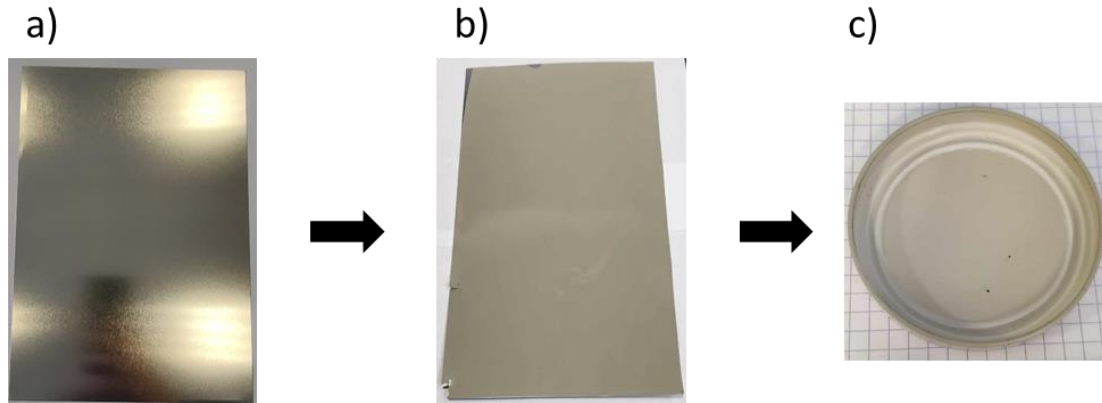


Figure 4-45 : Quelques étapes de fabrication pour l'obtention d'une capsule. a) montre une feuille de fer-blanc de taille 25 cm x 30 cm, b) correspondant à cette feuille après application du « size » et cuisson à 200 °C pendant 15 minutes, c) correspond à une capsule dans son état final.

Les vernis (« size-coat » et « top-coat ») utilisés sont les références les plus polyvalentes et résistantes de Sherwin-Williams (size : ValPure (TM) 32S68EC-HSC-LUB et top : 28S22ED). La composition exacte est confidentielle mais nous connaissons les principaux ingrédients utilisés ainsi que leur proportions approximatives (voir Tableau 4- 15).

Tableau 4- 15 : Composition des vernis *size* (ValPure (TM) 32S68EC-HSC-LUB) et *top* (28S22ED)

Ingrédients	Size-coat (% massique)	Top-coat (% massique)
<b>Solvants</b>	45 - 55	35 - 55
<b>Résine polyester</b>	25 - 30	10 - 20
<b>Résine phénolique</b>	10 - 20	5 - 10
<b>Dioxyde de titane</b>	10 - 20	10 - 20
<b>Cire</b>	0 - 1	0 - 1
<b>Anhydride</b>	-	0 - 5
<b>Polychlorure de vinyle</b>	-	20 - 30

La composition de la solution de simulant S1 est donnée dans le Tableau 4-16.

Tableau 4-16 : Composition de la solution de simulant S1 utilisée pour corroder les capsules

Nom de l'ingrédient	Formule chimique	Proportion (% massique)
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	3,98
Chlorure de sodium	NaCl	0,50
Métabisulfite de sodium	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
Eau	H <sub>2</sub> O	95,47

Les solutions sont préparées et versées dans des bocaux jusqu'à un niveau prédéterminé (environ 1 cm plus bas que le bord supérieur du bocal) pour laisser un espace entre le liquide et la capsule. Une opération de capsulage est ensuite effectuée. Cette opération consiste à fermer hermétiquement la capsule sur le bocal. Pour cela, de la vapeur d'eau est envoyée dans le bocal. En refroidissant, la vapeur se condense et le volume d'air se comprime, créant une dépression interne dans le bocal.

Une fois le capsulage effectué, les bocaux sont stérilisés à 100°C pendant 30 minutes dans un autoclave à contre pression. Ensuite, seuls les bocaux contenant la solution S1 sont incubés à 35°C. Comme la résistance à la corrosion n'est pas la même pour chacune des passivations, des durées différentes d'incubation sont appliquées. Au laboratoire R&D de Sherwin-Williams, il a été déterminé qu'un début de corrosion apparaît après 14 jours d'incubation pour la passivation 555. Cependant, pour la passivation 311 le même stade de corrosion n'est atteint qu'après 42 jours de corrosion. Les bocaux contenant la solution S1, fabriqués avec le fer-blanc 311 ont été donc incubés pendant 42 jours et les bocaux fabriqués avec le fer-blanc 555 pendant 14 jours à 35 °C dans des étuves. Les bocaux contenant de l'eau sont stockés à température ambiante.

Tableau 4-17 : Résumé des traitements réalisés pour la fabrication des échantillons

Etape de fabrication Paramètres	Echantillon				
	Sous - étape	Standard passivation 555	Standard passivation 311	Corrodé passivation 555	Corrodé passivation 311
Vernissage Poids de film Cuisson	(1) Size-coat		8 g/m <sup>2</sup> 15 min à 200 °C		
	(2) Top-coat		8 g/m <sup>2</sup> 15 min à 190 °C		
	(3) Extérieur		8 g/m <sup>2</sup> 15 min à 180 °C		
Jointage Cuisson			1 min 30 s à 200 °C		
Capsulage Simulant		Eau	Eau	S1	S1
Stérilisation Durée et température			30 min à 100 °C		
Incubation Durée et température		42 jours T° Amb.	42 jours T° Amb.	14 jours à 35 °C	42 jours à 35 °C

Lorsque les durées d'incubation sont atteintes, les bocaux sont sortis de l'étuve puis ouverts. Les capsules sont rapidement essuyées pour retirer l'eau en surface. Ensuite, elles sont insérées dans un film plastique dans lequel on chasse l'air par un système de pompage et conservées sous cette faible pression après scellement du film en attendant d'être analysées.

#### 4.4.2 Détail du mode opératoire analytique

##### 4.4.2.1 Préparation des échantillons à l'abri de l'air

Pour essayer d'éviter une potentielle oxydation, un processus spécifique de préparation des échantillons à l'abri de l'air a été développé. Pour cela, nous nous sommes servis d'un sac à gants rempli d'azote. Une image du dispositif est présentée Figure 4-46. Une ouverture (entrée) est créée dans le sac à gant pour insérer des flexibles reliés à du gaz inerte. Une petite ouverture est également créée à la sortie pour permettre de purger le sac. Ensuite, le sac est rempli avec les échantillons, le matériel nécessaire pour la manipulation d'arrachement et les boîtes pour le transfert vers l'équipement d'analyse. Puis, on chasse l'air présent en effectuant une purge avec un gaz inerte (azote dans notre cas). Une fois la purge réalisée, on peut utiliser les manches des deux côtés pour procéder aux expériences.

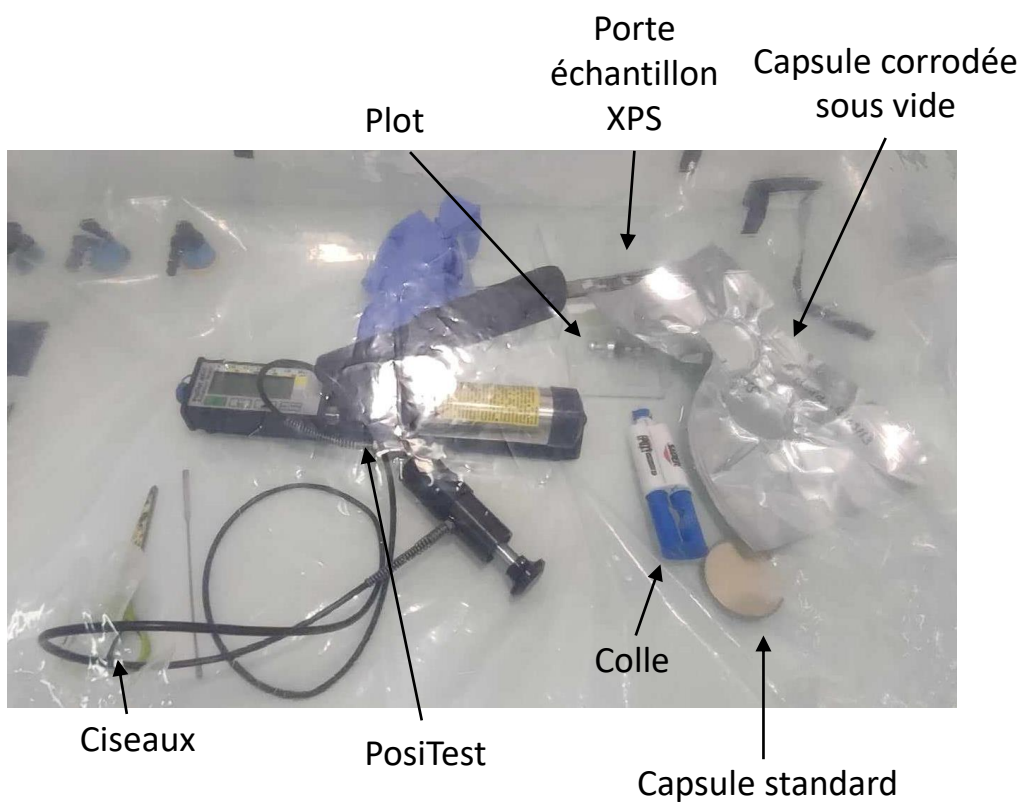


Figure 4-46 : photo du sac à gants et annotation pour le principe de fonctionnement



Le protocole nécessaire à la réalisation des échantillons est décrit ci-dessous :

- 1) Nettoyer avec de l'éthanol la surface du plot, abraser sur 4 lignes de papier p600 le plot
- 2) Introduire dans le sac à gants : (voir Figure 4-47)
  - Positest
  - Plot Positest modifiés
  - Capsule corrodées toujours sous vide
  - Capsule standard
  - Colle époxy bi-composants
  - Ciseaux
  - Plaque XPS préparée en montage flottant
  - Boite pour le transfert des échantillons vers l'XPS
- 3) Faire la purge avec l'azote pendant > 48h
- 4) Coller le plot sur la capsule et attendre > 24h
- 5) Utiliser le Positest pour décoller le vernis des capsules
- 6) Découper la capsule, dévisser le plot et coller les échantillons sur la plaque préparée pour l'analyse XPS
- 7) Mettre la plaque dans le récipient sous azote et fermer le récipient
- 8) Sortir le récipient et mettre de la paraffine autour de l'ouverture pour éviter les possibles fuites



#### 4.4.2.2 Mode opératoire pour la préparation des échantillons pour l'analyse XPS

Pour minimiser encore le contact avec l'air, les échantillons sont transportés dans une boîte contenant de l'azote (schématisé Figure 4-48). Ils sont en contact avec l'air pendant environ 2 minutes entre le moment où ils sont enlevés de la boîte et le moment où ils sont sous vide dans le sas de l'XPS.

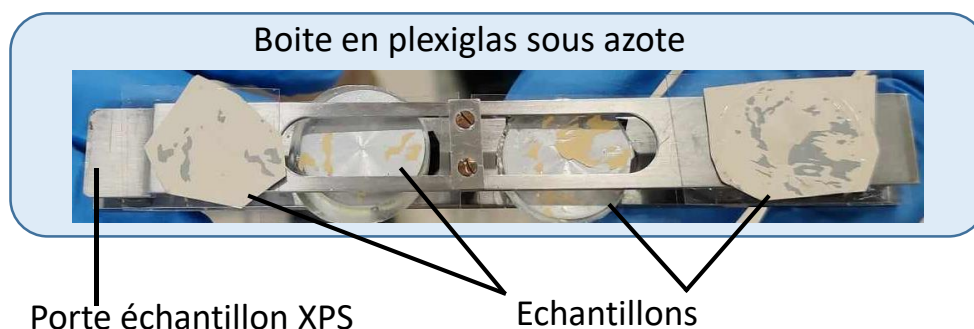


Figure 4-48 : Montage utilisé en vue de l'analyse XPS. Aux extrémités du support, on peut voir des zones de capsules découpées avec du métal apparent. Au milieu, les échantillons sont les rondelles dévissées de plot sur lesquelles on peut voir des zones vernies. Ils sont collés sur des films de PET.

Les mesures XPS ont été réalisées avec neutraliseur. Les spectres de zone ont été enregistrés avec une énergie de passage de 40 eV, et un écart de 0,1 eV entre chaque point. Les quantifications relatives ont été effectuées sur les spectres de zone en soustrayant le fond continu selon un modèle Shirley et en calculant l'air du pic constituant les niveaux de cœur. La correction de la charge de surface est faite avec les liaisons C-C, C-H du spectre de niveau de cœur de C 1s à 284,8 eV.

Les paramètres d'acquisitions sont donnés dans le Tableau 4-18.

Tableau 4-18 : Paramètres d'acquisitions utilisés pour les systèmes 311 et 555

	Élément et orbitale	Gamme spectrale (eV)	Temps d'acquisition (minutes)
Spectre large	--	0 - 1200	10
311	Sn 3p – Fe 2p	701 - 745	10
	Cr 2p	570 - 597	35
	Sn 3d	477 - 502	3
	C 1s	280 - 293	3
	S 2p	154 - 175	133
555	Sn 3p – Fe 2p	701 - 745	3
	F 1s	678 - 692	18
	Sn 3d	474 - 512	38
	C 1s	280 - 293	1
	Zr 3d	177 - 190	47
	S 2p	155 - 172	181

#### 4.4.2.3 Mode opératoire pour la préparation des échantillons MEB-EDX

Les analyses MEB-EDX sont réalisées sur les échantillons ayant déjà été analysés par XPS. Les échantillons de capsules sont redécoupés et collés sur des « stubs ». Pour les rondelles de plots, la colle ayant été ramollie par l'ultra-vide des analyses XPS, il est possible de la décoller du support et de la coller également sur les « stubs » MEB. Les échantillons sont métallisés avec un mélange or-palladium avant d'être analysés. Une tension de 15 kV a été utilisée pour toutes les images MEB et les analyses EDX. Le temps d'acquisition des cartographies EDX est compris entre 10 et 20 minutes, afin d'obtenir une bonne statistique. Dans la suite, les spectres EDX seront présentés entre 0 et 8 KeV, n'ayant observé pour tous nos échantillons, aucun signal supérieur à cette gamme spectrale.

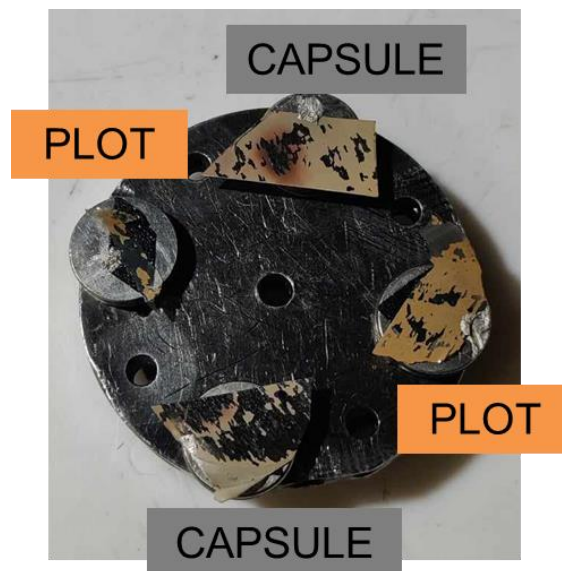


Figure 4-49 : Échantillons 555 corrodés et standards côté capsule et côté plot, collés sur un stub MEB en vue d'une analyse.

#### 4.4.2.4 Présentation des différentes zones analysées

Comme indiqué précédemment, pour chaque capsule testée, deux parties ont été analysées. Une première face est analysée sur la partie intérieure de la capsule découpée. La seconde face, image miroir de la première, se retrouve collée sur le plot du Positest. Un exemple est donné Figure 4-50.



Figure 4-50 : Sur la gauche une capsule ayant subi le test d'arrachement et sur la droite le plot utilisé pendant la manipulation. On peut voir sur la photo de gauche que le vernis a bien été transféré sur le plot, mettant à nu le métal. Sur la photo de droite, le vernis (en jaune) est le négatif du métal mis à nu.

Pour évaluer le lieu de décohésion, le métal mis à nu sur la capsule et son empreinte correspondante constituée de vernis sont analysés. Des images des deux zones d'intérêt, obtenues avec la caméra optique reliée à l'XPS, sont montrées dans la Figure 4-51, à titre d'exemple.

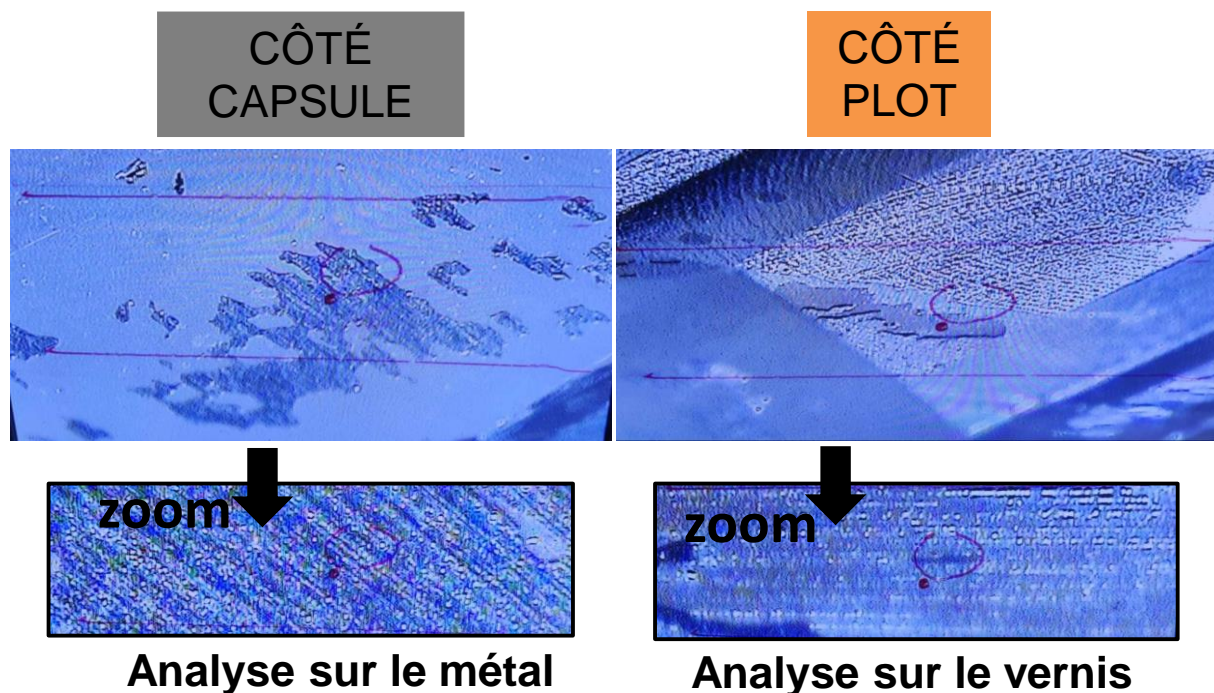


Figure 4-51 : Du côté capsule, on peut voir la zone de métal mise à nu et le reste du vernis resté du côté de la capsule pendant l'arrachement. Du côté plot, la zone en relief à côté du cercle rouge constitue le vernis décollé de l'autre côté et le reste de la surface est la colle utilisée pour coller le plot du Positest au métal verni. Des zooms de la surface métallique et du vernis sont affichés ensuite.

Les deux techniques d'analyse chimique utilisées ont des plages d'observation et des profondeurs d'analyses différentes. L'échelle spatiale (X,Y) ainsi que la profondeur (Z) sont rappelées sur la Figure 4-52.

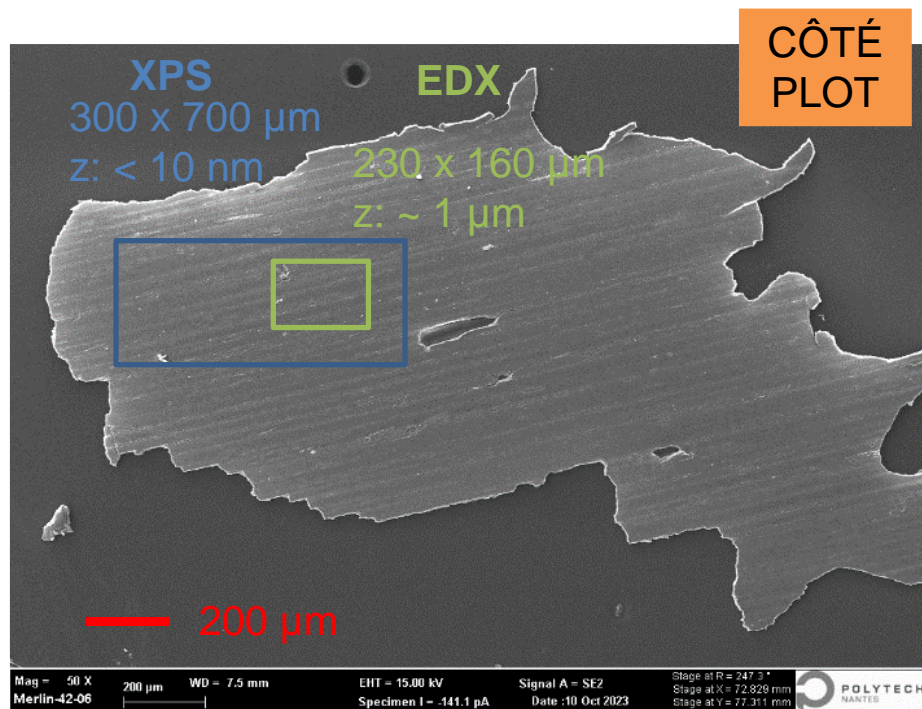


Figure 4-52 : Image MEB (électrons secondaires) du vernis (côté plot) mettant en avant la taille des différentes analyses en fonction des techniques

## 4.5 Identification des zones de décohésion sur les capsules corrodées

La première partie de cette étude sera centrée sur l'analyse (MEB-EDX et XPS) de capsules standards passivées 311 et 555. La seconde partie comparera, pour chaque passivation, les analyses MEB-EDX des capsules standards et des capsules corrodées. Enfin, dans la troisième partie, une étude par XPS des capsules corrodées sera présentée. Afin de faciliter la lecture de cette section, le Tableau 4-19 résume les analyses réalisées sur chaque échantillon



Tableau 4-19 : Résumé des analyses réalisées dans la partie 4.5. « Std » désigne les échantillons de référence définis comme « standards » et « Cor » les échantillons corrodés

Partie	Passivation	Echantillon	Zone analysée	Technique	Figure	Page
4.5.1	555 & 311	Std	Métal/vernis	MEB-EDX	Figure 4-54	135
	555 & 311	Std	Métal	XPS	Figure 4-55	136
	555 & 311	Std	Vernis	XPS	Figure 4-56	137
4.5.2	555	Cor VS Std	Métal	MEB	Figure 4-58	140
				Carto. EDX	Figure 4-59	141
			Vernis	MEB	Figure 4-60	142
	Carto. EDX	Figure 4-61		143		
	311	Cor VS Std	Métal	MEB	Figure 4-62	145
				Carto. EDX	Figure 4-63	146
Vernis			MEB	Figure 4-64	147	
	Carto. EDX	Figure 4-65	148			
4.5.3	555 & 311	Cor	Métal	XPS	Figure 4-67	151
	555 & 311	Cor	Vernis	XPS	Figure 4-68	152

#### 4.5.1 Comparaison morphologique et chimique des capsules standards

Les images MEB des zones d'intérêt d'échantillons « standards » du côté capsule et du côté plot sont présentées Figure 4-53. Côté métal, les zones dépourvues de vernis laissent apparaître le métal sous-jacent. La structure anisotrope des stries de laminage, caractérisées dans le chapitre 2, est ici retrouvée (Figure 4-53). Côté plot, les zones comportant du vernis, image miroir des zones laissant apparaître le métal, montrent également des stries de laminage. Les tendances décrites sont similaires pour les deux fers blancs passivés.

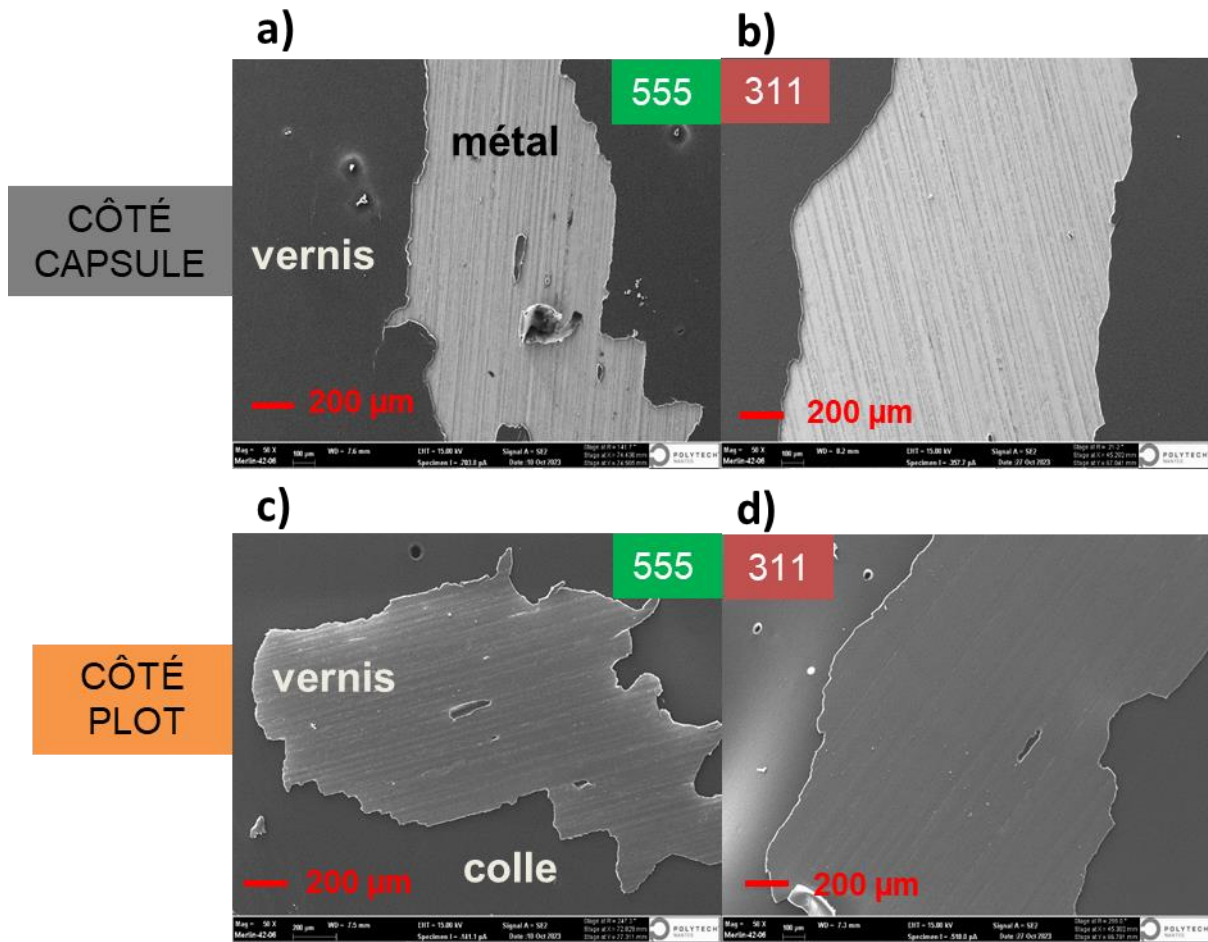


Figure 4-53 : Images MEB de capsules découpées avec des zones laissant apparaître du métal a), b) et de zones où le vernis est resté du côté du plot c), d) pour les deux systèmes de fer-blanc (311 et 555)

Des analyses chimiques par EDX ont ensuite été menées sur les zones de métal et de vernis. Les spectres des zones d'intérêt sont présentés Figure 4-54.

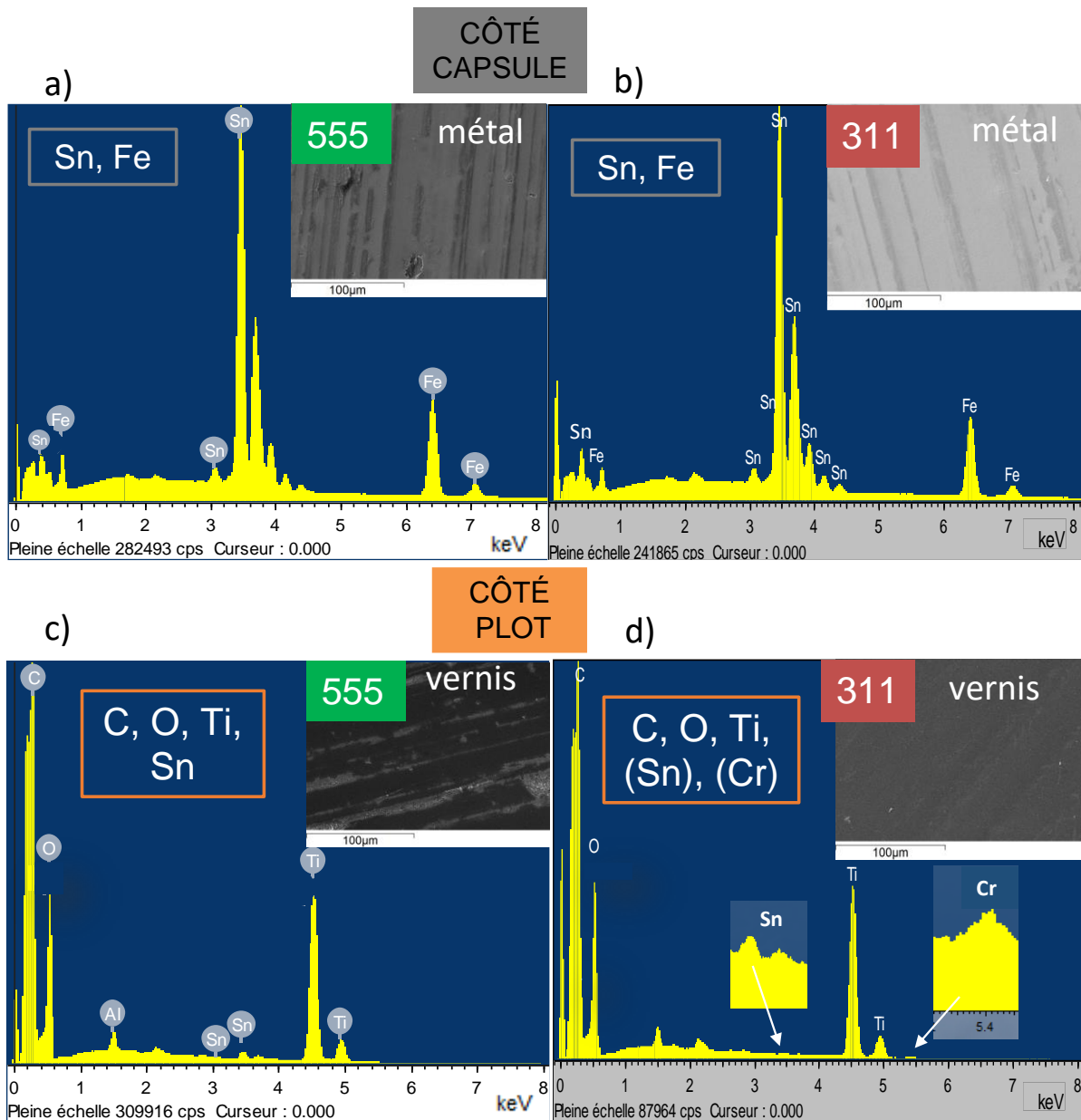


Figure 4-54 : Spectres EDX enregistrés a), b) sur une zone *métallique* et c), d) une zone *vernissée* pour les deux systèmes de fer-blanc (311 et 555). La taille de la zone analysée est 230 µm x 160 µm

**Sur le métal** (Figure 4-54 a et b), l'analyse montre de l'étain (raies L) et du fer (raies K), comme attendu puisque l'acier est recouvert d'étain. **Sur le vernis** (Figure 4-54 c et d), on note la présence majoritaire de carbone (raie  $K_{\alpha 1,2} = 0,277$  eV), d'oxygène (raie  $K_{\alpha 1,2} = 0,525$  eV) et de titane (raie  $K_{\alpha 1} = 4,510$ ). Ces éléments entrent dans la composition du vernis organique et sont donc attendus. Cependant, pour les deux passivations on détecte également de l'étain (signal faible), auquel s'ajoute du chrome pour le fer-blanc 311.

Les spectres XPS des niveaux de cœur de certains éléments de la **surface métallique** des deux fers blancs sont montrés Figure 4-55. Dans les deux cas (Figure 4-55 a et d), on observe la présence d'étain (Sn 3d) sous forme métallique et sous forme oxydée, avec des énergies de liaison, largeurs à mi-hauteur et concentrations atomiques relatives métal-oxyde très



semblables. La présence de fer est aussi observée dans les deux échantillons (Figure 4-55 b et e), avec l'émergence d'un pic à 705,9 eV correspondant au niveau de cœur Fe 2p<sub>3/2</sub>. En outre, pour le « standard » 555, on note aussi la présence de fluor, à 683,8 eV pouvant correspondre à des (oxy)fluorures de métaux de transition.

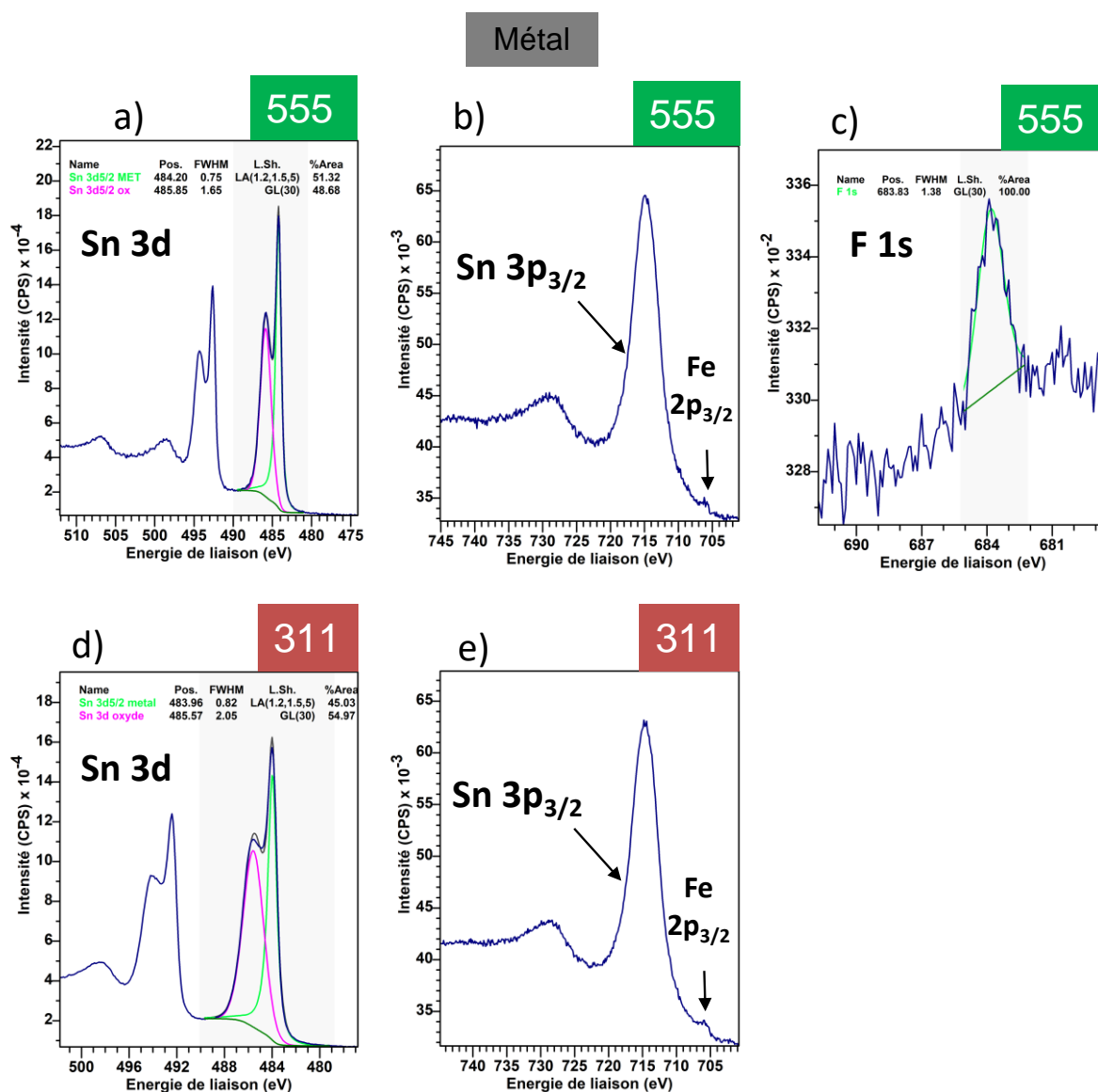


Figure 4-55 : Spectres XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs de la surface métallique (côte capsule) susceptibles d'identifier le lieu de décohésion pour la passivation 555 a), b), c) et 311 d), e)

**Du côté du plot** (Figure 4-56), l'analyse sur le vernis nous indique la présence d'oxyde d'étain (signal Sn 3d<sub>5/2</sub> = 486,1 eV) dans les deux échantillons. Des signaux correspondant aux éléments constituant les deux couches de prétraitement : le chrome (Cr 2p<sub>3/2</sub>) pour la 311 et le fluor (F 1s) pour la 555 sont également présents. L'état du chrome est semblable à celui identifié dans le chapitre 3 pour le fer-blanc passivé sans vernis, à savoir principalement un mélange d'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'hydroxyde de chrome Cr(OH)<sub>3</sub>. La concentration atomique de chrome métallique à la surface est faible (~ 0,9 %). Pour l'échantillon 555, on remarque environ 5 fois plus de fluor du côté plot que du côté métal.

## Vernis

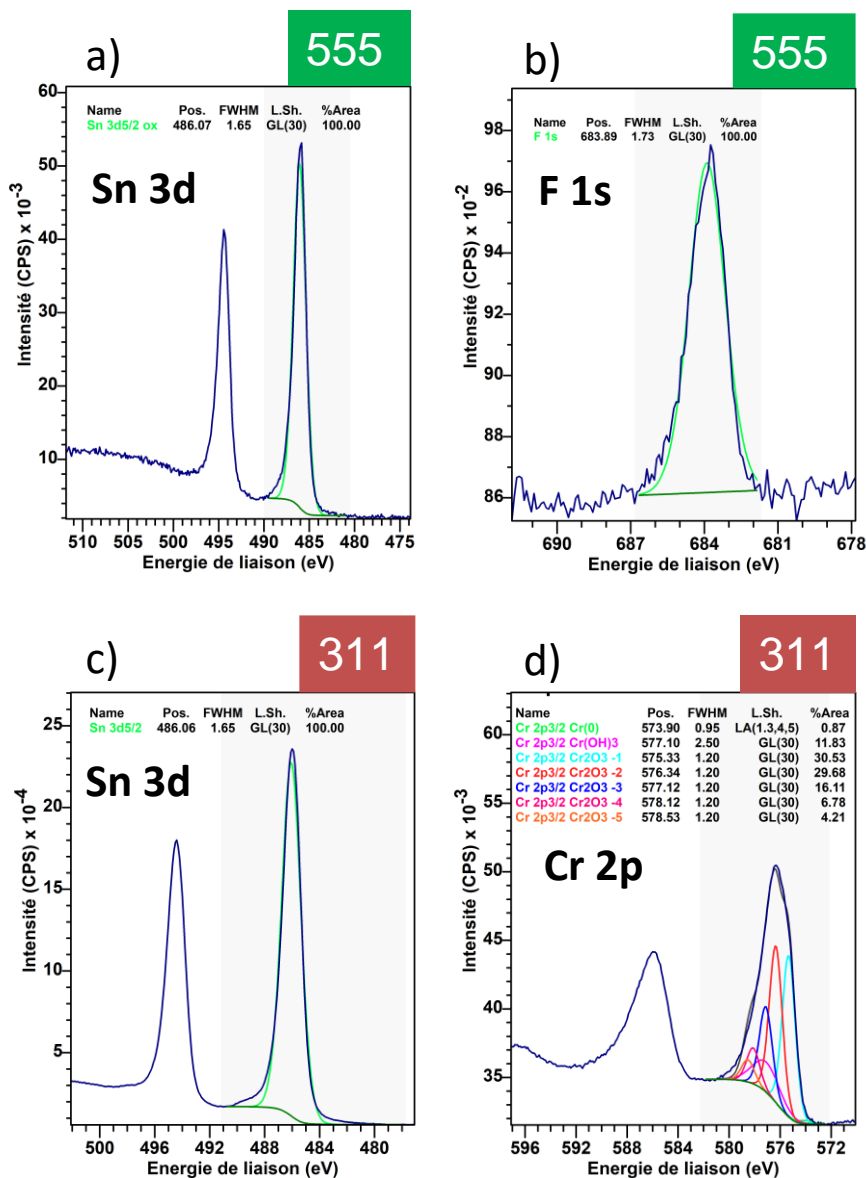


Figure 4-56 : Spectres XPS des niveaux de cœurs des éléments constitutifs de la surface vernie (côte plot) susceptibles d'identifier le lieu de décohésion pour le système 555 a), b) et 311 c), d)

Au vu de ces résultats, à savoir la présence de l'étain partiellement oxydé du côté plot et du côté métal, il est possible d'envisager que la décohésion se fasse au niveau de la couche SnO<sub>x</sub>. Cette hypothèse part du principe que l'étain sous forme oxydé, était initialement de l'étain oxydé et non de l'étain métallique qui aurait pu s'oxyder pendant la préparation d'échantillon. Au vu de la nature poreuse et « friable » de l'oxyde d'étain, il semble cohérent de supposer une rupture dans l'oxyde d'étain.

Il est à noter que pour l'échantillon 311, la décohésion semble se faire entièrement dans le SnO<sub>x</sub>. En effet, le chrome n'est retrouvé que du côté plot, au sein du vernis. Cependant, pour l'échantillon 555, le fluor est détecté des deux côtés, bien que son taux soit plus faible du côté

métal. Ceci pourrait s'expliquer par une décohésion inhomogène spatialement : une partie ayant bien lieu dans la couche de SnO<sub>x</sub> et une autre dans la couche de prétraitement contenant les métaux de transition (oxy)fluorés. De manière surprenante, certains des métaux de transition (manganèse ou zirconium) apportés dans la « Bondérite » ne sont pas détectés, à la différence de ce qui a été observé dans le chapitre précédent, pour les fers blancs passivés CFPA non-vernissés. Notons que l'oxyde de titane, bien que détecté ici par MEB-EDX, ne peut plus être considéré comme une signature de la couche de passivation CFPA, puisqu'il est également présent comme charge opacifiante dans le vernis. On note par ailleurs une diminution de la valeur d'énergie de liaison du fluor (684,5 vs 683,9 eV) par rapport à celle observée sur la couche de prétraitement d'un fer passivé CFPA non-vernissé (chapitre 3).

Une transformation de la couche de passivation pendant les processus de fabrication de la capsule (chauffage, autoclavage) pourrait expliquer ces observations. Une hypothèse pour cette transformation pourrait être une diffusion du fluor avec une oxydation concomitante de l'étain métallique, s'accompagnant d'un épaissement de la couche de SnO<sub>x</sub>-Sn(O,F)<sub>x</sub>. Cette hypothèse est schématisée Figure 4-57a sur une vallée. L'épaississement de la couche d'oxyde après des processus de chauffage avait été préalablement identifié<sup>6</sup>. La Figure 4-57b montre l'influence du chauffage sur le pourcentage de SnO<sub>x</sub> mesuré à la surface du fer-blanc. Une augmentation de ce pourcentage est nettement observée après 3 cuissons.

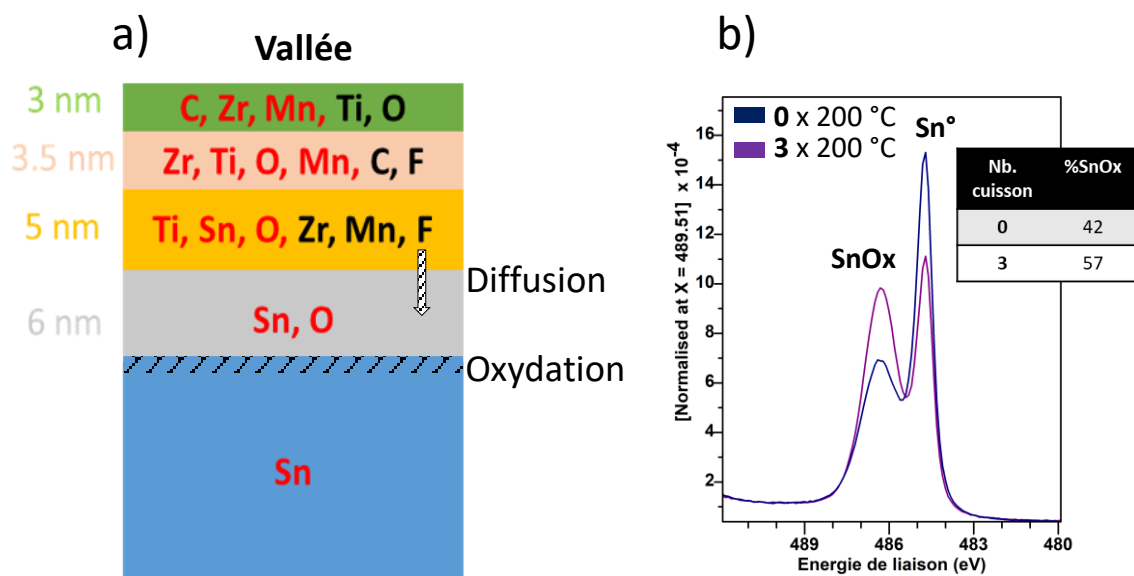


Figure 4-57 : a) Schématisation du possible phénomène expliquant la présence de fluor sur les spectres XPS sur les vallées (majoritaire spatialement). b) Donne la proportion relative de SnO<sub>x</sub> (par rapport à Sn métal) lors de chauffage et met en évidence une augmentation de ce pourcentage lors de 3 cuissons (spectres après 50 secondes d'érosion).

<sup>6</sup> Présentation interne

## 4.5.2 Comparaison morphologique et chimique des capsules standards avec les capsules corrodées : analyses MEB-EDX

Dans cette partie, nous comparons la microstructure ainsi que la composition de surface des échantillons corrodés avec celles des échantillons standards. De la même façon que dans la partie précédente, deux zones seront analysées : le métal (sur la face capsule) et le vernis (sur la face plot). Afin de faciliter la lecture, nous présenterons dans une première partie les résultats concernant la passivation 555, et dans une seconde partie, les résultats de la passivation 311.

### 4.5.2.1 Analyse des échantillons 555

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la **surface métallique (côté capsule)** observable sur la capsule corrodée, après arrachement. L'image MEB correspondante est montrée dans les Figure 4-58 a, b. On observe des zones constituées d'agrégats (cercles rouges) qui présentent un contraste gris-blanc sur les images. Ces agrégats ne sont pas observés sur les images de l'échantillon standard (Figure 4-58 c, d). Il semble plausible qu'il s'agisse des zones où la corrosion a été initiée. Afin d'identifier les éléments chimiques constituant ces agrégats, une analyse EDX a été réalisée. Le spectre EDX ainsi que les cartographies des éléments identifiés sont présentés dans les Figure 4-59a et c. Le spectre de l'échantillon standard est rappelé à titre comparatif Figure 4-59b. L'étain (raies L) et le fer (raies K) sont détectés sur les deux spectres. Les éléments distinctifs sur le spectre de l'échantillon corrodé sont la présence de soufre et d'oxygène provenant de la solution corrosive et d'une possible oxydation.

Sur les cartographies EDX, une anti-corrélation entre le fer et l'étain, suivant les stries de laminage est observée. Le soufre se localise majoritairement sur les zones composées d'agrégats.

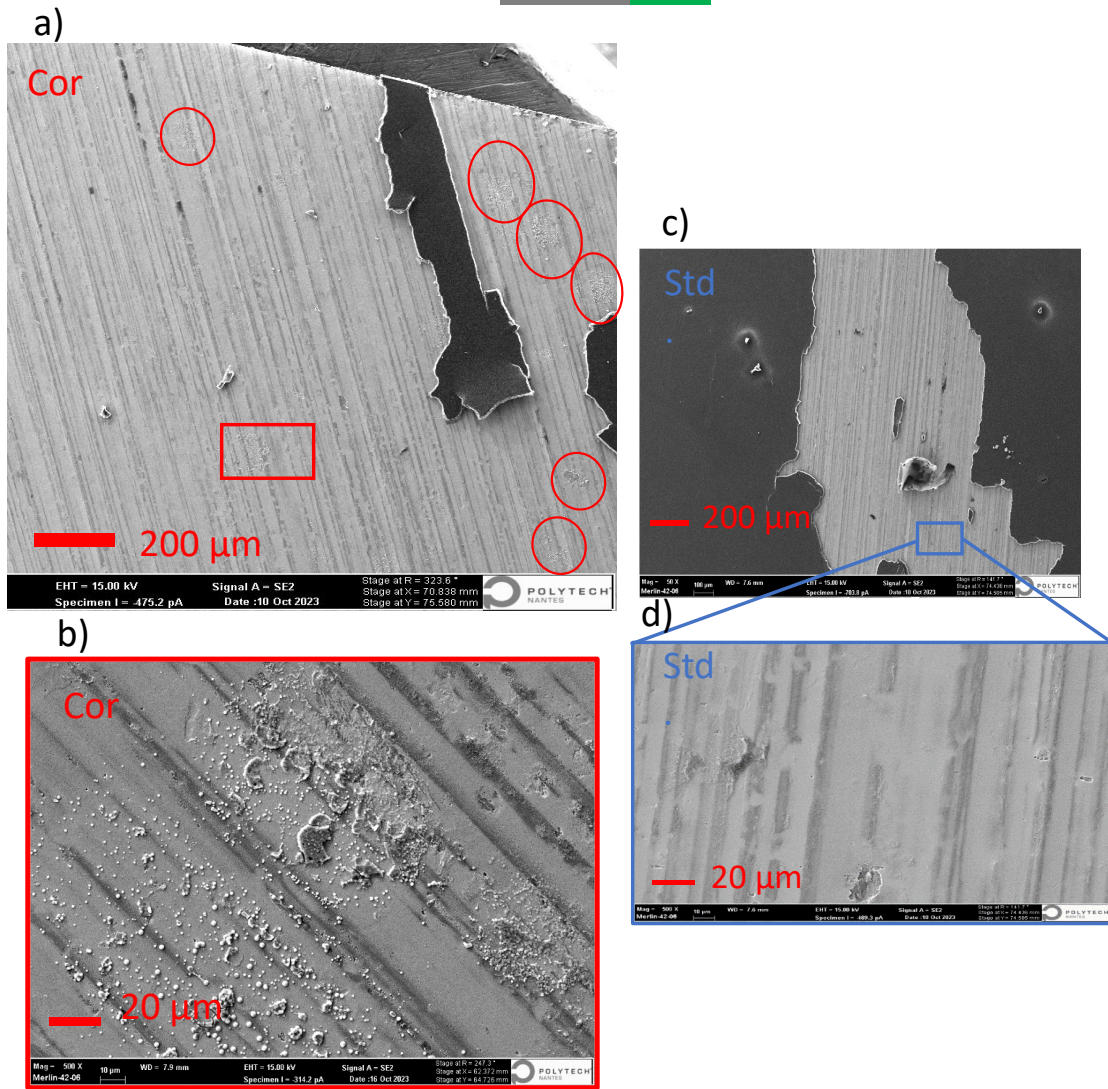


Figure 4-58 : Images MEB (électron secondaire) des surfaces métalliques (côté capsule) de fer-blanc 555 avant (c, d) et après corrosion (a,b) à un grandissement X50 (a,c) et X500 (b,d). Les zones présentant de la corrosion sont encerclées en rouge (a) et un zoom sur une des zones est présentée sur b)



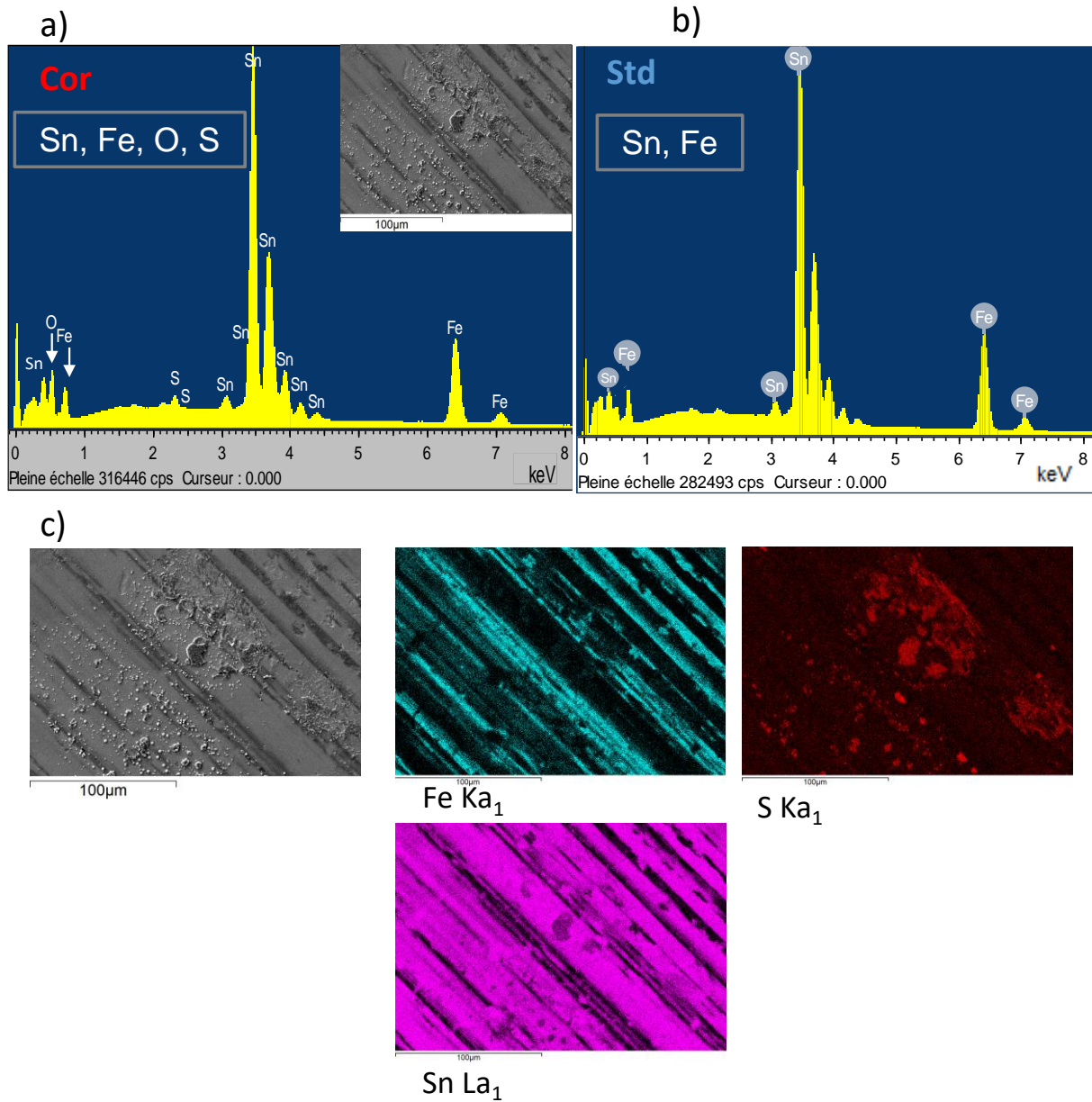


Figure 4-59 : Spectre EDX du métal (côté capsule) a) corrodé, b) standard de l'échantillon 555. Les cartographies chimiques des éléments identifiés sur le spectre (Fe, S, Sn, O) sont présentées sur c). On peut noter une présence prédominante du soufre sur les agrégats.

L'image MEB de la **face vernie (côté plot)** est présentée dans la Figure 4-60 pour l'échantillon corrodé (a, b) et non corrodé (c, d). Sur les images du vernis ayant été en contact avec la solution corrosive, des agrégats gris-blancs sont observés plus distinctement que sur la face métal. Comme observé précédemment pour la face métal, ces agrégats n'apparaissent pas sur l'échantillon standard.

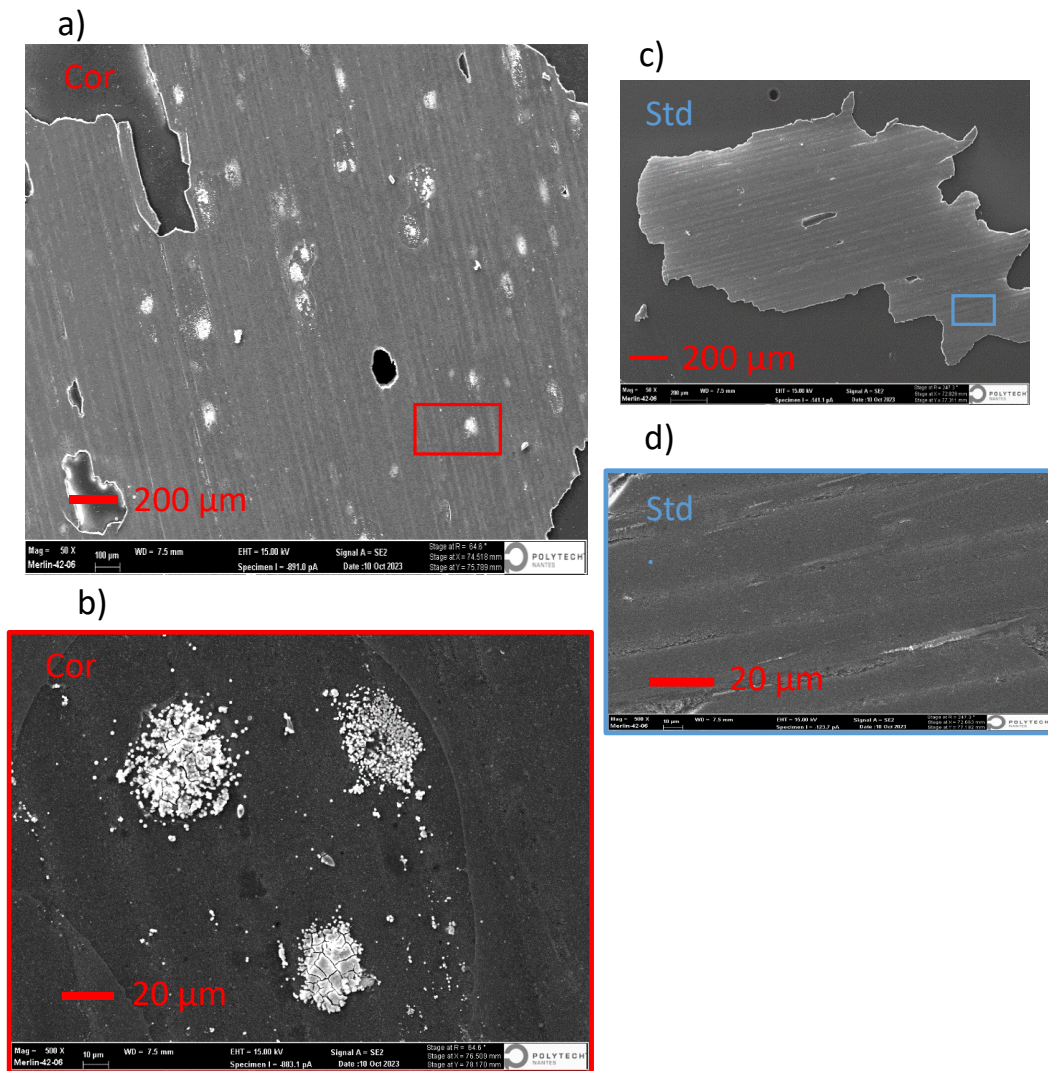


Figure 4-60 : Images MEB (électron secondaire) des surfaces vernies (côté plot) appliquées sur le fer-blanc 555 avant (c, d) et après corrosion (a, b) à un grandissement X50 (a, c) et X500 (b, d). On peut observer des agrégats corrodés en blanc, un zoom sur une des zones est présentée sur b)

Afin d'identifier la composition chimique de ces agrégats, un spectre EDX a été enregistré sur une de ces zones. Les spectres ainsi que la cartographie des éléments détectés sont présentés respectivement dans les Figure 4-61a et Figure 4-61b. La composition de surface du vernis corrodé contient, comme pour le standard, majoritairement du carbone (raie K), du titane (raies L) et de l'oxygène (raie K). L'étain est comme sur le standard identifié (raies L). La présence de fer (raie K) et de soufre (raie K) en faible proportion (2,4 et 0,4 % respectivement) est également à noter.

Les cartographies chimiques des éléments sont présentées en Figure 4-61c. Des agrégats se constituant principalement de soufre, de fer, d'étain et oxygène sont imagés. Il est à noter que la distribution de ces éléments n'est pas homogène sur tous les agrégats.

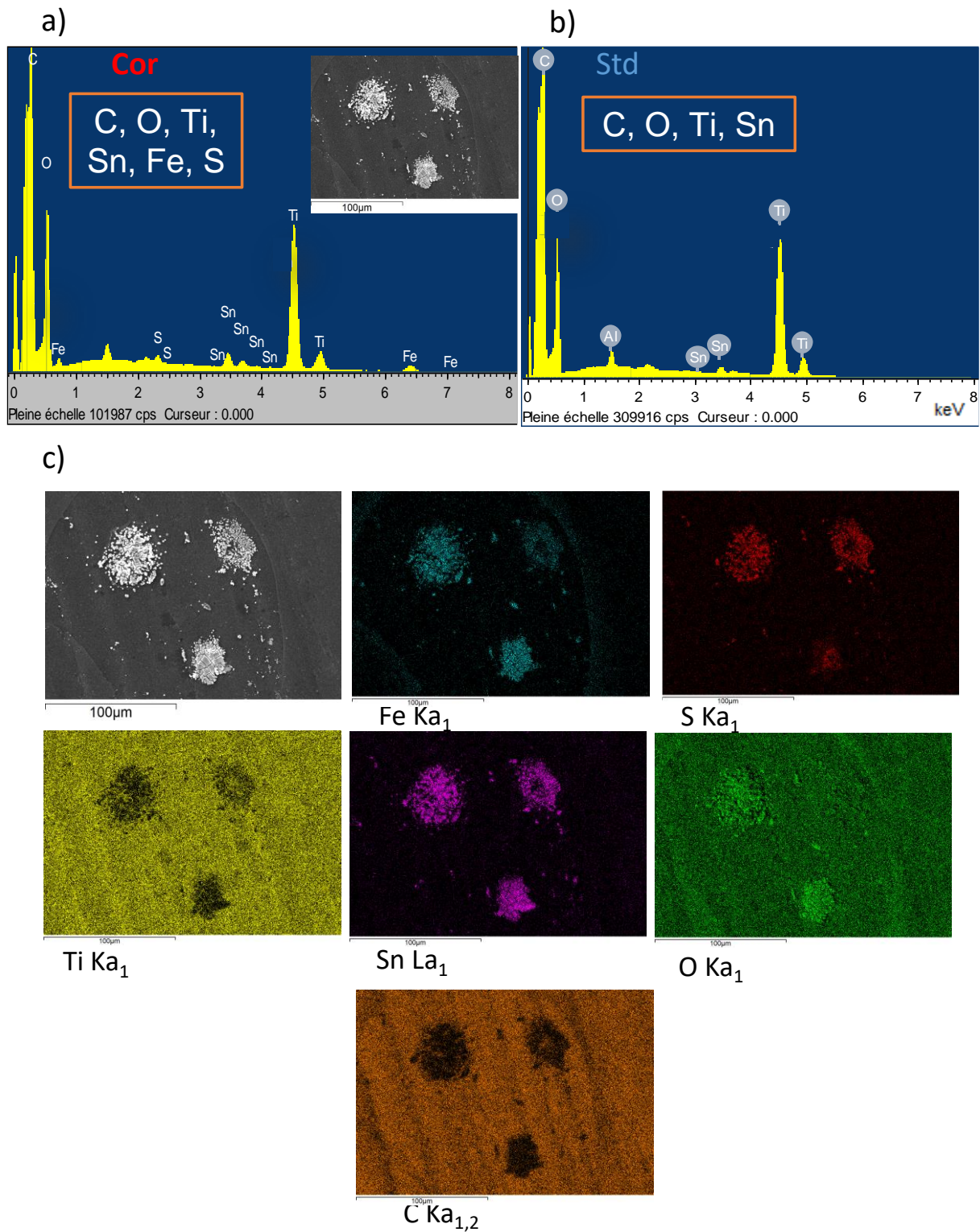


Figure 4-61 : Spectre EDX et quantification relative du vernis (côté plot) a) corrodé, b) standard de l'échantillon 555. Les cartographies chimiques des éléments identifiés sur le spectre (Fe, S, O, Sn, Ti, C) sont présentées sur c). On peut noter une présence prédominante du soufre, de l'étain et du fer sur les agrégats.



Ces résultats démontrent la présence de soufre sur les zones corrodées. D'autre part, la corrosion semble avoir une influence sur la localisation de la décohésion. En effet, dans le cas de l'échantillon corrodé le fer est détecté sur les deux faces, du côté métal comme dans le cas de l'échantillon standard, mais également du côté vernis comme élément constituant des agrégats. Cependant, sa répartition spatiale est fortement corrélée à celle du soufre et de l'oxygène, indiquant une oxydation du fer côté vernis.

#### *4.5.2.2 Analyse des échantillons 311*

Dans cette seconde partie, la microstructure et la composition de surface du fer-blanc 311 après corrosion seront comparées à celles de l'échantillon standard.

Dans la Figure 4-62 sont montrées les images MEB des **surfaces métalliques (côté capsule)** du fer-blanc 311 avant et après corrosion. Sur la Figure 4-62a (échantillon corrodé), on observe deux types d'agrégats : des agrégats qui semblent déposés sur la surface (encadrés en rouge) et des agrégats faisant partie intégrante de la surface métallique (encadrés en rouge) et visibles sur la Figure 4-62b). Ces agrégats ne sont pas observés sur la surface de l'échantillon « standard ». Le spectre EDX de la (grande) surface encadrée rouge dans la Figure 4-62b est présentée Figure 4-63a. Aux éléments détectés sur le spectre du standard (Sn, Fe) s'ajoute le soufre. La cartographie chimique des éléments présentée Figure 4-63c montre une anti-corrélation entre le fer et l'étain, suivant les stries de laminage.

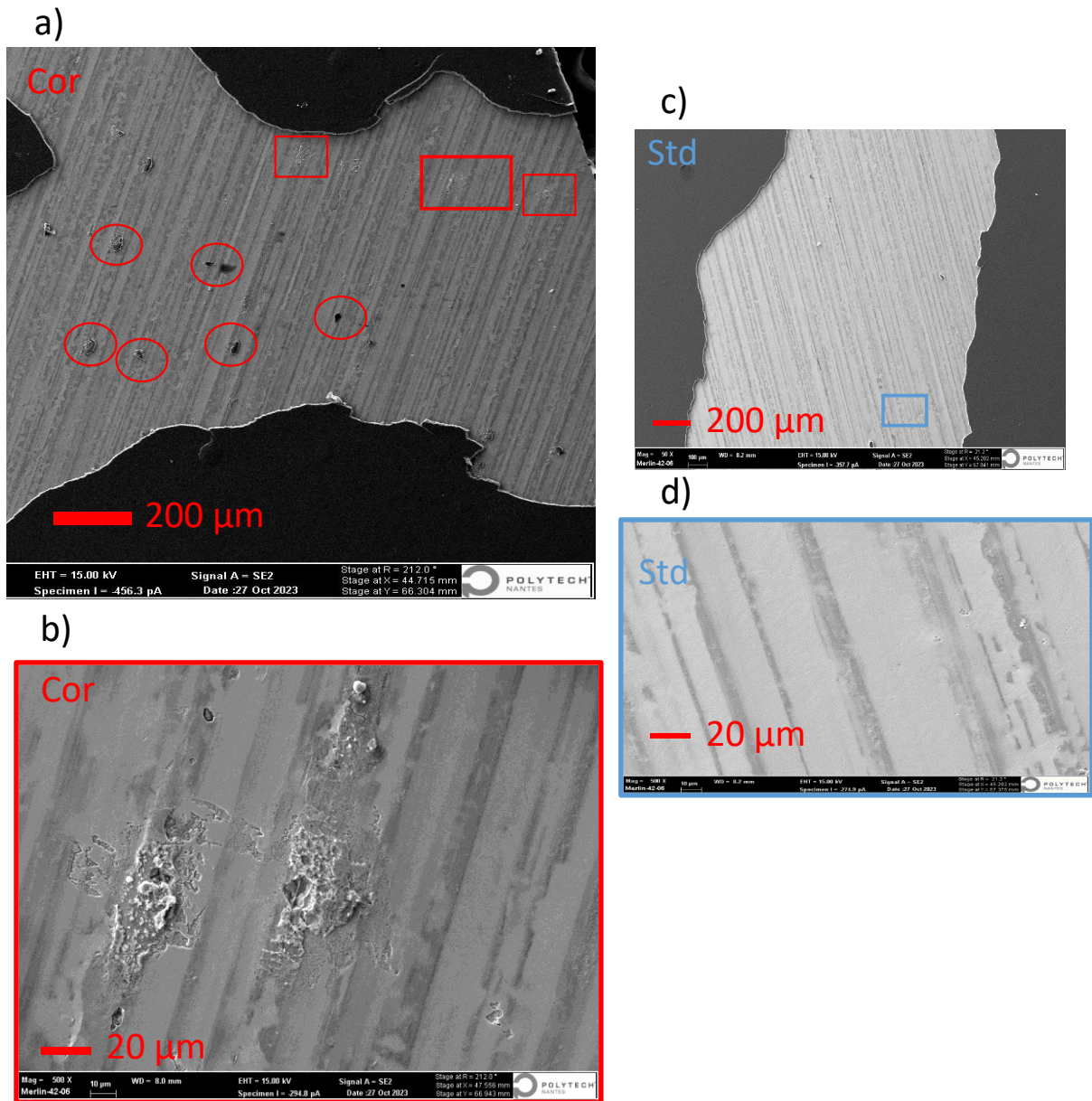


Figure 4-62 : Images MEB (électron secondaire) des surfaces métalliques (côté capsule) de fer-blanc 311 avant (c, d) et après corrosion (a, b) à un grandissement X50 (a, c) et X500 (b, d). Les zones présentant de la corrosion sont encerclées en rouge (a) et un zoom sur une des zones est présentée sur b)

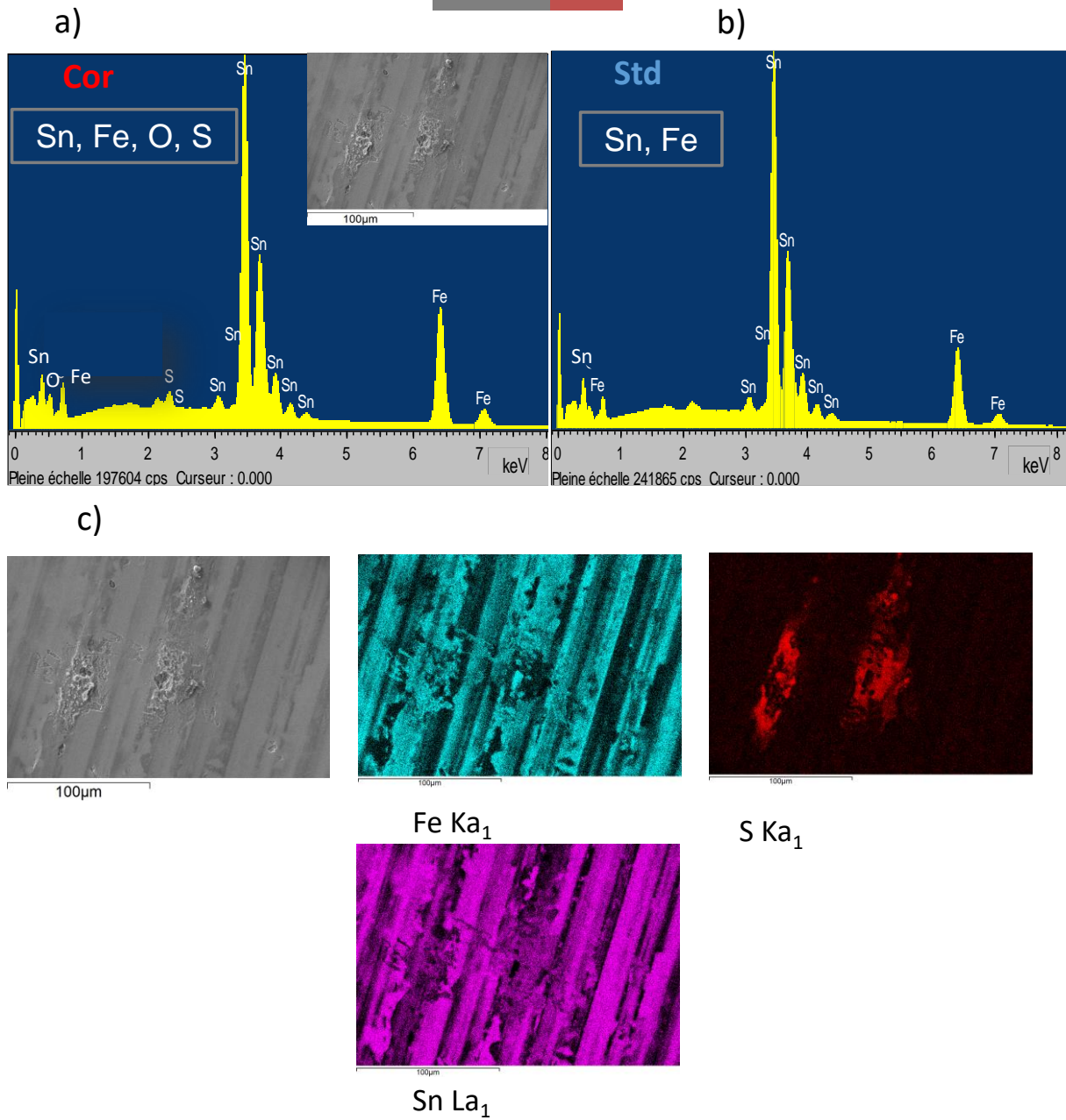


Figure 4-63 : Spectre EDX et quantification relative du métal (côté capsule) a) corrodé, b) standard de l'échantillon 311. Les cartographies chimiques des éléments identifiés sur le spectre (Fe, S, Sn, O) sont présentées sur c). On peut noter une présence prédominante du soufre sur les agrégats de surface.

Les images MEB correspondantes à la **face vernie (côté plot)** du film corrodé sont montrées en Figure 4-64 a et b. Des agrégats alignés dans le sens de laminage du métal apparaissent en contraste clair (blanc) sur les images. Etant absentes sur les images du film standard, on peut supposer que ces zones sont des marqueurs de corrosion.

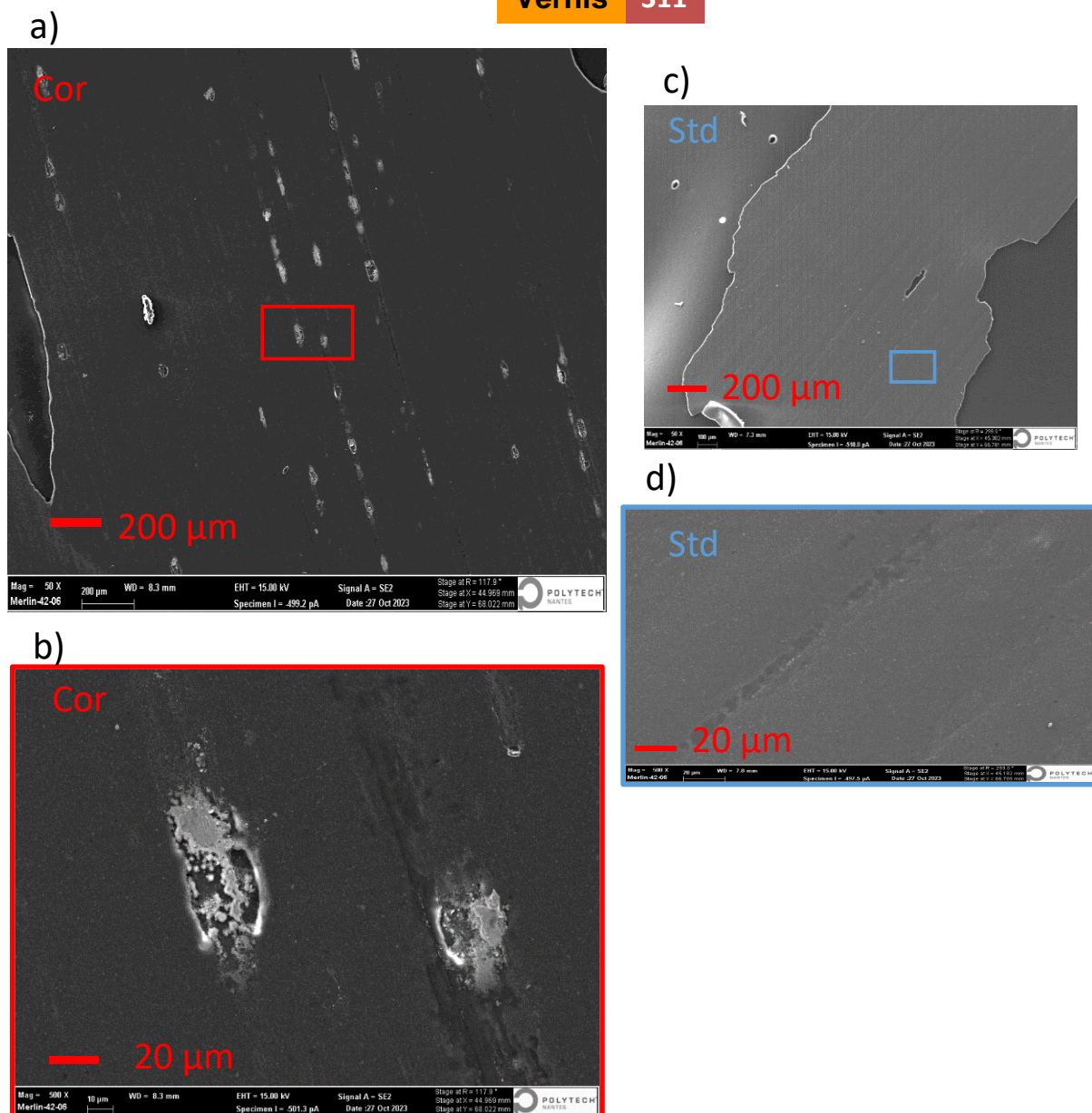


Figure 4-64 : Images MEB (électron secondaire) des surfaces vernies (côté plot) appliquées sur le fer-blanc 311 avant (c, d) et après corrosion (a, b) à un grandissement X50 (a, c) et X500 (b, d). On peut observer des agrégats corrodés en blanc, un zoom sur une des zones est présentée sur b)

Afin d'analyser la composition des agrégats observés à la surface du vernis, un spectre EDX a été enregistré. Il est montré en Figure 4-65a. En plus de la présence majoritaire du carbone, de l'oxygène et du titane (constituant également la surface du vernis du standard), les présences d'étain, de fer, de soufre et de chrome sont relevées. Les cartographies EDX de ces éléments sont présentées Figure 4-65 b. Les agrégats apparaissant en surface correspondent à un mélange de fer, de soufre et d'étain. Cependant, comme dans le cas de la passivation 555, la répartition spatiale de ces éléments est inhomogène.



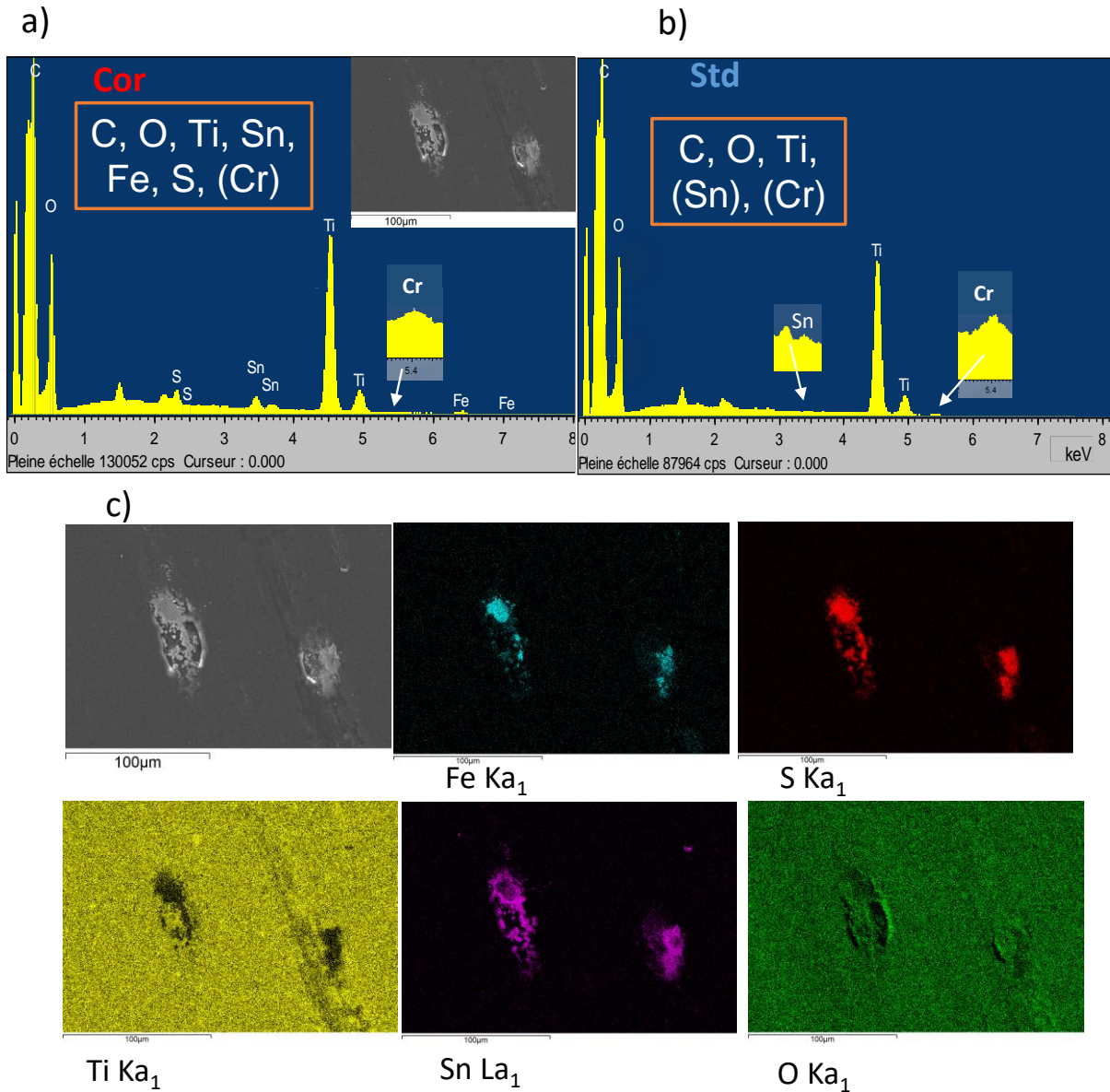


Figure 4-65 : Spectre EDX et quantification relative du vernis (côté plot) a) corrodé, b) standard de l'échantillon 311. Les cartographies chimiques des éléments identifiés sur le spectre (Fe, S, O, Sn, Ti) sont présentées sur c). On peut noter une présence prédominante du soufre, de l'étain et du fer sur les agrégats.

En conclusion, ces analyses MEB-EDX montrent, comme dans le cas des échantillons 555, l'existence d'agrégats sur le vernis, composés d'un mélange de fer, d'étain et de soufre. Cependant, leur morphologie et leur répartition spatiale sont notablement différentes. Dans le cas de la passivation 311, ces agrégats sont alignés selon les lignes de laminage. Comme montré précédemment dans le chapitre 3, ces lignes sont composées des crêtes et des vallées, le fer métallique et/ou l'intermétallique FeSn<sub>2</sub> affleurant au niveau de crêtes. Ceci rend le fer (FeSn<sub>2</sub>) plus accessible à la corrosion, ce qui laisse supposer que les agrégats sont alignés sur les crêtes.

Pour illustrer ces conclusions, une comparaison des films vernis corrodés est proposée Figure 4-66. La morphologie et la répartition des agrégats corrodés sont différentes pour les échantillons passivés 311 et 555. Sur la passivation 555, les agrégats corrodés présentent des formes plutôt circulaires alors que sur 311, ils sont plutôt de forme ovale. De plus, sur la 555, les zones corrodées se situent de façon aléatoire sur le film. Sur la passivation 311, les zones corrodées se suivent le long des empreintes des lignes de laminages.

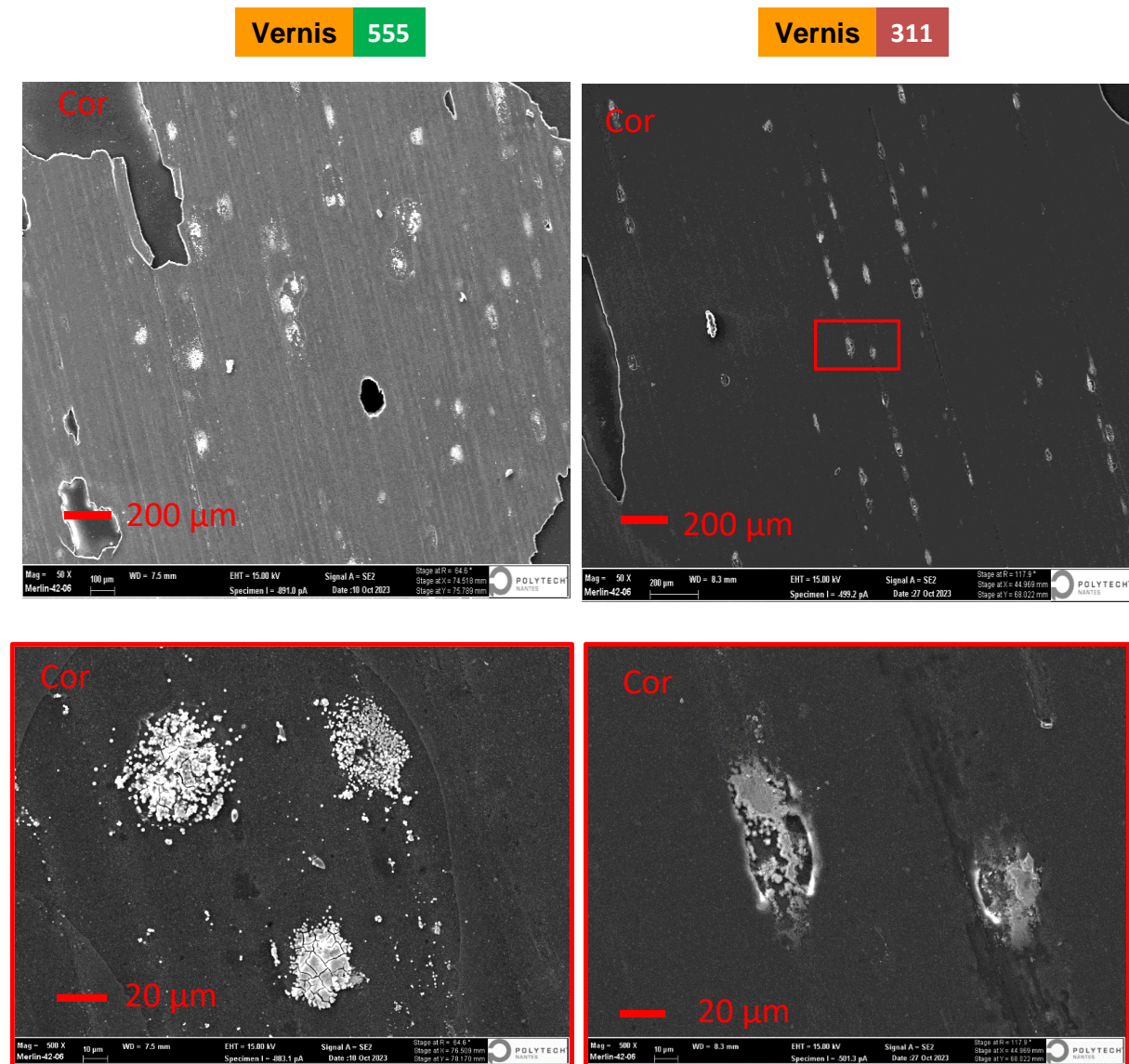


Figure 4-66 : Le film corrodé du support 555 est disposé sur la gauche et le film corrodé du support 311 est proposé sur la droite. Les zoom (taille de l'image 230  $\mu\text{m}$  x 160  $\mu\text{m}$ ) sur certains agrégats sont montrés.

Pour les deux passivations, les zones corrodées sont plus facilement discernables sur le vernis (que sur le métal), ce qui souligne et confirme le fait que la corrosion se situe plutôt au niveau du vernis et n'atteint pas le métal en profondeur.

Les analyses MEB-EDX ont permis d'évaluer la morphologie des zones corrodées ainsi que leurs compositions élémentaires de surface, avec un volume d'interaction avoisinant le micromètre. L'XPS a ensuite été utilisée pour étudier la composition chimique et l'état

d'oxydation des éléments présents à l'extrême surface, afin d'essayer d'identifier la zone de décohésion plus finement.

### 4.5.3 Analyse XPS des capsules corrodées 311 et 555

#### 4.5.3.1 Identification de la zone de décohésion

Une semi-quantification des concentrations atomiques de certains des éléments constituant l'extrême surface a été réalisée, côté métal et côté verni, à partir des spectres de zones enregistrés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-20.

Tableau 4-20 : Concentration atomique relative (%)

		555		311	
	Eléments	Conc. At. (%)	Incertitude ( $\pm 3\sigma$ ) (%)	Conc. At. (%)	Incertitude ( $\pm 3\sigma$ ) (%)
Surface du métal	C 1s	55,0	1,2	45,3	0,9
	Sn 3d	23,4	0,6	33,0	0,6
	O 1s	21,0	0,9	21,6	0,9
	S 2p	0,4	0,1	0,2	0,1
	F 1s	0,2	0,1	-	-
	Fe 2p	déTECTÉ	-	déTECTÉ	-
Surface du vernis	C 1s	51,0	0,6	40,3	0,3
	O 1s	26,5	0,6	34,9	0,3
	Sn 3d	20,3	0,3	17,2	0,1
	C r 2p	-	-	7,6	0,2
	S 2p	0,2	0,1	0,3	0,1
	F 1s	2,0	0,1	-	-
	Zr 3d	déTECTÉ	-	-	-

La **surface métallique** des deux capsules corrodées est constituée pour moitié de carbone majoritairement de contamination. Les deux autres éléments majoritaires sont l'oxygène et l'étain. Une très faible quantité de soufre ainsi que de fluor pour la capsule 555 sont également détectées. Le fer est bien détecté sans être quantifiable.

Sur la **surface du vernis**, la quantification montre de nouveau pour les deux capsules, un pourcentage élevé de carbone (50 % et 40 %), d'oxygène (26 % et 35 %) et d'étain (20 % et 17 %). Du chrome et une très faible quantité de soufre sont également détectés pour l'échantillon 311 tandis que du fluor (2%) et de très faibles quantités de soufre et de zirconium sont trouvés pour l'échantillon 555.

Les niveaux de cœur de certains éléments constitutifs de la **surface du métal (côté capsule)**, correspondant aux échantillons 555 et 311, sont présentés dans la Figure 4-67. Nous avons

focalisé notre analyse sur les éléments susceptibles de nous apporter une réponse sur le lieu de décohésion.

Le niveau de cœur Sn 3d (Figure 4-67a et d) indique la présence d'étain métallique et d'étain d'oxydé. Les proportions (%at.) ainsi que les positions relatives et la largeur à mi-hauteur (eV) des deux états d'oxydations de l'étain sont similaires pour les deux passivations. De plus, à côté du pic de Sn 3p<sub>3/2</sub>, l'émergence d'un pic de fer (niveau de cœur 2p<sub>3/2</sub>) est relevée. Pour l'échantillon 555, le fluor est aussi détecté à des énergies de liaison pouvant correspondre à des (oxy)fluorures de métaux de transition.

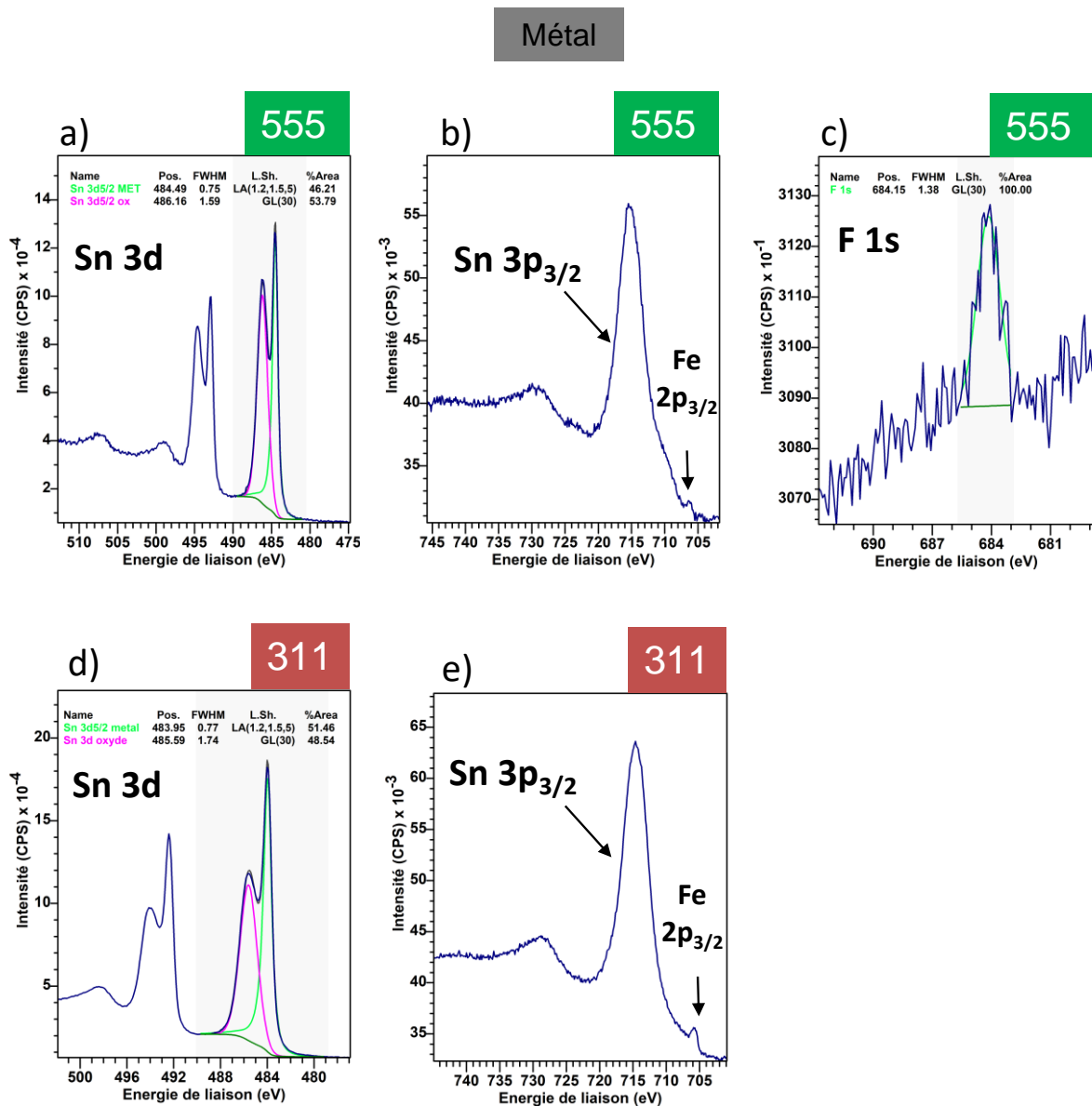


Figure 4-67 : Spectres XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs de la surface **métallique** (côte capsule) susceptibles d'identifier le lieu de décohésion pour le système 555 a), b), c) et 311 d), e)

Les niveaux de cœur de certains des éléments apparaissant à la **surface du vernis (côté plot)**, sont montrés dans la Figure 4-68. On observe la présence d'étain oxydé (486,1 eV) sur le signal



de Sn 3d pour les deux capsules. Des éléments constituant les deux couches de prétraitement, le chrome (Cr 2p<sub>3/2</sub>) pour la passivation 311 et le fluor (F 1s) ainsi qu'une faible quantité de zirconium pour la passivation 555, sont aussi observés. De même que pour l'échantillon standard, on retrouve un mélange d'oxyde et d'hydroxyde de Cr(III) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr(OH)<sub>3</sub>) avec une très faible proportion de chrome métallique. Le fluor est sous forme d'(oxy)fluorures de métaux. Sa valeur d'énergie de liaison est légèrement plus basse qu'initialement (683,9 vs 684,5 eV).

La valeur de l'énergie de liaison du niveau de cœur Zr 3d du zirconium correspond bien à celle de l'oxyde ZrO<sub>2</sub>. Il est à noter une concentration 9 fois plus importante du fluor sur le vernis que sur le métal.

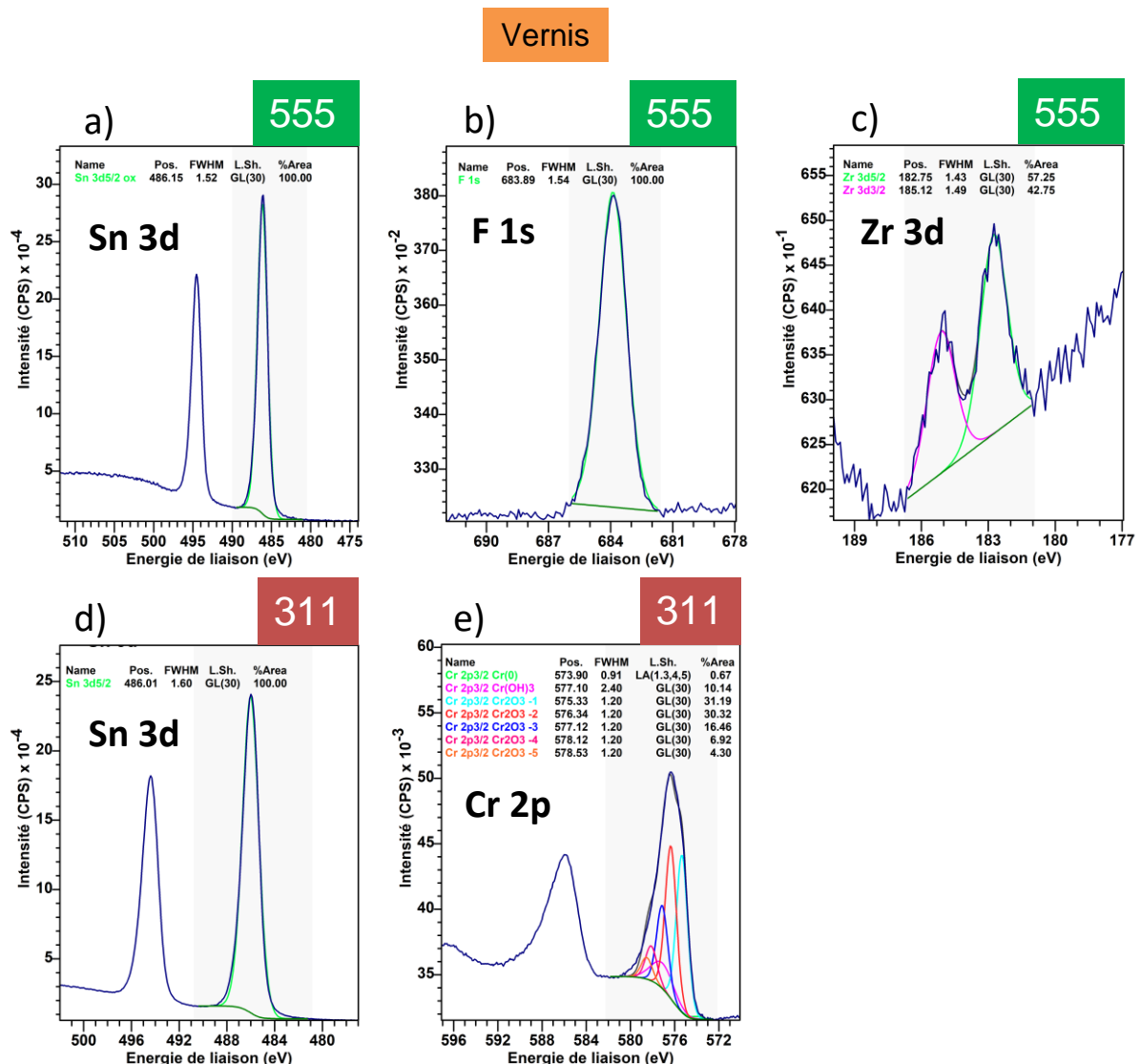


Figure 4-68 : Spectres XPS des niveaux de cœur des éléments constitutifs de la surface vernis (côte plot) susceptibles d'identifier le lieu de décohésion pour le système 555 a), b), c) et 311 c), d)

Au vu de nos résultats, la corrosion ne semble pas affecter de manière notable la tenue mécanique des deux passivations. En effet, les conclusions obtenues de l'étude des capsules

standards peuvent être, dans les grandes lignes, appliquées également aux échantillons corrodés :

- La rupture semble se faire majoritairement dans la couche de SnO<sub>x</sub> pour les deux passivations. En effet, c'est le seul élément (à l'exception du fluor) qui est détecté sur les deux côtés analysés : plot et capsule.
- La décohésion de la couche SnO<sub>x</sub> est complète pour la passivation 311. En effet, on ne retrouve pas de chrome du côté métallique.
- Pour la passivation 555, la présence du fluor des deux côtés, pourrait indiquer une décohésion partielle dans la couche SnO<sub>x</sub> et dans une couche (oxy)fluorée.
- Les métaux de transition constituant la couche de passivation CFPA ne sont pas détectés, à l'exception du zirconium, retrouvé en très faible quantité côté plot. Une transformation de la couche de passivation pendant les processus de fabrication de la capsule (cuisson des vernis, autoclavage...), qui impliquerait un épaissement de la couche d'oxyde d'étain, accompagnée de diffusion de fluor, semble se confirmer.

#### 4.5.3.2 Identification des espèces corrodées soufrées

D'après les analyses MEB-EDX présentées ci-dessus, les agrégats générés lors de la phase initiale de la corrosion sont essentiellement constitués d'étain, de fer et de soufre. Les pourcentages atomiques d'étain et soufre à la surface du métal et du vernis obtenus en XPS sont montrés dans le Tableau 4-21 pour les deux passivations 311 et 555. Le signal du niveau de cœur du fer est trop faible pour être quantifié.

Tableau 4-21 : Concentration relative d'étain et de soufre à la surface du métal et à la surface du vernis pour les deux passivations 555 et 311

Passivation	Elément	Surface du métal		Surface du vernis	
		Conc. At. (%)	Incertitude (± 3σ) (%)	Conc. At. (%)	Incertitude (± 3σ) (%)
<b>555</b>	S 2p	<b>1,7</b>	0,2	<b>0,7</b>	0,1
	Sn 3d	98,3	0,2	99,3	0,1
<b>311</b>	S 2p	<b>0,7</b>	0,2	<b>1,6</b>	0,1
	Sn 3d	99,3	0,2	98,4	0,1

La première observation est que les quantités de soufre analysées sont très faibles. Le second aspect intéressant à noter est la répartition du soufre sur les deux côtés analysés. Dans le cas de la passivation 555, on retrouve plus de soufre à la surface du métal (côté capsule) que sur la surface du vernis (côté plot) (1,7 % vs 0,7 %). Au contraire, dans le cas du système 311, la quantité de soufre est plus élevée à la surface du vernis (1,6 % vs 0,7 %). Etant donné que ce sont les espèces corrosives qui sont les premières en contact avec le vernis, lui-même déposé sur la passivation en contact avec le métal sous-jacent, ces concentrations atomiques mettent en évidence la meilleure capacité de la passivation 311 à bloquer les espèces corrosives. En effet, la majorité de soufre reste à la surface du vernis et non à la surface du métal.

Pour déterminer l'état d'oxydation du soufre, nous avons décomposé le niveau de cœur S 2p de chacun des échantillons. Les spectres et les décompositions correspondant sont montrés dans la Figure 4-69.

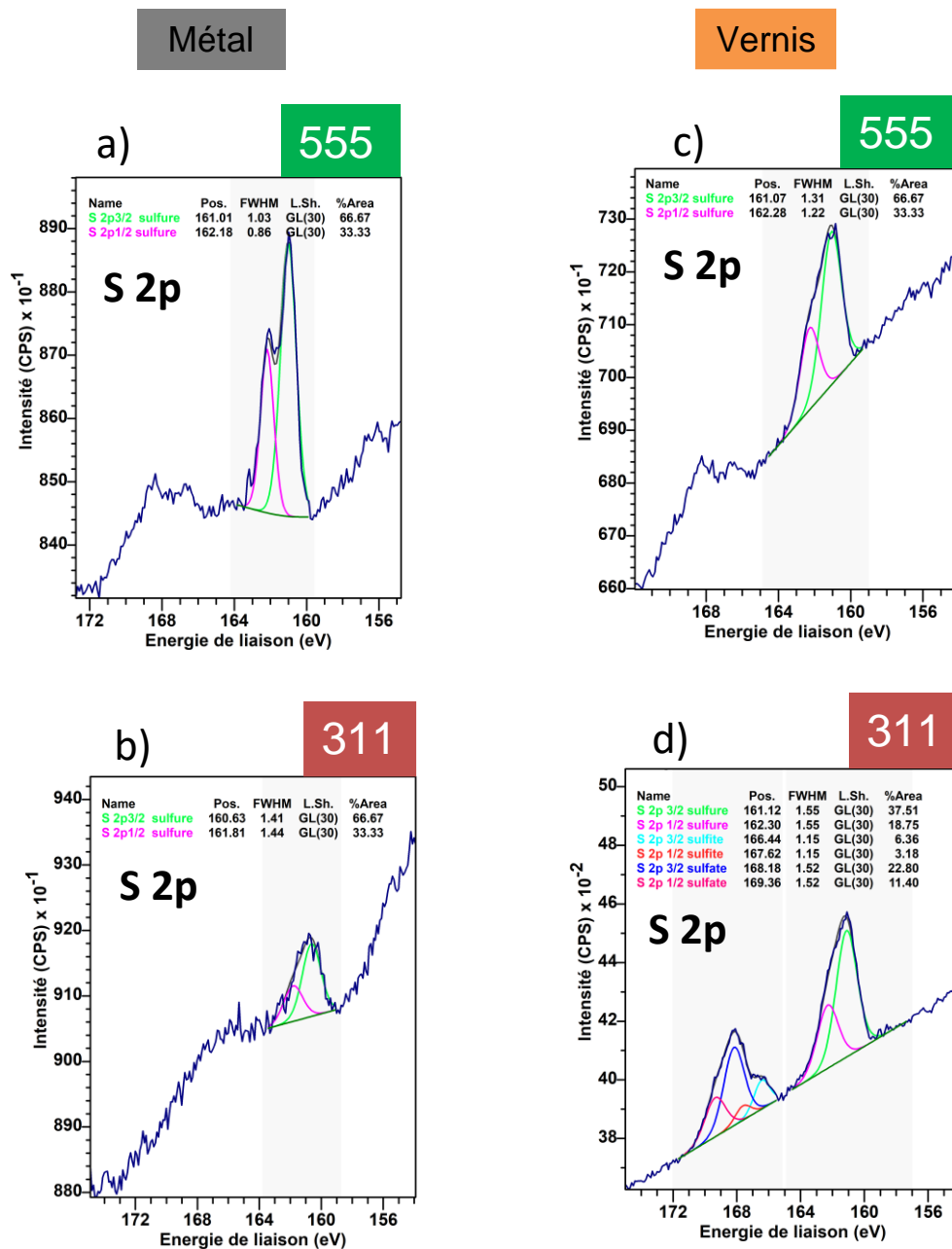


Figure 4-69 : Spectres du niveau de cœur de S 2p mesurés à la surface du métal (a,b) et à la surface du vernis (c,d)

La valeur de l'énergie de liaison du niveau de cœur S 2p<sub>3/2</sub> est comprise dans la gamme 160,6 - 161,1eV pour tous les échantillons. La littérature indique que cette valeur correspond à S<sup>2-</sup> sous la forme de sulfures<sup>7-13</sup>. Ce résultat conforte les observations faites dans les cartographies EDX, indiquant les zones corrodées comme un mélange de fer, étain et soufre. Il est vraisemblable que le soufre soit lié avec le fer et/ou l'étain sous la forme de sulfures. Nous avons comparé les signaux Sn 3d et Fe 2p des échantillons corrodés et des standards pour évaluer auquel de ces métaux le soufre pouvait être lié mais nous n'avons noté aucune

modification significative. Ce résultat n'est pas étonnant compte tenu de la très faible concentration de soufre.

Il est à noter également sur tous les spectres, un début de signal aux alentours de 168 eV. Cependant, les signaux sont trop faibles pour être décomposés, sauf dans le cas de la passivation 311 côté vernis. La décomposition a permis d'identifier deux états d'oxydation supplémentaires pour le soufre, en plus des sulfures : des ions sulfites ( $\text{SO}_3^{2-}$ )<sup>13,14</sup> avec une énergie de liaison de 166,4 eV, et des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ )<sup>13,15,16</sup> avec une énergie de liaison de 168,2 eV. Le pourcentage de sulfate (34 %) est plus important que celui de sulfite (10%).

## 4.6 Conclusion

L'étude combinée MEB-EDX et XPS des capsules standard et corrodées a permis d'établir les conclusions suivantes.

Dans le cas des capsules standards, indépendamment du type de passivation (311 et 555), la décohésion se produit dans la couche  $\text{SnO}_x$ . Cependant, pour les capsules corrodées, compte tenu de la présence de fer non métallique côté vernis, détecté par EDX et non par XPS, le lieu de décohésion est plus difficile à déterminer. L'absence des signaux du fer en XPS laisse penser à un processus d'enfouissement du fer par les espèces soufrées et/ou de  $\text{SnO}_x$ .

Pour les deux passivations, la signature de la corrosion correspond à l'apparition d'agrégats, composés majoritairement d'étain, fer, soufre et oxygène. Cependant, au vu des images MEB la morphologie et la disposition des agrégats ne sont pas les mêmes pour les deux passivations. Pour la passivation à base de chrome, la corrosion suit les lignes de crêtes induites par le processus de laminage. Pour la passivation CFPA, la corrosion est plus isotrope. Comme mentionné précédemment, le fer affleure au niveau des crêtes, ce qui facilite sa corrosion dans le cas des deux passivations. Dans le cas de la 311, le chrome protège mieux les vallées, expliquant une distribution anisotrope des agrégats. Cette meilleure protection a été confirmée par XPS. En effet, l'étude des niveaux de cœur du soufre a montré que, pour la passivation CFPA, la concentration atomique de soufre est plus importante du côté métal. Ceci met en lumière la meilleure capacité du chrome à bloquer les espèces corrosives, les formes oxydées du soufre sont effectivement plus présentes sur le côté vernis.

## 4.7 Bibliographie

- (1) *Twist Off Cap Compound VC-808. Zahabiya Chemical Industries. (s.d.).* [http://zahabiya.com/metal\\_packaging/other-sealing-compounds/twist-off-cap-compound-vc-808/](http://zahabiya.com/metal_packaging/other-sealing-compounds/twist-off-cap-compound-vc-808/) (accessed 2024-03-18).
- (2) AUFRAY, M. *Fascicule : Adhésion et Adhérence des Matériaux. 2019.* <http://maelenn.aufray.free.fr/cours/fascicule-cours-adhesion-site-web.pdf> (accessed 2024-03-18).
- (3) *ASTM D4541-17: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.*
- (4) *PosiTest ATM Manuel d'instruction. Defelsko. 2021.* <https://dl.defelsko.com/pdf/manuals/PosiTestATM-InstructionManual-6.0.pdf> (accessed 2024-03-18).
- (5) *Testeur d'adhérence par arrachement positest manuel. hellopro.fr. 2024.* <https://www.hellopro.fr/testeur-d-adherence-par-arrachement-positest-manuel-2002183-2960054-produit.html> (accessed 2024-03-18).
- (6) *Mesure de la force d'adhérence. DeFelsko.* <https://fr.defelsko.com/resources/measurement-of-adhesion-strength> (accessed 2024-03-18).
- (7) Mikhlin, Y. L.; Tomashevich, Y. V.; Pashkov, G. L.; Okotrub, A. V.; Asanov, I. P.; Mazalov, L. N. Electronic Structure of the Non-Equilibrium Iron-Deficient Layer of Hexagonal Pyrrhotite. *Appl. Surf. Sci.* 1998, 125 (1), 73–84. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00386-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00386-3).
- (8) Yu, X. R.; Liu, F.; Wang, Z. Y.; Chen, Y. Auger Parameters for Sulfur-Containing Compounds Using a Mixed Aluminum-Silver Excitation Source. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 1990, 50 (2), 159–166. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(90\)87059-W](https://doi.org/10.1016/0368-2048(90)87059-W).
- (9) Furuyama, M.; Kishi, K.; Ikeda, S. The Adsorption of SO<sub>2</sub> on Iron Surfaces Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 1978, 13 (1), 59–67. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(78\)85007-5](https://doi.org/10.1016/0368-2048(78)85007-5).
- (10) Baláž, P.; Ohtani, T.; Bastl, Z.; Boldižárová, E. Properties and Reactivity of Mechanochemically Synthesized Tin Sulfides. *J. Solid State Chem.* 1999, 144 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7944>.
- (11) Whittles, T. J.; Burton, L. A.; Skelton, J. M.; Walsh, A.; Veal, T. D.; Dhanak, V. R. Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Experiment and Theory. *Chem. Mater.* 2016, 28 (11), 3718–3726. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00397>.
- (12) Cheng, S.; Conibeer, G. Physical Properties of Very Thin SnS Films Deposited by Thermal Evaporation. *Thin Solid Films* 2011, 520 (2), 837–841. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.355>.

- (13) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- (14) Abraham, K. M.; Chaudhri, S. M. The Lithium Surface Film in the Li / SO<sub>2</sub> Cell. *J. Electrochem. Soc.* 1986, *133* (7), 1307–1311. <https://doi.org/10.1149/1.2108858>.
- (15) Berger, F.; Beche, E.; Berjoan, R.; Klein, D.; Chambaudet, A. An XPS and FTIR Study of SO<sub>2</sub> Adsorption on SnO<sub>2</sub> Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 1996, *93* (1), 9–16. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00319-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00319-3).
- (16) B J Lindberg; K Hamrin; G Johansson; U Gelius; A Fahlman; C Nordling; K Siegbahn. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur Compounds. Correlation of Electron Binding Energy with Structure. *Phys. Scr.* 1970, *1* (5–6), 286–298. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1/5-6/020>.





# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a vu le jour en 2020, lorsque les premiers fer-blanc industriels passivés CFPA (Chromium-Free Passivation Alternative) ont été testés dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Certaines performances préoccupantes de cette passivation, remettant en cause l'efficacité des vernis intérieurs actuels à empêcher la corrosion du fer-blanc, ont motivé l'étude de cette nouvelle couche de passivation. Alors même que des efforts de reformulation majeurs de vernis pour CFPA sont en place pour mettre au point des solutions plus performantes, il nous a semblé essentiel de *comprendre la microstructure de la couche de passivation CFPA*. Il était également nécessaire d'étudier les *interfaces fer-blanc/couche CFPA et vernis/fer-blanc passivé*, afin d'essayer d'identifier l'origine des faiblesses d'adhésion et de corrosion constatées.

La caractérisation de la nouvelle couche de passivation ainsi que celle des interfaces d'intérêt nécessitaient des techniques non-destructives, avec des résolutions spatiales avoisinant le nanomètre. En même temps, il était essentiel d'obtenir des informations représentatives de l'ensemble. Pour ce faire, *une approche multi-techniques et multi-échelles* a été utilisée, en combinant les spectroscopies Raman et XPS en mode conventionnel et en mode image, avec l'imagerie STEM HAADF associée à la spectroscopie EELS.

En accord avec notre partenaire industriel Sherwin-Williams, nous avons focalisé ce travail sur des modes de corrosion représentatifs des bords fermés par un couvercle métallique, où les défis sont les plus importants. Nous nous sommes intéressés aux *différences de structure et de fonctionnement, entre l'ancienne passivation à base de chrome et la nouvelle passivation CFPA*, toutes les deux déposées sur la même base de métal. En conséquence, notre travail a commencé par une étude comparative des fers blancs basés sur les deux méthodes de passivation étudiées dans cette thèse.

**Dans le chapitre 2**, nous avons montré que les *fers blancs passivés au chrome (311) et sans chrome CFPA (555), hors la couche de passivation, présentent des caractéristiques similaires*. Ainsi, leur surface est hétérogène spatialement, topographiquement et chimiquement. Leur hétérogénéité spatiale est mise en avant par la présence de stries anisotropes induites par la fabrication de l'acier. L'analyse de la topographie des échantillons a mis en évidence une corrélation entre ces motifs de surface et des différences de hauteurs

sur la surface, correspondant soit à des crêtes soit à des vallées. Les vallées se composent majoritairement d'étain alors que les crêtes majoritairement de fer. Cette hétérogénéité chimique du fer-blanc conduit à une *hétérogénéité du potentiel chimique à la surface et donc probablement à des comportements différents face aux phénomènes de corrosion*. D'autre part, la microscopie confocale Raman a mis en évidence une orientation cristalline de l'intermétallique FeSn<sub>2</sub> différente, en fonction de la position spatiale (sur une crête ou dans une vallée). Ainsi, une hétérogénéité d'orientation structurale s'ajoute à l'hétérogénéité spatiale, topographique et chimique, étant toutes corrélées. Cependant, malgré la similitude entre les deux fers blancs, des dégradations notables de résistance vis-à-vis de la corrosion et de l'adhésion sont constatées dans le milieu industriel, dans le cas du fer-blanc passivé 555, et ce, toute provenance de fer-blanc confondue. La variable entraînant ces différences provient donc pour l'essentiel du changement de couche de passivation. Pour essayer de comprendre la différence de performances industrielles, nous avons continué notre travail par la caractérisation avancée de la nouvelle couche de passivation CFPA.

**Dans le chapitre 3**, pour la première fois dans la littérature, *la couche de passivation CFPA et le fer-blanc ont été caractérisés avec une résolution spatiale sub-nanométrique*. La micro-rugosité de type « crêtes-vallées » a pu être directement imagée par *HAADF-STEM*, permettant de caractériser par *EELS*, le profil en profondeur des éléments chimiques constituant la couche de passivation. Ce profil s'est avéré très différent en fonction de sa localisation, crête ou vallée (voir Figure 1). De plus, l'épaisseur de la couche de passivation varie du simple au double (8 à 18 nm), entre les crêtes et les vallées. Les crêtes paraissent ainsi moins protégées, d'autant plus que la couche de passivation à leur extrême surface est poreuse, puisque composée de nano-agrégats d'oxyde(fluorure) de zirconium (voir Figure 1b).

La différence d'épaisseur de la couche de passivation en fonction de sa localisation a été aussi mise en évidence par *imagerie XPS*. Des images semi-quantitatives de la surface ont montré une anti-corrélation entre l'étain et le titane, suivant les stries de laminage. Le ratio  $\frac{Ti}{Sn}$  varie d'un facteur 2 sur la zone étudiée, indiquant probablement une épaisseur hétérogène du titane et donc de la couche de passivation, à la surface du fer-blanc. Ce résultat est d'autant plus important qu'il est d'avantage représentatif de l'ensemble de la surface que les analyses localisées, réalisées par STEM. L'identification de la nature chimique des espèces constituant la couche de passivation CFPA a été faite par XPS en mode conventionnel. Elle est composée *d'oxydes de métaux de transition (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MnO, SnO<sub>x</sub>), associés à des fluorures (oxyfluorures) et des phosphates de métaux de transition ainsi qu'un polymère*.

*Concernant la structure du fer-blanc*, l'imagerie HAADF couplée à la cartographie EDX, nous a permis de *confirmer un modèle proposé dans la littérature par F. Cova et al.<sup>1</sup>, en le visualisant directement* (Figure 1). Pour proposer ce modèle, les auteurs ont dû combiner des méthodes coulométriques, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie Auger (profil en Z). Notre étude a permis également de compléter le modèle publié, par la mise en

---

<sup>1</sup> Cova Caiazza F, Brambilla L, Montanari A, Mischler S, Chemical and Morphological Characterization of Commercial Tinplate for Food Packaging. *Surf. Interface Anal.* **2018**, 50 (4), 430–440.

évidence d'une hétérogénéité d'orientation structurale de l'intermétallique  $\text{FeSn}_2$ , que nous avons déjà inférée par microscopie confocale Raman.

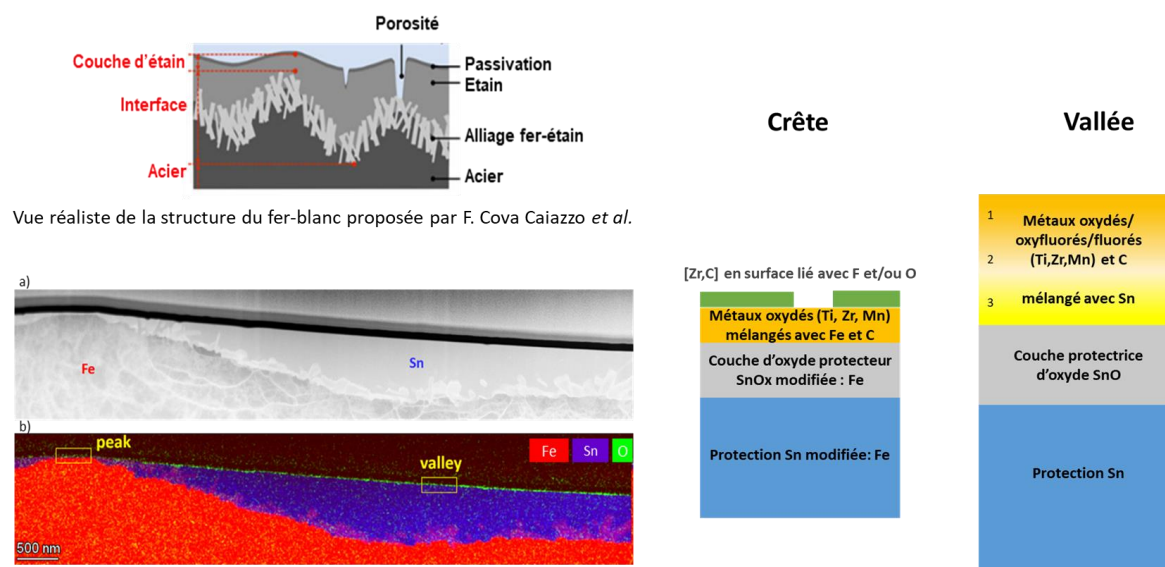


Figure 1: Résumé graphique des résultats marquants de la nano-caractérisation du fer-blanc passivé CFPA

*La caractérisation par XPS de la couche de passivation à base de chrome*, a mis en évidence, comme décrit dans la littérature, un mélange d'oxydes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_x$ ), d'hydroxyde ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) et de chrome métallique. Nous avons estimé son épaisseur inférieure à 10 nm. Malheureusement, la détermination de la distribution en profondeur de ces composés à partir des profils de concentration atomique obtenus par XPS n'a pas été possible. Comme mentionné précédemment, la couche de passivation CFPA est poreuse à l'extrême surface des crêtes, puisqu'elle est composée de nano-agrégats d'oxyde(fluorure) de zirconium. En supposant la porosité de la passivation à base de chrome moins dépendante de la localisation, crête ou vallée, *une telle différence entre les deux couches de passivation pourrait être à l'origine des problèmes industriels rencontrés*. En effet, les crêtes moins protégées dans le cas de la passivation CFPA, pourraient être un lieu d'attaque favorisé des espèces corrosives. Une fois la corrosion initiée, les composés de la passivation, moins présents que sur les vallées ne parviendraient pas à empêcher l'arrêt des réactions de corrosion. Cependant, la confirmation de *cette hypothèse nécessite une analyse par imagerie HAADF-STEM et par spectroscopie EELS* de la couche de passivation à base de chrome (311), afin de s'assurer que la porosité de la couche de passivation observée pour la passivation CFPA (555) au niveau des crêtes, n'existe pas également dans le cas de la passivation chrome.

Pour conclure ce travail, **dans le chapitre 4**, nous nous sommes intéressés à la corrosion engendrée par des espèces soufrées sur des couvercles métalliques vernis. Le premier objectif de ce chapitre était *d'identifier à quel endroit* de la structure multicouche des fers blancs passivés CFPA et chrome, la *décohésion* se produit. Le second objectif était d'identifier sous quelle *forme chimique se trouve le soufre après corrosion*, indiquant potentiellement avec quelles espèces il aurait réagi préférentiellement. Pour cela, nous avons utilisé un testeur d'adhérence par arrachement (PosiTest), afin de mettre à nu l'interface entre le métal et le vernis et produire ainsi deux échantillons « miroirs ». En absence de corrosion,

indépendamment du type de passivation (311 et 555), la décohésion se produit dans la couche  $\text{SnO}_x$ . Cependant, pour les capsules corrodées, compte tenu de la présence de fer non métallique côté vernis, détecté par EDX et non par XPS, le lieu de décohésion est plus difficile à déterminer. L'absence des signaux du fer en XPS laisse penser à un processus d'enfouissement du fer par les espèces soufrées et/ou de  $\text{SnO}_x$ .

Après corrosion, les métaux de transition constituant la couche de passivation CFPA ne sont pas détectés par XPS, à l'exception du zirconium, retrouvé en très faible quantité côté vernis. *Une transformation de la couche de passivation pendant les processus de fabrication (vernissage, autoclavage) de la capsule semble se produire*, impliquant un épaissement de la couche d'oxyde d'étain, accompagnée de diffusion de fluor. Cette diffusion peut induire une modification de la porosité de la couche de passivation qui pourrait être à l'origine des défauts de performance observés pour la passivation CFPA.

Pour les deux passivations, *la signature de la corrosion correspond à l'apparition d'agrégats, composés majoritairement d'étain, fer, soufre et oxygène*. Cependant, alors que pour la passivation à base de chrome la corrosion suit les lignes de crêtes, celle-ci est plus isotrope pour la passivation CFPA. Cela semble indiquer qu'aux zones de fragilités identifiées (crête) s'ajoutent également les vallées. Comme montré dans les images HAADF, le fer affleure au niveau des crêtes, ce qui facilite sa corrosion dans le cas des deux passivations. Dans le cas de la 311, le chrome protège mieux les vallées, expliquant une distribution anisotrope des agrégats. *Cette meilleure protection a été confirmée par XPS*. En effet, l'étude des niveaux de cœur du soufre a montré que pour la passivation CFPA, la concentration atomique de soufre est plus importante du côté métal. *Ceci met en lumière la meilleure capacité du chrome à bloquer les espèces corrosives*, les formes oxydées du soufre sont effectivement plus présentes sur le côté vernis.

*Si l'on revient sur les objectifs initiaux de notre travail*, à savoir, la compréhension de la microstructure de la couche de passivation CFPA et l'identification de l'origine des faiblesses d'adhésion et de corrosion constatées, nous pensons avoir répondu au premier de nos défis, tout en commençant à répondre aux deux autres. *La première perspective de ce travail* sera de parfaire la compréhension des mécanismes de corrosion des couches de passivation à base de chrome et CFPA, ainsi que de l'origine des pertes d'adhésion en présence d'environnements corrosifs. En effet, la validation des hypothèses émises dans cette thèse concernant ces aspects, *nécessite une analyse par imagerie XPS, HAADF-STEM et par spectroscopie Raman et EELS de la couche de passivation à base de chrome (311), ainsi que des capsules vierges et corrodées*. De plus, une variation des durées de corrosion étudiées pourrait être envisagée. Il nous faudra essayer de répondre aux questions suivantes :

La couche de passivation 311 est-elle moins poreuse que la couche CFPA ? Protège-t-elle mieux les crêtes du fer-blanc ? Y-a-t-il une transformation de la couche de passivation CFPA pendant les processus de fabrication des capsules ?

Un point clef dans la compréhension des processus de corrosion, sera *la caractérisation avec une résolution spatiale sub-nanométrique des capsules ayant été corrodées*. En adaptant la préparation FIB à un support vernis, mais en gardant la même stratégie d'analyse que celle

utilisée pour le fer-blanc passivé non-vernissé (c.-à-d. imageant une crête et une vallée), il sera possible de visualiser les premières zones affectées par la corrosion, mettant ainsi en lumière les chemins préférentiels de corrosion. Une attention particulière devra être portée à l'interface *vernissé/fer-blanc passivé*.

Un aspect peu exploré dans cette thèse mais qui pourrait s'avérer essentiel au regard des phénomènes de décohésion et de corrosion est la *caractérisation du degré de cristallinité des couches de passivation*. Pour ce faire, des expériences de nanodiffraction électronique et de spectroscopie Raman peuvent être mises en place. Enfin, deux axes d'amélioration pourraient être envisagés. Le premier serait de mettre au point un processus de dépôt permettant la densification de la couche de passivation CFP. Cela ne semble pas être la direction entreprise par l'industrie métallurgique. Le second, serait de développer des formulations de vernis plus adaptées à la nouvelle passivation, permettant de compenser les problèmes de corrosion observés.



# ANNEXES



# ANNEXE 1 : Fabrication détaillée du fer-blanc

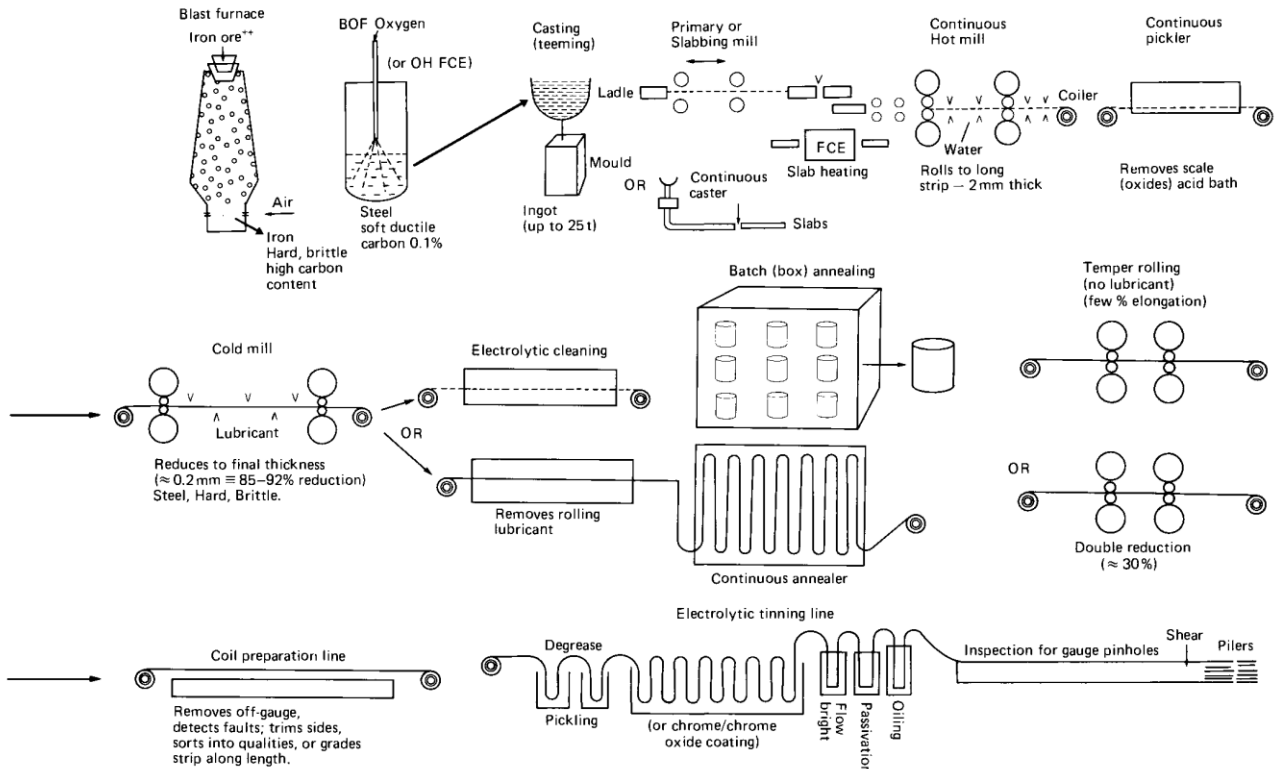


FIGURE 2.1 SEQUENCE OF OPERATIONS

## ANNEXE 2 : Précisions sur l'opération de Skin-Pass ou Temper

Skin-Pass	<p>A l'origine, cette étape permet d'effacer le palier de limite d'élasticité du fer noir. Ensuite, D'autres fonctions y ont été ajoutées : création du profil de rugosité, obtention de la planéité, élévation du niveau des caractéristiques mécaniques.</p> <p>Cette dernière fonction distingue deux catégories de fer-blanc</p> <ul style="list-style-type: none"><li>(i) Fer blanc <b>simplement réduit</b> : train d'écroissage réalise un allongement de la bande, de l'ordre de 1 % ; il écroit alors à sec</li><li>(ii) Fer blanc <b>doublement réduit</b> : relaminage avec des taux de réduction allant de 20 à 30 % suivant la nature de l'acier et le niveau visé de caractéristiques mécaniques. Ce laminage impose l'usage d'une solution aqueuse de corps gras assurant la lubrification et le refroidissement de la bande. Malgré les soins pris pour essorer la bande, elle reste chargée d'un film huileux, donc soumise aux mêmes sujétions qu'une bande brute de laminage à froid : nécessité d'un dégraissage efficace sur ligne d'étamage et délai réduit entre double réduction et étamage.</li></ul> <p>Ces dernières années, avec la généralisation des aciers de coulée continue calmés à l'aluminium, donc peu vieillissants après un écroissage de 1 %, il est apparu que leur limite d'élasticité était inférieure à celle des aciers vieillissants qu'ils devaient remplacer. Pour leur conférer les mêmes propriétés d'usage sans avoir recours à des nuances <i>plus dures</i>, on a développé des écroissages de simple réduction, mais à des taux intermédiaires entre 1 % et 20 à 30 %. Ces taux, voisins de 8 %, sont obtenus avec une lubrification à l'eau chargée d'un inhibiteur de rouille : d'où l'appellation d'<b>écroissage humide</b> donnée à l'opération.<sup>1</sup></p>
-----------	---

(1) Aubrun, P. Aciers pour emballage. *Tech. l'ingénieur Élaboration Recycl. des métaux 1990, base docum* (ref. article : m7960). <https://doi.org/https://doi.org/10.51257/a-v1-m7960>.

# ANNEXE 3 : Fiche de données sécurité (p.1-3) Bondérite M-NT 1456



## Fiche de données de sécurité selon le règlement (CE) n° 1907/2006 dans sa version révisée

Page 1 sur 27

BONDERITE M-NT 1456 known as Granodine 1456

No. FDS : 126992

V008.1

Révision: 23.06.2023

Date d'impression: 01.02.2024

Remplace la version du: 24.05.2022

### RUBRIQUE 1: Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

#### 1.1. Identificateur de produit

BONDERITE M-NT 1456 known as Granodine 1456

#### 1.2. Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées

Utilisation prévue:

Produit de protection anticorrosion des surfaces métalliques

#### 1.3. Renseignements concernant le fournisseur de la fiche de données de sécurité

HENKEL TECHNOLOGIES FRANCE

Rue du Vieux Pont de Sèvres 245

92100 Boulogne Billancourt

France

Téléphone: +33164177000

Pour la mise à jour de la Fiche de Données de Sécurité, merci de consulter notre site internet  
<https://mysds.henkel.com/index.html#/appSelection> ou [www.henkel-adhesives.com](http://www.henkel-adhesives.com).

SDSinfo.Adhesive@henkel.com

#### 1.4. Numéro d'appel d'urgence

N° d' appel d' urgence I.N.R.S.: 01 45 42 59 59 (24h)

### RUBRIQUE 2: Identification des dangers

#### 2.1. Classification de la substance ou du mélange

##### Classification (CLP):

Toxicité aiguë	Catégorie 4
H302 Nocif en cas d'ingestion. Voie d'exposition: Oral(e)	
Irritation cutanée	Catégorie 2
H315 Provoque une irritation cutanée.	
Irritation oculaire	Catégorie 2
H319 Provoque une sévère irritation des yeux.	
Risques chroniques pour l'environnement aquatique	Catégorie 3
H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	

#### 2.2. Éléments d'étiquetage

Éléments d'étiquetage (CLP):

**Pictogramme de danger:****Contient**

Hexafluorotitanate(2-) de dihydrogène

Acide phosphorique  
hexafluorozirconate(2-) de dihydrogène

Méthanol

**Mention d'avertissement:**

Attention

**Mention de danger:**H302 Nocif en cas d'ingestion.  
H315 Provoque une irritation cutanée.  
H319 Provoque une sévère irritation des yeux.  
H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.**Informations supplémentaires**

Contient: Formaldéhyde Peut produire une réaction allergique.

**Conseil de prudence:  
Prévention**

P280 Porter des gants de protection/ un équipement de protection des yeux.

**Conseil de prudence:  
Intervention**

P301+P312 EN CAS D'INGESTION: Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin/.../ en cas de malaise.

### 2.3. Autres dangers

Aucune en cas d'utilisation conforme à la destination.

Les substances suivantes sont présentes à une concentration  $\geq$  la limite de concentration pour la représentation dans la section 3 et remplissent les critères de PBT/vPvB, ou ont été identifiées comme perturbateur endocrinien (PE) :

Ce mélange ne contient aucune substance dans une concentration  $\geq$  à la limite de concentration pour la représentation dans la section 3 qui est évaluée comme étant un PBT, vPvB ou ED.

## RUBRIQUE 3: Composition/informations sur les composants

### 3.2. Mélanges

## Déclaration des ingrédients conformément au règlement CLP (CE) n° 1272/2008

Substances dangereuses No. CAS Numéro CE N° d'enregistrement REACH	Concentration	Classification	Limites de concentration spécifiques, facteurs M et ATE	Informations complémentaires
1-propoxypropane-2-ol 1569-01-3 216-372-4 01-2119474443-37	5- < 10 %	Flam. Liq. 3, H226 Eye Irrit. 2, H319		
Poly(4-vinylphénol-N- méthylglucamine-formaldéhyde) 162006-87-3	5- < 10 %	Aquatic Chronic 2, H411	cutané:ATE = 2.500 mg/kg oral:ATE = 2.500 mg/kg	
Hexafluorotitanate(2-) de dihydrogène 17439-11-1 241-460-4 01-2119978266-24	1- < 5 %	Acute Tox. 3, Oral(e), H301 Acute Tox. 3, Cutané(e), H311 Skin Corr. 1B, H314 Acute Tox. 3, Inhalation, H331 Met. Corr. 1, H290		EU OEL
bis(orthophosphate) de trimanganèse 14154-09-7 237-997-9	1- < 5 %	Eye Irrit. 2, H319 STOT RE 2, H373 Aquatic Chronic 3, H412		EU OEL
Acide phosphorique 7664-38-2 231-633-2 01-2119485924-24	1- < 5 %	Met. Corr. 1, H290 Skin Corr. 1B, H314 Acute Tox. 4, Oral(e), H302	Skin Corr. 1B; H314; C ≥ 25 % Eye Irrit. 2; H319; C 10 - < 25 % Skin Irrit. 2; H315; C 10 - < 25 % =====	EU OEL
hexafluorozirconate(2-) de dihydrogène 12021-95-3 234-666-0 01-2119978267-22	1- < 5 %	Acute Tox. 3, Oral(e), H301 Acute Tox. 3, Cutané(e), H311 Skin Corr. 1B, H314 Acute Tox. 3, Inhalation, H331 Met. Corr. 1, H290		EU OEL
Méthanol 67-56-1 200-659-6 01-2119433307-44	0,1- < 1 %	Flam. Liq. 2, H225 Acute Tox. 3, Inhalation, H331 Acute Tox. 3, Cutané(e), H311 Acute Tox. 3, Oral(e), H301 STOT SE 1, H370	STOT SE 1; H370; C ≥ 10 % STOT SE 2; H371; C 3 - < 10 % =====	EU OEL
Formaldéhyde 50-00-0 200-001-8 01-2119488953-20	0,02- < 0,1 %	Carc. 1B, H350 Muta. 2, H341 Acute Tox. 3, Cutané(e), H311 Acute Tox. 3, Inhalation, H331 Acute Tox. 3, Oral(e), H301 Skin Corr. 1B, H314 Skin Sens. 1, H317	Eye Irrit. 2; H319; C 5 - < 25 % STOT SE 3; H335; C ≥ 5 % Skin Sens. 1; H317; C ≥ 0,2 % Skin Irrit. 2; H315; C 5 - < 25 % Skin Corr. 1B; H314; C ≥ 25 % =====	EU OEL

Si aucune valeur ATE n'est affichée, veuillez vous référer aux valeurs LD/LC50 dans la section 11.  
Voir texte complet des phrases H et autres abréviations dans paragraphe 16 "Autres informations"

## ANNEXE 4 : Declaration de Conformité CFPA



Date: 23/07/2020

**Declaration of Conformity of Chrome Free Passivation Alternative (CFPA) material with the new draft of the EuroNorm EN10202 (Cold reduced tinmill products – Electrolytic tinplate and electrolytic chromium/chromium oxide coated steel).**

The EuroNorm – EN10202 for Cold Rolled tinplate products – is currently being updated to include reference to Titanium / Zirconium passivation (CFPA).

Within this draft, standards are now defined for the CFPA passivated tinplate material.

There are 2 variations of CFPA material – Code 505, with no conditioning step, and Code 555, where the passivation is preceded by a conditioning step (anodic treatment in sodium carbonate) in order to obtain a Tin Oxide layer with a minimum level of 0.3 C/dm<sup>2</sup>.

The thickness of the passivation layer is controlled by measurement of the Titanium content which should be between 0.8 and 1.2 mg/m<sup>2</sup> except by agreement of the customer, in which case there may be lower limit of 0.6 mg/m<sup>2</sup> to an upper limit of 1.4 mg/m<sup>2</sup> where this can be shown to have no negative effects on performance.

**All APEAL members have confirmed that, within the scope of that members' product portfolio, they produce CFPA material in-line with the specification set out in the new draft EN10202.**

# ANNEXE 5 : Fiche technique Bondérite® M-NT 1456

## BONDERITE®

Technical Data Sheet

### BONDERITE M-NT 1456

Known as Granodine 1456  
September 2020

#### PRODUCT DESCRIPTION

BONDERITE M-NT 1456 provides the following product characteristics:

Technology	Conversion coating
Product Type	No-Rinse Treatment for Coil
Application	Coil-Coating Pretreatment

BONDERITE M-NT 1456 is a dry-in-place chromium-free treatment for aluminium, zinc, zinc alloy and cold rolled steel surfaces for continuous strip lines.

#### Application Areas:

BONDERITE M-NT 1456 is used in spray- and spray/immersion processes. It must be combined with a suitable cleaning booster.

BONDERITE M-NT 1456 is especially suited for pretreatment prior to coatings.

It is applied by means of a chemcoater.

#### TECHNICAL DATA

Appearance	clear light brown solution
Density at 20°C, g/mL	1.11
pH-value	2 to 2.5

#### DIRECTIONS FOR USE

##### Preliminary Statement:

Prior to use it is necessary to read the **Material Safety Data Sheet** for information about precautionary measures and safety recommendations. Also, for chemical products exempt from compulsory labeling, the relevant precautions should always be observed. Please also refer to the local safety instructions and contact Henkel for analytical support.

##### Treatment solution, for 100 L:

The concentration depends on the wet-film thickness and the desired Ti buildup:

For each 100 L of treatment solution, pour approx. 30 L of deionized (DI) water into the mixing tank, add 15 to 45 L BONDERITE M-NT 1456, make up with DI water to 100 L, and stir thoroughly.

##### Coating Weights:

- The buildup can be measured by X-Ray inspection of the

metal surface.

- The buildup depends on the wet film applied and the concentration of the make up solution.
- Typical wet films are 2 to 5 mL/m<sup>2</sup>.
- The recommended coating weight of about 2 to 15 mg/m<sup>2</sup> Ti is depending on the substrate.
- The concentration depends on the wet-film thickness and the desired Ti buildup:

At a wet film of 5 mL/m<sup>2</sup> the following Ti buildups are obtained:

Vol.-%	Ti(mg/m <sup>2</sup> )
14	7
21	11
28	15

At a wet film of 2 mL/m<sup>2</sup> the following Ti buildups are obtained:

Vol.-%	Ti(mg/m <sup>2</sup> )
35	7.5
40	9
45	10

##### Process Description:

The complete process for the BONDERITE M-NT 1456 treatment normally consists of the following steps:

- Cleaning
- Hot water rinsing
- Drying
- BONDERITE M-NT 1456
- Oven drying at 70 to max. 80°C PMT

##### 1. Cleaning:

All metal must be free of grease, oil, rust, scale and other foreign matter before the coating solution is applied.

##### 2. Rinsing:

After cleaning, the metal must be rinsed thoroughly with hot water. The overflow rate should be high enough to keep the rinse clean and free from scum and contamination.

##### 3. Drying:

The strip must be dried prior to the application of the treatment solution.

##### 4. BONDERITE M-NT 1456:

The coating solution is applied at temperatures from 15 to 25 °C, in a uniform film to the properly cleaned strip. Preferably, a chemcoater should be used.





**5. Oven drying:**

The treated strip is passed through a dry-off oven.  
The PMT must be controlled between 70 and 80°C.

**Storage:**

Recommended Storage Temperature, °C	5 to 30
Shelf-life, months	12

**General Information:**

The holding tank, pump, piping and solution trays should be constructed of austenitic steel, e.g. 1.4571 or 316 Ti. More preferably the holding tank and piping may be constructed of, or lined with plastic (PE, PP, PVDF or PTFE etc.). Over dimensioned pumps may cause foam. The tank should be provided with a cover when not in use to minimise evaporation of water and to keep dirt or dust out of the tank. The applicator rolls may be constructed of any material (Polyurethane, Hypalon etc.) suitable for paint application. The pick-up rolls should be Quadra gravure (30 x 30 x 0.006"-0.009") or rolls of equivalent pick-up characteristics. The pick up rolls should be made of stainless steel or chromium plated. A filter should be installed between the solution tray and the circulation pump.

**Classification:**

Please refer to the corresponding **Material Safety Data**

**Sheets** for details on:

**Hazards identification**

**Transport information**

**Regulatory information**

**ADDITIONAL INFORMATION****Disclaimer**

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. The product can have a variety of different applications as well as differing application and working conditions in your environment that are beyond our control. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product. Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

**In case products are delivered by Henkel Belgium NV, Henkel Electronic Materials NV, Henkel Nederland BV, Henkel Technologies France SAS and Henkel France SA please additionally note the following:**

In case Henkel would be nevertheless held liable, on whatever legal ground, Henkel's liability will in no event exceed the amount of the concerned delivery.

**In case products are delivered by Henkel Colombiana, S.A.S. the following disclaimer is applicable:**

The information provided in this Technical Data Sheet (TDS) including the recommendations for use and application of the product are based on our knowledge and experience of the product as at the date of this TDS. Henkel is, therefore, not liable for the suitability of our product for the production processes and conditions in respect of which you use them, as well as the intended applications and results. We strongly recommend that you carry out your own prior trials to confirm such suitability of our product.

Any liability in respect of the information in the Technical Data Sheet or any other written or oral recommendation(s) regarding the concerned product is excluded, except if otherwise explicitly agreed and except in relation to death or personal injury caused by our negligence and any liability under any applicable mandatory product liability law.

**In case products are delivered by Henkel Corporation, or Henkel Canada Corporation, the following disclaimer is applicable:**

The data contained herein are furnished for information only and are believed to be reliable. We cannot assume responsibility for the results obtained by others over whose methods we have no control. It is the user's responsibility to determine suitability for the user's purpose of any production methods mentioned herein and to adopt such precautions as may be advisable for the protection of property and of persons against any hazards that may be involved in the handling and use thereof. In light of the foregoing, **Henkel Corporation specifically disclaims all warranties expressed or implied, including warranties of merchantability or fitness for a particular purpose, arising from sale or use of Henkel Corporation's products. Henkel Corporation specifically disclaims any liability for consequential or incidental damages of any kind, including lost profits.** The discussion herein of various processes or compositions is not to be interpreted as representation that they are free from domination of patents owned by others or as a license under any Henkel Corporation patents that may cover such processes or compositions. We recommend that each prospective user test his proposed application before repetitive use, using this data as a guide. This product may be covered by one or more United States or foreign patents or patent applications.

**Trademark usage**

Except as otherwise noted, all trademarks in this document are trademarks of Henkel Corporation in the U.S. and elsewhere. ® denotes a trademark registered in the U.S. Patent and Trademark Office.

Reference 0.2

**Henkel AG & Co. KGaA**  
40191 Düsseldorf, Germany  
Phone: +49-211-797-0

**Henkel Corporation USA**  
Madison Heights, MI 48071  
Phone: +1-248-583-9300

**Henkel (China) Co. Ltd.**  
201203 Shanghai, China  
+86.21.2891.8000

**For more information, please contact us on [www.henkel.com](http://www.henkel.com)**

# ANNEXE 6 : Zones analysées pour l'extraction des spectres EELS

## VALLEE



3: Zr, Ti, O, Mn, F  
2: Sn, O  
1: Sn

## CRETE



Zr, O, F



Zr, Ti, Sn, O, Mn, Fe



Sn, Fe



**Titre :** Caractérisation multi-échelles d'une couche de passivation sans chrome pour emballages alimentaires en fer-blanc

**Mots clés :** emballage alimentaire, fer-blanc, couche nanométrique, passivation sans chrome, spectroscopies, imageries XPS/EELS.

**Résumé :** Le bannissement de l'emploi du chrome hexavalent dans le processus de protection du fer-blanc, utilisé notamment dans l'emballage alimentaire, a conduit au développement en Europe, d'une nouvelle passivation appelée CFPA (Chromium-Free Passivation Alternative), mais dont les performances en corrosion sont moindres.

L'objectif de ce travail est de caractériser la couche CFPA et de la comparer à l'ancienne passivation, afin de comprendre l'origine de leur différence de comportement. Pour ce faire, la spectroscopie XPS, en mode conventionnelle et en mode image ainsi que l'imagerie STEM HAADF associée à la spectroscopie EELS, ont été utilisées.

Les deux aciers étamés présentent une microrugosité de type « crête-vallée » suivant les motifs de laminage. Contre toute attente, l'épaisseur de la couche CFPA varie du simple

au double (d'environ 8 à 18 nm) selon sa localisation (crête-vallée). Dans les vallées, la passivation est constituée d'un gradient d'oxydes, voire d'(oxy)-fluorures de métaux de transition, et d'un polymère en surface, disposés sur une couche protectrice d'oxydes d'étain. Sur les crêtes, la couche de passivation, plus fine, se compose d'une seule nano-couche d'oxydes. Sa répartition latérale est très hétérogène allant jusqu'à la formation de nano-clusters à l'extrême surface. Ceci conduit à une protection fragilisée de l'acier. Deux substrats passivés « chrome » ou CFPA, vernis, ont été légèrement corrodés puis caractérisés. La couche CFPA semble évoluer pendant ces processus. Cette transformation, ainsi que son irrégularité sur les zones de crêtes, pourraient expliquer les défaillances de la passivation CFPA.

**Title :** Multi-scale characterization of a chromium-free passivation layer for tinplate food packaging

**Keywords :** Food-packaging, tinplate, nanometric layer, chromium-free passivation, spectroscopies, XPS/EELS imaging

**Abstract :** The ban on the use of hexavalent chromium in the tinplate protection process, utilize commonly in food packaging, has led to the development, in Europe, of a new passivation called CFPA (Chromium-Free Passivation Alternative), but whose corrosion performance is considerably reduce.

The aim of this work is to characterize the CFPA layer and compare it with the old passivation in order to understand the origin of their different behavior. To achieve this, XPS spectroscopy in conventional and image mode and STEM HAADF imaging combined with EELS spectroscopy were used.

Both tin-plated steels exhibit "ridge-valley" microroughness following the rolling patterns. Unexpectedly, the thickness of the CFPA layer vary from single (~ 8 nm) to double (~ 18 nm)

depending on its location (ridge-valley). In the valleys, the passivation consists of a gradient of transition metal oxides or even (oxy)fluorides and a polymer on the surface, arranged on a protective layer of tin oxides. On the ridges, the finer passivation layer consists of a single oxides nano-layer. Its lateral distribution is very heterogeneous, even leading to the formation of nano-clusters at the extreme surface. This leads to weakened steel protection. Two passivated substrates "chrome" or CFPA, varnished, were subjected to light corrosion and then characterized. During these processes, the CFPA layer appears to evolve. This transformation, as well as its irregularity in the ridge areas, could explain the failure of the CFPA passivation.