

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS X (XPS) DU REVÊTEMENT DE L'ACIER GALVANISÉ.

*O. ASSALA, *H. TAALLAH, **D. COSTA & **P. MARCUS

* Laboratoire de métallurgie et Génie des matériaux-Université Badji Mokhtar-Annaba- Algérie)

** Laboratoire de physico-chimie des surfaces, ENSCP Paris cedex 05 (France)

Abstract

The good resistance of galvanised steel in different corrosive environments depend on the nature and chemical composition of superficial layers.

The aim of this work is to study the possibilities to characterise the Zn coating surface of galvanised steel elaborated by sider (Annaba – Algeria) by X – ray photoelectrons spectroscopy (XPS), with the objective of establishing an adequate data base for Zn compounds, and for comparison with existing data which have been determined using the Wagner chemical – state (modified Auger parameter) plots. These plots require that both $Zn2p_{3/2}$ photolines and $L_3M_{45}M_{45}$ Auger peaks be measured.

Résumé

Les revêtements de Zinc confèrent à l'acier une protection contre la corrosion, grâce à la formation d'une fine couche insoluble composée de produits adhérents issus de la réaction du métal avec les éléments de l'atmosphère (oxygène, eau, etc...)

Les analyses par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) de la surface de l'acier galvanisé produit en ligne à Sider-Annaba, nous ont permis de connaître la nature et la composition chimique des couches superficielles qui gouvernent l'aptitude du matériau à la résistance à la corrosion.

L'utilisation du graphe de Wagner nous a permis de préciser les composés de zinc présents en surface, grâce aux mesures de l'énergie de liaison pour le pic XPS ($2p_{3/2}$) et de l'énergie cinétique pour le pic Auger ($L_3 M_{45} M_{45}$).

Mots clés : Spectroscopie XPS, Acier galvanisé, zinc, Paramètres Auger.

1- INTRODUCTION :

Les défauts de surface de l'acier galvanisé élaboré en ligne sont à l'origine de la dégradation du revêtement dont le rôle est primordial par rapport à la résistance à la corrosion.

D'après les auteurs [1,2], les analyses de surface de l'acier galvanisé présentent deux problèmes majeurs.

Le premier problème concerne les déplacements chimiques lors de l'analyse à haute résolution de la région ZnLMM pour le zinc et ses composés [ZnO et $Zn(OH)_2$].

Le deuxième problème consiste en l'apparition d'un effet de charge durant l'analyse à haute résolution de la région $Zn2p$, ce qui rend l'interprétation des spectres difficile et imprécis.

L'objectif de cette étude est d'éliminer ces deux problèmes par l'utilisation du « paramètre Auger Modifié » [3], et de trouver des valeurs correctes des énergies lors de l'interprétation des pics XPS ($Zn2p$) et des pics Augers ($ZnLMM$) qui permettent une identification chimique des composés, ce qui est d'un bon apport pour les analyses de surface de l'acier galvanisé.

1 -METHODES EXPERIMENTALES

2.1. CONDITIONS D'ANALYSE XPS

Toutes nos analyses XPS sont réalisées avec un spectromètre VG Escalab Mark II. La source de rayons X utilisée est la raie $K\alpha$ du Mg (1253,6 eV) [4], qui permet d'atteindre pour tous les éléments un certain nombre de niveaux de cœur et d'obtenir une meilleure résolution spectrale ; la puissance de rayons X utilisée pour les analyses est fixée à 300W, ce qui

facilite l'obtention d'un signal notable sans détruire le matériau étudié.

L'avantage de l'XPS est de fournir par l'analyse des énergies de liaison des niveaux de cœur, une caractérisation chimique difficilement accessible par d'autres méthodes.

2.2. ECHANTILLONS UTILISES :

Les aciers étudiés sont caractérisés par leur faible teneur en silicium, ce qui vis-à-vis des phénomènes de galvanisation les classe parmi les « hypo-sandelin » ($Si < 0,07\%$) [5].

La galvanisation de type SENDZIMIR utilisée à Sider-Annaba, s'effectue à $450^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dans un bain de zinc pur saturé en fer, après les préparations habituelles de polissage, dégraissage, décapage, fluxage et séchage.

Chaque échantillon a une masse de zinc de 400g/m^2 double face ce qui correspond à une épaisseur de 28 microns sur chaque face. Avant chaque analyse, les échantillons sont nettoyés à l'acétone aux ultrasons puis séchés.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

3.1. ANALYSE XPS DU REVETEMENT DE L'ACIER GALVANISE

La première analyse XPS obtenue à 90° de la surface d'un acier galvanisé nous donne un spectre complet (figure n°1) : en se référant au Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [2], nous constatons que les premières couches contiennent les éléments : Zinc, oxygène, carbone, aluminium et plomb (en faible quantité), nous pensons que le carbone et l'oxygène sont des produits de la contamination de la surface.

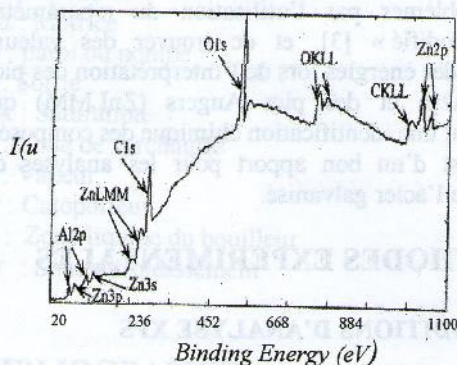


Figure n°1 : Spectre complet d'un échantillon d'acier galvanisé

L'analyse à haute résolution de la région Zn2p à 90° , après traitement des spectres (soustraction du background, fit des différents

signaux...etc) nous a permis de déceler le pic $2p_{3/2}$ avec une énergie de liaison $E_L = 1023\text{ eV}$; si on compare cette valeur avec celle du "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy" [2], on trouve un effet de charge de 1 eV .

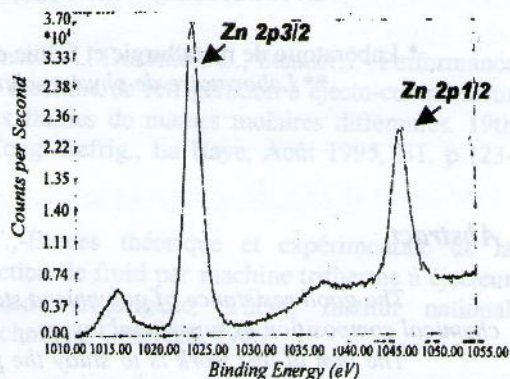


Figure n°2 : Analyse de la région Zn2p d'un échantillon d'acier galvanisé.

L'analyse à haute résolution de la région ZnLMM à 90° , présente trois contributions (figure n°3) : un pic correspondant à une énergie cinétique de $991,5\text{ eV}$ relatif au zinc métallique Zn^0 , un pic à $987,9\text{ eV}$ relatif à l'oxyde de zinc ZnO , et un pic à $986,2\text{ eV}$ relatif à l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 [6].

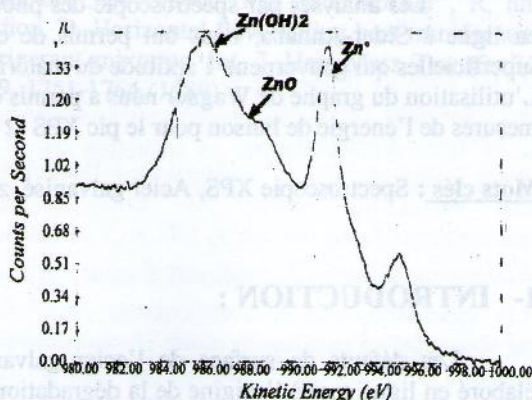


Figure n°3 : Analyse de la région ZnLMM prise à 90° d'un échantillon d'acier galvanisé.

La comparaison des spectres de la région ZnLMM obtenus à 90° et à 45° (figure n°5) nous montre que Zn(OH)_2 est localisé plus en surface que ZnO et Zn^0 .

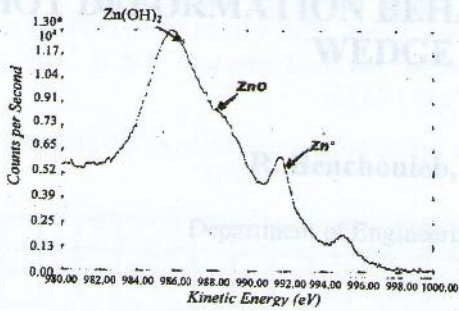


Figure n°4 : Analyse de la région ZnLMM prise à 45° d'un échantillon d'acier galvanisé.

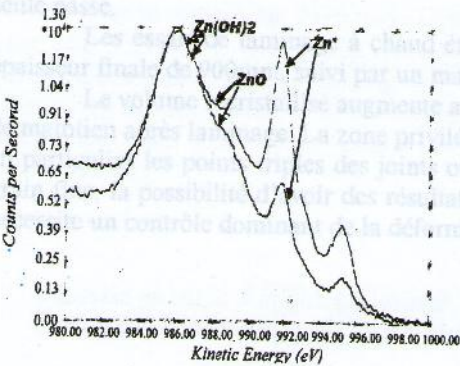


Figure n°5 : Analyse de la région ZnLMM prise à 90° et 45° d'un échantillon d'acier galvanisé.

A partir des mesures des énergies au niveau du pic Auger ZnLMM (tableau n°1), on constate que le déplacement chimique entre le métal Zn° et son oxyde ZnO est 3,6 eV ce qui ne correspond pas à

celui trouvé par les auteurs [6], qui est de 0,3 eV seulement ; d'où la nécessité de corriger nos valeurs en utilisant « Le paramètre Auger modifié »

	Zn2p3/2	ZnLMM	α' Zn
Zn°	1023	991,5	2014,5
ZnO	1023	987,9	2010,9
Zn(OH) ₂	1023	986,2	2009,2

Tableau N°1 : Valeurs du « paramètre Auger Modifié » en eV ($\pm 0,1$ eV) pour le zinc et ses composés.

3.2. PARAMETRE AUGER MODIFIE :

Le « paramètre Auger Modifié » (α' Zn) défini par Wagner [3] qui est la somme de l'énergie de liaison du pic XPS le plus intense ($E_L = 2p_{3/2}$) et de l'énergie cinétique du pic Auger ($E_c = LMM$) a l'avantage d'être indépendant de l'effet de charge ; en effet, tout déplacement provoqué par l'effet de charge est ajouté à l'énergie de liaison du pic XPS puis soustrait de l'énergie cinétique du pic Auger, ce qui donne une valeur toujours positive du « paramètre Auger Modifié » :

$$\alpha' = E_L(2p_{3/2}) + E_c(LMM) \quad (1)$$

Toutes nos valeurs du « Paramètre Auger Modifié » ont été reportées dans le graphe de Wagner pour le zinc et ses composés (figure n°6) ; on peut constater qu'elles sont en bon accord avec les valeurs calculées par les auteurs[7].

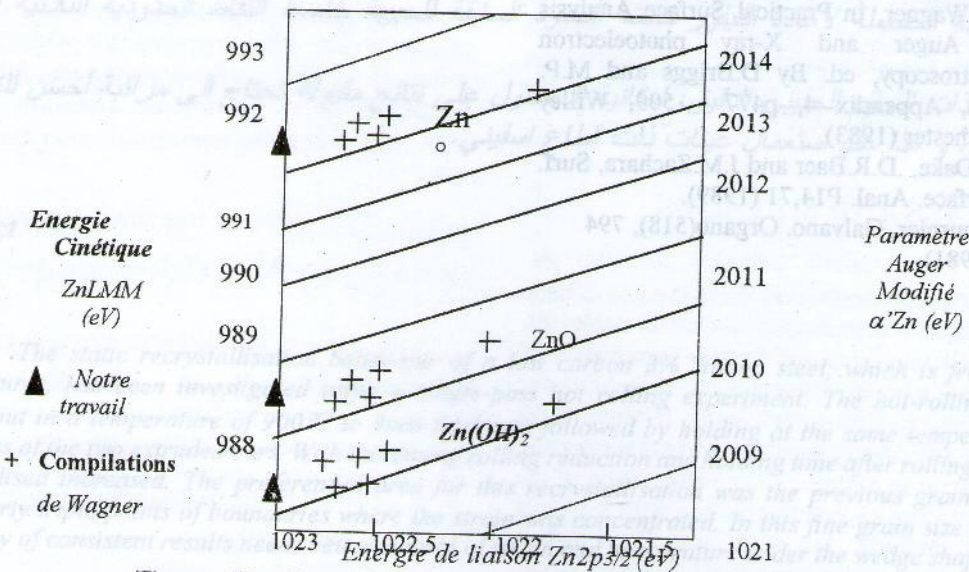


Figure n°6 : Graphe de Wagner pour le zinc et ses composés.

4. CONCLUSION :

L'analyse XPS nous a permis de connaître avec précision la composition chimique de la couche de zinc, la présence de ZnO et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui forment la couche insoluble d'oxyhydroxyde de zinc prédispose le matériau étudié à une bonne résistance à la corrosion[8].

Néanmoins, une étude de rugosité de la tôle avant la galvanisation donnerai des renseignements supplémentaires sur l'état de surface et permettrait de relier éventuellement cette rugosité à la qualité de l'interface substrat / revêtement. Toutes nos valeurs du « Paramètre Auger Modifié » ont été reportées dans le graphe de Wagner pour le zinc et ses composés ; on peut constater qu'elles sont en bon accord avec les valeurs calculées par les auteurs. Par ailleurs, toutes les valeurs des mesures des énergies ($\text{Zn}2p_{3/2}$ et ZnLMM) qui ont servi pour le calcul du « Paramètre Auger Modifié » peuvent constituer des données intéressantes pour différencier les composés de zinc.

5. BIBLIOGRAPHIE :

1. G.Deroubaix, P. Marcus, X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides, Surface and Interface Analysis, Vol. 18, 39-46 (1992).
2. C.D.Wagner, L.H. Gale and R.H.Raymond, Anal. Chem. 51,456 (1979).
3. P.Marcus, T.Mina. Duc, Spectroscopie de photoélectrons (XPS ou ESCA), méthodes usuelles de caractérisation de surface, éditions Eyrolles, paris (1988) p48 – 64.
4. D.Quantin, F.Galdon, Mémoires et Etudes scientifiques, Revue de Métallurgie, Dec. 1986, P.599 – 609.
5. C.D.Wagner, in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy, ed. By D.Briggs and M.P. Seah, Appendix 4, p477 – 509, Willey Chichester (1983).
6. L.S.Dake, .D.R.Baer and J.M.Zachara, Surf. Interface. Anal. P14,71 (1989).
R.Tournier, Galvano. Organo(518), 794 (1981).