

ETUDE DE LA PERSISTANCE DE LA COUCHE DE PHOSPHATE DE SODIUM FORMÉE LORS DU TRAITEMENT DE PRÉPHOSPHATATION : APPORT DE LA TECHNIQUE PDMS

A. Bakkali, B. Nsouli¹, H. Allali, M. Ben Embarek², J.-P. Thomas³ et A. Essaadani
LSM / LIAM. Faculté des Sciences et Techniques de Settat. Université Hassan 1^{er}. B.P.
577, 26000 Settat, Maroc
h-allali@caramail.com

¹ CNRS/Lebanese Atomic Energy Commission, P. O. Box 11-8281, Beirut, Lebanon

² Centre d'Etude et de Recherches sur les Phosphates (CERPHOS), Maroc

³ Institut de Physique Nucléaire, Université Claude Bernard Lyon I. France

(Received 23 July 2002 - Accepted 19 October 2004)

RESUME

La spectrométrie de masse par temps de vol (PDMS), basée sur l'émission ionique secondaire (EIS) induite par des ions primaires lourds et rapides (ici Ar^{3+} , 9 MeV), a été effectuée avec succès sur des aciers Fe-Si. Ces derniers ont subi un traitement de préphosphatation permettant l'activation de leur surface. Nous avons montré la persistance du phosphate de sodium après rinçage de ce type de couches préphosphatées en utilisant cette technique, très sensible à l'extrême surface, ce qui n'est pas évident avec les deux techniques largement utilisées dans ce domaine, à savoir la SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente) et l'ESCA.

Mots-clés : PDMS, EIS, ESCA, SDL, préphosphatation, phosphate de sodium, acier Fe-Si

ABSTRACT

The PDMS (Particle induced Desorption Mass Spectrometry) technique, using 9 MeV Ar^{3+} ion bombardment in the present case, has been proposed for the investigation of the prephosphatation process of silicon steel surfaces from detection of phosphate ions and other material-specific secondary ions. The efficiency of prephosphatation surface treatment and conditioning methods can thus be studied by following the yield variation of ions such as PO_3^- , PO_3^- , Na^+ and Na_2OH^+ . By measuring and comparing the desorption yields of PO_3^- and Na^+ ions, the sodium component of the phosphate deposit is shown to be largely physisorbed. This fundamental result could not be asserted by GODS (Glow Optical Discharge Spectrometry) and ESCA (Electron Spectrometry for Chemical Analysis), two analytical techniques mainly used in this field, because of their poor sensitivity in the range of thickness of interest for prephosphate layers.

Keywords : PDMS, GODS, ESCA, prephosphatation, sodium phosphate, steel

INTRODUCTION

L'utilisation dans de nombreux domaines industriels (Maeda, 1983 ; Van Ooij and Sabata, 1989) des aciers Fe-Si nécessite un traitement préalable de la surface métallique afin de conférer à ces alliages les propriétés requises. Une des étapes de ce traitement est la préphosphatation (appelée aussi affinage), permettant l'activation de la surface du substrat afin de créer des sites de germination sur lesquels se fait la croissance de la couche finale de phosphate qui constitue la dernière étape du traitement (phosphatation).

Malgré l'utilisation déjà ancienne de ce traitement de préphosphatation, son mécanisme d'activation de la surface reste encore mal connu. Afin de montrer que ce sont les ions Na^+ qui permettent l'activation de la surface du substrat et par la suite l'amorçage de l'édification de la couche ultérieure de phosphatation (Tegehal, 1990), il était nécessaire de montrer la persistance, pendant les premiers instants de la phosphatation, d'une couche de phosphate de sodium formée pendant le traitement de préphosphatation. L'effet du rinçage à l'eau distillée, de la surface traitée, sur la composition de la couche formée était alors un moyen très simple pour simuler l'effet des premiers instants du traitement de phosphatation sur la couche préphosphatée. Malheureusement, les deux techniques largement utilisées dans ce domaine (Van Ooij *et al.*, 1991), à savoir: la SDL et l'ESCA ne nous ont pas permis d'avoir une idée claire sur l'existence du phosphate de sodium après rinçage. C'est la raison pour la quelle nous avons tenté l'application de la technique PDMS. Notre objectif a donc été d'identifier l'émission caractéristique de la présence du phosphate de sodium et de suivre la variation de son rendement avant et après rinçage de la surface traitée.

La technique PDMS exploite le phénomène d'EIS, induit par des ions primaires lourds et rapides (domaine du MeV/u), sur des matériaux essentiellement diélectriques. Les rendements d'EIS sont de 10 à 1000 fois plus grands que ceux obtenus en SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) statique (basse énergie) bien que les flux incidents soient beaucoup plus faibles en PDMS. Cette différence de rendement explique les avantages prépondérants de la technique permettant, d'une part, une analyse d'échantillons isolants relativement épais sans difficultés d'effets de charges et d'autre part, une analyse de matériaux fragiles (polymères par exemple) sans risque de dégradation sous le faisceau. Ceci explique sa large utilisation pour l'analyse des matériaux organiques et des biomatériaux (Sundqvist, 1991). Toutefois, nous avons montré dans des travaux antérieurs qu'elle est tout à fait adaptée à la caractérisation des matériaux inorganiques (Allali, 1993) et en particulier à celle des phosphates (Allali *et al.*, 1994a ; 1997).

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

a- Préparation des échantillons

Des disques de 25 mm de diamètre ont été découpés à partir de plaques d'acier fer-silicium d'épaisseur 0,5 mm. La référence commerciale de cet alliage est FEV 310. Sa composition chimique en pourcentage massique est la suivante : Fe (96%), Si (3,2%) et Al (0,8%).

Avant le traitement de préphosphatation, les surfaces de ces substrats subissent les traitements suivants (Ben Embarek, 1996) :

- i) Dégraissage du substrat afin d'éliminer les huiles de protection utilisées pour sa protection temporaire vis-à-vis de la corrosion de sa surface. Ce traitement est effectué à température

ambiante dans une cuve à ultrasons contenant respectivement de l'acétone, du trichloroéthylène puis de l'éthanol. Ce dégraissage permet de faciliter le mouillage des substrats par les bains de traitement de décapage ultérieurs, et par ailleurs d'éviter la pollution des bains de décapage par les huiles de protection.

- ii) Elimination des différentes couches d'oxydes naturels comportant principalement SiO_2 et Al_2O_3 . Pour cela, on fait soit un décapage chimique par une solution acide [NH_4F , HF (10g/l dans H_2SO_4 (20%)] pendant 3 minutes à température ambiante, soit par une solution basique [NaOH (150 g/l)] pendant 10 minutes à 65°C.
- iii) Rinçage à l'eau distillée pendant 3 minutes afin de compléter le nettoyage de la surface du substrat.

Une fois réalisés ces traitements préalables du substrat, on procède immédiatement au traitement de préphosphatation ou affinage de la surface. Ce dernier consiste en une immersion dans un bain contenant 2g/l d'un produit commercial de préphosphatation (Keykote 63) composé principalement de phosphate de manganèse et phosphate de sodium.

b- Technique PDMS

Le montage synoptique de détection et l'ensemble des dispositifs électroniques utilisés dans ces expériences PDMS sont représentés sur la Figure 1. Les ions incidents Ar^{3+} 9 MeV utilisés, sont produits par l'accélérateur Vertical Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Sous l'impact de ces ions primaires, les espèces ionisées émises à partir de la surface de la cible ont une énergie initiale de quelques eV et sont accélérées par le champ électrique établi entre la cible polarisée et une électrode d'extraction à la masse située à 2 mm de la cible. La tension appliquée à la cible est du même signe que les ions à détecter et sa valeur est typiquement de 5 kV. A la sortie de l'électrode d'extraction, les ions secondaires entrent dans une région libre de champ "zone de vol", de longueur 125 mm, comprise entre l'électrode d'extraction et une grille également à la masse, située à 2 mm de la face d'entrée du détecteur d'ions secondaires. Ce dernier consiste en un ensemble de deux gallettes à micro-canaux (GMC) montées en configuration chevron, qui réagissent à l'arrivée d'une particule par l'émission d'une avalanche d'électrons collectés par une électrode conique.

La spectrométrie de masse par temps de vol repose, comme son nom l'indique, sur la mesure de la durée séparant des événements qu'on réduit classiquement à des impulsions électriques. Il faut donc obtenir un signal « start », signature de l'instant d'émission des espèces ioniques secondaires sous l'impact d'un ion incident, et des signaux « stops », correspondant aux instants d'arrivée de ces espèces dans le détecteur GMC placé à l'extrémité du tube de vol.

Le principe de mesure des stops est le même quel que soit le type de cible (épaisse ou mince) et le signe des espèces secondaires. Il consiste en l'utilisation des signaux émis par le détecteur GMC. A l'inverse, la mesure des starts dépend de la nature de la cible et du signe des espèces secondaires que l'on souhaite collecter. Trois procédures peuvent être mises en œuvre, à savoir : start-diode, start-electrons et start-feuille (Allali *et al.*, 1993; Nsouli *et al.*, 1995; Draye *et al.*, 1997). Les deux signaux « start » et « stop » introduits dans des discriminateurs à fraction constante, permettent de déclencher respectivement les voies « start » et « stop » du convertisseur temps-numérique (CTN). Notons que ce dernier module est optimisé pour traiter jusqu'à 256 stops puisque plusieurs signaux stops peuvent être émis

pour un seul signal start. Les signaux délivrés par le CTN ont une amplitude proportionnelle à la différence de temps entre le signal start et les signaux stops associés. Ils sont ensuite traités par un ordinateur MOTOROLA VME10 qui les convertit en spectres en temps de vol d'où l'obtention du spectre de masse.

Notons en fin que la chambre d'analyse est reliée latéralement à une pompe turbomoléculaire de 345 l/s et un piège d'azote liquide monté sur le couvercle permet d'atteindre une pression de 5.10^{-7} mbar tout en limitant la contamination par des huiles de pompage.

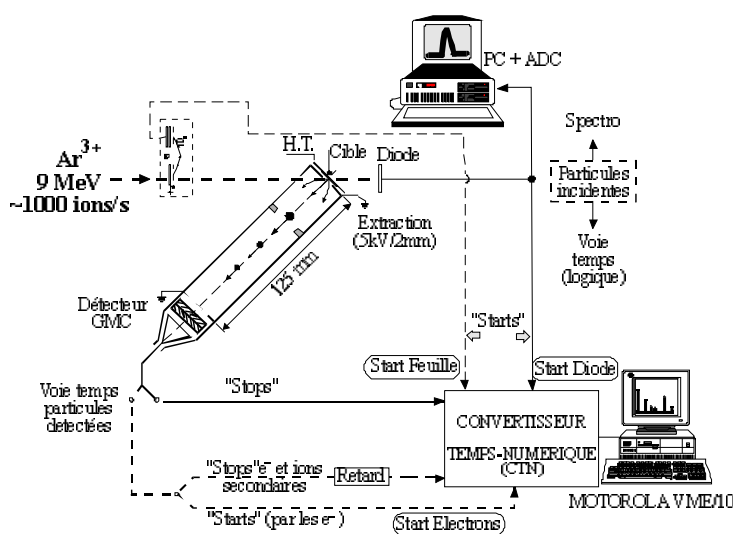


Figure 1. Synoptique de l'électronique utilisée en spectrométrie de masse par temps de vol.

RESULTATS ET DISCUSSION

a- Analyses ESCA et SDL

Les analyses ESCA ont été effectuées en utilisant un spectromètre de photoélectrons RIBER SIA 200. Nous représentons sur la Figure 2 les spectres obtenus correspondant à deux échantillons préphosphatés où le premier est non rincé et le second rincé à l'eau déminéralisée immédiatement après le traitement de préphosphatation. Nous constatons, entre autres, la présence du phosphore (P 2p), du manganèse (Mn 2p) et du sodium (Na 1s) à la surface de l'échantillon non rincé. Par contre, sur l'échantillon rincé le sodium n'est plus détecté. Ce résultat n'est pas d'ailleurs surprenant, puisqu'il a été montré que cette technique est très peu sensible à l'analyse des couches de phosphate de très faibles épaisseurs (Tegehal, 1990, Ben Embarek, 1996). Nous pouvons alors conclure que le rinçage conserve le phosphate de manganèse à la surface et par la suite il peut être considéré comme chimisorbé. Par contre, on ne peut rien avancer en ce qui concerne le phosphate de sodium et par la suite l'hypothèse de

la participation de ce dernier à l'amorçage de la formation de la couche de phosphate au début du processus de phosphatation (Tegehal, 1990) ne peut être affirmée sans l'aide d'une autre technique plus sensible. Ceci explique notre intérêt particulier pour des expériences en SDL qui est également une technique couramment utilisée dans ce type d'études bien qu'elle présente deux limitations majeures. La première est l'absence d'informations quantitatives et la seconde est la nature sélective du processus d'érosion de la surface conduisant à la détection des espèces chimiques. Les analyses SDL ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre à décharge continue type JOBIN YVON 50 GDS. Les profils SDL de l'échantillon préphosphaté non rincé et celui de l'échantillon rincé sont représentés respectivement sur les Figures 3a et 3b. Comme on peut le constater, une très forte diminution du profil du sodium est observée après rinçage de l'échantillon sans pour autant qu'il disparaisse totalement. Par ailleurs, le profil SDL du manganèse demeure important tandis que celui du phosphore présente deux pics en surface. Le premier coïncide avec celui du manganèse et du sodium alors que le second coïncide avec un changement de pente dans le profil du fer (Figure 3b). L'existence de ce phosphate de fer près de la surface confirme l'hypothèse selon laquelle une couche riche en phosphate de fer se forme toujours près de la surface, avec tous les types de phosphatation (Sahakian, 1987; Ben Embarek, 1996).

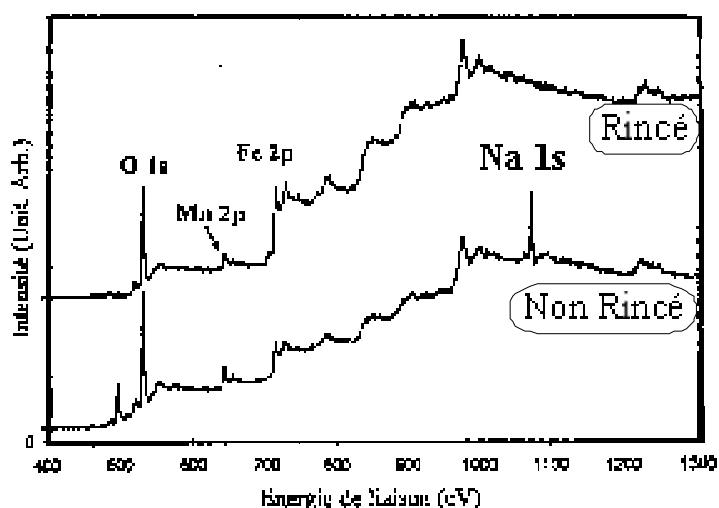


Figure 2. Spectres ESCA correspondant à un échantillon préphosphaté avant et après rinçage à l'eau déminéralisée.

Les résultats obtenus en utilisant les deux techniques précédentes montrent donc clairement la persistance d'une couche de phosphate de manganèse après rinçage, et par contre l'élimination par rinçage de la majorité d'un phosphate de sodium (espèce soluble dans l'eau) existant à la surface de l'échantillon préphosphaté non rincé. Il nous reste alors à confirmer ou infirmer la présence de ce dernier en utilisant une autre technique qui sera sensible à l'extrême surface (quelques Å). C'est en fait ce dernier point qui nous a incité à tenter l'application de la technique PDMS qui permet, dans le cas de ces matériaux inorganiques, l'analyse d'une profondeur n'excédant pas 10 Å (Allali *et al.*, 1994b) et qui est

tout à fait adaptée à la caractérisation des phosphates (Allali, 1993; Allali *et al.*, 1994a; 1997; Nsouli *et al.*, 1996).

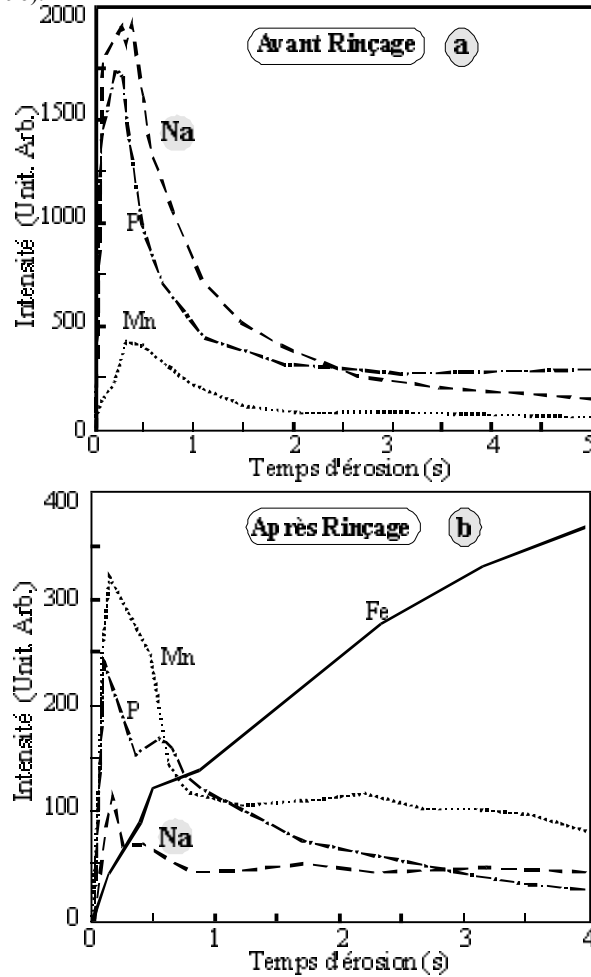


Figure 3. Profils SDL correspondant à un échantillon préphosphaté : a) avant rinçage, b) après rinçage à l'eau déminéralisée.

b- Analyses PDMS

Un des avantages de l'application de la technique PDMS à ce type d'échantillons est l'obtention, en quelques minutes, d'un spectre de masse très bien résolu et d'une façon non destructive. En effet, on représente sur les Figures 4a et 4b les spectres de masse à temps de vol correspondant respectivement aux ions secondaires positifs et négatifs émis à partir

d'un échantillon d'acier Fe-Si préphosphaté après avoir subi un traitement de décapage acide. Comme on peut le constater, le spectre des ions positifs (Figure 4a) contient principalement les ions Na^+ , Na_2OH^+ et H^+ . Par contre celui des ions négatifs, est dominé par la présence de deux pics aux masses 79 et 63 (Figure 4b) attribués respectivement à PO_3^- et PO_2^- . Nous observons également sur ce spectre les contaminants organiques habituels de surface aux pics de masses 25, 49, 73 et 97 correspondant aux ions C_nH^- (avec n paire) et indiqués par le signe (*) sur le spectre. La capacité de la technique PDMS pour l'analyse qualitative des phosphates à partir de la surface d'un tel type de matériau est démontrée par la détection abondante des ions caractéristiques aussi bien en émission positive que négative. Les rendements assez élevés (quelques %) mesurés à partir de ce matériau confirment nos observations précédentes concernant le rôle des anions oxygénés dans le rehaussement du rendement d'émission en particulier quand de tels groupes sont associés avec des métaux alcalins (Allali *et al.*, 1993; Oladipo *et al.*, 1992). Par ailleurs, nous avons remarqué que l'immersion du substrat d'acier Fe-Si dans un bain contenant du phosphate de manganèse seul, conduit à une émission ionique secondaire des ions PO_3^- et PO_2^- , de pratiquement un ordre de grandeur plus faible par rapport à ce qu'on obtient dans le cas d'une couche de phosphate de sodium. Cette différence peut être attribuée à l'influence de la nature de ces différents phosphates (sodium ou manganèse) sur l'EIS. Enfin, il importe de signaler qu'en émission positive nous n'avons pas détecté l'émission ionique secondaire caractéristique du manganèse.

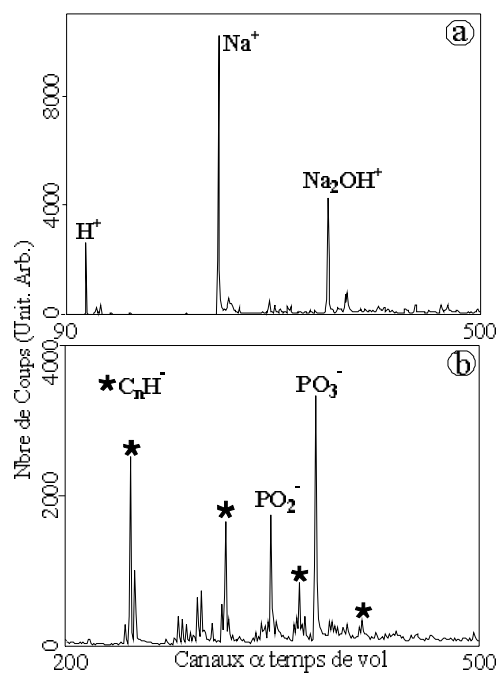


Figure 4. Spectres de masse par temps de vol d'ions secondaires a) positifs et b) négatifs, émis, sous bombardement d'ion Ar^{3+} d'énergie 9 MeV, à partir d'un échantillon d'acier Fe-Si préphosphaté.

c- Nature des couches de préphosphatation

Comme nous l'avons déjà signalé en introduction, une manière très simple pour sonder la nature des couches formées à la suite du traitement de préphosphatation est de rincer l'échantillon préphosphaté à l'eau déminéralisée. Nous présentons sur la Figure 5a, le spectre de masse d'ions positifs obtenu à partir d'un substrat (acier Fe-Si) avant traitement de préphosphatation. Sur les Figures 5b et 5c, nous présentons les spectres d'émission positive de ce même substrat préphosphaté respectivement avant et après rinçage. Nous constatons que le rinçage conduit à une réduction plus importante des ions positifs (supérieure à 93%) par rapport à celle des ions négatifs (environ 80%). Les rendements des ions de contamination H^+ et C_2H^+ restent pratiquement constants, ce qui est tout à fait attendu puisqu'ils ne sont pas caractéristiques de la surface. A l'inverse, la différence observée entre le facteur de réduction des ions positifs et celui des ions négatifs peut être expliquée par la contribution de la couche du phosphate de manganèse après le traitement de rinçage.

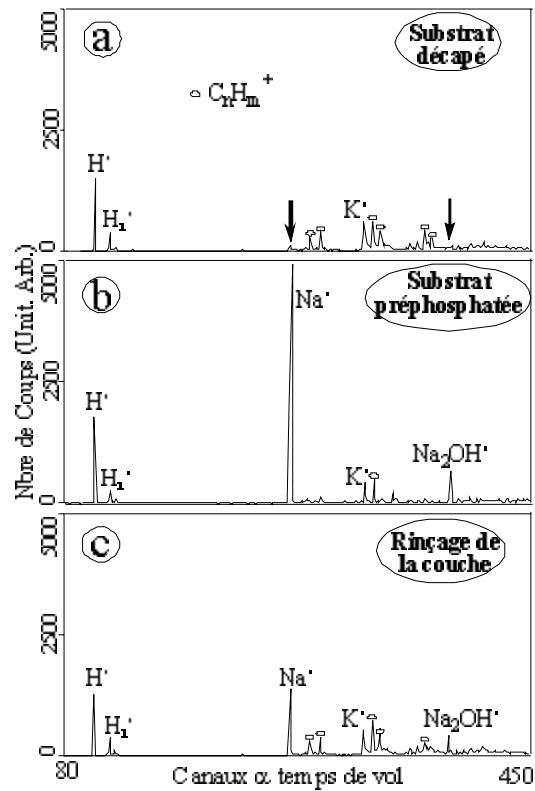


Figure 5. Spectres de masse d'ions secondaires positifs émis à partir a) d'un substrat (acier Fe-Si), b) du même substrat préphosphaté non rincé, c) du même substrat préphosphaté puis rincé à l'eau déminéralisée.

En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment l'analyse ESCA montre la présence de ce phosphate de manganèse après rinçage. Par ailleurs, ce dernier conduit à une émission secondaire des ions PO_3^- et PO_2^- , de pratiquement un ordre de grandeur inférieur à celle produite à partir d'une couche de phosphate de sodium, ce qui est en accord avec la différence de réduction de 13% entre les rendements des ions positifs et négatifs. En reproduisant ces résultats sur un ensemble représentatif d'échantillons, ces analyses nous ont permis de voir l'effet important du rinçage sur la réduction du phosphate de sodium à partir de la couche préphosphatée. Ce résultat peut être interprété par le fait que le phosphate de sodium est largement physisorbé à l'inverse du phosphate de manganèse qui serait lui chimisorbé (Ben Embarek, 1996). Dans la mesure où il n'est pas entièrement dissous, ce phosphate de sodium peut contribuer à l'amorçage de l'édification de la couche ultérieure de phosphate par échange des ions Na^+ avec les couches métalliques du bain de phosphatation (Tegehal, 1990).

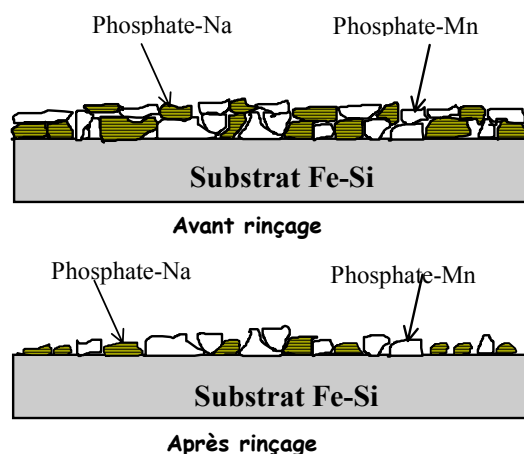


Figure 6. Modélisation des couches préphosphatées avant et après rinçage.

L'allure des profils SDL, représentés sur la Figure 3, suggère la présence de couches de phosphate de sodium et de phosphate de manganèse juxtaposées. En effet, un très faible décalage entre les maxima des pics du sodium, du manganèse et du phosphore est observé. En tenant compte des résultats précédents, on peut modéliser ces couches préphosphatées avant et après rinçage selon le schéma indiqué sur la Figure 6. A la suite du traitement de préphosphatation, nous avons donc création d'une couche composée d'un phosphate de manganèse proche du métal sur laquelle se trouve un phosphate de sodium. Sur les parties du métal non recouvertes par les phosphates de manganèse, une fixation de phosphate de sodium est possible. La couche riche en phosphate de sodium, très soluble dans l'eau et dans le bain de phosphatation, n'est que physisorbée sur la couche riche en phosphate de manganèse.

CONCLUSION

La spectrométrie de masse par temps de vol des produits de l'émission ionique secondaire a été effectuée avec succès sur des aciers Fe-Si ayant subi un traitement de préphosphatation. Aussi bien en émission négative que positive, nous avons pu détecter des ions caractéristiques de la couche de préphosphatation : PO_2^- et PO_3^- (pour l'émission négative), Na^+ et Na_2OH^+ (pour l'émission positive). Ceci montre les possibilités de mesures qualitatives de la technique PDMS. Les trois techniques utilisées au cours de cette étude (ESCA, SDL et PDMS) se sont avérées très complémentaires. Elles nous ont permis de montrer que le rinçage de la couche préphosphatée conduit d'une part, à la conservation du phosphate de manganèse à la surface et d'autre part, à l'élimination presque totale de la couche de phosphate de sodium. Cependant, une quantité non négligeable de ce dernier reste chimisorbée. Dans la mesure où il n'est pas entièrement dissous, ce phosphate de sodium peut favoriser la formation et la croissance des couches de phosphate lors du traitement de phosphatation proprement dit. Cette donnée est également un point important pour comprendre les mécanismes d'activation de la surface au cours du traitement de préphosphatation.

REFERENCES

- Allali, H. 1993. *Aspects de l'émission ionique secondaire induite dans des couches isolantes inorganiques par des ions argon d'une dizaine de MeV*. Thèse Université de Lyon I.
- Allali, H., Nsouli, B. and Thomas, J.P. 1993. Secondary emission of negative ions and electrons resulting from electronic sputtering of cesium salts: difference between halides and oxygenated salts. *Int. J. Mass Spectr. and Ion Proc.*, 127: 111-121.
- Allali, H., Nsouli, B., Thomas, J.P., Szymczak, W. and Wittmaack, K. 1994a. Comparison of secondary ion emission induced in silicon oxide by MeV and keV ion bombardement. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B90: 501-504.
- Allali, H., Cabaud, B., Fuchs, G., Hoareau, A., Nsouli, B., Thomas, J.P., Treilleux, M. and Danel, J.S. 1994b. Secondary ion emission from ultra-thin oxide layers bombarded by energetic (MeV) heavy ions: depth of origin and layer homogeneity. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, B 84: 303-309.
- Allali, H., Ben Embarek, M., Debré, O., Nsouli, B., Oladipo, A., Roche, A. and Thomas, J.P. 1997. An HSF-SIMS investigation of the prephosphatation contribution to the phosphatation process of silicon steel surface. *Rapid Commun. Mass Spec.*, 11: 1377-1382.
- Ben Embarek, M. 1996. *Préphosphatation au manganèse et phosphatation Fe-Mn des aciers Fe-Si: caractérisation physico-chimique des surfaces et des phosphates formés*. Thèse Université de Lyon I.
- Draye, M., Nsouli, B., Allali, H., Lemaire, M. and Thomas, J.P. 1997. Gamma-ray-induced modification of the chemical structure of an ion exchange resin. *Polym. Deg. & Stab.*, 56: 157-167.
- Maeda, S. 1983. Steel surface chemistry affecting the performance of organic coatings. *Progr. Org. Coat.*, 11: 1-18.
- Nsouli, B., Rumeau, P., Allali, H., Chabert, B., Debré, O., Oladipo, A., Soulier, J-P. and Thomas, J.P. 1995. PDMS elucidation of the mechanisms of adhesion enhancement between plasma-treated PEEK-Carbon composite and Epoxyamine adhesive. *Rapid. Commun. Mass Spec.*, 9: 1566-1571.

- Nsouli, B., Dole, P., Allali, H., Chauchard, J. and Thomas J.P. 1996. Thermoxidation-induced surface modifications of the Ethylene-Methyl Acrylate copolymer as investigated by ToF-Particle-induced Desorption Mass spectrometry, part I: individual homopolymers. *Rapid. Commun. Mass Spec.*, 10: 157-161.
- Oladipo, A., Fallavier, M. and Thomas, J.-P. 1991. Secondary ion emission from cesium salts under megaelectronvolt ion bombardment: comparative study and beam secondary effects. *Int. J. Mass Spectr. and Ion Proc.*, 105: 119-128.
- Sahakian, E. 1987. *Etude de la phosphatation et des phosphates formés sur aciers prérevêtus par du Zinc, des alliages Zn-Fe ou des alliages Zn-Al*. Thèse Université de Lyon I.
- Sundqvist, B.U.R. 1991. Desorption of organic molecules from solid and liquid surfaces induced by particle impact. p. 257-303, in: *Sputtering by Particle Bombardement III* ed. R. Behrisch and K. Wittmaack (Springer-Verlag Berlin Heidelberg). 407 pages.
- Tegehal, P.E. 1990. The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. *Coll. Surf.*, 49: 373-383.
- van Ooij, W.J. and Sabata, A. 1989. Chemical and thermal stability of phosphate coatings on cold-rolled and electrogalvanized steels. *J. Coatings Technol.*, 61: 51-61.
- van Ooij, W.J., Sabata, A. and Appelhans, A.D. 1991. Application of surface analysis techniques to the study of paint/metal interfaces related to adhesion and corrosion performance. *Surf. and Interfac. Anal.*, 17: 403-420.

