

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 « Lieu », le « date » (6)

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 :

Attention, en cas d'absence d'un des membres du Jury le jour de la soutenance, la composition du jury doit être revue pour s'assurer qu'elle est conforme et devra être répercutée sur la couverture de thèse

Président :	Prénom Nom	(à préciser après la soutenance)
Examineurs :	Mireille RICHARD - PLOUET Denis PELLOQUIN	Directrice de Recherche, CNRS, IMN, Nantes 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 d'Etude, Nantes Université, IMN, Nantes
Vincent FERNANDEZ : Ingénieur de Recherche, Nantes Université, IMN, Nantes
Elodie SOURON : Ingénieure chimiste R&D, Sherwin-Williams, Nantes

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.